

## 비불소계 대체냉매 연구동향

### 1. 자연냉매

자연냉매는 자연에서 발생한 분자를 기초로 한 작동유체이다. 예를 들면 공기, 물, 암모니아, 탄화수소, 이산화탄소 등이 이런 물질들이다. 이들 냉매는 아직까지 HFC 냉매보다는 가격이 싸며 환경에 나쁜 영향을 끼치지 않는다. 즉, 공기, 물, 암모니아, 탄화수소, 이산화탄소는 낮은 혹은 제로인 직접적인 온난화 지수를 가지고 있으며 또한 제로의 오존붕괴 지수(ODP)를 가지고 있다.

오존층을 보호하기 위한 전세계적인 노력에 의해 냉매의 부차적인 환경 영향인 지구온난화가 대중적인 관심을 얻게 되었다. 이 지구온난화는 앞으로 가장 큰 환경문제로 대두될 것이며 다음 반세기 후에 인류 역사상 가장 큰 지구 평균온도 상승이 온실가스의 농도 증가로 발생할 것이라고 예측되고 있다.

표 1은 냉매의 환경적인 영향을 보여주고 있다. 지구온난화에 HCFCs의 직접적인 기여도는 CFCs보다 작다. 그러나 자연냉매보다는 훨씬 크다. 천연냉매를 공조기 및 산업용 냉동기에 적용하고자 하는 연구는 유럽을 중심으로 폭넓게 진행되고 있는데 탄화수소인 R-290과 그의 혼합물, 암모니아(NH<sub>3</sub>, R-717), 이산화탄소(CO<sub>2</sub>, R-744), 물(H<sub>2</sub>O, R-718) 및 공기(AIR, R-729) 등을 대상으로 하고 있다. 네덜란드에 본부를 둔 IEA 산하에 구성된 ANNEX-22 분과에서는 상기와 같은 천연냉매를 증기압축시스템에 적용하기 위한 연구를 국제 공동으로 진행하였으며 이미 상품화된 천연냉매냉장고등은 연구대상에서 제외하고 있다.

탄화수소 냉매는 가연성을 제외하면 기존의 압축기 오일을 사용할 수 있으며 열역학적으로도 매우 우수한 냉매이다. 현재 가장 많이 연구되고 있는 냉매는 R-290으로 응축압력이 R-22에 비해 12% 정도 낮으며 압축기의 행정체적을 15% 정도 증가시켜야 하는 등 시스템의 재설계가 요구된다. 그러나 압축기의 토출온도가 R-22에 비해 16% 정도 낮아 신뢰성 측면에서 유리하며 기존의 광유를 그대로 쓸 수 있어서 생산공정의 변경에 따르는 시설투자 비용이 상대적으로 작을 수 있으나 가연성 냉매를 처리하는데 필요한 안전설비가 추가로 설치되어야 한다.

암모니아는 유독성의 가연성 냉매로 상업용 및 산업용건물의 냉방 및 산업용 냉동기(음식 제조공정, 얼음제조, 냉동보관 등)에 오래전부터 사용되고 있다. 최근 HCFC의 규제에 따라 상업용 건물과 지역 냉난방 시스템의 대형 열펌프 및 냉동기에의 적용이 새롭게 검토되고 있다.

표 1. Environmental Effects of Refrigerants

	Refrigerants	ODP	GWP
CFCs	CFC-11	1	3800
	CFC-12	1	8100
HCFCs	HCFC-22	0.055	1500
	HCFC-141b	0.11	630
	HCFC-142b	0.065	2000
HFCs	HFC-32	0	650
	HFC-125	0	2500
	HFC-134a	0	1300
	R-407C (HFC-32/125/134a (23/25/52 wt. %))	0	1520
	R-410A (HFC-32/125 (50/50 wt. %))	0	1725
Natural Refrigerants	Carbon dioxide (R-744)	0	1
	Ammonia (R-717)	0	0
	Isobutane (HC-600a)	0	3
	Propane (HC-290)	0	3
	Cyclopentane	0	3

비록 탄화수소 냉매가 유럽에서 큰 성공을 거두었지만, 미국에서는 아직도 발을 붙이지 못하고 있는 실정이다. 그러나 현재 대체냉매로 쓰이고 있는 R-134a 등의 HFC계 화합물들이 1997년 12월에 일본의 교토에서 합의된 교토의정서에 지구온난화 방지를 위한 규제 물질로 포함되어 있고, 미국에서도 현재 새로운 상황이 전개되고 있어 북미 대륙에 제한적이긴 하지만 탄화수소 냉매가 사용될 수 있는 가능성이 생겼다고 할 수 있다. 즉, 미국 내에서 어떤 제품의 안전성 등급을 매기는 미국 보험자협회(Underwriters laboratories, UL, 일리노이주 노스부룩 소재)는 최근에 탄화수소를 냉매로 사용하는 가정용 냉장고에 대한 안전성 규정 조건들을 최종적으로 마무리했고, 이로써 미국 내에서 탄화수소를 사용할 수 있는 초석이 마련되었다고 볼 수 있다.

미국 UL의 안전성 기준 (UL 250번 규정)이 1950년 이후로 비가연성 냉매만을 사용하도록 규정한 것은 지금까지 산업계에서 가연성이 없는 냉매만을 사용해 왔기 때문이며 CFC들이 생산된 것도 1930년대에 사용되던 냉매들이 독성이나 가연성의 문제를 띄고 있었기 때문이다. 탄화수소를 냉장고에 적용하는 것을 허락하는 UL표준은 냉매의 양을 적게하여, 냉매가 부엽으로 누출되더라도 부엽 전체를 폭발시키게 하지는 못할 만큼의 양으로 규제해야 한다는 것이다. 아울러 냉장고 내의 전기 스위치 등을 모두 플라스틱 등으로 밀폐시켜 유출된 가연성 냉매가 전기 스파크 등으로 인해 점화되지 않도록 해야 한다는 것이다. 미국용 냉장고와 현재 탄화수소

를 적용하고 있는 유럽용 냉장고사이에는 큰 차이점이 있는데 그것은 다름이 아니고 미국용 냉장고는 전기히터로 작동하는 자동 서리제거 장치가 달려 있다는 점이다. UL 표준은 냉장고에 탄화수소 냉매를 적용하는 경우에 서리제거 장치의 온도가 반드시 냉매의 자동 집화 온도보다 낮아야 할 것을 요구하고 있다.

## 2. 이산화탄소

20세기 초기에 이산화탄소(R-744)는 냉매로서 광범위하게 사용되었다. 이산화탄소가 인기를 얻게 된 것은 낮은 유독성, 비가연성, 낮은 비용과 보편적인 유용성 등의 특성 때문이었다. 암모니아, 이산화황(Sulfur dioxide), 메틸렌클로라이드 등과 같은 다른 냉매들은 보다 높은 사이클 효율을 보여주긴 했으나 그것들의 응용을 제한하는 다른 결함들을 가지고 있었다. 1930년대에 CFCs의 출현으로 인해 높은 사이클 효율과 아울러 낮은 유독성을 가진 냉매들이 제공되었고, 따라서 이산화탄소를 선택할 이유가 없어지게 되었고, 그 결과 이산화탄소의 사용은 급격히 쇠퇴하게 되었다.

그러나 CFCs의 사용금지와 HCFCs의 점진적 전폐로 인해 새로운 냉매의 연구 및 기존의 냉매의 재평가가 필요하게 되었다.<sup>[15]</sup> 낮은 유독성, 비가연성, 낮은 비용과 보편적인 유용성 등과 같은 이산화탄소의 장점들은 여전히 강력한 판매 요인이 되고 있다. 그러나 이산화탄소의 두 가지 기본 특성은 아직도 이 냉매의 사용을 제한하고 있다. 이것은 낮은 사이클 효율과 높은 작동 압력이다.

이산화탄소는 31.1°C의 낮은 임계온도를 가지고 있다. 만일 열방출온도(Heat Rejection Temperature)가 이 임계온도보다 낮은 증기압축식 사이클(Vapor Compression Cycle)에 이 냉매가 적용된다면, 이것은 대부분 다른 냉매와 마찬가지로, 이상(two-phase) 상태의 응축 및 증발 과정을 갖게 될 것이다. 그러나 이산화탄소를 사용하는 경우 이처럼 단순한 사이클의 열효율은 매우 낮다. 예를 들어 -15°C의 증발온도와 30°C의 응축온도에서 냉동성적계수(COP)는 암모니아의 경우에 4.77이고, R-22의 경우에는 4.67이며, R-134a의 경우에는 4.41인데 비해, 이산화탄소의 경우에는 단지 2.81에 지나지 않는다.

이산화탄소의 COP는 최소한 두 가지 방법에 의해 향상될 수 있다. 첫째로, 팽창시 손실을 줄일 수 있다. 이산화탄소를 사용할 때 발생하는 사이클의 비효율성의 대부분은 팽창과정시 에너지(혹은 일)를 잃어버리기 때문에 일어난다. 이같은 손실 에너지를 회복하기 위해 이상적인 팽창장치를 사용하게 되면, 압축기 일이 줄어들게 되고 사이클의 COP는 50%이상 증가 될 수 있다. 따라서 실제 시스템에서 이상적인 팽창장치가 아닌 실제 팽창장치를 사용하여 시스템의 효율을 증가시킬

여지가 있다. 물론 이런 경우에 이 같은 팽창장치를 사용함으로써 인해 장치비가 증가한다는 단점이 있다. 둘째로, 조금의 경비를 들여 응축기 끝의 액체관과 증발기 끝의 증기관이 서로 열교환을 할 수 있도록 만들 수 있다. 이 같은 흡입관 열교환기를 사용하여 팽창 밸브 전의 액체 온도를 낮추고 동시에 증발기 용량을 증가시키고 그 결과 팽창 손실을 줄일 수 있음을 보여 주었다.

이산화탄소를 사용하는 전형적인 공조 시스템의 증발기 압력은 약 3,400~4,800 kPa(약 34~48기압) 정도인데 비해 고압측의 압력은 대략 8,300~13,800 kPa(약 138기압)이다. 이같은 압력은 기존의 냉매들과 비교하였을 때 다섯 배나 높은 수치이다. 이는 배관, 열교환기, 수액기, 그리고 압축기의 외벽에 더 두꺼운 관을 사용해야만 하는 문제를 가져온다. 한편 냉매액의 밀도가 높으면 속도가 줄어들고 또한 압력강하가 줄어든다. 높은 밀도의 액체를 사용하게 되면 열교환기는 더욱 소형화시킬 수 있다.

이산화탄소를 증기압축시스템에 본격적으로 적용하기 위해서는 고압냉매에 적합한 사이클의 개발과 시스템 해석, 요소부품(압축기, 증발기, 가스 냉각기 등)의 개발 및 시제품 제작에 의한 성능측정 및 신뢰성에 대한 충분한 검토가 있어야 할 것으로 보인다.

### 3. 제3세대 냉매

지난 몇 년간 수소화불화탄소물(HFCs)은 염화불화탄소(CFCs)와 수소염화불화탄소(HCFCs)를 대체할 수 있는 비오존층붕괴물질로서 각광을 받아왔다. 그러나 냉동기의 작동매체로서 오존층을 붕괴시키지 않으면서 이들보다 더 좋은 성능을 지닌 물질들이 있을 수 있으므로, 여러 연구기관들이 불화에테르(fluorinated ethers), 알코올, 아민(amines), 실리콘 및 황 화합물 등과 같은 "제3세대 냉매들"에 대해 조사를 해왔다.<sup>[17]</sup> 이들의 평가 기준에는 독성, 가연성, 안정성, 대기중 수명, 냉동성능, 제조 가능성 및 비용 등이 포함된다. 이런 기준들을 고려하여 여러 종류의 제3세대 화합물을 평가되어 왔다. 비록 몇 개의 냉동성능이 기존의 HFC의 성능과 비슷하기는 했지만, 현 단계에서는 이중 어느 것도 HFC를 대체하기 위한 냉매로서의 물성적 요구조건을 아직 만족시키지 못하고 있다.

제3세대 대체물의 독성은 종류에 따라 큰 차이를 보이고 있다. 예를 들어 236eaEβr의 독성은 매우 낮으며 143aE, 347mfcEaβ, 356mffEβγ등은 매우 독성이 높은 것으로 보고된다. 차세대 냉매 안에 들어 있는 기능그룹의 독성에 대한 자료들이 아직은 체계화되지 못한 상태에 있다.

지금까지 알려진 바로는 수소원자의 숫자가 증가할수록 화합물의 대기중 수명

이 짧은 것으로 나타나 있다. 또한 HFC 분자에 산소원자를 넣으면 항상 그런 것은 아니지만 대개의 경우에 대기중 수명이 줄어드는 것으로 나타나 있다.  $\text{CH}_3\text{O}$ -,  $\text{CH}_2\text{FO}$ -,  $-\text{CH}_2\text{O}$ -와  $-\text{CHFO}$ -등과 같은 분자구조단위를 포함하고 있지 않은 불화 에테르들은 그것들에 상응하는 HFC들에 비해 대부분 대기중 수명이 긴 것으로 나타났다. 제3세대 대체물 중 어느 것도 R-22와 R-134a의 성능을 능가하지 못한다.