

# 대체 제설제로서의 유기산염 특성 연구

## Characteristics of Organic Salts as Alternative Deicers

이용은, 강혜진\*, 장태순\*

(한국도로공사 도로연구소, 환경연구실, 책임연구원)

\*(한국도로공사 도로연구소 환경연구실 연구원)

### 목차

I. 서론	IV. 개발중인 대체제설제
II. 실험	1. 복합유기산염
1. 응빙량 측정 시험	2. 음식물 찌꺼기를 이용한 CMO
2. 얼음침투 실험	V. 결론
III. 대체제설제의 개발 현황	VI. 참고문헌

## I. 서론

눈이 내리거나 비가 온 후에 온도의 급강하가 일어나면, 도로가 눈 또는 얼음으로 쌓이는 수가 많다. 도로 위의 눈이나 얼음의 효과적인 처리를 통한 원활한 교통소통은 국가의 경제 및 공공안전을 위해서 필수적이며, 현재 널리 사용되고 있는 방법인 용빙/제설제의 살포는 앞으로도 주도적인 역할을 할 것이다.

현재 국내에서 주로 사용되고 있는 제설제는 염화칼슘이고, 미국·일본 등의 경우는 소금인 염화나트륨이다. 이들 염화물계 제설제는 가격도 싸고, 용빙작업은 잘 하지만 금속의 부식을 촉진하는 염소이온을 포함하고 있어서, 이들 염화물계 제설제의 지속적인 사용은 교량 및 도로구조물의 부식을 촉진하여 수명을 단축시킴으로 결과적으로 큰 비용손실을 가져오게 된다. 염화물계 제설제에 의한 철근 부식은 동결-융해의 반복이 항상 함께 일어나므로 또 다른 유해 환경인 해양 구조물의 경우보다 더 심각할 수도 있다. 매년 제설제의 사용은 증가 추세이며, 그 결과 건물과 고속도로의 부식 피해 및 이에 따른 유지 보수 비용이 크게 증가하는 경향을 보이고 있다.

전세계적으로 염화물의 침투로 일어난 철근 부식으로 인한 공공 구조물의 피해는 여러 건이 보고되어 있으며, 이중에서 제설제 사용으로

인한 미국 미네소타 주의 주차장의 붕괴는 널리 알려진 예이다.<sup>(1)</sup> 또한, 미국에서 보고된 자료에 의하면 내구연한이 50년으로 설계되었던 교량 상판이 10~20년만에 교체되고 있다고 한다. 미국 정부 관리하의 교량에 대한 누적 손실은 267억 달러에 이르는 것으로 추정되고, 그 밖의 교량에 대해서는 교량 상판 보수에 73억 달러가 더 소요되었으며, 모든 교량의 상판 보수에 들어가는 연간 비용은 4억 달러로 추정되고 있다.<sup>(2)</sup>

국내의 경우는 염화물에 의한 피해에 대해 전반적인 조사가 정확히 이루어지지 않은 상태이나, 눈이 많이 와서 제설제를 다량으로 살포하는 영동고속도로 상에 위치한 20년 정도 된 교량 3개에 대한 한 조사의 결과는 연석과 난간 부위의 열화가 심하고, 콘크리트 이음매의 철근 녹물 및 철근 부식으로 인한 상판 콘크리트의 탈락을 보고하고 있다.<sup>(3)</sup>

이러한 철근 부식의 폐해 외에도 염화물계 제설제는 식물의 고사나 식수 오염 등의 환경적인 피해도 주는 것으로 보고되고 있다.

미국에서는 이미 20여년 전부터 유망한 대체제설제를 위한 연구가 시작되어 일부 상용화가 되고 있으며 현재도 지속적인 연구가 이루어지고 있다. 현재 국내의 경우는 염화칼슘에 의한 부식에 대한 사회의 우려는 높지만 이를 대체할 수 있는 대체제설제에 관한 연구는 그다지

이루어지지 않았다.

이 논문에서는 전세계적인 대체 제설제의 개발 현황을 소개하고 현재 본연구진에 의해 개발중인 2가지 종류의 유기산염계 제설제의 생산공정 및 특성을 보고하고자 한다. 각 물질들의 제설제로서의 특성은 SHRP<sup>(4)</sup>의 용빙량 측정 시험과 얼음 침투 시험을 이용하여 조사되었다.

## II. 실험

### 1. 용빙량 측정 시험

얼음용융실험은 SHRP-205.1에 제시된 방법에 따라 기구를 제작하여 증류수 130g을 동결시키고 얼음판 위에 제설제 4.17±0.005g을 골고루 살포한 다음 항온실 내에서 용융정도를 관측하였다. 일정시간(10, 20, 30, 45, 60분) 경과 시마다 녹은 얼음 양을 측정 후 용융액을 얼음표면에 재 살포해 시간 경과에 따른 각 제설제의 누적된 용융량을 측정하였다.

### 2. 얼음 침투 시험

얼음침투깊이 실험은 제설제가 얼음속으로 침투하여 녹일 수 있는 정도를 측정하는 방법으로, SHRP-205.3의 방법에 따라 기구제작을 하여 각 홈 속에 증류수를 채워 결빙시킨 후 얼음 상부 표면에 염색약을 떨어뜨리고, 제설제 20~27mg을 올려 놓은 후 얼음 침투율을 일정 시간동안 지속적으로 측정하였다.

## III. 대체제설제의 개발 현황

대체 제설제의 개발은 크게 염화 칼슘이나 소금과 같은 염화물계에 부식을 방지하는 방청제를 첨가하는 것과 염소이온이 포함되지 않은 비염화물계를 개발하는 것의 두 가지 방향으로 진행되어 왔다.

첫 번째 방향은 염화물계 제설제에 소량의 아민 인산염, 불소인산염, 희토류 금속염, 알카리금속 실리케이트 또는 이들의 혼합물을 첨가하여 사용하는 것이다.<sup>(5)-(8)</sup> 이렇게 용빙제 속에 포함된 방청제의 효과는 포함된 방청제의 양,

온도 및 산소의 양에 좌우되며 많은 논란이 있다.<sup>(9),(10)</sup> 방청제가 콘크리트와 반응을 하여서 콘크리트 속으로 침투하여 철근 부식을 방지하는 역할을 하지 못하는 경우도 보고되었으며 방청 효과가 있어도 비염화물계 유기산염보다는 못하다는 결과도 보고되고 있다.

두 번째 방향은 염소이온이 전혀 포함되지 않은 제설제를 개발하는 것이다. 도로와는 달리 비행기나 공항주도로 같이 특히 부식이 크게 문제가 되는 특수 상황의 경우에는 오래 전부터 요소, 프로필렌글리콜 등의 비염화물계 용빙제가 사용되고 있었다. 요소는 부식성이 작지만 영하 4℃ 이상에서만 효과적으로 용빙을 해줄 수 있고 또한 사용무게 당 빙점강하 능력도 작아서 다량 살포해야 하고 과량 사용시에는 식물잎의 황변 현상도 나타난다. 프로필렌 글리콜은 부식성이 없고 저독성이나 윤활성이 있어서 미끄럼 저항이 감소하고, BOD값이 대단히 커서 생분해가 잘 되지 않는다.

따라서 상대적으로 낮은 온도에서도 생분해가 되고 부식성이 적고 콘크리트와 환경에 대한 나쁜 영향도 없되 용빙/제설 능력은 염화물계와 비슷하거나 더 나은 대체제설제를 개발하는 것이 필요하다. 이러한 여건을 만족할 만한 비염화물계 제설제로는 유기산염이 유력시 되고 있으며 CMA, 초산 칼륨을 비롯한 초산염 계열과 포름산 나트륨 등이 현재 일부 사용되고 있다.

## IV. 개발중인 대체제설제

### 1. 복합유기산염

이 연구의 출발점은 이상적인 용빙/제설제의 요건에 맞는 화합물을 찾는 것이었다.

이상적인 제설제의 요건은 다음과 같다.

- ① 용해도 및 용해열이 높을 것.
- ② 공융점이 충분히 낮을 것
- ③ 물에 녹아 여러 가지 이온으로 해리되고 화학식량이 작을 것
- ④ 비휘발성일 것
- ⑤ 균일한 살포가 용이할 것
- ⑥ 밀도와 확산계수가 클 것.

<표 1> 제설제용 화합물의 물리적 특성

종류	공용점 <sup>1)</sup>	효과온도 (°C) <sup>2)</sup>	$\Delta T$ (°C/g) <sup>3)</sup>	용해열 (KJ/g) <sup>4)</sup>
CMA	-27.8°C at 32.5%	-6.7	0.038	0.108 <sup>5)</sup>
초산칼륨	-60°C at 49%	-26	0.038	0.146
개미산 나트륨	-17°C at 30%	-6.7	0.055	-0.0345
소금	-21.1°C at 23.3%	-9.4~-6.7	0.064	-0.0246
염화칼슘	-54.8°C at 29.8%	-32	0.039	0.212

<sup>1)</sup> 공용점은 혼합물이 액체로 존재할 수 있는 최저 온도이며 각 물질의 고유의 성질이다.

<sup>2)</sup> 효과를 보이는 온도는 뿌리고 15-20분내에 효과적인 온도를 의미

<sup>3)</sup> 공용점에 이르기 전에 물 1kg에 각 용빙물질 1g을 넣었을 때 얻어지는 빙점강하로서 물의 어는점내림 상수인 1.86°Ckg/mol을 분자량으로 나누고 구성이온 수를 곱하여서 구해졌다.(단 각 물질이 물에서 100% 해리한다고 가정)

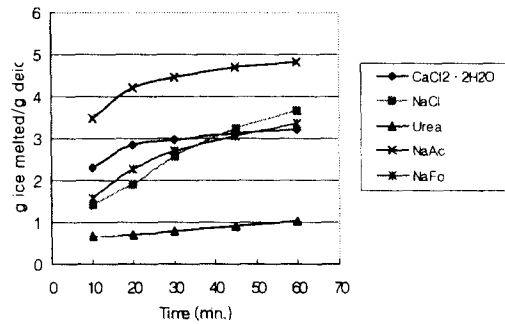
<sup>4)</sup> 각 용빙물질 1g을 200배 물비로 희석이 되도록 물 속에 넣었을 때 발생 또는 흡수되는 열을 의미한다. + 값은 발열을, -값은 흡열을 의미한다. CMA외에는 모두 실험 측정치임.

<sup>5)</sup> 상용 CMA의 Ca, Mg의 비율이 3:7임을 고려하여 초산마그네슘 및 초산칼슘의 문헌값으로부터 계산. 사용된 문헌은 Perry's Chemical engineers' Handbook, 6th ed.

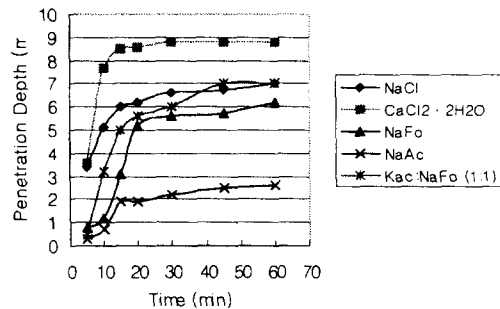
- ⑦ 낮은 가격, 안정적인 공급이 가능할 것
  - ⑧ 부식성이 적고 콘크리트를 열화시키지 않을 것
  - ⑨ 동식물에 대한 독성이 적고 환경에 무해할 것
- 기존의 염화물계 제설제들은 ①~⑦의 요건을 모두 만족하나, ⑧,⑨의 문제점으로 대체제가 시급한 상태이다. 현재 제설제로 일부 사용되고 있는 유기산염들은 자연계에서 생분해될 뿐 아니라 동식물에 대한 독성과 부식성도 낮아서 요건 ⑧,⑨를 잘 만족한다. 그러나 이들 유기산염들은 모두 염화칼슘보다 고가이며 특히 초산염계통은 주원료인 초산의 가격으로 대단히 가격이 비싸다.

표 1은 이들 제설제 물질들의 물리적 특성을 기존 제설제인 소금 및 염화칼슘과 비교하여 보여주고 있다. 유기산염들은 국내에서 주로 사용되는 제설제인 염화칼슘과 비교해 보면 모두 용해열이 낮지만 1g당 빙점강하능력은 비슷하거나 높아서 제설제로서의 기본요건인 ①~③은 만족한다. 그러나 이들 염들이 염화물계보다 밀도가 낮고 염소이온보다 황산계수가 작아서 ⑥의 요건을 잘 만족하지 못하므로 눈이나 얼음 속으로 침투하는 능력이 못하다.

다음의 그림 1, 2에서는 현재 상용화된 염화물계 및 비염화물계 제설제의 용빙능력 및 얼음침투능력 실험 결과를 각각 보여준다.



<그림 1> 상용 제설제의 용빙량 (-8°C)



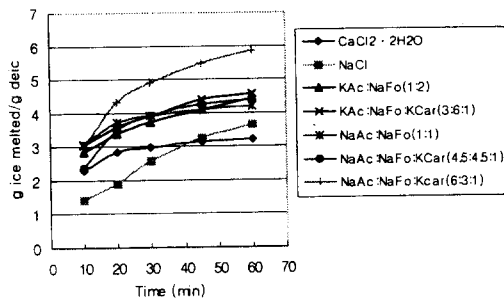
<그림 2> 제설제의 침투깊이 (-6°C)

초산염계통이 용빙능력은 뛰어나지만 침투 능력은 훨씬 못한 반면에, 포름산 계통은 용빙능력은 비슷하고 침투능력은 조금 떨어지는 것으로 나타났다.

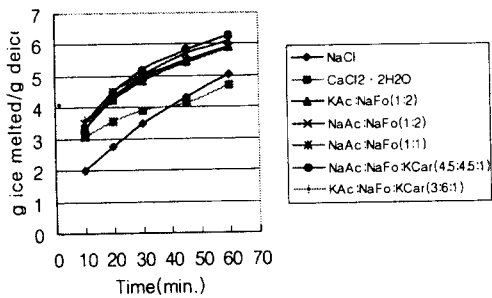
뿐만 아니라 초산염들은 밀도가 낮아서 가루 날림 현상이 있으며 특히 미국에서 집중적으로 개발되어서 상용화된 CMA의 경우는 pH가 9이상인 경우에도 가수분해로 자발적으로 몸에 해로운 초산중기가 만들어지는 문제점도 있고 염화칼슘은 물론이고 소금보다도 용빙 속도가 느리다. 포름산염인 개미산나트륨은 가루날림 문제가 적고 부식성이 낮아서 콘크리트의 스폴링을 일으키지 않지만<sup>(11)</sup> 소금과 마찬가지로 용해시 흡열을 하며 소금보다 용빙능력이 떨어진다. 이렇듯 현재 사용 가능한 유기산염들은 환경친화적이지만 제설제로서의 성능 및 가격면에서 개선되어야 할 점이 많다

이상의 문제점을 해결하기 위하여 초산염과 포름산염을 주성분으로 하되 밀도가 높고 발열성이 뛰어난 탄산염을 일부 포함한 복합염이 현재 개발되고 있다.

이 복합염의 용빙량시험 결과는 그림 3, 4에서 볼 수 있듯이 기존의 용빙제보다 훨씬 뛰어난 것을 알 수 있다. 침투능력은 그림 2에서 보듯이 염화칼슘보다는 못하나, 초산염보다 좋고 포름산염 및 소금과는 유사하다.



<그림 3> 유기복합염 및 염화물계 용빙제 용빙량(-8°C)



<그림 4> 유기복합염 및 염화물계 용빙제 용빙량 (-4°C)

제설제의 제조공정은 염기와 해당 유기산과의 중화 반응 후에 건조·분쇄하거나 각 유기산염을 물리적으로 분쇄·혼합시켜서 분말 형태의 복합염을 만든 후 침투능력의 향상 및 초산염이 포함됨에 따른 가루날림 현상을 없애기 위해서 결합체를 이용한 조립, 건조 가공을 통하여 입상화시키는 것이다. 현재, 조립시간, 결합제 종류에 따른 입자의 크기 정도 및 이에 따른 제설제로서의 성능조사가 이루어지고 있다.

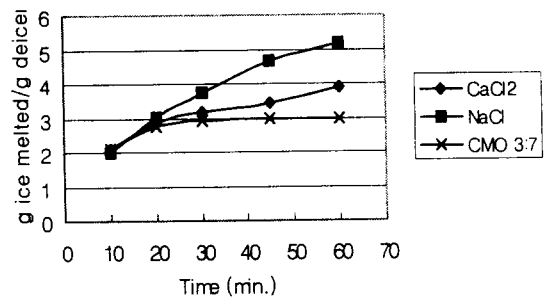
## 2. 음식물 찌꺼기를 이용한 CMO

### (1) CMO의 물리화학적 특성

#### ① 용빙성능

도로용 대체 용빙제로서 가장 많이 사용되고 있는 CMA와 유사한 성질을 가지는 CMO는 일정비율의 Ca, Mg과 유기산(초산, 프로피온산)이 혼합염을 이루는 화학물질로서 기존 제설제에 비해 환경영향이 덜한 새로운 저공해 제설제이다.

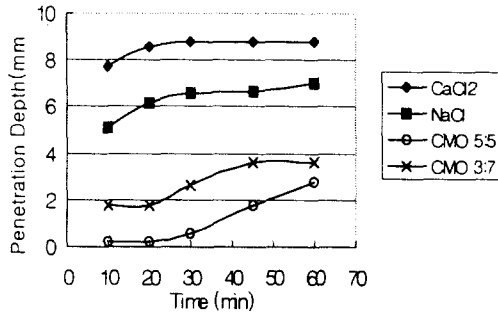
CMO의 용빙성능을 SHRP 시험방법에 의해 측정된 결과 그림 5와 같이 Ca, Mg의 비가 3:7인 경우 기존 용빙제와 유사한 성능을 보였다.



<그림 5> CMO의 용빙량 (-6°C)

#### ② 얼음침투 성능

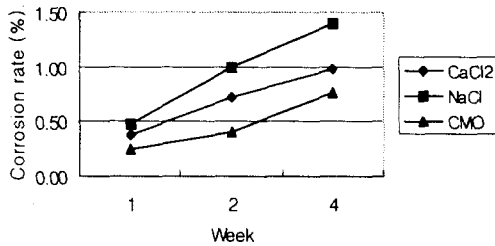
얼음침투 성능은 그림 6에서 보듯이 염화물계 용빙제보다 많이 떨어진다. 이러한 결과는 CMO의 밀도가 NaCl 등의 밀도보다 낮아 제설제 가루가 얼음표면에 뜨게됨으로서 얼음 표면에서의 이온농도를 감소시켜 침투력이 약화되기 때문이며, 이는 CMA도 마찬가지다.



<그림 6> CMO의 얼음침투깊이 (-6°C)

### ③ 부식 성능

제설제 수용액에 의한 금속에 미치는 환경적 영향을 비교하기 위하여 SHRP의 방법으로 철 시편의 부식실험을 각 시료의 3% 수용액에서 실시한 결과 그림 7에 나타난 바와 같이 NaCl이나 CaCl<sub>2</sub>에 비해 CMO의 부식율이 낮게 나타나고 있다.



<그림 7> CMO의 금속 부식율

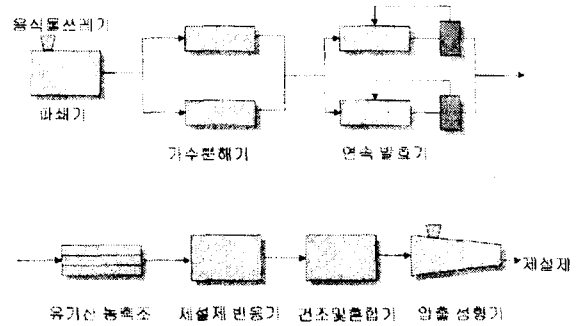
참고로 CMO와 유사한 CMA의 경우는 CMA 용액과 소금 용액에 철시편을 담겼을 때 CMA 용액에 담근 시편이 소금 용액에 담근 시편보다 약 90%정도 부식율이 적게 나타나고, 강철이나 알루미늄 합금의 부식을 억제한다고 보고된 바 있다<sup>(12)</sup>.

### (2) CMO 생산공정 개발

CMO는 침투능력이 좀 떨어지기는 하나 눈오기 직전에 뿌릴 경우 제설제로 충분히 사용할 수 있다. 그러나, CMA나 CMO는 현재 유기산의 생산원가가 높아 대량생산이 이루어지지 않고 있는 실정이다.

CMO의 생산가를 줄이기 위해서 음식물찌꺼기로부터 유기산을 생산해내고 결과적으로 저가의 CMO를 생산해 낼 수 있는 공정이 본 연

구진에 의해 개발중이다. 그림 8은 개발중인 공정도를 보여준다.



<그림 8> CMO 제조공정

음식물 찌꺼기에서 황산을 이용한 가수분해를 통해 글루코스, 자일로스 등 발효 가능한 당을 생성시키고, 생성된 당을 탄소원으로 하여 유기산생성 박테리아인 *propionibacterium acidipropionici*를 이용하여 회분식 발효, 유가배양식 발효, 연속식 발효, 세포 재순환식 연속 발효 등을 포함하는 발효공정을 통해 초산과 프로피온산을 생산하였다. 발효조에서 회석된 유기산(초산, 프로피온산)을 trioctylphosphine oxide(TOPO) 또는 trioctylamine을 용제로 사용한 액-액분리과정이나 한외 여과 또는 역삼투에 의한 막분리 공정으로 농축시킨다. 이렇게 분리과정을 거쳐 농축된 유기산에 칼슘과 마그네슘을 첨가하여 혼합염인 CMO를 생성시키고 건조시켜 저공해 제설제를 제조한다.

## VI. 결론

대체제설제로 가장 유망한 유기산염들의 특성을 비교해 본 결과 용빙능력은 대체로 문제가 없으나 얼음 침투 능력은 훨씬 못하였으며, 또한 가격이 아주 비싼 것으로 나타났다.

이러한 문제점을 해결하기 위해 다음과 같이 2종류의 유기산염이 개발되고 있다.

첫째, 초산염, 포름산염, 탄산염 성분의 복합염이 우수한 대체 용빙제로서의 성능을 보이는 것으로 조사되었다. 이 복합염은 기존의 염화물계와 비교하여 용빙능력은 훨씬 뛰어나고 침투능력은 비슷하거나 약간 떨어지는 특성을 보이고 있다. 현재 최적 생산조건을 얻기 위한 연구가 진행중이다.

들재, 도로용 대체 용빙제로 가장 많이 사용 되는 CMA와 유사한 CMO를 폐자원인 음식물 찌꺼기로부터 제조하는 공정이 개발중이다. 이 공정의 개발로 부식성이 낮은 CMO의 단가를 많이 낮추게 될 것으로 예상된다.

## V.참고문헌

- (1) B. Bogard, C. Warren, S. Somayaji, and R. Heidersbach, Transportation Research Record 1211, TRB, National Research Council, Washington D.C., pp.1-11, 1989.
- (2) Carl E. Locke, Kevin J. Kennelley, Mark D. Boren and Virginia Luster, Transportation Research Record 1113, TRB, National Research Council, Washington D.C., pp.30-38, 1987.
- (3) 문한영, 김성수, 류재석, 김홍삼, 한국콘크리트학회 봄 학술발표회 논문집, 제8권, 1호, pp. 77-82, 1996.
- (4) Strategic Highway Research Program (SHRP), Handbook of Test Methode fodr Evaluating Chemical Deicers, SHRP-H-332, National Research Council, Washington, DC, 1992
- (5) Robert S. Koefod, U.S. Patent No. 5531931, 1996.
- (6) Hirozawa et al., U.S. Patent No. 5419845, 1995.
- (7) Zaid, U.S. Patent No. 5595679, 1997.
- (8) Moran, U.S. Patent No. 4613450, 1986.
- (9) M.R. Callahan, Transportation Research Record 1211, TRB, National Research Council, Washington D.C., pp.12-17, 1989.
- (10) J.W.Jang, I.Iwasaki, H.J. Gills and P.W. Weiblen, Advanced Cement Based Materials, Elsevier, 2, pp.145-151, 1995; ibid, pp.152-160, 1995.
- (11) Palmer, TRR 1127, pp.34-36 1987.
- (12) McCrum, R. L., Calcium Magnesium Acetate and Sodium Chloride as Highway Deicing Salts, Materials Performance, 28, 24-28(1989).