

8. 불소 화합물(F-gas) 제거 기술

정 순 관

다른 온실가스와는 달리 불소화합물(F-gas: fluorinated gas)은 자연에서 배출되는 것이 전혀 없이 오직 인류의 경제활동에 의해 발생된다. 불소화합물은 안정된 물질이라는 장점으로 인해 냉매, 충전기기, 발포제, 추진제, 소화기 등 다양한 분야에 사용되고 있으며 주된 배출 공정은 알루미늄 생산, 반도체 생산, 디스플레이 생산 등이다. 온실가스로 지정된 불소 화합물은 Hydrofluorocarbons(수소불화탄소; HFCs), Perfluorocarbons(과불화탄소; PFCs), Sulfur Hexafluoride(육불화황; SF₆), Nitron Fluorine Three(삼불화질소; NF₃)의 4 종류이다. HFCs는 냉매, 용매, 소화기 충전제 등으로 사용되는데 가장 많이 배출되는 영역은 자동차, 건물에 사용되는 냉방장치(air conditioning system)이다. 과거에 에어컨 시스템에 사용되는 용매는 프레온가스로 알려진 chlorofluorocarbons(염화불화탄소, CFCs) 혹은 hydrochlorofluorocarbons(수소염화불화탄소; HCFCs)가 사용되었으나 이러한 가스가 오존층을 파괴하는 문제로 인하여 사용이 제한되고 오존층을 파괴하지 않은 HFCs로 대체된 후 그 배출량이 급격히 증가하고 있다. 그러나 HFCs의 지구온난화지수가 140~11,700으로 높고 체류시간도 1~270년으로 길기 때문에 대기로의 배출을 억제하여야 한다. PFCs는 알루미늄 생산 혹은 반도체 제조 공정과 같은 다양한 산업공정에서 배출된다. HFCs와 같이 지구온난화지수가 6,500~9,200으로 크고 체류시간이 800~50,000년으로 매우 길기 때문에 지구온난화 방지 측면에서 반드시 저감하여야 할 물질 중 하나이다. 마그네슘 생산 공정이나 반도체 제조공정, 변압기의 절연체, 누출탐지 가스로 사용되는 SF₆는 지구온난화 지수가 가장 높은 물질이다. 반도체 및 액정표시장치(LCD) 공정 장비 내 챔버를 세정하는 용도로 사용되는 NF₃는 반도체 공정의 배출 가스량을 현저히 감소시키고, 공정처리량을 증가시키며, 반도체 및 디스플레이 장비의 수명을 연장시키는 물질로 알려져 있다. 우리나라에서는 2001년부터 OCI 주식회사에 NF₃를 생산하고 있으며 해당 회사의 홈페이지에 NF₃의 사용용도에 대한 동영상 설명 자료를 볼 수 있다(www.ocim.co.kr)

불소계 온실가스 배출은 2010년 기준 전 세계에서 Non-CO₂ 온실가스 중 약 6%인 7억톤CO₂eq. 정도 배출되었다(USEPA, 2012). 또한 2030년까지 약 300% 이상 배출량이 증가할 것으로 예측하고 있다. 우리나라의 불소계 온실가스 배출량은 다른 온실가스에 비해 아주 큰 폭으로 증가하고 있다. CO₂는 1990년에 비하여 147.5% 증가, N₂O는 48.9% 증가, CH₄는 6.8% 감소하였으나 HFCs는 784.7%, SF₆는 4,233%가 증가하였다. PFCs는 처음 통계가 수집된 1997년에 비하여 34.5% 증가하였다(현재

우리나라는 NF₃에 대한 배출량 산정은 수행하지 않고 있음). 모든 불소계화합물은 반도체 제조 공정의 식각(etching), 증착(CVD) 등에 사용되기 때문에 전자산업이 비약적으로 발전한 우리나라에서는 이에 비례하여 불소계 온실가스의 배출이 크게 증가한 것이다. 또한 SF₆ 배출량은 전력소비 증가로 인해 중전기기 설치·보수·폐기 관련 산업의 수요가 증가함에 따라 큰 폭으로 증가한 것으로 분석하고 있다.

<표 8-1> 온실가스별 배출량 및 증감률

[단위:백만톤CO₂eq.]

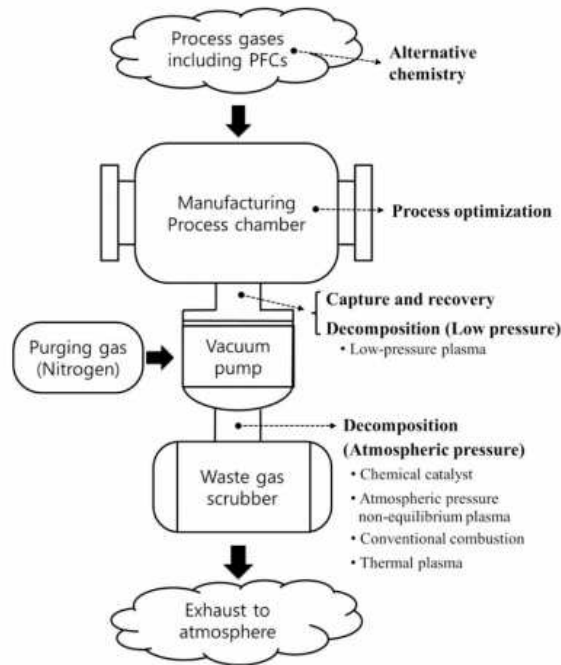
산정연도	CO ₂	CH ₄	N ₂ O	HFCs	PFCs	SF ₆
1990	252.8	32.0	9.6	1.0	-	0.2
1995	286.1	29.6	14.4	5.1	-	1.4
2011	623.4	29.6	13.9	7.9	2.1	8.8
2012	625.7	29.8	14.2	8.7	2.3	7.6
1990년 대비 증감률(%)	147.5	-6.8	48.9	784.7	34.5*	4,232.8
2011년 대비 증감률(%)	0.4	0.6	2.6	10.0	9.3	-13.7

*PFCs는 최초 통계가 수집된 1997년도를 기준으로 계산함.

(온실가스종합정보센터, “2014 국가 온실가스 인벤토리 보고서”, 2014)

불소계 온실가스 제거 기술은 연소, 열분해, 촉매분해, Plasma, 전자빔 분해 방식 등의 분해기술과 흡착법, 심냉법, 막분리법 등의 재이용 기술을 들 수 있다. 반도체 공정에서 배출되는 불소 화합물에 처리에 대한 공정 구성은 다음 [그림 8-1]과 같다. 반도체 공정에 사용되는 불소 화합물을 다른 형태의 화합물로 대체하는 것이 가장 바람직한 공정이며 이에 대한 꾸준한 연구가 진행되고 있으나 이의 상용화는 2030년 이후가 될 것으로 예측하고 있다 (한국에너지기술평가원, “온실가스감축기술전략로드맵 2011:Non-CO₂ 처리기술” 2011). 반도체 공정에서 사용되지 않은 불소 화합물은 진공 펌프를 통해서 공정에서 제거한다. 따라서 불소 화합물 제거 위치는 진공 펌프 전·후로 나뉘 수 있다. 진공 펌프 앞단에서 불소 화합물을 처리하는 것은 처리 공정 중 발생하는 물질이 역류되어 반도체 공정을 오염시킬 수 있기 때문에 실제 적용하기 어려운 공정이거나 적용을 위해서는 많은 전처리 설비가 부착되어야 한다. 또한 진공 펌프에 불소 화합물 분해 과정 중 발생한 부식 가스가 유입

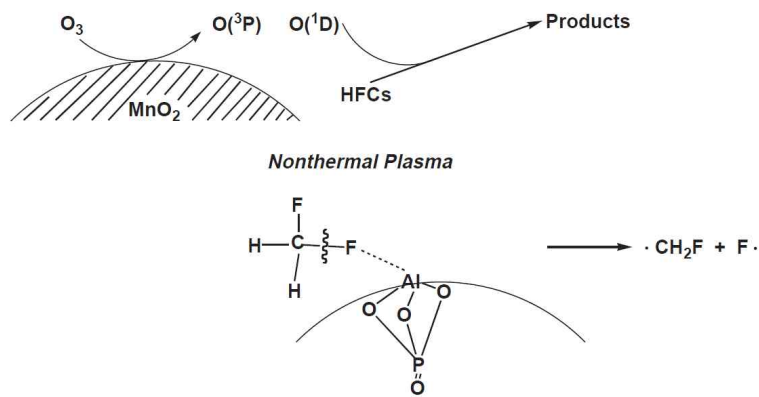
되어 펌프가 손상되기 때문에 바람직한 공정으로 볼 수 없다. 진공 펌프 후단에서 불소 화합물을 제거하는 방법은 촉매 분해, 플라즈마, 연소 등 다양한 방법이 적용될 수 있다. 가장 일반화되어 있는 방법은 천연가스를 연소시켜 불소화합물을 분해하는 열분해 방법이다. 그러나 CF_4 와 같은 가장 안정된 불소화합물을 분해하기에는 연소 온도가 낮은 것으로 알려져 있고 에너지 소비도 큰 문제점이 있다. 연소시 질소산화물과 황산화물 같은 부산물을 생성하는 문제점도 있다. 연소에 의한 불소 화합물 제거 문제점을 극복하기 위하여 촉매 분해, 플라즈마, microwave 등 다양한 방법들이 시도되고 있다. 이러한 방법 들 중 촉매와 플라즈마의 결합이 효율적인 공정으로 부각되고 있으나 처리 용량이 클 경우 효율이 감소하는 것이 큰 문제점으로 나타난다.



[그림 8-1] 반도체 제조공정의 불소 화합물 제거 기술.
 (Choi et. al., “Thermal plasma decomposition of fluorinated greenhouse gases” Nuclear Eng. & Tech., 44(1), 21-32, 2012)

플라즈마를 단독으로 사용할 경우 불소 화합물의 제거 효율이 낮은 것으로 나타나고 있다. 일본 AIST의 Futamura는 무성방전플라즈마 반응기(silent discharge plasma reactor : SDR) 표면방전플라즈마(surface discharge plasma reactors : SDR)를 이용한 HFCs 분해 반응에서 촉매의 역할에 대한 연구를 수행하였다(Futamura & Gurusamy, “Synergy of nonthermal plasma and catalysts in the decomposition of

fluorinated hydrocarbons” Journal of Electrostatics 63, 949-954, 2005). 질소분위기 하에서 네온 전환기를 전원으로 사용한 SDR 반응기를 단독으로 이용할 경우 HFC-32 분해 효율은 매우 낮아 약 5%의 효율을 보였으나 산소분위기하에서는 약 3배 증가한 15%의 효율을 보였고 MnO₂ 촉매를 더할 경우 약 15배 증가한 75%까지 효율이 증가한다고 주장하였다. 이러한 이유는 일정 농도(5%)의 산소가 존재한 상태에서 플라즈마에 의해 오존이 생성되며 오존은 MnO₂ 촉매 표면에서 빠르게 산소 원자로 전환되고 산소 원자가 HFCs의 C-H 결합을 공격하여 분해하기 때문이다. 또 다른 형태의 촉매인 AlPO₄의 경우 다른 메커니즘을 보였다. AlPO₄는 450°C 이상의 고온에서 FC-14 혹은 다른 HFCs 가스의 분해 효과가 우수한 촉매로 알려져 있다. 이러한 촉매를 상온 상태의 non-thermal 플라즈마 반응기에 적용할 경우 약 3배의 효율 증가를 보였다. AlPO₄의 경우 산소 혹은 수분이 없는 질소상태에서도 효과가 있는 것으로 나타났는데 이는 AlPO₄ 촉매의 경우 HFCs와 직접반응하여 HFCs의 C-F 결합을 약하게 하여 분해시키기 때문이다. 그러나 HFC-134a 혹은 HFC-125와 같은 불소 화합물은 AlPO₄하에서 촉매 효과가 거의 없는 것으로 나타났다. 이는 AlPO₄ 촉매가 C-H 혹은 C-F 분해보다 C-C 결합을 끊는 촉매 효과가 약하기 때문이다. 위의 두 촉매와 같이 불소 화합물 분해 기작이 다른 촉매를 결합한 bimodal catalysts를 개발한다면 더 우수한 효율을 얻을 것으로 판단된다.



[그림 8-2] MnO₂와 AlPO₄ 촉매의 HFCs 분해 기작.

(Futamura & Gurusamy, “Synergy of nonthermal plasma and catalysts in the decomposition of fluorinated hydrocarbons” Journal of Electrostatics 63, 949-954, 2005)

Non-CO₂ 온실가스 저감에 대한 국제적 관심이 증가하고 2020년까지 온실가스 감축에 대한 중기 대책을 발표한 우리나라에서도 Non-CO₂ 온실가스 제거에 대한 많은 연구개발이 진행 중이다. 대표적인 사업이 환경부의 지원을 받아 2013년 9월에 발족한 “Non-CO₂ 온실가스저감기술개발사업단(단장 : 문승현)” 이다. 사업단에서는 Non-CO₂ 온실가스 통합관리기술, CH₄ 포집 및 활용기술, N₂O 저감기술, 불화가스류 저감기술의 큰 4개 영역에 대한 연구를 진행하고 있으며 Non-CO₂ 온실가스에 대한 유용한 많은 정보를 얻을 수 있는 사이트를 운영하고 있다(www.nonco2.re.kr). Non-CO₂ 온실가스에 대한 궁금증을 가진 관련 분야 종사자 혹은 학생들에게 적극 권장한다.