T0025602

GOVP1200818017

건설 핵심기술연구개발사업 최종보고서

R&D / 01 산학연
A02 07

친환경성 액상유기산 제설제 개발 및 실용화 연구 보고서

2007. 8. 19.

주관연구기관 / 강릉대학교
산학협력단
협동연구기관 / 건설기술연구원

건 설 교 통 부
한국건설교통기술평가원

제 출 문

건설교통부장관(한국건설교통기술평가원장) 귀하

본 보고서를 "친환경성 액상유기산 제설제 개발 및 실용화"의 최종보고서로 제출합니다.

2008. 1. 10.

주관연구기관 : 강릉대학교
산학협력단
단장 손 진 기

협동연구기관 : 건설기술연구원
대표 정 낙 형

■ 총 괄 연 구 책 임 자 / 수석연구원 양 은 익 담 당 업 무

■ 주관연구기관 참여연구원 / 선임연구원 이 승 우
/ 선임연구원 김 종 오
/ 선임연구원 박 상 덕
/ 선임연구원 정 우 영
/ 선임연구원 이 규 송
/ 연 구 원 정 종 태
/ 연 구 원 전 범 준
/ 연 구 원 김 명 유
/ 연 구 원 신 승 숙
/ 연 구 원 이 경 배
/ 연 구 원 이 진 우

■ 협동연구기관 참여연구원 / 선임연구원 박 희 문
/ 연 구 원 안 덕 순
/ 연 구 원 최 지 영

요 약 문

Ⅰ. 제 목

친환경성 액상 유기산 제설제의 개발 및 실용화

Ⅱ. 연구개발의 목적 및 필요성

본 연구의 목표는 환경폐기물(하수슬러지, 음식물쓰레기 등)을 재활용할 수 있는 방안의 일환으로써 친환경성 유기산 제설제를 효율적으로 제조하는 공정을 개발하고, 개발된 제설제의 적용성을 확보하기 위하여 기존 도로 노면에서의 기능성을 평가하며, 기존 구조물에 대한 내부식성을 확인함으로써 개발된 제설제의 실용성을 확립하는 것이다.

Ⅲ. 연구개발의 내용 및 범위

폐기물의 종류 및 조건별 제조공정 특성과 그 효율에 대한 실험적 비교평가를 실시하여 최적의 개발 조건을 제시할 것이며, 한편 제설제를 제품화할 수 있는 공정 및 시스템을 구성하고 개발된 제설제의 노면 미끄럼특성 및 부식저항 특성을 정량화 하는 실내실험을 실시한다. 또한 각종 조건의 개선 및 효율성을 고려한 평가법을 개발한다.

Ⅳ. 연구개발결과

본 과제의 연구 결과를 요약 하면 다음과 같다.

- 농축 농도의 값에 따라 pH와 온도 및 전류값은 크게 변화가 없었고 제거 되는 농도에서도 큰 차이가 없이 최종 처리시간과 제거율은 거의 근사값을 보임
- 유량의 변화는 전기 투석 공정으로 아세트산을 회수함에 있어 큰 영향을 미치지 않음
- 실험 농도의 경우 60분 이내에 대부분의 아세트산 이온이 회수되며, 특히 1.0% 표준 조건하에서 전기 투석 공정으로 가능한 농축농도가 10V에서 60%, 20V에서 50%이상, 30V에서 약 20%정도로 확인
- CMO의 경우 발열 효과면에서는 염화칼슘에 비해 약간 떨어지나, 어는 점과 융빙효과 측면에서는 염화칼슘에 비해 우수한 성능을 보임

- 기존 제설제 살포에 의한 염화물 침투는 경기/강원 북부노선에서 약 20mm를 보임
- 염화물 확산계수는 평균 $1\times10^{-12}m^2/s$ 의 결과를 보임
- 유기성 슬러지 발효액 중의 질소· 인 제거
- 정밀여과(MF) 및 역삼투(RO)에 의한 유기산의 농축
- 실내 실험을 통한 개발제설제의 최적 배합비 산정 및 기능성 평가
- 제설제 평가를 위한 도로노면조직 샘플제작
- 다양한 노면 조직과 잔류 제설제에 따른 노면 미끄럼 저항이 제설제 종류별 비슷하게 나타남
- 콘크리트의 물리 화학적 파괴 메카니즘 규정
- 현장기초성능평가
- CMO의 침투깊이는 다른 제설제에 비해 가장 작게 침투하였다.
- 기존 제설제 중 NaCl이 식물 발아 및 생장에 큰 영향을 미침을 확인
- 현장적용성 평가
- 개발 제설제의 사용지침안 예시 작성
- 제설제 개발 공정 개발 및 경제성 평가
- 개발 제설제의 생태 및 조류 영향 평가

V. 연구개발결과의 활용계획

이 연구의 성과품은 폐기물을 재활용한 친환경성 유기산을 기본으로 하는 제설제 개발이며, 특히 개발품은 기존의 제설제와는 달리 경제적이며 효율적일 뿐 아니라 기존에 널리 사용되어온 염화칼슘의 부식피해를 절대적으로 감소시킬 수 있으며 주변 수역에 대한 환경오염을 최소화하는 것이다. 따라서 본 개발품을 기존의 염화칼슘에 대체하여 사용할 경우, 기존의 제설제 대비 경제성과 내부식성의 큰 장점을 가지고 있다. 즉 본 개발품이 실용화되면 최대 수혜자는 각종 시회기반시설을 담당하고 있는 국가 및 지자체일 수 있으며, 기존 토목구조물의 내구성 수명을 크게 연장시킬 수 있어 구조물의 신뢰성 향상에도 기여할 수 있다.

한편, 최종개발 제품이 액상이므로 기존의 염화칼슘이 해빙 후 노면에 잔류하여 노면 미끄럼저항을 장기간 저하시키는 점을 방지할 수 있어 도로 안전성 확보에도 기존의 제설제보다 우수하기 때문에 활발한 적용이 기대된다.

< SUMMARY >

Title:

Development and Application of environment friendly deicing salt

This research presented one of useful recycling methods by using wastewater sludge, food waste. It should provide an innovative idea in the area of recycling environments. The primary objective of this study was to propose three categories; First, devlopment of deicing salt by using environment wastes. Second, application and performance evaluation of environment friendly organic acid deicing salt on the road. Third, evaluation of the corrosion damage in the structure induced by the salt penetration for practical application.

There are three targets in this research. First of all, we propose the optimum case of development of environment friendly organic acid deicing salt. This work would be done by considering a kind of wastes, producing techniques, and experimental validations and comparisons. Second, performance evaluation of road was performed on the basis of sliding resistance property. In this job, the data of practical field was applied. Finally, quantitative estimation of chloride attack in the bridge structure and the feasibility of a new deicing salt was verified by both theoretical and experimental studies. Also, snow removal emperor's road surface skid characteristic and corrosion resistance characteristic that compose process and system that can tell snow removal subject product Tuesday and is developed a room experiment that do quantification enforce. Also, development of estimation law that consider mends and efficiency of various condition.

Results of this research are summarized as follows:

- It is concluded that the parameters like PH, temperature, and an electric current value and removal concentration factor was little constant although the value of concentrated solution concentration was varied. As a result, final

disposal time and removal rate looks similar to general case.

- Under electrodialysis, variation of flow rate is not dependent on the recovery of acetic acid.

- In the case of experimental concentration, acetic acid ion was recovered within 60 min. It was proved that concentrated solution concentration done by electrodialysis was 60% at 10V, 50% at 20V, and 20% at 30V. This experiment was performed under standard condition, a value of 1.0%.

- From the test of CMO, it was proved to have both advantages in the aspect of icing point and eutectic effects and disadvantage in the aspect of exothermic effects when compared to those of $CaCl_2$

- In the comparison of corrosion content, NaCl was much larger than CMO. CMO produced a damage in the amount of distilled water level.

- When we investigated the structures in the range of Kyungki and Kangwon, chloride penetration damages of exising deicing salts composed of $CaCl_2$ was proven to have about 20 mm through the thickness of the bridge deck plate.

- According to the test result, the average value of a diffusion coefficient was $1x10^{-12}m^2/s$

- Organic acid recovery and fermentation efficiency for membrane application
Membrane pore size for solid-liquid separation was 1㎛.

-Removal of nitrogen and phosphorus in fermentation liquid of organic sludge
Removal efficiency of phosphate phosphorus and ammonia nitrogen is about 96.8, 79.2%, and reaction rate constant(k) is 0.344, 0.157min-1, respectively.

- Concentration of organic acid for microfiltration(MF) and reverse osmosis(RO)
Applicability of organic acid concentration for microfiltration(MF) and reverse osmosis(RO)

- For indoor test, estimate of the optimum standard mixing ratio and functional character
Making CMO sample that contained Cl which total amount is 10% of organic acid. In the case of CMO(2), its ice-melting performance is similar to $CaCl_2$.

- Making road surface samples for performance of deicer.

Making specimens with asphalt and concrete.

- Skid-resistance to variable surface texture and remained deicer is showed similarly for each deicing agents.
- Determining concrete distress mechanism physicochemically.
- Performing field-basic deicing ability.

In the case of solid spreading, CMO is low efficiency.

- Penetration depth of CMO specimen lower than other deicer.
- NaCl deicer have an bad effect growth and germination of Vegetation.

< 목 차 >

제 1 장 서 론 1
1.1 연구배경 및 필요성 3
1.2 연구목적 5
1.3 연구내용 및 범위 6

제 2 장 국내·외 기술개발 현황 7
2.1 국내 기술 동향 9
2.2 국외 기술 동향 11
2.3 기술 동향 분석 결론 13

제 3 장 연구 수행 내용 및 결과 15
3.1 이론적 접근 방법 17
3.1.1 국내외 슬러지 처리 기술 개발 현황 17
가. 혐기성 발효 17
나. 가수 분해 반응 18
다. 산 생성 효율에 영향을 미치는 인자들 21
3.1.2 분리막 결합 유기산 발효조의 성능평가를 위한 수학적모델 23
가. 모델 이론 24
3.1.3 MAP 에 의한 혐기성 발효액 중의 질소·인 제거 특성 27
가. 혐기성 소화시 인방출과 재고정 28
나. 인의 존재 형태별 분석 31
다. 혐기성 소화시 형성되는 인 침전물 33
3.1.4 Struvite의 물리·화학적 특징 35
3.1.5 Struvite 생성에 영향을 미치는 인자 35
가. 온도의 영향 36
나. PH의 영향 38
3.1.6 Struvite 형성 열역학 39
가. Solubility Product Constant 39
나. 용액의 IAP 결정 40
3.1.7 역삼투 공정 42
가. 역삼투 원리 42
나. 분리막의 재료 44
다. 역삼투 분리막의 구조 46
라. 역삼투막 모듈의 특징 비교 47
3.1.8 경제성 평가 49

3.1.9 제설제 일반 ····· 49
가. 염화물계 제설제 ····· 50
나. 비염화물계 제설제 ····· 51
다. 마찰제 ····· 53
3.1.10 국내외 겨울철 제설 현황 ····· 53
가. 국내 제설현황 ····· 55
나. 국외 제설현황 ····· 57
3.1.11 제설제의 물리·화학적 요구특성 ····· 63
가. 제설제의 융빙 메커니즘 분석 ····· 63
나. 제설제의 융빙성능 관련 영향인자 ····· 65
3.1.12 겨울철 도로노면의 미끄럼저항 ····· 68
가. 미끄럼저항 ····· 68
나. 결빙 및 압설 노면의 미끄럼저항 ····· 75
다. 결빙 및 압설 노면의 마찰계수 ····· 77
3.1.13 제설제가 콘크리트 도로포장에 미치는 영향 ····· 79
가. 동결 융해 작용 메커니즘 ····· 80
나. Scaling ····· 81
다. 열충격 ····· 82
3.1.14 제설제가 식물에 미치는 영향 ····· 82
가. NaCl ····· 82
나. CaCl2 ····· 83
다. MgCl2 ····· 84
라. CMA ····· 84
3.1.15 염화물 확산 ····· 85
가. 염화물의 침투 메커니즘 ····· 85
나. 염화물 확산에 영향을 미치는 인자들 ····· 85
다. 콘크리트의 염화물 구속능력 ····· 86
3.1.16 염화물 확산에 대한 시뮬레이션 ····· 88
3.1.17 철근 부식 ····· 90
가. 철근의 부식에 영향을 미치는 요소 ····· 90
나. 철근 부식 반응 경로에 대한 메커니즘 ····· 92
다. 콘크리트 내부 철근의 부식속도 측정법 ····· 95
3.1.18 철근과 콘크리트의 부착 메커니즘 ····· 98
가. 철근 콘크리트의 부착저항의 주요소와 과정 ····· 98
나. 철근의 콘크리트에 대한 부착응력에 영향을 주는 요인 ····· 101

3.2 실험적 접근 방법 ····· 101
3.2.1 유기산 발효 효율 증대를 위한 최적 전처리 ····· 101
가. 운전 인자에 따른 산발효 효율 실험 ····· 101
나. 유기산 생성에 있어서의 율속 기질 성분 실험 ····· 103
다. 산 생성 효율 증대를 위한 전처리 특성에 관한 실험 ····· 104
라. 전기투석에 의한 아세트산의 농축 특성 실험 ····· 110
3.2.2 분리막을 이용한 발효 슬러지의 정밀여과 특성실험 ····· 112
가. 실험 장치 및 방법 ····· 113
나. 막 여과 저항 측정 ····· 114
다. 적정 분리막공경의 선정 ····· 116
라. 분리막공경에 따른 막투과유속 ····· 117
3.2.3 분리막 결합 유기산 발효조의 성능평가를 위한 수학적 모델개발 ····· 117
가. 시뮬레이션 조건 ····· 117
3.2.4 슬러지 성상 및 PH 변화에 따른 질소·인 용출 특성실험 ····· 119
3.2.5 MAP에 의한 혐기성 발효액 중의 질소·인 제거 특성실험 ····· 120
가. 대상폐수 및 시약 ····· 121
나. 마그네슘 및 인산염 인의 주입량 결정 ····· 122
다. PH변화에 따른 결정화 효율 ····· 122
라. 반응시간에 따른 결정화 효율 ····· 123
3.2.6 정밀여과(MF)및 역삼투(RO)에 의한 유기산 농축 실험 ····· 123
가. 실험 장치 및 방법 ····· 123
나. 농축액의 수질특성 ····· 124
3.2.7 제설제 경제성 평가 방법 ····· 124
3.2.8 제설제의 물리·화학적 특성 평가 ····· 125
가. 사용 재료 ····· 125
나. 열량계법을 이용한 용해열 측정 ····· 126
다. 어는점 및 공융점 실험 ····· 127
3.2.9 제설제의 실내 융빙성능 평가 ····· 127
가. 얼음 용융실험 ····· 128
나. 얼음 침투깊이 측정 실험 ····· 128
다. 포장 종류 별 실내 미끄럼저항 측정 ····· 129
3.2.10 제설제가 콘크리트 포장에 미치는 영향 ····· 132
가. 열충격 실험 ····· 132
나. 표면 박리 실험 ····· 134
다. 제설제에 의한 압축강도 영향평가 ····· 137
3.2.11 제설제의 현장 기초 융빙성능 평가 ····· 139
3.2.12 친환경제설제의 성능향상을 위한 배합성분 변경 ····· 140

3.2.13 EFD의 사용 지침 제시를 위한 실내 실험 ····· 141
3.2.14 친환경 제설제의 현장 융빙성능 검증 ····· 142
가. 1차 현장 실험(결빙 노면) ····· 145
나. 2차 현장 실험(압설 노면) ····· 146
3.2.15 제설제가 식물의 발아에 미치는 영향 ····· 148
가. 실험실내에서 수행한 식물의 발아에 미치는 영향 ····· 148
나. 야외에서 매토종자의 발아에 미치는 영향 ····· 150
3.2.16 제설제가 식물의 생장에 미치는 영향 ····· 152
가. 생장 실험 식물 선정 ····· 152
나. 제설제 처리액 준비 ····· 154
다. 생장 실험 절차 ····· 156
3.2.17 제설제가 조류(Algae)에 미치는 영향 ····· 161
가. 제설제 처리전 원수 및 제설제의 농도별 처리 ····· 161
나. 조류 조사방법 ····· 163
3.2.18 기존 제설제에 의한 부식 피해조사 ····· 164
가. 실험 측정항목 ····· 165
나. 실험 절차 및 방법 ····· 165
다. 조사 시기 및 조사위치 ····· 168
3.2.19 염화물 확산과 부착 모델링 분석 ····· 169
가. 염화물 확산 모델링 분석 ····· 169
나. 부착 강도 저하를 고려한 해석 모델링 분석 ····· 169
3.2.20 제설제에 따른 부식저항성 평가 ····· 171
가. 사용재료 및 배합 ····· 171
나. 실험변수 및 측정방법 ····· 172
3.3 실험 결과 및 분석 ····· 176
3.3.1 유기산 발효 효율 증대를 위한 최적 전처리 ····· 176
가. 운전 인자에 따른 산발효 효율 실험결과 ····· 176
나. 유기산 생성에 있어서의 율속 기질 성분 결과 ····· 183
다. 산 생성 효율 증대를 위한 전처리 특성 결과 ····· 186
라. 전기투석에 의한 아세트산의 농축 특성 결과 ····· 193
3.3.2 분리막을 이용한 발효 슬러지의 정밀여과 특성 ····· 202
가. 분리막공경에 따른 막투과유속 ····· 202
나. 막간차압과 막연유속이 막투과유속에 미치는 영향 ····· 204
다. 발효액의 부유고형물 농도와 PH에 따른 막투과유속의 변화 ····· 206
라. 막공경에 따른 여과수질 ····· 207
3.3.3 분리막 결합 유기산 발효조의 성능평가를 위한 수학적 모델개발 ····· 209
가. 가수분해 상수 (k)와 유기물 부하율 (OLR)의 영향 ····· 209

나. 분리막 여과율과 난 분해성 물질 비의 영향 ····· 210
다. 수리학적 체류시간 (HRT)의 영향 ····· 213
3.3.4 생성 유기산 염의 이화학적 특성 ····· 214
3.3.5 슬러지 성상및 PH 변화에 따른 질소, 인 용출 특성 ····· 222
3.3.6 MAP에 의한 혐기성 발효액 중의 질소·인 제거 특성 ····· 223
가. 마그네슘 및 인산염 인의 최적 주입량 ····· 223
나. PH의 영향 ····· 225
다. 반응시간의 영향 ····· 225
3.3.7 정밀여과(MF)및 역삼투(RO)에 의한 유기산 농축 ····· 227
3.3.8 정밀여과(MF)및 역삼투(RO)에 의한 유기산 농축 실험 ····· 229
가. 발효액, 정밀여과 여과액, 역삼투 농축액의 비교 ····· 229
나. 역삼투 농축액의 수질분석 결과 ····· 232
3.3.9 제설제 비용 산출 ····· 232
3.3.10 실용화 검토 ····· 234
3.3.11 제설제의 성능 평가 실험 ····· 236
가. 용해열 및 어는점 측정결과 ····· 236
나. 용융실험 및 침투실험 결과 ····· 238
3.3.12 미끄럼저항 측정 ····· 240
가. 노면 결빙 후 제설제 사용에 따른 미끄럼 저항 측정결과 ····· 240
나. 제설제 사용 후 잔류 제설제에 의한 미끄럼저항 측정 ····· 246
3.3.13 제설제가 콘크리트에 미치는 영향 ····· 248
가. 열특성 실험결과 ····· 248
나. 표면박리 실험결과 ····· 251
다. 압축강도 실험결과 ····· 255
3.3.14 현장 기초 성능 평가 실험결과 ····· 257
가. 실험 1 ····· 257
나. 실험 2 ····· 261
3.3.15 친환경제설제의 성능향상을 위한 배합성분 변경 ····· 265
3.3.16 친환경제설제의 사용지침 제시를 위한 실내 실험 ····· 268
가. 어는점 및 공융점 실험 ····· 268
나. 얼음 용융 실험 ····· 274
다. 얼음 침투깊이 실험 ····· 276
라. 현장 살포를 위한 EFD의 사용지침 제시 ····· 277
3.3.17 친환경 제설제의 현장 융빙성능 검증 ····· 278
가. 1차 현장 실험(빙결 노면) ····· 278
나. 2차 현장 실험(압설 노면) ····· 279
다. 현장실험 결과 분석 ····· 281

3.3.18. 제설제가 식물의 발아에 미치는 영향 ····· 283
가. 실험실내에서 제설제가 식물의 발아에 미치는 영향 ····· 283
나. 야외에서 제설제가 매토종자의 발아에 미치는 영향 ····· 303
3.3.19 제설제가 식물 생장에 미치는 영향 ····· 314
가. 야외 자생 소나무의 생장 ····· 314
나. 실내 재배 열무 및 참싸리의 생장 ····· 316
다. 야외 재배 소나무의 생장 ····· 323
라. 야외 재배 참싸리의 생장 ····· 328
마. 야외 재배 열무의 생장 ····· 332
바. 야외 재배 강낭콩의 생장 ····· 337
3.3.20 제설제가 조류(Alga)에 미치는 영향 ····· 342
가. 제설제의 농도와 시간에 따른 외관상의 수질변화모습 ····· 342
나. 종류가 다른 제설제의 농도별 조류(algae)의 군집변화 ····· 346
3.3.21 제설제에 의한 현장 부식 피해 조사 결과 ····· 357
가. 강도 및 탄성계수 ····· 357
나. 염화물 침투 깊이 ····· 358
다. 탄산화 깊이 ····· 358
라. 깊이별 염화물량 ····· 359
마. 염화물 확산계수 ····· 360
바. 표면 염화물량의 측정값과 예측값의 비교 ····· 361
3.3.22 상용 프로그램을 이용한 확산 및 부착 해석 ····· 362
가. 확산 모델링의 결과 분석 ····· 362
나. 부착 강도 저하를 고려한 해석 모델링 분석 ····· 365
3.3.23 제설제에 따른 부식 저항성 평가 ····· 371
가. 압축강도 ····· 371
나. 침지실험 ····· 371
다. RCPT 실험 ····· 372
라. 슬래브 피복두께 실험(분극 저항) ····· 373
3.3.24 염분 침투로 인한 철근 콘크리트 구조물의 휨강성 평가 ····· 374
가. 2D 도로 구주물의 해석적 연구 ····· 376
3.4 결 론 ····· 377
3.4.1 제설제 개발 분야 ····· 377
3.4.2 도로성능 평가분야 ····· 381
3.4.3 환경영향 평가분야 ····· 383
3.4.4 구조물 내구성 평가분야 ····· 386

제 4 장 연구개발 목표 달성도 및 관련분야에의 기여도 389
4.1 연구개발 목표의 달성도 391
4.2 타 산업 및 국내외 연계 협력 가능성 394
4.3 향후 전망 394

제 5 장 연구 개발 결과의 활용 계획 397
5.1 기술적 측면 399
5.2 경제 산업적 측면 399

제 6 장 연구 개발 과정에서 수집한 해외과학 기술 정보 401
6.1 국외 제설제 적용 기준 403
6.2 국외 제설제 개발 현황 406

제 7 장 참고 문헌 408

< 그림 목차 >

그림 1.1 모래+염화물 혼합살포 ····· 5
그림 1.2 염화물 용액화 살포 ····· 5

<제설제 개발 분야>

그림 3.1 협기성 분해의 개념도 ····· 18
그림 3.2 아미노기와 카르복실 그룹간의 펩타이드 링크 ····· 20
그림 3.3 아미노산의 아미노기와 카르복실 그룹간의 반응 ····· 21
그림 3.4 분리막 결합 산발효 시스템에서의 상태변수 및 유기물질 변환 ····· 25
그림 3.5 분리막에서의 유량 및 유기물질의 흐름 ····· 25
그림 3.6 온도에 따른 struvite 용해도(Borgerding, 1972) ····· 37
그림 3.7 pH에 따른 struvite 용해도(Borgerding, 1972) ····· 39
그림 3.8 삼투현상과 역삼투현상 ····· 43
그림 3.9 분리막 공정에 따른 분리 범위 ····· 44
그림 3.10 합성 polyamide 막의 단면 ····· 46
그림 3.11 모래와 염화물의 혼합 살포 ····· 56
그림 3.12 습염 살포 ····· 57
그림 3.13 제설제 살포 전·후의 사고율 변화 ····· 63
그림 3.14 어는점 특성 곡선(Atkins, 1990) ····· 67
그림 3.15 제설제 용액의 농도에 따른 상평형도 ····· 68
그림 3.16 거시조직 및 미시조직 ····· 69
그림 3.17 노면의 마모상태에 따른 미끄럼저항값 감소율 ····· 71
그림 3.18 건조시간에 따른 제설제의 영향 ····· 74
그림 3.19 소금 1pound당 온도에 따른 얼음의 녹는양 ····· 74
그림 3.20 타이어와 노면 잔류 이물질과의 롤링현상 ····· 74
그림 3.21 러팅 발생시 이물질이 쌓인 경우 ····· 75
그림 3.22 단차 발생시 이물질이 쌓인 경우 ····· 75
그림 3.23 지역별 결빙일수 ····· 76
그림 3.24 지역별 적설일수 ····· 77
그림 3.25 노면의 마찰계수 ····· 78
그림 3.26 미끄럼저항 측정장비 ····· 78
그림 3.27 노면의 마찰계수와 사고와의 관계 ····· 79
그림 3.28 철근 부식 메커니즘 개요 ····· 93
그림 3.29 부식 진행과정 개요 ····· 94

그림 3.30 가드링된 선형 분극장치 ····· 98
그림 3.31 이형철근의 부착력 ····· 99
그림 3.32 쪼갬균열의 발생 및 쪼갬파괴의 양상 ····· 99
그림 3.33 이형철근의 마디형상에 따른 부착파괴 양상 ····· 100
그림 3.34 Lab-scale 산 발효장치(1) ····· 102
그림 3.35 Lab-scale 산 발효장치(2) ····· 105
그림 3.36 전기 투석 장치의 원리 ····· 111
그림 3.37 전기 투석 장치의 개요도 ····· 111
그림 3.38 막결합형 산발효 시스템의 개요도 ····· 113
그림 3.39 세라믹 분리막의 외관 ····· 114
그림 3.40 막의 저항 모델 ····· 116
그림 3.41 산발효 공정 및 MF/RO 시스템의 2단 여과 공정 개요도 ····· 124
그림 3.42 용해열 측정 장치 ····· 126
그림 3.43 어는점 및 공융점 실험장치 ····· 127
그림 3.44 얼음 용융 실험 모습 ····· 128
그림 3.45 용융량 측정 모습 ····· 128
그림 3.46 얼음 침투 실험 모습 ····· 129
그림 3.47 얼음 침투 시험기 ····· 129
그림 3.48 실험에 사용한 제설제 ····· 130
그림 3.49 휠트랙킹 장비를 이용한 아스팔트 다짐 ····· 131
그림 3.50 타이닝 장비 ····· 131
그림 3.51 실험에 사용한 BPT ····· 132
그림 3.52 미끄럼저항 실험 모습 ····· 132
그림 3.53 I-button 거치대 제작 ····· 133
그림 3.54 시편 제작 장면 ····· 133
그림 3.55 열특성 실험장면 ····· 134
그림 3.56 표면박리 실험에 사용한 콘크리트 시편 ····· 135
그림 3.57 표준사를 이용한 박리파손 발생 체적 산출 ····· 136
그림 3.58 표면박리 발생 면적 산출 방법 ····· 137
그림 3.59 부식된 공시체의 모습(NaCl) ····· 138
그림 3.60 UTM을 이용한 압축강도 실험 ····· 138
그림 3.61 현장 기초 융빙성능 실험 모습 ····· 140
그림 3.62 현장 실험 개요도 ····· 143
그림 3.63 습염 살포 차량의 모습 ····· 143
그림 3.64 미끄럼 저항 측정 장비(PFT) ····· 144

그림 3.65 살수차를 이용한 결빙 노면 형성 ····· 145
그림 3.66 EFD 살포 모습(분사식) ····· 146
그림 3.67 습염 살포 모습(비산식) ····· 146
그림 3.68 실험 시 적설량 ····· 147
그림 3.69 현장 전경 ····· 147
그림 3.70 현장 정리 모습 ····· 147
그림 3.71 섹터 구분 ····· 147
그림 3.72 제설제 살포 모습 ····· 147
그림 3.73 실험 구역 전경 ····· 147
그림 3.74 PFT를 이용한 미끄럼저항 측정 모습 ····· 148
그림 3.75 종자 초기 파종 ····· 149
그림 3.76 발아 최종일의 발아생장 결과 ····· 150
그림 3.77 실험구를 배치한 비닐하우스의 모습 ····· 151
그림 3.78 소나무 군집에 생장실험 방형구 설치 ····· 153
그림 3.79 소나무 생장 실험을 위한 CaCl2 CON 방형구 설치(06. 3. 23) ····· 157
그림 3.80 열무, 참싸리 생장실험을 위한 씨앗 파종(06. 5. 10) ····· 158
그림 3.81 야외 재배 실험을 위한 소나무 묘종 재배(07. 04. 23) ····· 159
그림 3.82 야외 재배 실험을 위한 참싸리 묘종 재배(07. 04. 23) ····· 160
그림 3.83 야외 재배 실험을 위한 열무 묘종 재배(07. 04. 23) ····· 160
그림 3.84 야외 재배 실험을 위한 강낭콩 묘종 재배(07. 04. 23) ····· 161
그림 3.85 원수를 뜬 보광천 모습 ····· 162
그림 3.86 회람지 플랑크톤 넷팅하는 모습 ····· 162
그림 3.87 각 농도별로 제설제를 처리한 모습 ····· 163
그림 3.88 코어채취전경(1) ····· 164
그림 3.89 코어채취전경(2) ····· 164
그림 3.90 코어채취 후 전경 ····· 164
그림 3.91 코어채취 후 마무리 ····· 164
그림 3.92 실험 측정 항목 ····· 165
그림 3.93 실험 측정 절차 ····· 166
그림 3.94 변색법의 원리 개요도 ····· 167
그림 3.95 부착 강도 시편의 형상 ····· 171
그림 3.96 침지실험 ····· 174
그림 3.97 RCPT 실험 사진 ····· 175
그림 3.98 선형 분극장치 개요도 ····· 175
그림 3.99 시간의 변화에 따른 pH의 변화 ····· 176

그림 3.100 시간의 변화에 따른 ORP의 변화 ····· 177
그림 3.101 시간의 변화에 따른 TOC의 변화 ····· 178
그림 3.102 시간의 변화에 따른 VFAs의 변화 ····· 179
그림 3.103 유기산 전환율에 대한 SRT의 영향 ····· 181
그림 3.104 유기산 생성에 대한 pH의 영향 ····· 181
그림 3.105 유기산 생성에 대한 온도의 영향 ····· 182
그림 3.106 유기산 전환율에 대한 유기물 부하의 영향 ····· 182
그림 3.107 유기산 조성 ····· 183
그림 3.108 시간의 경과에 따른 기질의 농도 변화 ····· 184
그림 3.109-(a) 각각의 기질에 대한 최대 기질 소비속도의 결정 ····· 185
그림 3.109-(b) 각각의 기질에 대한 최대 기질 소비속도의 결정 ····· 185
그림 3.110 전처리 약품의 종류에 따른 유기물의 가용화율 ····· 187
그림 3.111 RUN-2 단백질의 가용화율 ····· 188
그림 3.112 RUN-2 탄수화물의 가용화율 ····· 188
그림 3.113 단백질, 탄수화물 가용화율(RUN-3, 4) ····· 188
그림 3.114 단백질 가용화율(RUN-6, 7) ····· 189
그림 3.115 탄수화물 가용화율(RUN-6, 7) ····· 190
그림 3.116 단백질 가용화율(RUN-3, 4, 5) ····· 191
그림 3.117 탄수화물 가용화율(RUN-3, 4, 5) ····· 191
그림 3.118 RUN-6 및 RUN-7에서의 알칼리도, 산도 및 pH 변화 ····· 192
그림 3.119 전처리 전후의 pH 변화(RUN 6) ····· 192
그림 3.120 전처리 전후의 알칼리도 변화 ····· 193
그림 3.121 농도와 전기전도도의 관계 ····· 194
그림 3.122 농도에 따른 전기전도도 변화 ····· 194
그림 3.123 농도에 따른 pH 변화 ····· 195
그림 3.124 농도에 따른 전류 변화 ····· 195
그림 3.125 농도에 따른 TDS 변화 ····· 196
그림 3.126 농도에 따른 감소 속도 변화 ····· 196
그림 3.127 농도에 따른 전력 효율 변화 ····· 197
그림 3.128 유량에 따른 pH 변화 ····· 198
그림 3.129 유량에 따른 전류 ····· 198
그림 3.130 유량에 따른 TDS ····· 199
그림 3.131 유량에 따른 전기전도도 ····· 199
그림 3.132 유량에 따른 감소속도 ····· 200
그림 3.133 유량에 따른 전력효율 ····· 200

그림 3.134 전압에 따른 물 이동지수 ····· 201
그림 3.135 전압에 따른 최대농축 농도 ····· 201
그림 3.136 막공경에 따른 막투과 유속 ····· 203
그림 3.137 막간차압의 변화에 따른 막투과유속과 단위압력당 막투과유속의 비 205
그림 3.138 막면유속 증가에 따른 막투과유속의 변화 ····· 205
그림 3.139 발효액의 부유고형물 농도에 따른 막투과 유속의 변화 ····· 206
그림 3.140 pH에 따른 막투과유속의 변화 ····· 207
그림 3.141 막공경에 따른 여과액의 부유고형물 농도 및 탁도 ····· 208
그림 3.142 막공경에 따른 발효액과 여과액의 유기산 농도비 ····· 209
그림 3.143 각각의 HRT에 있어서의 시간의 경과에 따른 유출 유기산 농도에 대한 실측치와 계산치의 비교 ····· 211
그림 3.144 유기산 회수율에 대한 유기물 부하와 가수분해 상수의 영향 ····· 212
그림 3.145 유기산 회수율에 대한 분리막 여과율의 영향 ····· 212
그림 3.146 난분해성 물질비에 따른 유기산 회수율 변화 ····· 213
그림 3.147 수리학적 체류시간과 유기산 회수율과의 관계 ····· 214
그림 3.148 수리학적 체류시간과 광물화 및 가스화와의 관계 ····· 214
그림 3.149 각각의 제설제에 관한 수질분석 ····· 217
그림 3.150 원자흡수분광광도계를 이용한 칼슘, 마그네슘 그리고 칼륨 분석 ····· 218
그림 3.151 ICPS-7510을 이용한 금속 성분 분석 ····· 219
그림 3.152 NMR(핵자기공명분광기)을 이용한 유기분자의 구조분석 ····· 220
그림 3.153 미국 A사 제설제와 CMO의 XRD 분석 ····· 221
그림 3.154 각 제설제의 실사진 ····· 221
그림 3.155 슬러지 성상에 따른 pH 변화와 인의 용출 관계 ····· 223
그림 3.156 산발효 공정 및 MF/RO 시스템의 2단 여과 공정 개요도 ····· 229
그림 3.157 농축 후 수질 비교 분석 ····· 231
그림 3.158 -7℃에서의 융빙량 실험 결과 ····· 239
그림 3.159 -12℃에서의 융빙량 실험 결과 ····· 239
그림 3.160 -7℃에서의 얼음 침투 실험 결과 ····· 240
그림 3.161 노면 결빙시 제설제 살포 후 시간경과에 따른 미끄럼저항 변화 ····· 242
그림 3.162 노면 결빙시 제설제 살포 후 시간경과에 따른 미끄럼저항 변화 ····· 242
그림 3.163 노면 결빙시 제설제 살포 후 시간경과에 따른 미끄럼저항 변화 ····· 243
그림 3.164 노면 결빙시 제설제 살포 후 시간경과에 따른 미끄럼저항 변화 ····· 243
그림 3.165 노면 결빙시 제설제 살포 후 시간경과에 따른 미끄럼저항 변화 ····· 244
그림 3.166 노면 결빙시 제설제 살포 후 시간경과에 따른 미끄럼저항 변화 ····· 245
그림 3.167 노면 결빙시 제설제 살포 후 시간경과에 따른 미끄럼저항 변화 ····· 245

그림 3.168 노면 결빙시 제설제 살포 후 시간경과에 따른 미끄럼저항 변화 ····· 246
그림 3.169 노면 잔류 제설제의 BPT측정결과(아스팔트시편) ····· 247
그림 3.170 노면 잔류 제설제의 BPT측정결과(콘크리트시편) ····· 247
그림 3.171 염화칼슘 살포 후 콘트리트의 온도변화 ····· 249
그림 3.172 염화나트륨 살포 후 콘트리트의 온도변화 ····· 249
그림 3.173 3:7 혼합염 살포 후 콘트리트의 온도변화 ····· 250
그림 3.174 X-73 살포 후 콘트리트의 온도변화 ····· 250
그림 3.175 CMO(1) 살포 후 콘트리트의 온도변화 ····· 251
그림 3.176 CMO(2) 살포 후 콘트리트의 온도변화 ····· 251
그림 3.177 제설제 종류별 발생한 표면박리 면적 ····· 253
그림 3.178 동결융해 반복횟수에 따른 표면박리 면적 변화 ····· 254
그림 3.179 제설제 종류별 발생한 scaling 체적(30cycle 후) ····· 255
그림 3.180 각 제설제로 인한 부식 정도(30 cycle 동결융해) ····· 256
그림 3.181 시간경과에 따른 융빙률 ····· 258
그림 3.182 20분 경과 후 융빙률 실험결과 ····· 259
그림 3.183 40분 경과 후 융빙률 실험결과 ····· 260
그림 3.184 시간경과에 따른 융빙률 ····· 261
그림 3.185 20분 경과 후 융빙률 실험결과 ····· 262
그림 3.186 40분 경과 후 융빙률 실험결과 ····· 263
그림 3.187 60분 경과 후 융빙률 실험결과 ····· 264
그림 3.188 25%농도의 얼음용융실험 결과 ····· 265
그림 3.189 45%농도의 얼음용융실험 결과 ····· 265
그림 3.190 60%농도의 얼음용융실험 결과 ····· 266
그림 3.191 샘플 및 농도 별 얼음용융실험 결과 ····· 266
그림 3.192 샘플 별 얼음용융실험 결과(-5℃) ····· 267
그림 3.193 샘플 별 얼음용융실험 결과(-10℃) ····· 268
그림 3.194 EFD의 농도에 따른 어는점 및 공융점 ····· 271
그림 3.195 PWS의 농도에 따른 어는점 및 공융점 ····· 273
그림 3.196 EFD와 PWS의 어는점 곡선 비교 ····· 274
그림 3.197 얼음용융실험 결과(-5℃) ····· 275
그림 3.198 얼음용융실험 결과(-10℃) ····· 275
그림 3.199 얼음 침투깊이 실험결과(-5℃) ····· 276
그림 3.200 얼음 침투깊이 실험결과(-10℃) ····· 277
그림 3.201 시간 경과에 따른 미끄럼 지수 변화그림 ····· 283
그림 3.202 제설제 NaCl의 농도 구배에 따른 열무 발아율의 변화 ····· 285

그림 3.203 제설제 CaCl2의 농도 구배에 따른 열무 발아율의 변화 ····· 285
그림 3.204 제설제 CMO의 농도 구배에 따른 열무 발아율의 변화 ····· 286
그림 3.205 3종류의 제설제에 의한 열무의 상대 발아 억제율 비교 ····· 287
그림 3.206 제설제 NaCl의 농도 구배에 따른 새콩 발아율의 변화 ····· 287
그림 3.207 제설제 CaCl2의 농도 구배에 따른 새콩 발아율의 변화 ····· 289
그림 3.208 제설제 CMO의 농도 구배에 따른 새콩 발아율의 변화 ····· 289
그림 3.209 3종류의 제설제에 의한 새콩의 상대 발아 억제율 비교 ····· 290
그림 3.210 제설제 NaCl의 농도 구배에 따른 새 발아율의 변화 ····· 292
그림 3.211 제설제 CaCl2의 농도 구배에 따른 새 발아율의 변화 ····· 292
그림 3.212 제설제 CMO의 농도 구배에 따른 새 발아율의 변화 ····· 293
그림 3.213 3종류의 제설제에 의한 새의 상대 발아 억제율 비교 ····· 296
그림 3.215 제설제 CaCl2의 농도 구배에 따른 참싸리 발아율의 변화 ····· 296
그림 3.216 제설제 CMO의 농도 구배에 따른 참싸리 발아율의 변화 ····· 297
그림 3.217 3종류의 제설제에 의한 참싸리의 상대 발아 억제율 비교 ····· 297
그림 3.218 제설제 NaCl의 농도 구배에 따른 소나무 발아율의 변화 ····· 299
그림 3.219 제설제 CaCl2의 농도 구배에 따른 소나무 발아율의 변화 ····· 299
그림 3.220 제설제 CMO의 농도 구배에 따른 소나무 발아율의 변화 ····· 300
그림 3.221 3종류의 제설제에 의한 소나무의 상대 발아 억제율 비교 ····· 300
그림 3.222 제설제 NaCl에 대한 5종의 상대 발아율 비교 ····· 302
그림 3.223 제설제 CaCl2에 대한 5종의 상대 발아율 비교 ····· 302
그림 3.224 제설제 CMO에 대한 5종의 상대 발아율 비교 ····· 303
그림 3.225 제설제 CaCl2 처리에 따른 경과 일 수에 따른 발아 개체수의 변화 ···· 304
그림 3.226 제설제 EFD 1 처리에 따른 경과 일 수에 따른 발아 개체수의 변화 ·· 304
그림 3.227 제설제 EFD 2 처리에 따른 경과 일 수에 따른 발아 개체수의 변화 ··· 305
그림 3.228 제설제 CaCl2 처리에 따른 경과 일 수에 따른 상대 발아 개체수 백분율의 변화 305
그림 3.229 제설제 EFD 1 처리에 따른 경과 일 수에 따른 상대 발아 개체수 백분율의 변화 306
그림 3.230 제설제 EFD 2 처리에 따른 경과 일 수에 따른 상대 발아 개체수 백분율의 변화306
그림 3.231 제설제 CaCl2 처리에 따른 주요 종의 상대발아율 비교 ····· 308
그림 3.232 제설제 EFD 1 처리에 따른 주요 종별 상대발아율 비교 ····· 309
그림 3.233 제설제 EFD 2 처리에 따른 주요 종별 상대발아율 비교 ····· 309
그림 3.234 제설제의 종류별 농도에 따른 총 출현종수 비교(모든 4개 실험구 출현종수를 합한 자료임) ····· 311
그림 3.235 세 종류의 제설제 처리에 따른 매토종자의 상대발아율 비교 ····· 312
그림 3.236 세 종류의 제설제 처리에 따른 발아한 매토종자의 상대 종수 백분율 비교 312
그림 3.237 세 종류의 제설제 처리에 따른 발아한 식물의 상대 건중량 비교 ····· 313

그림 3.238 제설제 NaCl에 대한 소나무 생존율 ····· 314
그림 3.239 제설제 CaCl2에 대한 소나무 생존율 ····· 315
그림 3.240 제설제 CMO에 대한 소나무 생존율 ····· 315
그림 3.241 야외 자생 소나무 생장 실험 ····· 316
그림 3.242 제설제 NaCl에 대한 열무 생존율 ····· 317
그림 3.243 제설제 CaCl2에 대한 열무 생존율 ····· 317
그림 3.244 제설제 CMO에 대한 열무 생존율 ····· 318
그림 3.245 제설제 NaCl에 대한 참싸리 생존율 ····· 318
그림 3.246 제설제 CaCl2에 대한 참싸리 생존율 ····· 319
그림 3.247 제설제 CMO에 대한 참싸리 생존율 ····· 319
그림 3.248 열무(왼쪽)와 참싸리(오른쪽)에 1% CMO 처리(06. 5. 20) ····· 320
그림 3.249 열무(왼쪽)와 참싸리(오른쪽)에 5% CaCl2 처리(06. 5. 20) ····· 320
그림 3.250 제설제 종류 및 농도별 열무 생존율 비교 ····· 321
그림 3.251 제설제 종류 및 농도별 열무 성장길이 비교 ····· 322
그림 3.252 제설제 종류 및 농도별 참싸리 생존율 비교 ····· 322
그림 3.253 제설제 종류 및 농도별 참싸리 성장길이 비교 ····· 323
그림 3.254 제설제 CaCl2에 처리에 의한 시간 경과에 따른 농도별 재배 소나무의 생존율 324
그림 3.255 제설제 EFD 1에 처리에 의한 시간 경과에 따른 농도별 재배 소나무의 생존율 324
그림 3.256 제설제 EFD 2에 처리에 의한 시간 경과에 따른 농도별 재배 소나무의 생존율 325
그림 3.257 제설제 종류별 농도에 따른 재배 소나무의 개체별 평균 줄기길이 ···· 325
그림 3.258 제설제 종류별 농도에 따른 재배 소나무의 개체별 평균 뿌리길이 ···· 326
그림 3.259 제설제 종류별 농도에 따른 재배 소나무의 개체별 평균 줄기건중량 326
그림 3.260 제설제 종류별 농도에 따른 재배 소나무의 개체별 평균 뿌리건중량 327
그림 3.261 제설제에 처리를 위한 야외 재배 소나무의 묘종(07. 4. 23) ····· 327
그림 3.262 제설제 CaCl2에 처리에 의한 시간 경과에 따른 농도별 재배 참싸리의 생존율 328
그림 3.263 제설제 EFD 1에 처리에 의한 시간 경과에 따른 농도별 재배 참싸리의 생존율 329
그림 3.264 제설제 EFD 2에 처리에 의한 시간 경과에 따른 농도별 재배 참싸리의 생존율 329
그림 3.265 제설제 종류별 농도에 따른 재배 참싸리의 개체별 평균 줄기길이 ···· 330
그림 3.266 제설제 종류별 농도에 따른 재배 참싸리의 개체별 평균 뿌리길이 ···· 330
그림 3.267 제설제 종류별 농도에 따른 재배 참싸리의 개체별 평균 줄기건중량 331
그림 3.268 제설제 종류별 농도에 따른 재배 참싸리의 개체별 평균 뿌리건중량 331
그림 3.269 제설제 CaCl2를 1% 처리한 참싸리의 생장 상태(07. 5. 6) ····· 332
그림 3.270 제설제 CaCl2에 처리에 의한 시간 경과에 따른 농도별 재배 열무의 생존율 333
그림 3.271 제설제 EFD 1에 처리에 의한 시간 경과에 따른 농도별 재배 열무의 생존율 333
그림 3.272 제설제 EFD 2에 처리에 의한 시간 경과에 따른 농도별 재배 열무의 생존율 334

그림 3.273 제설제 종류별 농도에 따른 재배 열무의 개체별 평균 줄기길이 ····· 334
그림 3.274 제설제 종류별 농도에 따른 재배 열무의 개체별 평균 뿌리길이 ····· 335
그림 3.275 제설제 종류별 농도에 따른 재배 열무의 개체별 평균 줄기건중량 ···· 335
그림 3.276 제설제 종류별 농도에 따른 재배 열무의 개체별 평균 뿌리건중량 ···· 336
그림 3.277 제설제 EFD 2를 3% 처리한 열무의 생장 상태(07. 5. 9) ····· 336
그림 3.278 제설제 CaCl2에 처리에 의한 시간 경과에 따른 농도별 재배 강낭콩의 생존율 337
그림 3.279 제설제 EFD 1에 처리에 의한 시간 경과에 따른 농도별 재배 강낭콩의 생존율 338
그림 3.280 제설제 EFD 2에 처리에 의한 시간 경과에 따른 농도별 재배 강낭콩의 생존율 338
그림 3.281 제설제 종류별 농도에 따른 재배 강낭콩의 개체별 평균 줄기길이 ···· 339
그림 3.282 제설제 종류별 농도에 따른 재배 강낭콩의 개체별 평균 뿌리길이 ···· 339
그림 3.283 제설제 종류별 농도에 따른 재배 강낭콩의 개체별 평균 줄기건중량 340
그림 3.284 제설제 종류별 농도에 따른 재배 강낭콩의 개체별 평균 뿌리건중량 340
그림 3.285 제설제 CaCl2를 3% 처리한 강낭콩의 생장 상태(07. 4. 29) ····· 341
그림 3.286 제설제 EFD 2를 3% 처리한 강낭콩의 수확(07. 5. 9) ····· 341
그림 3.287 제설제 처리 하지 않은 Control 실험 수조의 시간에 따른 변화 ····· 342
그림 3.288 제설제 CaC2를 처리한 실험 수조의 시간에 따른 변화 ····· 343
그림 3.289 제설제 EFD 1를 처리한 실험 수조의 시간에 따른 변화 ····· 344
그림 3.290 제설제 EFD 2를 처리한 실험 수조의 시간에 따른 변화 ····· 345
그림 3.291 CaCl2 제설제 농도와 시간에 따른 조류(algae) 종 수의 변화. ····· 346
그림 3.292 EFD 1 제설제 농도와 시간에 따른 조류(algae) 종 수의 변화 ····· 347
그림 3.293 EFD 2 제설제 농도와 시간에 따른 조류(algae) 종 수의 변화 ····· 347
그림 3.294 CaCl2 제설제 농도와 시간에 따른 조류(algae) 세포수 의 변화 ····· 348
그림 3.295 EFD 1 제설제 농도와 시간에 따른 조류(algae) 세포수의 변화 ····· 349
그림 3.296 EFD 2 제설제 농도와 시간에 따른 조류(algae) 총세포수의 변화 ····· 349
그림 3.297 CaCl2 제설제 농도와 시간에 따른 원생동물 (protozoa) 개체수의 변화 ··· 350
그림 3.298 EFD 1 제설제 농도와 시간에 따른 원생동물 (Protozoa) 세포수의 변화. ·· 351
그림 3.299 EFD 2 제설제 농도와 시간에 따른 원생동물(Protozoa) 출현개체수의 변화. 351
그림 3.300 CaCl2를 첨가하고 7일이 지난 후 각 농도별 Melosira granulata var. angustissima 종의 살아있는 세포와 죽은 세포의 세포수 비교. ····· 352
그림 3.301 EFD 1을 첨가하고 7일이 지난 후 각 농도별 Melosira granulata var. angustissima 종의 살아있는 세포와 죽은 세포의 세포수 비교. ····· 353
그림 3.302 EFD 2을 첨가하고 7일이 지난 후 각 농도별 Melosira granulata var. angustissima 종의 살아있는 세포와 죽은 세포의 세포수 비교. ····· 353
그림 3.303 CaCl2를 농도별로 첨가한 곳에서 출현하는 조류(algae)의 정량조사를 이용한 종다양성지수 ····· 354

그림 3.304 EFD 1을 농도별로 첨가한 곳에서 출현하는 조류(algae)의 정량조사를 이용한 종다양성지수 ····· 355
그림 3.305 EFD 2을 농도별로 첨가한 곳에서 출현하는 조류(algae)의 정량조사를 이용한 종다양성지수 ····· 355
그림 3.306 제설제를 첨가하였을 때 우점종을 차지하는 조류들(algae) ····· 356
그림 3.307 압축 강도 및 탄성계수 ····· 357
그림 3.308 염화물 침투 깊이 사진 ····· 358
그림 3.309 탄산화 깊이 사진 ····· 359
그림 3.310 깊이별 총 염화물량 ····· 360
그림 3.311 각 호선별 확산계수 ····· 361
그림 3.312 총염화물량의 측정값과 예측값 ····· 362
그림 3.313 14주후의 염분 확산해석 결과 ····· 362
그림 3.314 17주후의 염분 확산해석 결과 ····· 362
그림 3.315 21주후의 염분 확산해석 결과 ····· 363
그림 3.316 31주후의 염분 확산해석 결과 ····· 363
그림 3.317 물시멘트비 40%의 실험 결과 와 전산구조 결과의 비교 ····· 363
그림 3.318 물시멘트비 50%의 실험 결과 와 전산구조 결과의 비교 ····· 364
그림 3.319 물시멘트비 60%의 실험 결과 와 전산구조 결과의 비교 ····· 364
그림 3.320 부착강도-슬립(2%부식) ····· 366
그림 3.321 유한요소 해석을 이용한 모델링 구성 ····· 367
그림 3.322 2D Solid를 이용한 해석결과 ····· 368
그림 3.323 Spring Element를 이용한 해석결과 ····· 369
그림 3.324 해석결과(좌)와 Jointc의 응력 발생(우) ····· 370
그림 3.325 Jointc를 이용한 부착특성 결과 ····· 370
그림 3.326 응력-변형률 곡선(재령 28일) ····· 371
그림 3.327 제설제 종류에 따른 침투깊이 및 확산계수(침지실험) ····· 372
그림 3.328 침지실험 변색사진 ····· 372
그림 3.329 제설제 종류에 따른 침투깊이 및 확산계수(RCPT) ····· 373
그림 3.330 RCPT 침투사진 ····· 373
그림 3.331 슬래브 분극저항 측정 그래프 ····· 374
그림 3.332 부착해석 모델 ····· 375
그림 3.333 경계면 모델 ····· 375
그림 3.334 도로의 열해석 ····· 376

< 표 목차 >

표 2.1 염화칼슘 살포거리 ····· 9
표 2.2 제설시 염화칼슘 살포량 ····· 9
표 2.3 결빙시 염화칼슘 살포량 ····· 10
표 2.4 온도에 따른 제설제의 침투시간 ····· 11

<제설제 개발 분야>

표 3.1 인 측정을 위한 순차적 용출법 (Hieltjes method) ····· 32
표 3.2 인 측정을 위한 순차적 용출법 (Uhlmann method) ····· 32
표 3.3 금속 양이온의 순차적 용출법 (Stover method) ····· 33
표 3.4 혐기성 소화조에서 형성 가능한 침전물의 특성 ····· 34
표 3.5 온도에 따른 struvite 용해도(Burns and finlayson, 1992) ····· 38
표 3.6 pH 7.5인 혐기성 라군에서의 struvite구성 성분의 주요 농도 ····· 41
표 3.7 평형 상수 값(25℃) ····· 42
표 3.8 cellulose계와 polyamide계 막의 특성 ····· 45
표 3.9 모듈의 특징비교(1) ····· 48
표 3.10 모듈의 특징비교(2) ····· 48
표 3.11 융설, 융빙제의 종류 ····· 50
표 3.12 염화물계 제설제의 일반적인 특성 ····· 52
표 3.13 비염화물계 제설제의 일반적인 특성 ····· 53
표 3.14 결빙 및 폭설로 인한 사고현황(도로교통안전관리공단, 2003) ····· 54
표 3.15 캐나다의 동절기 도로 서비스 기준 ····· 58
표 3.16 시간당 12mm 또는 그 이상의 강설시 ····· 59
표 3.17 미국에서 사용하는 제설제의 종류 및 특성 ····· 60
표 3.18 노르웨이의 제설 작업을 위한 최대 적설 깊이(Winter road) ····· 60
표 3.19 노르웨이의 제설 작업 대응 시작 기준(Winter road) ····· 61
표 3.20 노르웨이의 적설빙 깊이, 시정 등을 고려한 작업 시간(Winter road ····· 61
표 3.21 노르웨이의 마찰계수 요건(모래 또는 모래 혼합 살포로, Winter road) ····· 61
표 3.22 노르웨이의 제설 작업 직전 적설 깊이(Bare road) ····· 62
표 3.23 노르웨이의 제설 대응 시작 기준(Bare road) ····· 62
표 3.24 노르웨이의 적설빙 깊이, 시정 등을 고려한 작업 시간(Bare road) ····· 62
표 3.25 노르웨이의 마찰계수 요건 ····· 63
표 3.26 융빙 메커니즘 ····· 64

표 3.27 결합재의 습윤 상태별 마찰 계수 ····· 70
표 3.28 습윤 상태에 다른 마찰 지수의 변화 ····· 72
표 3.29 노면상태별 교통사고 ····· 76
표 3.30 노면조건에 따른 교통사고 발생비율과 미끄럼저항값 ····· 79
표 3.31 염화물 도입원에 따른 구속관계 ····· 88
표 3.32 전달 공정의 유사성 ····· 88
표 3.33 부식 진행 과정 ····· 89
표 3.34 부식 임계염화물량 ····· 95
표 3.35 전류밀도에 의한 부식 평가 기준(CEB Bulletin N°243) ····· 97
표 3.36 합성 기질의 성분 ····· 103
표 3.37 합성 기질의 수질 ····· 103
표 3.38 실험 조건 ····· 103
표 3.39 율속 기질 성분 파악을 위한 실험조건 ····· 104
표 3.40 RUN-1 실험조건 ····· 106
표 3.41 RUN-2 실험조건 ····· 106
표 3.42 RUN-3 실험조건 ····· 107
표 3.43 RUN-4 실험조건 ····· 107
표 3.44 RUN-5 실험조건 ····· 107
표 3.45 RUN-6 실험조건 ····· 108
표 3.46 RUN-7 실험조건 ····· 108
표 3.47 전처리 측정항목 ····· 108
표 3.48 RUN-2 실험조건(pH, 알칼리도) ····· 109
표 3.49 RUN-6 실험조건(pH, 알칼리도) ····· 109
표 3.50 RUN-7 실험조건(pH, 알칼리도) ····· 110
표 3.51 분리막의 특성 및 제원 ····· 114
표 3.52 적정 분리막 공격의 선정을 위한 기준 ····· 116
표 3.53 각각의 상태변수들의 전환속도 ····· 117
표 3.54 각각의 상태변수들의 전환속도(계속) ····· 118
표 3.55 속도상수 및 계수 ····· 118
표 3.56 시뮬레이션을 위한 초기 설정값 ····· 119
표 3.57 정상상태에서의 운전인자 및 분석치 ····· 119
표 3.58 pH변화에 따른 영양염류 용출 실험 조건 ····· 120
표 3.59 대상 슬러지 수질 성분 ····· 120
표 3.60 합성폐수의 성분 ····· 121
표 3.61 화학조성에 의한 CMO제조 ····· 125

표 3.62 실험에 사용한 융빙재료 ····· 126
표 3.63 실험에 사용한 융빙재료 ····· 130
표 3.64 설계입도(아스팔트) ····· 131
표 3.65 설계 배합표(콘크리트) ····· 131
표 3.66 ASTM C 672의 표면박리 파손 정도 파악방법 ····· 135
표 3.67 압축강도와 기타강도와의 상관관계 ····· 137
표 3.68 샘플 별 성분 구성 ····· 141
표 3.69 실험에 사용된 제설제의 성분 구성 ····· 142
표 3.70 실험에 사용된 제설제 수용액의 농도 ····· 142
표 3.71 미국 주요 간선도로의 미끄럼지수 최소 기준 ····· 145
표 3.72 제설제 농도별 제설제 필요 무게 ····· 155
표 3.73 부착강도 시편 ····· 170
표 3.74 골재의 물리적 특성 ····· 172
표 3.75 콘크리트 배합설계 ····· 172
표 3.76 실험 변수 및 측정항목 ····· 175
표 3.77 기질성분에 대한 가수분해 속도 상수 ····· 186
표 3.78 실제 제설제 샘플 제작 ····· 202
표 3.79 막공경에 따른 저항값 ····· 203
표 3.80 막면 유속과 투과저항 ····· 205
표 3.81 막공경에 다른 균체 제거율 ····· 208
표 3.82 pH 변화에 따른 영양 염류 용출(최초 침전지 슬러지를 대상으로 한 경우) ·· 222
표 3.83 pH 변화에 따른 영양 염류 용출(최종 침전지 슬러지를 대상으로 한 경우) ··· 222
표 3.84 pH 변화에 따른 영양 염류 용출(응집 슬러지를 대상으로 한 경우) ····· 223
표 3.85 ICP-OES을 이용한 수질분석 ····· 232
표 3.86 제설제 생산비용 ····· 233
표 3.87 제설제 종류별 단가 비교 ····· 234
표 3.88 음식물쓰레기 발생현황 ····· 234
표 3.89 음식물쓰레기 재활용현황 ····· 234
표 3.90 용해열 측정 결과 ····· 237
표 3.91 어는점 및 공융점 측정결과 ····· 237
표 3.92 제설제 종류별 발생한 표면박리 체적(30cycle 후) ····· 254
표 3.93 압축강도 실험 결과 ····· 257
표 3.94 미끄럼지수(SN) 측정 결과(1차) ····· 278
표 3.95 살포 후 시간대 별 노면 확대 모습 ····· 279
표 3.96 미끄럼지수(SN) 측정 결과(2차) ····· 280

표 3.97 살포 후 시간대 별 노면 모습 ····· 281
표 3.98 현장실험 결과 정리 ····· 282
표 3.99 제설제의 처리 10일이 경과한 시점에서의 열무의 발아율, 발아한 개체의 평균 뿌리와 줄기의 길이 및 평균 개체 생중량 ····· 286
표 3.100 제설제의 처리 11일이 경과한 시점에서의 새콩의 발아율, 발아한 개체의 평균 뿌리와 줄기의 길이 및 평균개체중 ····· 290
표 3.101 제설제의 처리 19일이 경과한 시점에서의 새의 최종발아율 ····· 293
표 3.102 제설제의 처리 17일이 경과한 시점에서의 참싸리의 발아율, 발아한 개체의 평균 뿌리와 줄기의 길이 및 평균개체중 ····· 295
표 3.103 제설제의 처리 19일이 경과한 시점에서의 소나무의 발아율 ····· 298
표 3.104 제설제 CaCl2 처리 후 45일이 경과한 시점의 최종 평균 발아개체수(No./pot) ····· 307
표 3.105 제설제 EFD 1 처리 후 45일이 경과한 시점의 최종 평균 발아개체수 (No./pot) ····· 307
표 3.106 제설제 EFD 2 처리 후 45일이 경과한 시점의 최종 평균 발아개체수(No./pot) ····· 308
표 3.107 제설제 CaCl2 처리 후 45일이 경과한 시점의 최종 평균 발아종수 및 식물 건중량 ····· 310
표 3.108 제설제 EFD 1 처리 후 45일이 경과한 시점의 최종 평균 발아종수 및 식물 건중량 ····· 310
표 3.109 제설제 EFD 2 처리 후 45일이 경과한 시점의 최종 평균 발아종수 및 식물 건중량 ····· 310
표 3.110 각 호선별 시공년도 ····· 357
표 3.111 유한요소 해석에 사용된 재료물성 ····· 367

< CONTENTS >

Chapter 1 Introduction ····· 1
1.1 Research background and overview ····· 3
1.2 Objectives ····· 5
1.3 Research contents and scope ····· 6

Chapter 2 Literature reviews of previous research ····· 7
2.1 Trends of domestic technique ····· 9
2.2 Trends of foreign technique ····· 11
2.3 Discussion of technical observation ····· 13

Chapter 3 Research approach and summary ····· 15
3.1 Theoretical research ····· 17
3.1.1 Current research tendency of sludge disposition of technical development ····· 17
A. Anaerobic fermentation ····· 17
B. Hydrolysis reaction ····· 18
C. Operational factors for acid forming ····· 21
3.1.2 Hydraulic model for membrane-coupled anaerobic acid fermenter performance ····· 23
A. Modeling theory ····· 24
3.1.3 Character of removal nitrogen · phosphorus in anaerobic fermentation liquid by MAP ····· 27
A. Phosphorus discharge and refixing in anaerobic digestion ····· 28
B. Existence form of phosphorus for analysis ····· 31
C. Formative a deposit of phosphorus in anaerobic digestion ····· 33
3.1.4 Characteris physics and chemistry of struvite ····· 35
3.1.5 Effect factor of struvite product ····· 35
A. Effect of temperature ····· 36
B. Effect of PH ····· 38
3.1.6 Thermodynamics of solubilt ····· 39
A. Solubility Product Constant ····· 39
B. IAP crystal of solution ····· 40
3.1.7 Reverse osmosis process ····· 42

A. Reverse osmosis principle ····· 42
B. Material of membrane ····· 44
C. Structure of reverse osmosis membrane ····· 46
D. Characteristic comparison of reverse osmosis membrane module ····· 47
3.1.8 Economical efficiency evaluation ····· 49
3.1.9 General ····· 49
A. Chloride containing deicers ····· 50
B. Non-Chloride containing deicers ····· 51
C. Sands ····· 53
3.1.10 Literature reviews of previous research ····· 53
A. Trends of domestic technique ····· 55
B. Trends of foreign technique ····· 57
3.1.11 Physical and chemical properties for deicer ····· 63
A. Analysis for deicing mechanism of deicer ····· 63
B. Factors for deicing performance of deicer ····· 65
3.1.12 Skid-resistance of winter road surface ····· 68
A. Skid-resistance ····· 68
B. Skid-resistance of freezing-road surface ····· 75
C. The coefficient of friction freezing road surface ····· 77
3.1.13 Effects of deicer on concrete pavement distress ····· 79
A. Freeze-thaw cycling mechanism ····· 80
B. Scaling ····· 81
C Thermal stress ····· 82
3.1.14 The Effects in the Vegetation Growth by the Deicers ····· 82
A. NaCl ····· 82
B. $CaCl_2$ ····· 83
C. $MgCl_2$ ····· 84
D. CMA ····· 84
3.1.15 Chloride diffusion ····· 85
A. Mechanism of chloride penetration ····· 85
B. Effect factors on chloride diffusion ····· 85
C. Chloride binding capacity of concrete ····· 86
3.1.16 Simulation on chloride diffusion ····· 88
3.1.17 Steel corrosion ····· 90
A. Key point affect steel corrosion ····· 90

B. Mechanism for reaction course of steel corrosion ····· 92
C. Polarization resistance measure method ····· 95
3.1.18 Bond mechanism of steel and concrete ····· 98
A. Key point and process of bond resistance of steel and concrete ····· 98
B. Chief cause affect bond stress for steel and concrete ····· 101

3.2 Experimental research ····· 101
3.2.1 Optimal pre treatment for organic acid fermentation ····· 101
A. Acid fermentation experiments on operational factors ····· 101
B. Rate-limiting component for acid fermentation ····· 103
C. Pre-treatment characteristics for fermentation efficiency improvement ·· 104
D. Acetic acid enrichment by electrodialysis ····· 110
3.2.2 characteristics of fermentation sludge treatment using microfiltration ··· 112
A. Materials and methods ····· 113
B. Measurement of membrane filtration resistance ····· 114
C. Decision of membrane pore size ····· 116
D. Permeation flux on membrane pore size ····· 117
3.2.3 Hydraulic model for membrane-coupled anaerobic acid fermenter performance ····· 117
A. Simulation condition ····· 117
3.2.4 Characteristics of nitrogen and phosphorus leaching on sludge composition and pH ····· 119
3.2.5 Removal of nitrogen and phosphorus by MAP ····· 120
A. Synthetic wastewater and reagent ····· 121
B. Decision of Magnesium and Phosphate phosphorus dosage ····· 122
C. Crystallization efficiency on pH variation ····· 122
D. Crystallization efficiency by reaction time ····· 123
3.2.6 Concentration experiments of organic acid by microfiltration(MF) and reverse osmosis(RO) ····· 123
A. Materials and methods ····· 123
B. Water quality of concentrate ····· 124
3.2.7 Deicing salts economical efficiency evaluation method ····· 124
3.2.8 Evaluation for physical and chemical properties of the deicer ····· 125
A. Investigated deicer ····· 125
B. Measurement of heat of solution using calorimetry ····· 126

C. Test on the freezing point and eutectic point ····· 127
3.2.9 Laboratory tests for deicing performance ····· 127
A. Ice melting test ····· 128
B. Ice penetration test ····· 128
C. Skid resistance recovery test ····· 129
3.2.10 Effects of deicer on concrete pavement distress ····· 132
A. Thermal stress ····· 132
B. Scaling test ····· 134
C. Compressive strength test ····· 137
3.2.11 Field test of basic deicing performance ····· 139
3.2.12 Mix design changes for improving performances of EFD ····· 140
3.2.13 Laboratory tests for developing users guide-line of EFD ····· 141
3.2.14 Verification of deicing performance for EFD ····· 142
A. Field test I ····· 145
B. Field test II ····· 146
3.2.15 Effects of the Deicers on the Vegetation Germination ····· 148
A. Vegetation Germination Accomplished Indoors ····· 148
B. Germination of the a Land Seed Plant Accomplished at the Site ····· 150
3.2.16 Effects of the Deicers on the Vegetation Growth ····· 152
A. Select a Species for the Vegetation Growth Test ····· 152
B. Preparation of the Deicers ····· 154
C. Procedure of Growth Test ····· 156
3.2.17 Effects of the Deicersin on the Algae ····· 161
A. Treatment of the Deicers and Preparation of the Test ····· 161
B. Method of Algae Survey ····· 163
3.2.18 Investigation of corrosion damages induced by existing deicing salts 164
A. Objectives of the test / Experimental description ····· 165
B. Test setup and procedure ····· 165
C. Experimental conditions ····· 168
3.2.19 Chloride diffusion and analysis of bond modeling ····· 169
A. Modeling analysis of chloride diffusion ····· 169
B. Modeling analysis considering reduction of bonding strength ····· 169
3.2.20 Assessment of corrosion resistance for deicing agent ····· 171
A. Using material and mixing ····· 171
B. Test variables and measure method ····· 172

3.3 Experimental results and data analysis ····· 176
3.3.1 Results of optimal pre treatment for organic acid fermentation ····· 176
A. Results of acid fermentation experimems on operational factors ····· 176
B. Results of rate-limiting component for acid fermentation ····· 183
C. Results of pre-treatment characteristics for fermentation efficiency improvement ····· 186
D. Results of acetic acid enrichment by electrodialysis ····· 193
3.3.2 Character of Microfiltration of fermentation sludge that use separation membrane ····· 202
A. Permeation flux on membrane pore size ····· 202
B. Effect of permeation flux on relationship between TMP(Trans membrane pressure) and cross flow velocity ····· 204
C. Variation of permeation flux on relationship between suspended solids and pH ····· 206
D. Permeate water quality on membrane pore size ····· 207
3.3.3 Hydraulic model for membrane-coupled anaerobic acid fermenter performance ····· 209
A. Effect of hydrolysis constant and organic loading rate ····· 209
B. Effect of membrane filtration and non biodegradables ratio ····· 210
C. Effect of HRT(Hydraulic Retention Time) ····· 213
3.3.4 Different chemical character of organic acid chloride ····· 214
3.3.5 Characteristics of nitrogen and phosphorus leaching on sludge composition and pH ····· 222
3.3.6 Character of removal nitrogen · phosphorus in anaerobic fermentation liquid by MAP ····· 223
A. Most suitable pouring in amount of magnesium and phosphate phosphorus ····· 223
B. Effect of pH ····· 225
C. Effect of reaction time ····· 225
3.3.7 Concentration of organic acid by microfiltration(MF) and reverse osmosis(RO) ····· 227
3.3.8 Concentration experiments of organic acid by microfiltration(MF) and reverse osmosis(RO) ····· 229
A. Comparison of fermentation liquid, microfiltration permeate and reverse osmosis concentrate ····· 229

B. Water quality analysis of concentrate ····· 232
3.3.9 Deicing salts expense production ····· 232
3.3.10 Utility examination ····· 234
3.3.11 Deicing performance of deicer ····· 236
A. Results of test for heat of solution and freezing point ····· 236
B. Results of ice melting test and ice penetration test ····· 238
3.3.12 Skid-resistance test ····· 240
A. Results of skid-resistance with the passage after spreading ····· 240
B. Skid-resistance test of remaining deicing agents ····· 246
3.3.13 Effects of deicer on concrete pavement distress ····· 248
A. Results of temperature property test ····· 248
B. Result of scaling test ····· 251
C. Result of compressive strength test ····· 255
3.3.14 Results of field test of basic deicing performance ····· 257
A. Test results I ····· 257
B. Test results II ····· 261
3.3.15 Mix design changes for improving performances of EFD ····· 265
3.3.16 Results of laboratory tests for developing users guide-line of EFD ····· 268
A. Results of tests for measuring the freezing point and eutectic point ····· 268
B. Results of ice melting test ····· 274
C. Results of ice penetration test ····· 276
D. Presenting of users guideline for field application ····· 277
3.3.17 Verification of deicing performance for EFD ····· 278
A. Field test I ····· 278
B. Field test II ····· 279
C. Analysis of field test results ····· 281
3.3.18 Effects of the Deicers on the Vegetation Germination ····· 283
A. Vegetation Germination Accomplished Indoors ····· 283
B. Germination of the a Land Seed Plant Accomplished at the Site ····· 303
3.3.19 Effects of the Deicers on the Vegetation Growth ····· 314
A. Vegetation Growth Test of Natural Growing Pine Trees at the Site ····· 314
B. Vegetation Growth Test of Cultured the Young Radish and Bush Clovers at the Indoors ····· 316
C. Vegetation Growth Test of Cultured Pine Trees at the Site ····· 323
D. Vegetation Growth Test of the Bush Clovers at the Site ····· 328

E. Vegetation Growth Test of the Young Radish at the Site ····· 332
F. Vegetation Growth Test of the Kidney Bean at the Site ····· 337
3.3.20 Effects of the Deicers in on the Algae ····· 342
A. Changes of the water quality by Deicer ····· 342
B. Changes of a Community of Algae ····· 346
3.3.21 Investigation results of corrosion damages caused by deicing salts ·· 357
A. Strength and modulus of elasticity ····· 357
B. Penetration depth of chloride ····· 358
C. Carbonation depth ····· 358
D. Chloride content with depth ····· 359
E. Diffusion coefficient of chloride ····· 360
F. Comparison between measured data and predicted data of chloride content on surface ····· 361
3.3.22 Analysis on diffusion and bonding using common program ····· 362
A. Results analysis of diffusion modeling ····· 362
B. Results of modeling analysis considering reduction of bonding strength · 365
3.3.23 Corrosion resistance estimation ····· 371
A. Compressive strength ····· 371
B. Immersion test ····· 371
C. RCPT test ····· 372
D. Polarization measurement ····· 373
3.3.24 Evaluation on bend stiffness of RC structure with chloride invasion ·· 374
3.4 Conclusions ····· 377
3.4.1 Development of deicing salts ····· 377
3.4.2 Estimation of road performance ····· 381
3.4.3 Estimation of environment effect ····· 383
3.4.4 Estimation of structure durability ····· 386

Chapter 4 Accomplishment of research purch purpose and application in the associated fields ····· 389
4.1 Accomplishment of this research ····· 391
4.2 Contributions of this study ····· 394
4.3 Future research recommendations ····· 394

Chapter 5 future plan of research outputs 397
5.1 Technical aspects 399
5.2 Economic and industrial aspects 399

Chapter 6 Information on foreign science technique 401
6.1 Trends of domestic technique 403
6.2 Trends of foreign technique 406

Chapter 7 References 408

< Figure content >

Fig 1.1 mixing spray of Sand+chloride ····· 5
Fig 1.2 Spray of dissolved chloride ····· 5

Fig 3.1 Schematic diagram of anaerobic decomposition ····· 18
Fig 3.2 Peptide rink between amino group and carbonyl group ····· 20
Fig 3.3 Reaction between amino group and carbonyl group of amino acid ····· 21
Fig 3.4 State variables and transformation paths in membrane-coupled acid fermenter process ····· 25
Fig 3.5 Flow of discharge and organic materials in membrane-coupled acid fermenter process. ····· 25
Fig 3.6 Struvite solubility with respect to temperature. ····· 37
Fig 3.7 Struvite solubility with respect to pH. ····· 39
Fig 3.8 A schematic diagram of osmosis and reverse osmosis. ····· 43
Fig 3.9 The crisis scope following in membrane process ····· 44
Fig 3.10 The cross-section of composite polyamide membrane ····· 46
Fig 3.11 Mixing spread(sand + calcium chloride) ····· 56
Fig 3.12 Pre-wetted deicer spread(sodium chloride + calcium chloride) ····· 57
Fig 3.13 Accident rate changes after spreading deicer ····· 63
Fig 3.14 Freezing point curve ····· 67
Fig 3.15 Equilibrium state graph as concentration of solution changes ····· 68
Fig 3.16 Macro texture and micro texture ····· 69
Fig 3.17 Decrement of Skid-Resistance to surface abrasion ····· 71
Fig 3.18 Effects of deicing salts to drying time ····· 74
Fig 3.19 Amount of thawing per 1 pound salt to temperature ····· 74
Fig 3.20 Rolling action of remaining substances between tire and road surface ····· 74
Fig 3.21 Accumulation of substances as rutting ····· 75
Fig 3.22 Accumulation of substances as faulting ····· 75
Fig 3.23 Freezing days by regional groups ····· 76
Fig 3.24 Snowing days by regional groups ····· 77
Fig 3.25 The coefficient of friction ····· 78
Fig 3.26 Equipment to measure skid-resistance ····· 78
Fig 3.27 Relationship between the coefficient of friction and traffic accidents ····· 79
Fig 3.28 Subject of corroded Steel Mechanism ····· 93

Fig 3.29 Subject of corrosion advance process ····· 94
Fig 3.30 Guard ring Linear polarisation defines area of measurement ····· 98
Fig 3.31 Adhesion of deform bar ····· 99
Fig 3.32 Development of split crack and fracture of split ····· 99
Fig 3.33 Adhension fracture as joint of deform bar ····· 100
Fig 3.34 Lab-scale experimental apparatus(1) ····· 102
Fig 3.35 Lab-scale experimental apparatus(2) ····· 105
Fig 3.36 Principle of electrodialysis apparatus ····· 111
Fig 3.37 Schematic diagram of electrodialysis apparatus ····· 111
Fig 3.38 Schematic diagram of membrane-coupled anaerobic acid fermenter process. ····· 113
Fig 3.39 Ceramic membrane filter element tube. ····· 114
Fig 3.40 Conceptual description of resistance model. ····· 116
Fig 3.41 Two-stage filtration process synopses of acid fermentation processes and MF/RO process ····· 124
Fig 3.42 Equipment of heat solution test ····· 126
Fig 3.44 A scene of ice-melting test ····· 128
Fig 3.45 A scene of measuring melted water ····· 128
Fig 3.46 A scene of ice penetration test ····· 129
Fig 3.47 Equipment of ice penetration test ····· 129
Fig 3.48 Investigated deicer ····· 130
Fig 3.49 Asphalt compaction using wheel load simulator ····· 131
Fig 3.50 Equipment for tinning ····· 131
Fig 3.51 British pendulum tester ····· 132
Fig 3.52 A scene of measuring skid resistance ····· 132
Fig 3.53 I-button holder ····· 133
Fig 3.54 I-button set-up to specimen ····· 133
Fig 3.55 A scene of temperature property test ····· 134
Fig 3.56 Concrete specimen for scaling test ····· 135
Fig 3.57 Measurement of scaled particle volume using standard sand ····· 136
Fig 3.58 Measurement of scaled area ····· 137
Fig 3.59 Picture of damaged specimen(NaCl) ····· 138
Fig 3.60 Compressive strength test using UTM ····· 138
Fig 3.61 A scene of field test for basic deicing performance ····· 140
Fig 3.62 Procedure of field test ····· 143

Fig 3.63 Vehicle for spreading PWS ····· 143
Fig 3.64 Vehicle for measuring skid resistance ····· 144
Fig 3.65 Making icing surface using watering vehicle ····· 145
Fig 3.66 A scene of spraying EFD ····· 146
Fig 3.67 A scene of spreading PWS ····· 146
Fig 3.68 Snowfall ····· 147
Fig 3.69 A scene of field test section ····· 147
Fig 3.70 Leveling off the snowdepth using remover ····· 147
Fig 3.71 Deviding testing section ····· 147
Fig 3.72 A scene of spreading deicer ····· 147
Fig 3.73 A scene of field test section ····· 147
Fig 3.74 A scene of measuring skid resistance using PFT ····· 148
Fig 3.75 The first seeding for germination test ····· 149
Fig 3.76 Result of germination growth at last day of germination ····· 150
Fig 3.77 A vinyl plastic hothouse for test ····· 151
Fig 3.78 Foundation of frame in a pine community ····· 153
Fig 3.79 Foundation of $CaCl_2$ CON frame for growth test of a pine ····· 157
Fig 3.80 Seeding for growth test of the young radishes and the bush clovers · 158
Fig 3.81 Cultivation of a young plant of pine trees for test at the site ····· 159
Fig 3.82 Cultivation of a young plant of bush clover for test at the site ····· 160
Fig 3.83 Cultivation of a young plant of young radish for test at the site ····· 160
Fig 3.84 Cultivation of a young plant of kidney bean for test at the site ····· 161
Fig 3.85 Natural water of Bocheong river for algae test ····· 162
Fig 3.86 Netting of plankton in the Heoram pond ····· 162
Fig 3.87 Treatment of deicers according to concentration ····· 163
Fig 3.88 Picture of core gathering(1) ····· 164
Fig 3.89 Picture of core gathering(2) ····· 164
Fig 3.90 Picture after core gathering ····· 164
Fig 3.91 Finishing picture after core gathering ····· 164
Fig 3.92 Contents of experiment measurement ····· 165
Fig 3.93 Procedure of experiment measurement ····· 166
Fig 3.94 Schematic diagram of colormetric method ····· 167
Fig 3.95 Shape of specimen for bonding strength measurement ····· 171
Fig 3.96 Soaking test ····· 174
Fig 3.97 Picture of RCPT test ····· 175

Fig 3.98 Diagram of polarization resistance equipment ····· 175
Fig 3.99 pH variation as a function of time ····· 176
Fig 3.100 ORP variation as a function of time ····· 177
Fig 3.101 TOC variation as a function of time ····· 178
Fig 3.102 VFAs variation as a function of time ····· 179
Fig 3.103 Effect of SRT on the conversion ratio of organic acid ····· 181
Fig 3.104 Effect of pH to organic acid forming ····· 181
Fig 3.105 Effect of temperature to organic acid forming ····· 182
Fig 3.106 Effect of an organism load on the conversion ratio of organic acid 182
Fig 3.107 Distribution of organic acid ····· 183
Fig 3.108 Concentration variation of substrate as a lapse of time ····· 184
Fig 3.109-(a) Determination of maximum substrate consumption rate to each substrate ····· 185
Fig 3.109-(b) Determination of maximum substrate consumption rate to each substrate ····· 185
Fig 3.110 Solubilization ratio of an organism with a kind of pre-treatment drug ····· 187
Fig 3.111 Solubilization ratio of protein(RUN-2) ····· 188
Fig 3.112 Solubilization ratio of carbohydrate(RUN-2) ····· 188
Fig 3.113 Solubilization ratio of protein and carbohydrate(RUN-3, 4) ····· 188
Fig 3.114 Solubilization ratio of protein(RUN-6, 7) ····· 189
Fig 3.115 Solubilization ratio of carbohydrate(RUN-6, 7) ····· 190
Fig 3.116 Solubilization ratio of protein(RUN-3, 4, 5) ····· 191
Fig 3.117 Solubilization ratio of carbohydrate(RUN-3, 4, 5) ····· 191
Fig 3.118 Variation of alkalinity, acidity and pH(RUN-6, RUN-7) ····· 192
Fig 3.119 pH variation of pre-treatment order(RUN 6) ····· 192
Fig 3.120 Alkalinity variation of pre-treatment order ····· 193
Fig 3.121 Relationship between concentration and conductivity ····· 194
Fig 3.122 Variation of conductivity to concentration ····· 194
Fig 3.123 Variation of pH to concentration ····· 195
Fig 3.124 Variation of current to concentration ····· 195
Fig 3.125 Variation of TDS to concentration ····· 196
Fig 3.126 Variation of reduction velocity to concentration ····· 196
Fig 3.127 Variation of power efficiency to concentration ····· 197
Fig 3.128 Variation of pH to flow ····· 198

Fig 3.129 Variation of current to flow ····· 198
Fig 3.130 Variation of TDS to flow ····· 199
Fig 3.131 Variation of conductivity to flow ····· 199
Fig 3.132 Variation of reduction velocity to flow ····· 200
Fig 3.133 Variation of power efficiency to flow ····· 200
Fig 3.134 Water shift coefficient to voltage ····· 201
Fig 3.135 Maximum concentration to voltage ····· 201
Fig 3.136 Permeation flux versus membrane pore size. ····· 203
Fig 3.137 Relationship between suction pressure and permeation flux. ····· 205
Fig 3.138 Relationship between crossflow velocity and permeation flux ····· 205
Fig 3.139 Relationship between SS concentration in the fermenter and permeation flux. ····· 206
Fig 3.140 Permeation flux variation with respect to pH. ····· 207
Fig 3.141 SS concentration and turbidity on each membrane pore size ····· 208
Fig 3.142 Relationship between pore size and VFAs concentration ratio ····· 209
Fig 3.143 Measured and simulated effluent VFAs concentration at each HRT ····· 211
Fig 3.144 Effect of hydrolysis rat constant and organic load rate on VFAs recovery. ····· 212
Fig 3.145 Relationship between filtration ratio and VFAs recovery ratio ····· 212
Fig 3.146 Relationship between refractory materials ratio of influent and VFAs recovery ratio. ····· 213
Fig 3.147 Relationship between VFAs recovery ratio and HRT. ····· 214
Fig 3.148 Relationship between gasfication and mineralization ratio and HRT ····· 214
Fig 3.149 Analysis of water quality on each deicers. ····· 217
Fig 3.150 Analysis of Ca, Mg and K using Atomic Absorption Spectrometer ····· 218
Fig 3.151 Analysis of metal materials using ICPS. ····· 219
Fig 3.152 Structure analysis of organic molecular using NMR. ····· 220
Fig 3.153 XRD analysis on each deicer. ····· 221
Fig 3.154 Photography of each deicer. ····· 221
Fig 3.155 Relationship between pH and sludge characteristics. ····· 223
Fig 3.156 Two-stage filtration process synopses of acid fermentation processes and MF/RO process ····· 229
Fig 3.157 Water quality comparison analysis after concentrating ····· 231

Fig 3.158 Results of ice melting test(-7℃) ····· 239
Fig 3.159 Results of ice melting test(-12℃) ····· 239
Fig 3.160 Results of ice penetration test(-7℃) ····· 240
Fig 3.161 Results of Skid-resistance with the passage of time after spreading · 242
Fig 3.162 Results of Skid-resistance with the passage of time after spreading · 242
Fig 3.163 Results of Skid-resistance with the passage of time after spreading · 243
Fig 3.164 Results of Skid-resistance with the passage of time after spreading · 243
Fig 3.165 Results of Skid-resistance with the passage of time after spreading · 244
Fig 3.166 Results of Skid-resistance with the passage of time after spreading · 245
Fig 3.167 Results of Skid-resistance with the passage of time after spreading · 245
Fig 3.168 Results of Skid-resistance with the passage of time after spreading · 246
Fig 3.169 Measurement results of BPT test with remaining deicer(asphalt) ···· 247
Fig 3.170 Measurement results of BPT test with remaining deicer(concrete) ··· 247
Fig 3.171 Temperature changes of concrete after spreading $CaCl_2$ ····· 249
Fig 3.172 Temperature changes of concrete after spreading NaCl ····· 249
Fig 3.173 Temperature changes of concrete after spreading mixed deicer($CaCl_2$ 3 : NaCl 7) ····· 250
Fig 3.174 Temperature changes of concrete after spreading X-73 ····· 250
Fig 3.175 Temperature changes of concrete after spreading CMO(1) ····· 251
Fig 3.176 Temperature changes of concrete after spreading CMO(2) ····· 251
Fig 3.177 Scaled area on surface as sorts of deicer ····· 253
Fig 3.178 Variation of scaled area to number of freeze-thaw cycling repetition · 254
Fig 3.179 Scaled volume with a kind of deicing agents(after 30cycle) ····· 255
Fig 3.180 Picture of damaged specimen with kinds of deicer(after 30cycle) ···· 256
Fig 3.181 Ice-melting ratio with the passage of time ····· 258
Fig 3.182 Results of ice-melting test after 20minutes ····· 259
Fig 3.183 Results of ice-melting test after 40minutes ····· 260
Fig 3.184 Ice-melting ratio with the passage of time ····· 261
Fig 3.185 Results of ice-melting test after 20minutes ····· 262
Fig 3.186 Results of ice-melting test after 40minutes ····· 263
Fig 3.187 Results of ice-melting test after 60minutes ····· 264
Fig 3.188 Results of ice-melting test using 25% solution ····· 265
Fig 3.189 Results of ice-melting test using 45% solution ····· 265
Fig 3.190 Results of ice-melting test using 60% solution ····· 266
Fig 3.191 Results of ice-melting test for samples ····· 266

Fig 3.192 Results of ice-melting test for samples(-5℃) ····· 267
Fig 3.193 Results of ice-melting test for samples(-10℃) ····· 268
Fig 3.194 Freezing point and eutectic point at each concentration(EFD) ····· 271
Fig 3.195 Freezing point and eutectic point at each concentration(PWS) ····· 273
Fig 3.196 Comparison freezing point curve of EFD with that of PWS ····· 274
Fig 3.197 Results of ice-melting test(-5℃) ····· 275
Fig 3.198 Results of ice-melting test(-10℃) ····· 275
Fig 3.199 Results of ice penetration test(-5℃) ····· 276
Fig 3.200 Results of ice penetration test(-10℃) ····· 277
Fig 3.201 Variation of skid number with the passage of time ····· 283
Fig 3.202 The germination rate of the young radishes according to the concentration of the NaCl deicer ····· 285
Fig 3.203 The germination rate of the young radishes according to the concentration of the $CaCl_2$ deicer ····· 285
Fig 3.204 The germination rate of the young radishes according to the concentration of the CMO deicer ····· 286
Fig 3.205 The relative germination control rate of the thin beans by 3 kinds of the deicer ··· 287
Fig 3.206 The germination rate of the thin beans according to the concentration of the NaCl deicer ····· 287
Fig 3.207 The germination rate of the thin beans according to the concentration of the $CaCl_2$ deicer ····· 289
Fig 3.208 The germination rate of the thin beans according to the concentration of the CMO deicer ····· 289
Fig 3.209 The relative germination control rate of the thin beans by 3 kinds of the deicer ····· 290
Fig 3.210 The germination rate of the cogongrasses according to the concentration of the NaCl deicer ····· 292
Fig 3.211 The germination rate of the cogongrasses according to the concentration of the $CaCl_2$ deicer ····· 292
Fig 3.212 The germination rate of the cogongrasses according to the concentration of the CMO deicer ····· 293
Fig 3.213 The relative germination control rate of the cogongrasses by 3 kinds of the deicer ····· 296
Fig 3.214 The germination rate of the bush clovers according to the concentration of the NaCl deicer ····· 296

Fig 3.215 The germination rate of the cogongrasses according to the concentration of the $CaCl_2$ deicer ····· 296
Fig 3.216 The germination rate of the bush clovers according to the concentration of the CMO deicer ····· 297
Fig 3.217 The relative germination control rate of the bush clovers by 3 kinds of the deicer ····· 297
Fig 3.218 The germination rate of the pine trees according to the concentration of the NaCl deicer ····· 299
Fig 3.219 The germination rate of the pine trees according to the concentration of the $CaCl_2$ deicer ····· 299
Fig 3.220 The germination rate of the pine trees according to the concentration of the CMO deicer ····· 300
Fig 3.221 The relative germination control rate of the pine trees by 3 kinds of the deicer ····· 300
Fig 3.222 The relative germination control rate of the 5 species according to the NaCl deicer ····· 302
Fig 3.223 The relative germination control rate of the 5 species according to the $CaCl_2$ deicer ····· 302
Fig 3.224 The relative germination control rate of the 5 species according to the CMO deicer ····· 303
Fig 3.225 Changes of the individual number of germination according to the $CaCl_2$ deicer ····· 304
Fig 3.226 Changes of the individual number of germination according to the EFD1 deicer ····· 304
Fig 3.227 Changes of the individual number of the germination according to the EFD2 deicer ····· 305
Fig 3.228 Percentage changes of the individual number of the relative germination according to the $CaCl_2$ deicer ····· 305
Fig 3.229 Percentage changes of the individual number of the relative germination according to the EFD1 deicer ····· 306
Fig 3.230 Percentage changes of the individual number of the relative germination according to the EFD2 deicer ····· 306
Fig 3.231 Comparison of the relative germination rate according to the $CaCl_2$ deicer ····· 308
Fig 3.232 Comparison of the relative germination rate according to the EFD1 deicer

..... 309
Fig 3.233 Comparison of the relative germination rate according to the EFD1 deicer
..... 309
Fig 3.234 Comparison of the individual number of algae according to the species and concentrations of deicer 311
Fig 3.235 Comparison of the relative germination rate of the land species according to treatment of deicer 312
Fig 3.236 Comparison of the relative germination rate of the land species according to treatment of deicer 312
Fig 3.237 Comparison of the relative dry weight of vegetation according to treatment of deicer 313
Fig 3.238 The survival rate of the pine trees according to the NaCl deicer 314
Fig 3.239 The survival rate of the pine trees according to the $CaCl_2$ deice 315
Fig 3.240 The survival rate of the pine trees according to the CMO deicer ... 315
Fig 3.241 The growth experimentation of pine trees of the natural growth at the site
..... 316
Fig 3.242 The survival rate of the young radishes according to the NaCl deicer .. 317
Fig 3.243 The survival rate of the young radishes according to the $CaCl_2$ deicer .. 317
Fig 3.244 The survival rate of the young radishes according to the CMO deicer
..... 318
Fig 3.245 The survival rate of the bush clovers according to the NaCl deicer 318
Fig 3.246 The survival rate of the bush clovers according to the $CaCl_2$ deicer .. 319
Fig 3.247 The survival rate of the bush clovers according to the CMO deicer ... 319
Fig 3.248 The treatment with 1% CMO deicer on the young radishes and the bush clovers 320
Fig 3.249 The treatment with 5% $CaCl_2$ deicer on the young radishes and the
..... 320
Fig 3.250 Comparison of survival rate of the young radish according to the species and concentrations of deicer 321
Fig 3.251 Comparison of growth length of the young radish according to the species and concentrations of deicer 322
Fig 3.252 Comparison of survival rate of the bush clover according to the species and concentrations of deicer 322
Fig 3.253 Comparison of growth length of the bush clover according to the species and concentrations of deicer 323

Fig 3.254 The survival rate of the pine trees according to passing the time by treatment of the $CaCl_2$ deicer ····· 324
Fig 3.255 he survival rate of the pine trees according to passing the time by treatment of the EFD1 deicer ····· 324
Fig 3.256 he survival rate of the pine trees according to passing the time by treatment of the EFD2 deicer ····· 325
Fig 3.257 The mean stem length of the individual number of the pine trees according to the species and concentration of the deicers ····· 325
Fig 3.258 The mean root length of the individual number of the pine trees according to the species and concentration of the deicers ····· 326
Fig 3.259 The mean stem dry weight of the individual number of the pine trees according to the species and concentration of the deicers ····· 326
Fig 3.260 The mean root dry weight of the individual number of the pine trees according to the species and concentration of the deicers ····· 327
Fig 3.261 The young plants of the cultured pine trees for treatment of the deicers ····· 327
Fig 3.262 The survival rate of the bush clovers according to passing the time by treatment of the $CaCl_2$ deicer ····· 328
Fig 3.263 he survival rate of the bush clovers according to passing the time by treatment of the EFD1 deicer ····· 329
Fig 3.264 he survival rate of the bush clovers according to passing the time by treatment of the EFD2 deicer ····· 329
Fig 3.265 The mean stem length of the individual number of the bush clovers according to the species and concentration of the deicers ····· 330
Fig 3.266 The mean root length of the individual number of the bush clovers according to the species and concentration of the deicers ····· 330
Fig 3.267 The mean stem dry weight of the individual number of the bush clovers according to the species and concentration of the deicers ···· 331
Fig 3.268 The mean root dry weight of the individual number of the bush clovers according to the species and concentration of the deicers ···· 331
Fig 3.269 Growth condition of the bush clovers treated by the 1% $CaCl_2$ deicer ····· 332
Fig 3.270 The survival rate of the young radishes according to passing the time by treatment of the $CaCl_2$ deicer ····· 333
Fig 3.271 he survival rate of the young radishes according to passing the

time by treatment of the EFD1 deicer ····· 333
Fig 3.272 he survival rate of the young radishes according to passing the time by treatment of the EFD2 deicer ····· 334
Fig 3.273 The mean stem length of the individual number of the young radishes according to the species and concentration of the deicers ····· 334
Fig 3.274 The mean root length of the individual number of the young radishes according to the species and concentration of the deicers ·· 335
Fig 3.275 The mean stem dry weight of the individual number of the young radishes according to the species and concentration of the deicers ····· 335
Fig 3.276 The mean root dry weight of the individual number of the young radishes according to the species and concentration of the deicers ·· 336
Fig 3.277 Growth condition of the young radishes treated by the 3% EFD2 deicers ····· 336
Fig 3.278 The survival rate of the kidney beans according to passing the time by treatment of the $CaCl_2$ deicer ····· 337
Fig 3.279 he survival rate of the kidney beans according to passing the time by treatment of the EFD1 deicer ····· 338
Fig 3.280 he survival rate of the kidney beans according to passing the time by treatment of the EFD2 deicer ····· 338
Fig 3.281 The mean stem length of the individual number of the kidney beans according to the species and concentration of the deicers ····· 339
Fig 3.282 The mean root length of the individual number of the kidney beans according to the species and concentration of the deicers ····· 339
Fig 3.283 The mean stem dry weight of the individual number of the kidney beans according to the species and concentration of the deicers ····· 340
Fig 3.284 The mean root dry weight of the individual number of the kidney beans according to the species and concentration of the deicers ····· 340
Fig 3.285 Growth condition of the kidney beans treated by the 3% $CaCl_2$ deicers ····· 341
Fig 3.286 Harvesting of the kidney beans treated by the 3% EFD2 deicers ··· 341
Fig 3.287 Changes according to time of the control water tanks untreated by the deicer ····· 342
Fig 3.288 Changes according to time of the water tanks treated by the $CaCl_2$ deicer ·· 343
Fig 3.289 Changes according to time of the water tanks treated by the EFD1 deicer

..... 344
Fig 3.290 Changes according to time of the water tanks treated by the EFD2 deicer
..... 345
Fig 3.291 Changes of the species number of the algae according to time and concentration of the $CaCl_2$ deicer 346
Fig 3.292 Changes of the species number of the algae according to time and concentration of the EFD1 deicer 347
Fig 3.293 Changes of the species number of the algae according to time and concentration of the EFD2 deicer ..... .347
Fig 3.294 Changes of the cell number of the algae according to time and concentration of the $CaCl_2$ deicer 348
Fig 3.295 Changes of the cell number of the algae according to time and concentration of the EFD1 deicer 349
Fig 3.296 Changes of the cell number of the algae according to time and concentration of the EFD2 deicer 349
Fig 3.297 Changes of the individual number of the protozoa according to time and concentration of the $CaCl_2$ deicer 350
Fig 3.298 Changes of the individual number of the protozoa according to time and concentration of the EFD1 deicer 351
Fig 3.299 Changes of the individual number of the protozoa according to time and concentration of the EFD2 deicer 351
Fig 3.300 Relationship of surviving cell number and died cell number of the Melosira granulata var. angustissima according to concentration after passing the 7 days to treat the $CaCl_2$ deicer 352
Fig 3.301 Relationship of surviving cell number and died cell number of the Melosira granulata var. angustissima according to concentration after passing the 7 days to treat the EFD1 deicer 353
Fig 3.302 Relationship of surviving cell number and died cell number of the Melosira granulata var. angustissima according to concentration after passing the 7 days to treat the EFD2 deicer 353
Fig 3.303 Diversity index of the species using the detail investigation of the algae to add $CaCl_2$ 354
Fig 3.304 Diversity index of the species using the detail investigation of the algae to add EFD1 355
Fig 3.305 Diversity index of the species using the detail investigation of the

algae to add EFD2 ····· 355
Fig 3.306 Dominant species of algae in case of using the deicers ····· 356
Fig 3.307 Strength and modulus of elasticity ····· 357
Fig 3.308 Penetration depth of chloride ····· 358
Fig 3.309 Carbonation depth ····· 359
Fig 3.310 Total chloride content with depth ····· 360
Fig 3.311 Diffusion coefficient of chloride with a kind of road ····· 361
Fig 3.312 Comparison between measured data and predicted data of chloride content ····· 362
Fig 3.313 Analysis results of chloride diffusion after 14 weeks ····· 362
Fig 3.314 Analysis results of chloride diffusion after 17 weeks ····· 362
Fig 3.315 Analysis results of chloride diffusion after 21 weeks ····· 363
Fig 3.316 Analysis results of chloride diffusion after 31 weeks ····· 363
Fig 3.317 Comparison between experiment result and structural analysis results(W/C=40%) ····· 363
Fig 3.318 Comparison between experiment result and structural analysis results(W/C=50%) ····· 364
Fig 3.319 Comparison between experiment result and structural analysis results(W/C=60%) ····· 364
Fig 3.320 Bonding strength-slip curve (2% corrosion rate) ····· 366
Fig 3.321 Composition of modeling using finite element method ····· 367
Fig 3.322 Analysis results using 2D Solid ····· 368
Fig 3.323 Analysis results using spring element ····· 369
Fig 3.324 Analysis(left) and stress development of Jointc(right) ····· 370
Fig 3.325 Bonding property using jointc ····· 370
Fig 3.326 Stress-strain curve(age 28 day) ····· 371
Fig 3.327 Penetration depth and diffusion coefficient with kind of deicing agent ···· 372
Fig 3.328 Picture of change of color with soaking test ····· 372
Fig 3.329 Penetration depth and diffusion coefficient with kind of deicing agent(RCPT) ····· 373
Fig 3.330 Penetration picture with RCPT test ····· 373
Fig 3.331 Measurement Graph of slave polarization resistance ····· 374
Fig 3.332 Model of bond analysis ····· 375
Fig 3.333 Interface model ····· 375
Fig 3.334 Heat analysis of road ····· 376

< Table content >

Table 2.1 Spray distance of calcium chloride ····· 9
Table 2.2 Spray content of calcium chloride as removing the snow ····· 9
Table 2.3 Spray content of calcium chloride as freezing ····· 10
Table 2.4 Penetration time of deicing salts to temperature ····· 11

Table 3.1 Leaching method for phosphorous observation(Hieltjes method) ····· 32
Table 3.2 Leaching method for phosphorous observation(Uhlmann method) ····· 32
Table 3.3 Leaching method of metal anion(Stover method) ····· 33
Table 3.4 Characteristics of precipitate in the anaerobic fermentation reactor ····· 34
Table 3.5 Struvite solubility with respect to temperature. ····· 38
Table 3.6 Struvite constituent of anaerobic lagoon in pH 7.5. ····· 41
Table 3.7 Equilibrium constant value. ····· 42
Table 3.8 Comparison of cellulose and polyamide membrane. ····· 45
Table 3.9 Characteristic comparison of module(1) ····· 48
Table 3.10 Characteristic comparison of module(2) ····· 48
Table 3.11 Sorts of deicing agents ····· 50
Table 3.12 General properties of chloride containing deicer ····· 52
Table 3.13 General properties of non-chloride containing deicer ····· 53
Table 3.14 Accidents by snowing and freezing ····· 54
Table 3.15 Standard of winter road management(Canada) ····· 58
Table 3.16 Winter road management in case of snowfall over 12mm(US) ····· 59
Table 3.17 Properties of deicer used in US ····· 60
Table 3.18 Maximum snowfall depth for snow-removing work in Norway(winter road) ····· 60
Table 3.19 Starting point of snow-removing work in Norway(winter road) ····· 61
Table 3.20 Snow-removing working time in Norway(winter road) ····· 61
Table 3.21 Requirements of the coefficient of friction in Norway(sand or sand-mixing spreading, winter road) ····· 61
Table 3.22 Snowfall depth for snow-removing work in Norway(bare road) ····· 62
Table 3.23 Starting point of snow-removing work in Norway(bare road) ····· 62
Table 3.24 Snow-removing working time in Norway(bare road) ····· 62
Table 3.25 Requirements of the coefficient of friction in Norway(deicer spreading above -5℃, bare road) ····· 63

Table 3.26 Deicing mechanism ····· 64
Table 3.27 The coefficient of friction with wet conditions of combined materials ····· 70
Table 3.28 Variation of skid-resistance to wet conditions(BPN) ····· 72
Table 3.29 Traffic accidents with road conditions ····· 76
Table 3.30 Accidents incidence and skid-resistance to road conditions ····· 79
Table 3.31 Binding relationship to a kind of chloride induction ····· 88
Table 3.32 Similarity of propagation process ····· 88
Table 3.33 Process of corrosion advance ····· 89
Table 3.34 Critical chloride of corrosion ····· 95
Table 3.35 Standard corrosion assement according to current density (CEB Bulletin N°243) ····· 97
Table 3.36 Component of synthesis substrate ····· 103
Table 3.37 Water quality of synthesis substrate ····· 103
Table 3.38 Experiment condition ····· 103
Table 3.39 Experiment condition for understanding the rate-limiting component ·· 104
Table 3.40 Experiment condition(RUN-1) ····· 106
Table 3.41 Experiment condition(RUN-2) ····· 106
Table 3.42 Experiment condition(RUN-3) ····· 107
Table 3.43 Experiment condition(RUN-4) ····· 107
Table 3.44 Experiment condition(RUN-5) ····· 107
Table 3.45 Experiment condition(RUN-6) ····· 108
Table 3.46 Experiment condition(RUN-7) ····· 108
Table 3.47 Measurement contenst of pre-treatment ····· 108
Table 3.48 Experiment condition(RUN-2, pH, alkalinity) ····· 109
Table 3.49 Experiment condition(RUN-6, pH, alkalinity) ····· 109
Table 3.50 Experiment condition(RUN-7, pH, alkalinity) ····· 110
Table 3.51 Characteristics and specification of ceramic membrane. ····· 114
Table 3.52 Selection criteria of optimal pore size. ····· 116
Table 3.53 Kinetics of State variables. ····· 117
Table 3.54 Kinetics of State variables. ····· 118
Table 3.55 Rate constant and coefficient. ····· 118
Table 3.56 Initial value of simulation ····· 119
Table 3.57 Analytical value and operational parameter in steady state ····· 119
Table 3.58 Conditions of nutrients leaching experiment on pH ····· 120

Table 3.59 Water quality components of sludge. ····· 120
Table 3.60 Components of synthetic wastewater. ····· 121
Table 3.61 Mix design of CMO ····· 125
Table 3.62 Investigated deicer ····· 126
Table 3.63 Investigated deicer ····· 130
Table 3.64 Mix-design(Asphalt) ····· 131
Table 3.65 Mix-design(Concrete) ····· 131
Table 3.66 Measurement of scaling damage(ASTM C 672) ····· 135
Table 3.67 Relationship between compressive strength and others ····· 137
Table 3.68 Sorts of sampling deice ····· 141
Table 3.69 Components of deicer used in the test ····· 142
Table 3.70 Concentration of deicer solutions used in the test ····· 142
Table 3.71 Recommended inimum skid number for main rural highways(US) ····· 145
Table 3.72 Deicer weight demanded for deicer solution ····· 155
Table 3.73 Specimen for bond strength ····· 170
Table 3.74 Physical properties of aggregate ····· 172
Table 3.75 Mix proportion concrete ····· 172
Table 3.76 Test variables and measure detail ····· 175
Table 3.77 Hydrolysis constant to substrate component ····· 186
Table 3.78 Sample production of actual deicing salts ····· 202
Table 3.79 Resistances of each pore size. ····· 203
Table 3.80 The crossflow velocity versus the permeation resistance. ····· 205
Table 3.81 Biomass rejection ratio at each membrane pore size. ····· 208
Table 3.82 Nutrients leaching on pH(primary sediment sludge). ····· 222
Table 3.83 Nutrients leaching on pH(final sediment sludge). ····· 222
Table 3.84 Nutrients leaching on pH(coagulation sediment sludge). ····· 223
Table 3.85 Water quality analysis using ICP-OES ····· 232
Table 3.86 Deicing salts cost of production ····· 233
Table 3.87 Cost comparison with deicer ····· 234
Table 3.88 Production status of food waste ····· 234
Table 3.89 Recycle status of food waste ····· 234
Table 3.90 Results of test for heat of solution ····· 237
Table 3.91 Results of test for freezing point and eutectic point ····· 237
Table 3.92 Volume of scaled particle(after 30 cycles) ····· 254
Table 3.93 Results of compressive strength test ····· 257

Table 3.94 Results of test for skid resistance(Test I) ····· 278
Table 3.95 Surface changes after spreading deicer ····· 279
Table 3.96 Results of test for skid resistance(Test II) ····· 280
Table 3.97 Surface changes after spreading deicer ····· 281
Table 3.98 Summary of field test results ····· 282
Table 3.99 The germination rate, length of the stems and roots and fresh weight of the young radishes after a lapse of 10 days with treating the deicers · 286
Table 3.100 The germination rate, length of the stems and roots and fresh weight of the thin beans after a lapse of 11 days with treating the deicers ····· 290
Table 3.101 The germination rate of the cogongrasses after a lapse of 19 days with treating the deicers ····· 293
Table 3.102 The germination rate, length of the stems and roots and fresh weight of the bush clovers after a lapse of 17 days with treating the deicers ··· 295
Table 3.103 The germination rate of the pine trees after passing 19 days to treat the deicers ····· 298
Table 3.104 The individual number of the final mean germination at a point of time passing 45 days to treat the $CaCl_2$ deicers ····· 307
Table 3.105 The individual number of the final mean germination at a point of time passing 45 days to treat the EFD1 deicers ····· 307
Table 3.106 The individual number of the final mean germination at a point of time passing 45 days to treat the EFD2 deicers ····· 308
Table 3.107 The dry weight of vegetation and the species number of the final mean germination at a point of time passing 45 days to treat the $CaCl_2$ deicers ·· 310
Table 3.108 The dry weight of vegetation and the species number of the final mean germination at a point of time passing 45 days to treat the EFD1 deicers ·· 310
Table 3.109 The dry weight of vegetation and the species number of the final mean germination at a point of time passing 45 days to treat the EFD2 deicers ····· 310
Table 3.110 Complement years with a kind of each road ····· 357
Table 3.111 Material properties used in finite element analysis ····· 367

제 1 장 서 론

여 백

1.1 연구 배경 및 필요성

타이어와 포장 노면과의 미끄럼저항은 제동거리를 제어하는 기본적인 요소로서 주행안전성을 확보하는데 중요한 역할을 한다. 포장의 경우 미끄럼저항은 거친면 마무리 처리방법, 기후, 포장 표면의 습윤상태, 골재의 특성 등의 여러 인자의 영향을 받고 시간의 경과와 함께 타이어-노면간 마찰에 따라 표면조직이 마모되어 미끄럼 저항값이 떨어지게 된다. 그러나 일단 노면위에 압설이 있거나, 표면수가 동결한 경우의 미끄럼저항은 노면위의 미끄럼마찰 저항의 문제는 아니며, 눈 또는 얼음 면과 타이어 사이의 미끄럼의 문제가 된다. 설빙면의 미끄럼저항은 일반도로의 미끄럼저항에 비해서 상대적으로 아주 작은 값이 된다. 그 때문에 주행 자동차는 원활한 출발이 어렵고, 제동 정지거리가 길어지는 등 여러 가지 교통 문제의 원인이 된다.

동결, 압설에 의한 미끄럼저항 저하의 대책으로 일반적으로 마찰제와 융설·융빙제가 사용되고 있다. 마찰제로는 일반적으로 모래를 사용하고 있으나 살포초기 일시적으로 마찰력의 개선 효과는 있으나 입자가 빙층의 심부에 차츰 침강하면서 다음 강설시는 적설의 중심부에 묻히게 되어 큰 효과를 기대하기 어렵고 배수관 및 집수정 막힘, 미세한 모래에 의한 공기오염, 모래에 포함된 이물질에 의한 차량 파손 등으로 많은 작업인력과 비용이 추가로 소요되고 있어 오르막 구간, 음지, 상시 결빙지역, 지열이 없는 교량구간 등 마찰력이 필요한 지역에 한하여 제한적으로 사용하고 가급적 자제할 필요 있다. 또한 해빙 후 입자 형태로 노면에 잔류하는 제설제 및 모래는 해빙 후 노면의 미끄럼저항을 장기간 저감시키는 문제를 유발한다. 따라서 도로주행 안전의 관점에서 본다면 입자형 제설제를 지양하고 액상형 제설제를 적극 활용할 필요가 있다. 국내외에 알려진 제설제는 염화물계와 비염화물계로 나눌 수 있으며 현재 전 세계적으로 가장 널리 사용되고 있는 것은 염화물계인 소금, 염화칼슘, 염화마그네슘 등이 있다.

우리나라의 경우, 적설 한랭지역의 동절기 교통안전을 위하여 제설제 살포가 다량으로 이루어지고 있는데, 그 살포량도 매년 증가하고 있는 실정이다. 일반적으로 사용되는 제설제는 염화칼슘($CaCl_2$), 염화나트륨(NaCl)과 같은 염화물계가 주성분으로, 국내에서는 대부분 염화칼슘을 주로 사용하고 있다. 제설체제 구축방안에 관한 자치단체 담당자들의 설문조사 결과(국립방제연구소 연구보고 제 5권 4호,

2003)를 보면, 염화칼슘 제설제에 관한 긍정적인 의견은 약 53%정도로 염화칼슘 제설제에 관한 부정적인 의견도 과거에 비하여 많이 증가하고 있다. 이는 염화칼슘 제설제가 포함하고 있는 염화물 때문인데, 제설제 살포시 염화물은 도로 구조물로 침투하여 염해에 의한 철근부식을 유발하여 실제 포장이나 손상된 교량 구조물 내에서의 구조적 성능저하를 야기하고, 동절기 동해와 함께 복합적으로 작용하여 표면 스케일링을 발생시키며, 특히 살포제에 의한 수질 오염과 같은 심각한 부작용을 초래하기 때문이다. 또한 콘크리트 도로포장 표면이 염화칼슘 제설제 사용 후 나타나는 열화현상으로 인하여 기존의 염화칼슘 제설제의 경우 시각적으로 교통 외관상 문제를 가속화시킨다.

최근 지역적 특성에 따른 겨울철의 제설대책에 대한 영향성 평가가 많이 부각되고 있다. 특히 염화칼슘 제설제에서 초래되는 철근의 부식은 철근 콘크리트 구조물 내의 재료 품질을 저하시켜 구조물자체의 강도나 내구성저하에 큰 영향을 미치게 된다. 특히 과거에 시공되어진 교량 구조물의 경우, 강재표면 보호를 위한 콘크리트 피복 재료의 박탈(spalling) 현상으로 인하여, 염화칼슘 제설제 살포시 구조물에 사용되어진 철근과 콘크리트와의 부착강도가 초기 시공조건에서의 재료조건과는 많은 강도저하가 예상되어진다.

한편 인구증가와 산업화, 도시화에 따른 활동의 부산물이라 할 수 있는 폐기물의 발생량이 증가하고 있으며, 특히 하수 슬러지(Sewage Sludge)와 음식물 쓰레기(Food Waste)등 액상(液狀) 유기성 폐기물의 발생량이 급증하고 있는 실정이다. 하수처리과정에서 생기는 슬러지의 발생량이 하수도 보급률의 증가와 고도 수처리 시설의 추가적 설치 등으로 일층 증가하는 경향을 나타내고 있다. 하수 슬러지와 같은 액상 폐기물은 유기물질을 풍부하게 포함하며 처분방법으로 현재 대부분 매립 처분되고 있으나, 2005년부터는 매립지로의 직접매립이 금지될 예정이다. 따라서 액상 유기성 폐기물의 최종 처분량을 줄일 필요가 있으며 기존 운영되고 있는 매립지의 수명연장을 위해서도 제도적으로 재활용을 활성화시켜야만 한다.

또한 각 가정이나 음식점 등에서 방출되는 음식물쓰레기는 해마다 그 양을 더해가고 있으나 적절한 재활용 용도를 찾지 못하고 그대로 버려지는 경우가 많아 부패될 경우 각종 악취 문제뿐 아니라 폐기물에 의한 침출수가 그대로 하천이나 지하수에 스며들어 수자원을 오염시키고 있는 실정이다.



그림 1.1 모래 + 염화물 혼합살포



그림 1.2 염화물 용액화 살포

1.2 연구 목적

제설제를 제품화할 수 있는 공정 및 시스템을 구성하며 개발된 제설제의 노면 미끄럼특성 및 부식저항 특성을 정량화 하는 실내실험을 실시하여 각종 조건의 개선 및 효율성을 고려한 평가법의 개발까지를 목표로 한다.

1.3 연구내용 및 범위

친환경성 액상 유기산 제설제의 개발 및 실용화와 관련된 본 연구 과제의 2차년도 연구 내용 및 범위는 다음과 같다.

- 분리막적용에 의한 유기산 회수 및 발효 효율 검토
- 유기성 슬러지 발효액 중의 질소·인 제거
- 정밀여과(MF) 및 역삼투(RO)에 의한 유기산의 농축
- 실내 실험을 통한 개발제설제의 최적 배합비 산정 및 기능성 평가
- 제설제 평가를 위한 도로노면조직 샘플제작
- 다양한 노면조직과 잔류 제설제에 따른 노면 미끄럼 저항 평가
- 콘크리트의 물리 화학적 파괴 메카니즘 규정
- 제설제의 도로포장에 미치는 영향 평가
- 현장기초성능평가
- 부식 고려 모델 구축
- 철근 부식의 실험방법 및 적용성 분석
- 제설제의 생태계환경에 미치는 영향 평가 실험

제 2 장 국내·외 기술개발 현황

여 백

2.1 국내기술동향

동절기 제설작업시 모래와 염화칼슘을 혼합 살포하였으나 모래 사용으로 인한 재수거 작업 및 비용문제와 폐모래 처리비용 등의 각종 폐해 발생과 염화칼슘 수급 불균형에 따른 공급지연, 가격상승 등 신속한 제설작업 수행에 여러 가지 어려움이 있어 2002년부터 신개념 제설작업 방법(염화물 용액화 살포)을 도입하여 시행하고 있다. 우리나라에서도 제설 및 제빙 작업의 기준안이 마련되어 고속도로와 일반도로 그리고 교량에서의 방법과 규정이 있다. 하지만 일선 실무와 너무 거리감이 있어 실제로 규정대로 행하여지고 있지 못한 실정이다.

표 2.1 염화칼슘 살포거리(서울시의 제설대책)

제설폭		5m	7m	10m
살포량	살포면적			
0.5kg/m^2	50m^2	살포거리 10.0	살포거리 7.0	살포거리 5.0
0.9kg/m^2	30m^2	〃 6.0	〃 4.0	〃 2.8
1.0kg/m^2	25m^2	〃 5.0	〃 3.6	〃 2.5

표 2.2 제설시 염화칼슘 살포량(교량의 제설대책)

제설량 (cm) / 기온(℃)	2cm미만	2-5cm미만	5cm이상	비고
-2℃ 이내	1	2	3	적설량 5cm
-2℃ ~ -5℃	1.5	3	4	이상시 리무빙
-5℃ 이상	2	4	5	실시

표 2.3 결빙시 염화칼슘 살포량(교량의 제설대책)

결빙 / 두께(cm) / 기온(℃)	2m/m미만	2-5m/m미만	5m/m이상	비고
-2℃ 이내	5	9	13	적설량
-2℃ ~ -5℃	6	11	15	5m/m 이상시
-5℃ 이상	7	12	18	그레이딩실시

유기성 폐기물에 의한 오염이 점차로 심각해지면서 폐기물을 재자원화 하여 부가가치성 상품을 생산하고 폐기물의 감량화를 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나 발효를 이용한 고 부가가치성 상품생산의 분야는 생성된 유기산의 생물학적 질소 제거를 위한 외부 탄소원으로서의 제공 용도등으로서의 이용등 한정된 분야에만 국한 되어 있다.

액상 유기성 슬러지로부터 생성된 유기산을 생물학적 질소/인 제거를 위한 외부 탄소원으로 사용하기 위한 연구 개발 결과는 보고 되어 있으나 유기산을 이용한 제설제의 제조에 대한 연구 결과는 초기단계로 폐기물의 재활용을 통한 제설제의 개발 사례는 전무한 실정이다.

콘크리트 내부로의 염화물확산을 결정짓는 중요한 인자는 확산계수이며, 이러한 확산계수를 구하기 위한 많은 시험법들이 소개되어져 왔다. 국내외에서 이루어진 시험법들은 크게 야외에서 이루어지는 폭로시험과 실험실에서 이루어지는 침지실험과 촉진실험으로 나뉘어 진다. 국내에서는 현재까지 주로 전기적인 촉진실험에 의한 연구가 수행되어져 왔으며, 이것은 야외폭로시험과 침지실험의 경우 오랜 시험기간이 필요하기 때문이다. 또한 시험법 간의 상관관계에 대한 연구에 있어서도 전기적인 촉진시험법간의 확산계수 평가를 비교한 연구가 대부분이며, 장기폭로시험과 촉진시험의 비교실험이 소규모로 이루어진 바 있으나 시험법간의 상관관계에 대한 연구는 아직 미진한 실정이다.

부식에 대한 평가에 있어서는 Half-cell method와 분극저항법, Current method를 이용하여 정량적 평가와 정성적 평가가 이루어졌다. 또한, 적절한 시험 기간 후 시험체내의 염화물 이온을 분석하여 철근의 부식면적과 중량변화를 측정하였다. 한

편, 교류 임피던스를 이용한 부식 평가는 많지 않다. 부식에 따른 콘크리트와 철근의 부착특성 변화에 관한 연구도 있었는데, 부식율을 달리한 철근을 매립하여 부착특성을 변화시켰다. 부식에 대한 연구에 있어서 콘크리트 물성과 연관하여 이루어진 실험은 아직 미비하며, 특히 임계 염화물량에 대한 연구 및 촉진시험법과 침지실험의 비교연구가 매우 미진한 실정이다.

2.2 국외 기술 동향

스위스, 핀란드 등 겨울철 도로관리가 중요한 북유럽의 경우에는 고산에 위치한 도로를 관리하기 위하여 국가고속도로 네트워크를 구성하여 관리하고 있다. 월동준비의 가장 중요한 점은 모든 도로의 원활한 소통과 안전을 보장하는 것이며 소금의 사용으로 인한 환경적 측면 또한 중요시하고 있다. 겨울철 도로 관리 장비 및 그 보조 장치들은 지속적으로 개선되어 오고 있으며 소금의 사용을 줄이기 위해 눈이나 얼음을 제설기로 기계적으로 제거하고 있으며, 바퀴자국이 나는 적은 눈이 온 경우의 도로는 염화나트륨이 제빙에 주요하게 쓰이지만 -6℃~1℃ 사이가 되는 가장 미끄러운 교통조건에서는 소금이 쓰인다. 즉 기온에 따라서 제설제의 종류, 양과 상태를 조절하고 있다.

제설 재료의 화학적 분석 연구가 미국에서 진행되었으며 제설제의 성과에 관한 주요 관심사항으로 제설제들의 얼음층을 통과하는 범위와 비율, 총 얼음이 녹는 양과 비율을 검토하였다. 이것은 침투작용이 얼음을 녹이는 제설제 능력을 의미하는 것이며 포장도로의 얼음과 화학작용을 하는 것이기 때문이다. 따라서 모든 제설제들은 구분된 온도와 시간 간격의 범위로 측정되었다. 그 결과를 정리하면 표 2.4와 같다.

표2.4 온도에 따른 제설제의 침투시간

온도(℃)	시간 간격(min)			
	$CaCl_2$	NaCl	KCl	Urea
-3.9	5	10	15	15
-6.7	6-7	15	30	30
-9.4	7-8	17-18	>60	>60
-15	15	30	침투없음	

염소 이온을 포함한 제설제(NaCl, CaCl2)에 대한 환경오염이나 재산상의 피해가 밝혀진 후 대체 제설제를 찾기 위한 노력은 1970년대 말 미국의 연방 도로국(Federal Highway Administration)에서 시작하여 1980년대 초에 CMA(Calcium Magnesium Acetate)의 대체 제설제로서의 효능이 알려지기 시작하였다. 더욱이 석탄의 완전 연소를 위한 첨가제로서 Ca나 Mg가 포함된 염의 효능이 밝혀지면서 21세기의 새로운 화학 물질로 각광을 받기 시작하여 미국, 영국, 프랑스 등의 선진각국에서 이에 대한 연구가 활발히 진척되었다.

그러나 상품화된 CMA는 높은 생산 단가로 경제성에 문제가 발생하게 되자 1980년대 후반에 들어와서 부터는 CMA의 가격을 낮추기 위한 연구가 시작되어 지금까지 계속되고 있다. 유기성 폐기물로부터 당을 추출, 유기산 발효에 이용하는 연구는 외국에서도 최근에 관심을 보이기 시작하여 원료의 단가를 낮출 수 있는 좋은 방안으로 검토되고 있다.

외국의 경우 염소의 침투에 의한 부식으로 인하여 교량 슬래브 구조물의 손상에 대한 심각성을 인식, 고가의 anti-icing system을 교량 슬래브 구조물에 설치, 운용하고 있다. 그 예로서 automated bridge deck system, Conductive concrete slab deck, Heating system on the pavement 등의 방법이 이용되고 있다. 국외의 연구결과에 의하면 염화칼슘을 이용한 제설제의 대량 살포는 철근콘크리트 교량구조물 자체의 부식에 의한 손상뿐만 아니라 도로 포장의 surface scaling, 염분 침투와 도로변 토양에서의 chloride에 의한 환경오염등이 발표되고 있는데, 무엇보다도 심각한 문제는 냉각이 시작될 때 염분에 의해 발생되는 삼투압은 물의 흐름을 슬래브 최상층으로 이동시키게 됨으로서 실제 일반적인 냉각 및 해동보다 더 많은 부식을 발생시키게 된다. 따라서, 교량 상부 슬래브 구조물에서 제설과 연관된 많은 연구들이 현재 미국을 비롯한 유럽에서 실험적 연구를 통해 이루어지고 있다.

또한, 외국의 경우에는 촉진시험법의 문제점을 제시하고 있으며, 콘크리트 시편을 매개로 하는 CTH(The Rapid Migration Test) 실험이 널리 제안되고 있다. 이 방법은 사용하는 전압의 저하 및 온도증가에 대한 개선 등의 장점을 가지고 있으나, 이러한 CTH 실험법에 있어서도 사용하는 질산은 용액의 농도에 따라 반응하는 정도가 달라지고 또한 대상으로 하는 콘크리트의 품질에 따라 달리 반응할 것으로 예상되는 등 많은 문제점을 가지고 있다. 따라서 이에 대한 평가 및 현장적용성에 대한 많은 자료가 부족한 실정이며, 특히 다른 시험법과의 상대평가에 대한

자료가 부족하다.

부식 예측 개발에 대한 연구는 주로 확산이론을 적용하여 이루어지고 있으며, 주로 촉진 시험에 의한 결과를 통하여 예측하고 있다. 오랜 시간이 걸리는 폭로시험이나 침지실험을 통한 부식 예측기법은 없는 실정이다. 부식 임계치는 국내의 연구에 의해서보다는 해외 연구진에 의해 제안된 임계량을 적용하여 예측하고 있다. 하지만 재령에 따른 혼화재의 혼입에 따른 예측은 잘 반영하지 못하는 것으로 밝혀졌다. 또한 표면부에서의 확산을 잘 반영하지 못하는 것으로 나타나고 있다.

2.3 기술 동향 분석 결론

국내외적으로 제설제의 중요성은 인식하고 있지만 사용되고 있는 종류, 적정 사용량, 사용방법에 대해서는 체계화 되어 있지 못하고 있다. 또한 제설제가 적절히 그 기능을 하는 지에 대한 성능평가에 대한 지침이 미비하다. 또한 제설제가 사용 후 노면상에 잔류하여 노면 미끄럼저항을 제설 후에는 오히려 감소시키는 부정적인 역할을 하고 있는 점, 염화칼슘계통 제설제는 향후 구조물의 부식 유발을 일으킬수 있다는 점을 인식은 하고 있으나 이에 대한 구체적인 대안이 제시되어 있지 못하다.

Ca, Mg와 유기산의 반응물인 유기산 염(CMO, Calcium magnesium salt of organic acids)은 빙점 강하에 의한 제빙 효과가 소금과 유사하며 부식성이 훨씬 덜할 뿐 아니라 물속에 용해된 후 Ca와 Mg는 땅속에 침전되어 토양 생물의 영양제로 변하고 유기산은 박테리아에 의해 생분해 되어 환경오염의 위험이 거의 없는 새로운 제설제로 인정되고 있다.

미국을 비롯한 구미 지역에서는 이러한 새로운 화학물질에 대한 연구를 이전부터 수행하여 해마다 많은 기술이 축적되어 있으나 생산 원가가 워낙 높아 대량생산이 지연되고 있는 실정이다. 이러한 높은 생산가의 주요 원인은 원료비이며 그 중에서도 유기산의 생산은 원유 등 화석원료에만 의존해 왔기 때문에 세계적인 생산량도 한정되어 있으며 가격도 비싸다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 원료비용이 전혀 들지 않는 유기성 폐기물로부터 유기산을 생산하고 Ca, Mg 와의 염을 생성, CMO를 생산함으로서 생산원가를 획기적으로 낮출 수 있는 방안은 최근에 미국에서 시도하고 있는 새로운 분야로 볼 수 있다.

국내 및 국외에서 수행된 연구결과를 살펴보면, 먼저, 국내 연구의 경우, 확산계

수를 산정하는 실험법이 복잡하고 실험실에서만 측정이 가능할 뿐만 아니라 콘크리트의 확산계수를 제대로 평가하지 못하는 RCPT(Rapid Chloride Permeability Test)법을 채택하고 있다. 한편 해외에서 좋은 반응을 받고 있는 CTH법의 경우에도 아직 실제 구조물에 대한 장기재령 특성과의 상관관계가 미흡하고 현장에서 적용될 수 있는 변색법의 경우 콘크리트의 pH를 고려하지 않고 있으며 사용하는 질산은의 농도 설정에 대한 정확한 근거가 부족하다.

한편, 부식전류에 의한 부식판정은 정성적 상태만을 제시하며 부식속도에 의한 부식의 비파괴 검증은 정량적이기는 하지만 아직 정확한 상관관계를 제시하지는 못하고 있다. 특히 개별적인 방법에 의한 부식 예측을 수행하고 있어 기존의 몇 방법을 조합한 방법의 제안 및 사용방법의 제약조건 제시 등에 대한 연구가 미흡하다. 또한 각 방법의 적정성 및 활용성에 대한 연구는 추진되고 있으나 전체적인 염해 저항성에 대한 전체적 판단이 미진하며, 전체 시스템을 구성하는 정확한 염해 피해에 대한 정량화 평가가 부족하므로 이에 대한 보강이 필요하다.

제 3 장 연구개발 수행 내용 및 결과

여 백

3.1 이론적 접근 방법

3.1.1 국내외 슬러지 처리 기술개발 현황

가. 혐기성 발효

혐기성 발효는 주정, 제약, 화학, 식품 산업 등에서 배출되는 고농도 유기폐수 및 슬러지를 처리하기 위해서 적용되는데 최종 분해 생성물로서 메탄가스를 얻는 과정과 유기산과 같은 중간발효 산물 등으로 폐기물에서 에너지원을 회수할 수 있는 커다란 이점이 있다. 또한 호기성 공정과는 달리 인위적인 포기(aeration)가 필요 없고 미생물 생성량이 적어 슬러지 처리 비용도 감소되므로 호기성 공정에 비해 경제적이다. 따라서 최근 고동도 폐수처리를 위한 혐기성 발효가 환경 및 에너지 효율적 측면에서 매우 매력적인 공정으로 인식되고 있다 (Forster *et al.*, 1994).

그런데, 혐기성 발효 후 방류되는 유출수 중에 부유물이 차지하는 COD 값의 비율은 반응기의 형태 및 유입수의 성격에 따라 차이는 있지만 대개 20-84% 정에 이르는데 공정의 성공적 운전을 위해서는 양호한 고액분리가 요구된다(Odegaard, 1998). 특히 혐기성 슬러지는 플록(floc)의 크기가 작고 섬유성 및 비응집성으로 인해 낮은 침강속도를 가진다. 더욱이 혐기성 분해 과정에서 생성되는 생물가스의 분출로 인해 침강성이 약화되며 심한 경우에는 슬러지 상승(sludge rise)이 일어나므로 고액분리에 심각한 문제가 야기되기도 한다(Ross *et al.*,1998). 또한 혐기성 미생물의 성장속도는 호기성에 비해 10분의 1정도에 불과하며 따라서 완전혼합식 혐기성 생물반응기에서는 미생물의 유실(wash-out)을 막기 위해서 긴 수리학적 체류시간이 요구되고 반응기의 용량도 크게 해야 한다.

이와 같은 문제 해결을 위해 다양한 고액분리법 및 공정 개선이 시도되고 있는데 접촉 공정(contact process), 유동상법(fluidized bed), 고정상법(fixed bed), UASB(upflow anaerobic sludge blanket), 막결합형 혐기성 발효법(membrane-coupled anaerobic bioreactor) 등이 개발 및 실용화 단계에 있다(Anderson *et al.*, 1984).

액상 슬러지의 산발효 과정은 혐기성 분해과정의 한 부분으로서 혐기성 분해과정은 크게 다음의 세 단계로 구분할 수 있다. 첫 번째 단계는 가수분해 단계로서 고형물 및 용해성 유기물이 가수분해되어 고리가 긴 유기산 및 알코올, 수소, CO_2

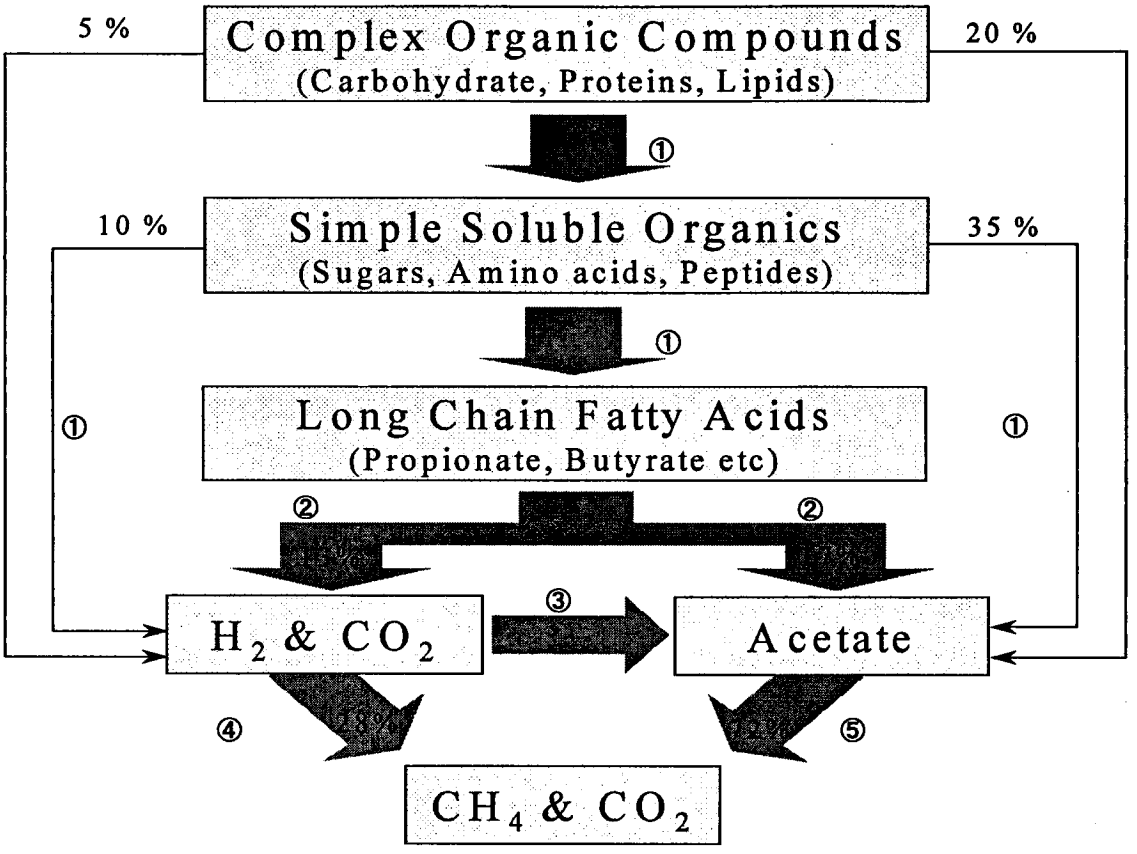
등을 생성하는 단계이다. 두 번째 단계는 산 생성균들이 가수분해 단계에서의 생성물들을 분해하여 아세트산, 수소, CO_2를 생성하는 산 생성 단계이다. 마지막 메탄 생성단계에서는 절대 혐기성 미생물(strict anaerobe)인 메탄 생성균(methanogenic bacteria)이 산 생성 단계의 생성물들을 이용하여 혐기성 소화의 최종 산물인 메탄 가스와 CO_2를 생성한다.

그림 3.1은 이들 산 생성균과 메탄생성균이 관여하는 혐기성 소화의 전체 반응을 간략하게 나타낸 것이다. 혐기성 반응의 각 단계에 대해 자세히 알아보면 다음과 같다.

나. 가수분해 반응

가수분해 반응은 여러 종류의 미생물들이 분비하는 cellobiase, amylase, protease등의 체외효소(extracellular enzymes)에 의해 고분자 물질이 탄수화물, 지방산, 아미노산, 글리세롤과 같은 가용성 저분자 물질로 분해되는 과정으로 이 과정에 의해서 고분자 물질이 미생물의 세포막을 통해 체내로 흡수되어 대사와 성장 에너지원으로 이용된다. 이 가수분해 반응은 pH나 온도뿐만 아니라 고형물의 형태, 크기 및 잔류 농도에 영향을 받고, 가수분해 반응의 산물인 유기산에 의해서도 저해를 받는 등의 복잡한 반응으로 전체 혐기성 소화 반응의 율속단계(rate-limiting step)라고 알려져 있다. 따라서 다양한 전처리를 통해 이 가수분해 반응 효율을 높임으로써 전체 혐기성 소화반응의 효율 또한 개선할 수 있다. 기존의 전처리로는 열처리, 열-화학적 처리, 동결-융해 처리, 화학적 처리, 초음파 등의 물리화학적 방법과 효소첨가 등을 이용한 생물학적 방법이 있는데 이들 중에서는 열처리와 화학적 처리를 동시에 행하는 열-화학적 처리가 가장 효율이 좋은 것으로 알려져 있으나 열을 가하는데 필요한 비용문제가 단점으로 남아 있다.

본 연구에서 음식물쓰레기를 가수분해 하는데 사용된 화학적 전처리는 주로 알칼리나 산을 이용하는데, 일반적으로 알칼리 전처리 보다는 산을 이용한 전처리가 더 높은 가수분해 효율을 나타내는 것으로 보고되고 있으나 산을 이용한 전처리를 이용할 경우 이어지는 산 생성 과정에서 낮은 pH로 인해 정상적인 운영이 힘들기 때문에 본 연구에서는 알칼리를 이용한 화학적 전처리를 수행하였다.



① Hydrolysis·Fermentative Bacteria
② Hydrogen-Producing, Acetogenic Bacteria
③ Hydrogen-Consuming, Acetogenic Bacteria
④ CO_2-Reducing Methanogens
⑤ Aceticlastic Methanogens

그림 3.1 혐기성 분해의 개념도(Speece, 1996)

알칼리 전처리는 음식물 쓰레기 내의 지방, 탄수화물, 그리고 단백질을 각각 작은 단위의 분해 가능한 Aliphatic Acid, Polysaccharides, 그리고 Amino Acids로 가수분해한다(Ying-Chih Chiu, et al., 1997). 적용되는 알칼리의 종류에 따라서도 효율에 차이가 있는데 부분적으로 용해되는 2가의 알칼리 보다는 1가의 알칼리가 높은 효율을 나타내며 그 중에서도 NaOH는 가장 높은 효율을 보이는 것으로 보고되고 있다(Penaud, et al., 1999).

(1) 알칼리를 이용한 지방의 가수분해

NaOH를 이용한 에스테르의 가수분해는 비누화 반응(Saponification)을 통해

이루어진다. 비누화 반응은 특수한 형태의 가수분해로서 반응에 사용되는 알칼리 agent는 에스테르로부터 지방산이 형성되는 과정에서 중화하는 역할을 한다. 비누화 반응은 아래와 같은 반응식을 통해 이루어지는데 NaOH가 에스테르의 free carboxyl group과 결합하여 Fatty Acid가 형성된다.

$$\text{Esters} + \text{NaOH} \xrightarrow{\text{neutralization}} \text{Fatty Acids} + \text{R-COONa}$$

(2) 알칼리를 이용한 탄수화물의 가수분해

대부분의 탄수화물은 미세 구조상 결정화된 상태로 존재하여 효소의 접근을 차단하므로 효소에 의한 가수분해가 이루어지기 어렵다. 따라서 알칼리를 이용하여 mercerize함으로써 그 구조를 변화시켜 효소의 접근을 용이하게 함으로써 가수분해 효율의 향상을 유도한다.

(3) 알칼리를 이용한 단백질의 가수분해

단백질의 가수분해는 단백질을 구성하는 아미노산간의 펩타이드 결합고리가 끊어지면서 이루어진다. 펩타이드 고리는 그림 3.2 그림 3.3과 같이 아미노산의 Amino와 Carboxyl group을 연결하는 고리로써 2개 이상의 아미노산간에서도 같은 형태의 연결을 이루고 있다. 단백질의 가수분해 산물은 다음과 같다.α-amino acids는 효소의 의해 가수분해되어 free fatty acid와 기타 산을 발생시킨다.

Protein → proteoses → peptones → polypeptides → dipeptides → α-amino acids

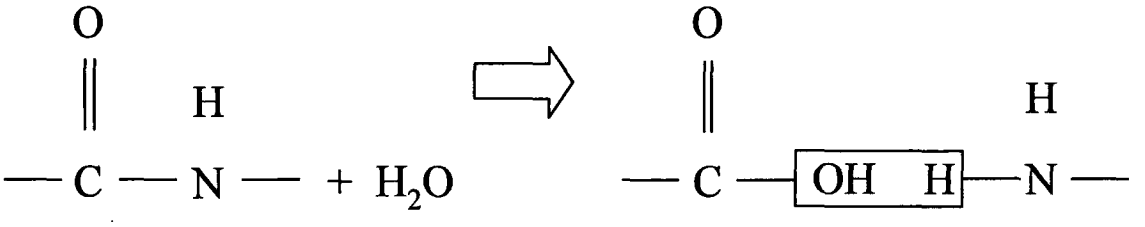


그림 3.2 아미노기와 카르복실 그룹간의 펩타이드 링크

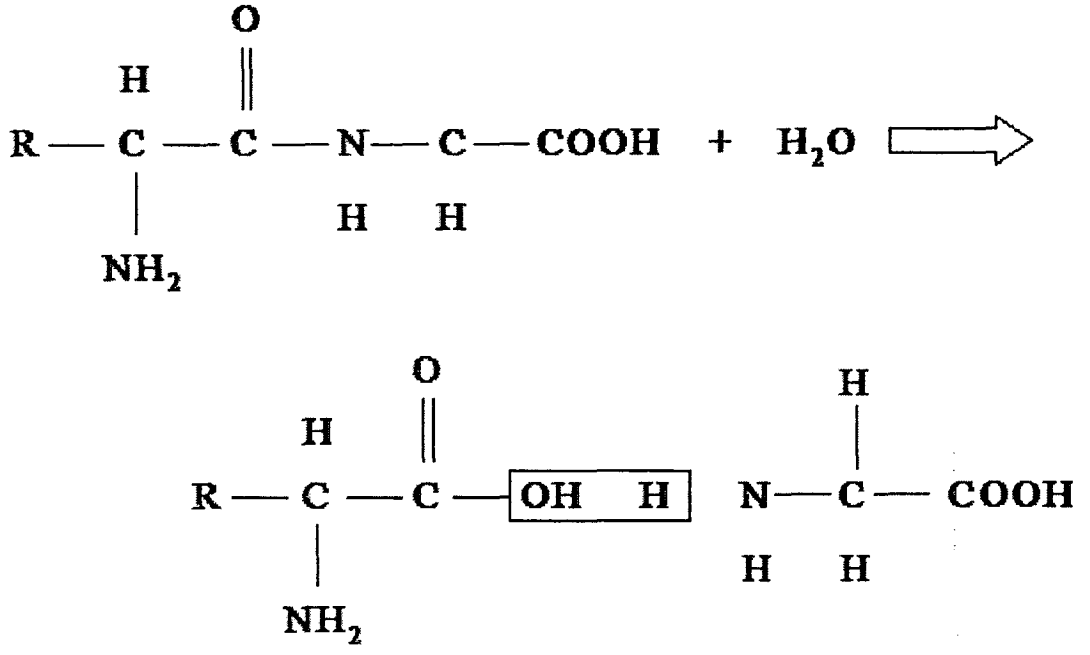


그림 3.3 아미노산의 아미노기와 카르복실 그룹간의 반응

다. 산 생성효율에 영향을 미치는 인자들

슬러지 체류시간(SRT), 수리학적 체류시간(HRT), pH 및 온도 등은 산 생성효율에 영향을 미치는데 그 각각에 대하여 살펴보면 다음과 같다.

(1) 슬러지 체류시간(SRT)

1차 슬러지의 농축조에서의 산발효 실험결과 슬러지 체류시간(SRT)이 8일 이상이 될 경우 산 생성 효율의 향상을 가져오지만, SRT control이 어려운 문제가 있다. Elefsiniotis(1994)의 연구 결과에 따르면, SRT가 5, 10, 15일로 증가함에 따라 VFAs 생성량이 각각 0.05, 0.1, 0.13 mg VFAs(as acetate)/ mg VSS로 증가하는 것으로 나타났다.

(2) 수리학적 체류시간(HRT)

HRT는 가수분해-산 생성 반응에서 가장 중요한 영향인자이다. 일반적으로 HRT가 길수록 VFAs생성량이 증가하나 최대 생성효율은 주로 짧은 HRT에서 얻을 수 있다(Guerrero et al., 1999). HRT 6, 9, 12, 15hr으로 운전한 실험에서 VFAs 발생량은 HRT 12hr까지는 증가하였으나, 15hr이상인 경우, 메탄 생성균에 의한 메

탄가스발생으로 인해 VFAs가 손실되는 결과를 가져왔다. 가수분해-산 생성 반응은 미생물의 성장에 의해서가 아니라 주로 가수분해율에 의해 제약을 받는다고 알려져 있다(Eastman and Ferguson, 1981).

(3) pH

pH도 산 발효 효율에 중요한 factor중 하나로서 pH 5이상에서 산 생성율 35-40%, pH 6.3에서 최고의 VFAs로의 전환율을 가지며, pH 3.6일 때의 VFAs 생성량은 pH 5이상일 때의 절반에 해당한다고 알려져 있다. pH가 변함에 따라 발생된 VFAs들의 비율도 변화하는데, pH를 6.0-7.0으로 변화시킨 경우 VFAs중 HAc의 비율은 pH 7.0에서 83%, pH 6.5에서 60%, pH 6.0에서 33%로 감소하는 것으로 나타났다.

(4) 온도

35℃의 중온으로 운전하는 경우가 50℃이상의 고온의 경우에 비해 메탄으로의 손실이 적고, 미생물의 사멸율이 낮으며, 또한 낮은 에너지 요구량에 따른 비용상의 장점 때문에 유리하다(Dinopoulou et al., 1988). 1차 슬러지를 파일럿 공정으로 운전한 사례에서 보면, 18~22℃일 때의 산 생성량 0.09 mg VFAs(as acetate)/mg TS에 비해 10-14℃인 경우 산 생성량이 80% 감소하는 것으로 나타났다.

(5) 산화환원전위(Oxidation Reduction Potential)

생물이 관여하는 생물화학적 반응에 있어 기질의 산화에 동반하는 에너지의 생성메카니즘은 가장 기본적인 화학반응이라 할 수 있다. 기질의 산화 혹은 환원은 전자의 주고받음에 의해 설명되고 전자의 주고받음을 동반하는 산화수의 변화에 관한 반응은 산화환원반응이라 한다. ATP와 같은 높은 에너지 화합물을 생성하기 위한 에너지는 에너지원 물질의 산화에 의해 얻어질 수 있다. 또한 어떤 물질이 산화되기 위해서는 반드시 환원되는 물질이 있어야만 한다. 환원되는 물질은 전자를 수용하는 능력을 가진 물질(전자수용체)이라야 하며 하수의 생물학적 처리에 있어서는 그 최종적인 과정에서 이 전자수용체가 될 수 있는 것은 O_2, NO_3^-, SO_4^{2-}, $CO_2(CO_3^{2-})$가 주요한 물질들이다. 한편 하수 중에 포함된 처리해야할 물질은 기본적으로 산화되는 물질(계에서 포함된 최초의 전자공여체가 되는 것)에 해당한다.

이 최초의 전자공여체가 되는 것은 소위 BOD로 대표되는 유기물과 NH_4^+-N으로 대표되는 환원된 상태의 무기물이다.

슬러지나 하수의 혐기성 소화에서 메탄발효의 경우 ORP가 -430mV~-500mV의 범위에서 메탄의 생성이 가장 효과적이라는 연구가 보고 되어 있다(Jee et al., 1988). 또한 ORP가 -200mV 부근에서는 황산환원균등에 의해 생성된 유기산이 소비될 가능성이 있기 때문에 유기산 발효를 위해서는 ORP를 -300mV 부근에서 조절해야 할 필요가 있다고 보고하고 있다(金, 1989).

3.1.2 분리막 결합 유기산 발효조의 성능평가를 위한 수학적 모델

유기산 생성을 위한 슬러지의 산 발효는 두 가지 단계로 구별될 수 있다. 첫 번째는 분해가능한 유기물이 조금더 작은 분자형태로 되는 것이며, 이를 가수분해라 한다. 두 번째는 유기산 생성에 관여하는 산 생성 미생물들이 이러한 중간단계의 유기물을 이용하여 산을 생성하고 세포를 합성하는 단계이다 (Eastman, 1981). 유기산 발효의 효율을 향상시키기 위해서는 이러한 단계적 산 생성의 과정을 충분히 숙지할 필요가 있다.

분리막을 이용한 유기산 발효 시스템의 개발을 위해서는 발효에 관한 설계 요소를 제시하고 그에 따른 최적의 설계치를 검토할 필요가 있다. 이를 위해서는 막분리 유기산 발효 시스템의 적절한 설계 조건을 파악하고 제시하기 위해서는 수학적 모델에 의한 예측이 필수적이다. 혐기성 소화에 대하여 지금까지 많은 수학적 모델들이 개발되어 있지만 개발된 모델은 주로 메탄회수나 유기산발효를 위한 단순모델에 그치고 있으며 분리막이 결합된 경우의 유기산 회수를 위한 수학적 모델 개발은 연구의 대상으로 상대적으로 적은 실정이다.

본 연구에서는 분리막이 결합된 유기산 발효조의 성능을 평가하고 발효 효율 향상을 위한 설계 요소 및 설계치를 수학적 모델을 통하여 제시하고자 한다. 주요 운전 인자로서 유기물 부하율(OLR), 가수분해 속도 상수(k), 수리학적 체류시간(HRT), 난분해성 물질비 및 분리막 여과율등을 대상으로 운전인자의 변화에 따른 산 발효효율에 미치는 영향을 검토하였다.

가. 모델 이론

분리막 결합 산 발효 시스템의 수학적 모델에 대한 기본적 가정은 다음과 같다.

(1) 시스템은 닫힌계 (Closed system)로 발효조내의 미생물 농도(1차)에 비례하여 기질의 소비속도 및 미생물 성장률이 결정된다.

(2) 연속처리 시스템 (Continuous system)에서 기질 (C_{to})과 유량은 지속적으로 발효조에 유입되는 것으로 하고 발효조의 부피 (V)는 잉여 슬러지의 배출에 의해 항상 일정하게 유지되는 것으로 한다.

(3) 유기물의 전환은 분해성 입자나 고분자 물질 (C_1)이 유기산 생성 박테리아에 의해 가수분해되며 이러한 경우 가수분해 속도는 다른 환경조건이 일정하다고 가정한다면, 유기물의 농도에 비례하는 것으로 가정한다.

(4) 발효조는 완전 혼합형으로 한다.

(5) 이산화탄소 가스 (CO_2) 및 수소가스 (H_2)가 산발효의 최종 발생 가스로 가정한다.

(6) 분리막의 유출수에는 미생물이 포함되지 않은 것으로 한다.

위의 기본 가정 사항을 바탕으로 분리막 결합 산발효 시스템의 상태변수 및 유기물질 변환은 그림 3.4에 나타내었고, 분리막에서의 유량 및 유기물질의 흐름은 그림 3.5에 나타내었다.

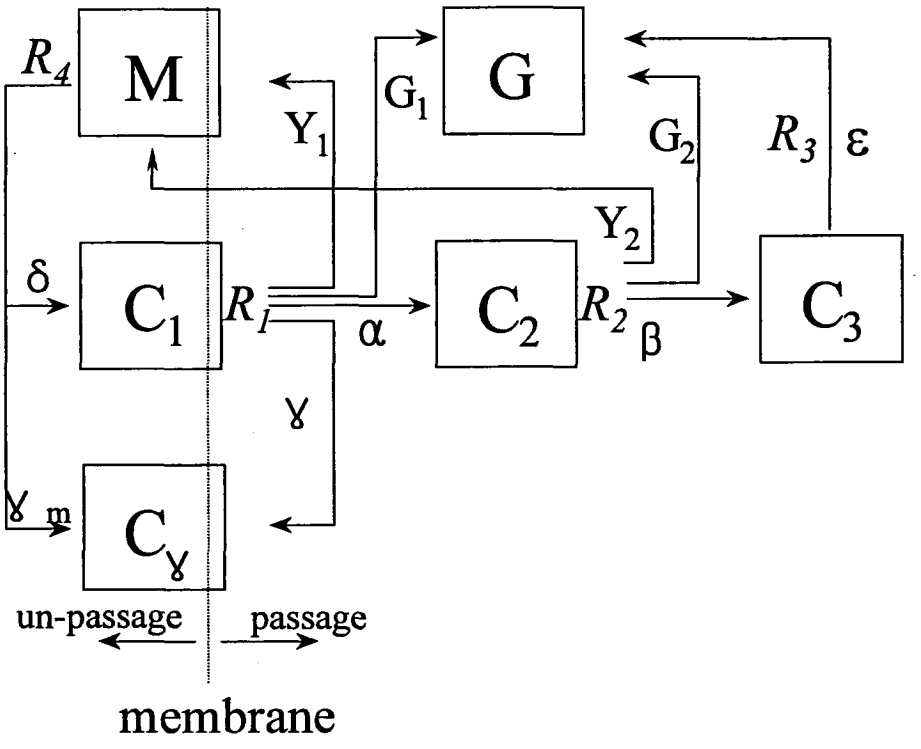


그림 3.4 분리막 결합 산발효 시스템에서의 상태변수 및 유기물질 변환

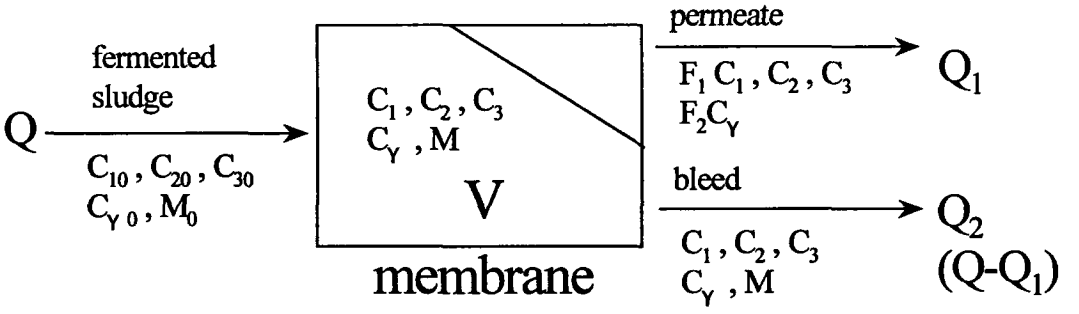


그림 3.5 분리막에서의 유량 및 유기물질의 흐름

분리막 결합 산발효 시스템의 각각의 단계에서의 물질수지식은 다음과 같다.

$$C_1 : V\frac{dC_1}{dt} = QC_{10} - (Q - Q_1)C_1 - F_1Q_1C_1 - k_1C_1V + \delta k_d MV \qquad \text{식(2.1)}$$

$$C_2 : V\frac{dC_2}{dt} = QC_{20} - QC_2 - k_2C_2V + \alpha k_1 C_1V \qquad \text{식(2.2)}$$

$$C_3 : V\frac{dC_3}{dt} = QC_{30} - QC_3 + \beta k_2 C_2 V - \varepsilon k_3 C_3 V \quad \text{식(2.3)}$$

$$C_r : V\frac{dC_r}{dt} = QC_{r0} - (Q - Q_1)C_r - F_2 Q_1 C_r + \gamma k_1 C_1 V + \gamma_m k_d MV \quad \text{식(2.4)}$$

$$M : V\frac{dM}{dt} = QM_0 - (Q - Q_1)M + Y_1 k_1 C_1 V + Y_2 k_2 C_2 V - k_d MV \quad \text{식(2.5)}$$

$$G : V\frac{dG}{dt} = V(1 - \alpha - Y_1 - \gamma)k_1 C_1 + V(1 - \beta - Y_2)k_2 C_2 + \varepsilon k_3 C_3 V \quad \text{식(2.6)}$$

C_1 : Degradable solid or polymer organic materials (mgC/L)

C_2 : Dissolved organic materials (hydrolysis unnecessary)(mgC/L)

C_3 : Volatile fatty acids (mgC/L)

C_r : Recalcitrant organic materials(mgC/L)

M : Hydrolysis/acid forming bacteria(mgC/L)

V : Bioreactor volume(L)

Q : Input discharge(L/hr)

Q_1 : Permeate flow rate (L/hr)

k_1 : Hydrolysis rate coefficient(1/hr)

k_2 : Acid forming rate coefficient(1/hr)

k_3 : VFAs consumption rate coefficient(1/hr)

k_d : Self degradation rate coefficient for acid forming bacteria(1/hr)

α : Transformation ratio from C_1 to C_2

β : Transformation ratio from C_2 to C_3

γ : Transformation ratio from C_1 to C_r

γ_m : Transformation ratio from M to C_r

δ : Transformation ratio from M to C_1

ε : VFAs consumption ratio by aeration

Y_1 : Yield coefficient from C_1

Y_2 : Yield coefficient from C_2

G_1 : Mineralization ratio from C_1

G_2 : Mineralization ratio from C_2

F_1 : Membrane passage ratio of C_1

F_2 : Membrane passage ratio of C_r

3.1.3 MAP 에 의한 혐기성 발효액 중의 질소·인 제거 특성

수처리 측면에서 질소 및 인과 같은 영양염류의 처리방법은 생물학적, 물리학적 및 화학적인 처리방법 등이 있다. 생물학적 질소의 제거 공정은 질산화된 폐수를 탈질 시키는 공정으로서 Bardenpho process와 Packed bed denitrification reactor, SBR, 산화구법 등이 있다. 인의 제거 공정은 인의 과잉섭취 등과 같은 미생물의 특성을 이용한 방법으로 기존의 활성 슬러지 처리장에 인 제거 기능을 보강한 A/O, A^2/O, UCP, VIP 및 Bardenpho 등 mainstream공정과 반송 슬러지 line을 이용하는 Phostrip 및 P/L공정 등의 side stream공정으로 구분되며 이들 중 A/O, Modified Bardenpho, UCP, VIP 및 P/L등은 질소 및 인의 동시 제거가 가능한 방법이다. 물리학적 처리방법에는 여과, 역삼투법, 활성탄 흡착 등의 방법이 있다. 화학적 처리방법에는 Alum, $NaAlO_2$, $Fe_2(SO_4)_3$, $FeSO_4$, $FeCl_3$ 등과 같은 금속염을 이용하여 인을 제거하는 방법이 이용되고 있으며, 파과점 염소주입, air stripping, 선택적 이온교환 등을 이용하여 질소를 제거하는 방법이 있다. 질소 및 인을 동시에 제거하는 방법으로 마그네슘염이나 칼슘을 이용하여 struvite나 hydroxyapatite형태로 결정화시켜 제거하는 방법이 몇몇 연구자들에 의해 연구되어졌다.

이처럼 결정화를 이용한 방법은 부지면적의 소요가 적고 생물학적 방법과 연계하여 처리효율을 향상시킬 수 있다는 장점이 있다. 그러나 결정화에 필요한 마그네슘과 칼슘을 지속적으로 투입시켜 주어야 하므로 이에 따른 비용이 만만치 않다. 따라서 약품 구입비에 대한 문제점만 해결된다면 마그네슘에 의한 결정화 공법이 효과적인 질소 및 인의 처리방법이 될 것으로 생각된다.

일반적으로 마그네슘을 이용한 결정형태인 struvite는 guanite, 또는 magnesium ammonium phosphate (MAP)라고도 알려져 있다 (Fujomoto *et al.*, 1990; Schulze-Retter.1991). struvite 침전물은 1963년 미국의 Los Angeles의 Hyperion treatment에 관한 연구는 주로 혐기성 소화조에서 파이프 관로의 막힘 현상을 해결하는 쪽으로 진행되어왔다 (Wrigley *et al.*, 1992; Perez *et al.*, 1992; Maqueda *et al.*, 1994; Buchanan *et al.*, 1994; Mamais *et al.*, 1994; Wild *et al.*,

1996; Dempsey, 1997; Battistoni *et al.*, 1997; Wild *et al.*, 1997; Battistoni *et al.*, 1998; Ohlinger *et al.*, 1998; Battistoni *et al.*, 2000). 바다근처에 위치해 있는 하수처리장에서 소화조의 상등액을 이송하는 관에 빈번하게 scale이 가라앉아 이를 막아버린다고 문헌에 종종 보고되어졌다 (Fujimoto *et al.*, 1990). 이는 바닷물에 용존되어 있는 마그네슘이 소화조에 유입되어 상등액 속에 존재하는 NH_4^+ 및 PO_4^{3-} 와 반응하여 불용성의 $MgNH_4PO_4 \cdot xH_2O$ 결정이 형성되기 때문이다. Rawn 등(1939)에 의하면 pump 및 pipe 안에 축적되는 침전물은 폐수가 pipe시설물을 통과할 때 CO_2가 방출되어 pH의 증가에 의해 struvite의 결정화가 증진된다고 밝혔다. 이러한 반응에 근거하여 인위적으로 struvite결정을 형성시켜 인을 제거하는 방법이 시도되었으나 실용화되어 널리 이용되지는 않고 있다 (Momberg and Oellermann, 1992). Struvite에 대한 연구는 현재까지 많이 이루어지지 않았다. Fujimoto (1990)에 의하면 Struvite형성에서 필수조건은 수중에 질소, 인 및 마그네슘의 존재와 알칼리성 상태의 유지이다. 용해도는 pH가 증가함에 따라 감소하므로 산업 폐수 중 알칼리성 상태가 보다 유리하며, 결정 생성시 pH를 8이상으로 유지하는 것이 효율적이다. pH조절은 $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, NaOH등의 약품첨가와 공기주입에 의한 방법이 있다. 이중 NaOH가 가장 효율적이다. 왜냐하면 수산화나트륨은 pH의 정확한 조절이 용이하고 side reaction에 의해 magnesium hydroxide, magnesium hydroxyyphosphates, magnesium hydrogen phosphate와 같은 무정형의 부산물이 형성되는 것을 막을 수 있다. Struvite 각 성분의 반응 몰 비는 Mg : N : P 가 1 : 1 : 1이다(Momberg, 1992; Fujimoto, 1990; Schulze-Rettmer, 1991). Struvite의 kinetic은 느리지만 각 성분의 농도가 과포화되고 pH가 높은 값에서 빠르게 결정이 이루어진다고 보고되어졌다 (Momberg, 1992). Struvite 형성에 의한 하·폐수중의 질소 및 인의 처리는 폐수 중 독성물질이 많아 생물학적으로 처리가 곤란하고 질소 및 인의 농도가 높은 경우에 유용하게 이용될 수 있다. 그러나 Struvite 결정화 방법을 실 폐수처리에 적용하기 위한 연구는 아직까지 미흡한 실정이다.

가. 혐기성 소화시 인 방출과 재고정

일반적인 생물학적 인 제거 (Biological Phosphorus Removal, BPR) 공정 설계시 혐기성 소화조로부터 반송되는 인 부하를 고려해야만 한다. 이러한 인 부하는

지역적인 슬러지의 특성과 공정의 운전조건 등 경우에 따라 아주 심각하거나 때로는 무시할 정도가 되기도 한다고 보고되었다. 그러나 혐기성 소화시 인의 방출과 재고정에 관한 자세한 연구가 부족하기 때문에 적절한 예측과 각 공정별 대안의 비교가 어려운 실정이다. Nobert와 popel (1994)은 인 함유 슬러지의 혐기성 소화시 인의 물질수지를 제시하였는데, 생물학적 인 제거 공정 슬러지 (BPR-P)의 경우 일반 활성 슬러지보다 약 2배가량 많은 인이 소화조로 유입되며, 두 경우 모두 전체 유입 인의 약 20% 가량이 침전물로 제거된다고 보고하였다. 이를 통해서 혐기성 소화조 내에서 인의 화학적인 재고정이 일어나고 있음을 알 수 있다. 슬러지로부터 인의 방출이 일어날 때는 K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, 등과 같은 양이온도 같이 방출된다. 이들과 수중에 용존상태로 존재하던 다른 양이온들이 인과 결합하여 침전물을 형성한다. 특히, Struvite는 인뿐만 아니라 수중의 암모니아성 질소와 함께 반응하여 침전물을 형성하기 때문에 영양소의 재고정 효과에 있어 상당한 주목을 받고 있다. 혐기성 소화조에서 Struvite의 형성이 인과 질소의 부하를 감소시킬 수 있을 정도로 충분한 인과 암모니아성 질소를 제거하는 효과가 있다.

Struvite는 원래 영양소 제거 공정이 도입된 하수 처리장에서 부정적인 문제를 유발해 왔다. 미국 Los Angeles의 Hyperion 하수 처리장에서 우연히 생물학적인 제거가 관측되었을 때, 2차 슬러지 (Waste Activated Sludge : WAS)내에 함유된 과대한 양의 인이 소화조에서 방출되었고, 기대하지 않았던 Struvite 침전물이 소화조 연결관과 소화 슬러지 이송관 내에 침적되었다. 따라서 Struvite의 형성을 억제하는 방안이 취해져야만 했다. Jenkins, *et al.*, (1971), Snoeyink와 Jenkins (1980)는 이러한 현상을 규명하고 Struvite의 형성을 억제할 방안을 연구하였다. 이들은 인 제거를 위해 활성 슬러지에 금속염을 주입하거나 H_2S의 독성을 제거하기 위해 소화조에 금속염을 주입할때 Struvite형성이 제한될 수 있음을 밝혔다. 이후에 Mamais, *et al.*, (1994)은 소화조에 $FeCl_2$를 투입하여 Vivianite ($Fe_3(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$)가 먼저 생성되게 함으로써 인 부하 저감과 Struvite의 형성을 억제하는 효과를 보고자 했다.

한편 Sen (1986), Sen과 Randall (1988), Knocke, *et al.*, (1988)은 혐기성 소화조내의 인의 방출과 재고정의 동역학적 거동을 연구했다. 이들의 연구는 영양소 제거 공정이 적용된 미국 Virginia주 York River 하수 처리장의 혐기성 소화조에서 수행되었는데 연구 결과를 정리하면 다음과 같다.

(1) 인 축적 미생물군 (Phosphate Accumulating Origanisms : PAOs)이 주를 이루고 있는 BPR 슬러지는 혐기성 소화시 저장된 P와 Mg의 60 % 이상을 방출할 수 있다. 이 때 0.235몰의 K^+, 0.260몰의 Mg^{2+}와 약간의 Ca^{2+}가 1몰의 P와 함께 방출된다.

(2) NH_3-N 농도가 높은 혐기성 소화조 내에서는 poly-phosphate로부터 방출된 인이 Mg^{2+}와 결합하여 결정형 struvite를 형성한다.

(3) 혐기성 소화조내의 고농도의 용해성 인은 Ca^{2+}이온과 반응하여 calcium phosphate를 형성한다. 이 때 양론적인 Ca : P 몰 비는 1.6 : 1 정도였으며, 이 침전물이 완전히 형성되는데 약 30일의 소화기간이 필요하였다. 결과적으로 소화조로 유입되는 Ca는 인과 반응해서 침전물을 형성하므로 생물학적 수처리 공정으로 유출되는 인을 감소시킬 수 있다.

(4) struvite가 형성되는 속도는 약 10일 이내로 빠르기 때문에 정상적인 운전 온도 (35 ℃ 내외)와 pH (7 - 8 내외)하에서 1단 소화조 내에서 struvite 형성을 막는 것은 어렵다. 한편 높은 온도와 낮은 pH에서는 침전물의 과포화가 발생하지 않았다.

(5) struvite 결정은 1단 소화조 내의 슬러지 floc 표면과 온도가 낮아지는 1단 소화조 유출관의 내부 벽면에 주로 침전되는 것이 관측되었고, 22 ℃정도로 온도가 더욱 낮아지는 2단 소화조 유출관에서 상당량이 부착되어 있는 것이 관측되었다.

(6) 소화조 내에서 환원된 Fe^{2+}이온은 인의 농도가 충분히 높고 알칼리도와 sulfide 농도가 낮다면 Vivianite ($Fe_3(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$)로 침전될수 있다. Vivianite의 침전은 빠른 형성속도 때문에 struvite의 형성에 영향을 주지 않는 것으로 예측되었다.

(7) 1단 소화조에서 Mg^{2+}이온은 10 mg/L 이하로 감소되는 반면에 암모니아와 인은 여전히 풍부한 상태이며, 따라서 소화조에 Mg^{2+}이온을 첨가함으로써 암모니아와 인의 재고정을 최대화하여 운전할 수 있을 것으로 예측되었다.

나. 인의 존재 형태별 분석

혐기성 소화시의 다양한 인 침전물을 직접 분석하기 위하여 X-ray diffraction 등을 사용하는 경우에는 형성된 침전물을 전자 현미경으로 찾고, 그 결정의 화학적 성분을 측정하게 되는데 슬러지의 복잡 다양한 불순물 때문에 정량적인 분석에는 어려움이 많다. 따라서 인의 존재 형태별 분석에는 정확성이 떨어진다는 평가에도 불구하고 순차적 용출법 (Sequencial extraction method)을 사용하는 것이 빠르고 간편한 방법이다.

슬러지 내 인의 존재 행태별 분석 (P-fractionation)은 원래 저질 (Sediment)내의 인의 존재 상태를 알리기 위한 시도에서 출발하고 있다. Hieltjes, *et al.,* (1980)는 호수에서 채취한 저질에서 인의 용출 가능량을 알아보기 위해 인의 존재 형태별 분석을 시도하였으며, 여러 가지 용매를 사용하여 용출시킨 인을 측정하는 순차적인 용출법을 정립하였다. 그 방법은 표 3.1에 나타난 바와 같이 슬러지를 여과시켜 여액 내의 용존성 인을 측정하고, 여과지내에 남아있는 나머지 시료를 건조시켜, 총 인을 측정한 후 건조시료 0.1 g에 순차적으로 NH_4Cl, NaOH, HCl 등의 용매를 사용하여 용출된 인을 측정하는 것이다.

이러한 방법을 원용하는 다양한 인 분석법이 제시되었는데, Psenner, *et al.,* (1988)는 저질 뿐만 아니라 슬러지와 같은 부유물에도 적용할 수 있는 방법을 제시하였다. 이후에 Uhlmann, *et al.,* (1990)은 일반적인 활성 슬러지 내의 인과 금속 양이온의 구성 분포를 밝히는데 Psenner, *et al.,* (1990)의 방법을 원용하여 좋은 결과를 얻었다. 이러한 용출법에서는 Ca에 결합된 인과 Mg과 결합된 인을 명확하게 구분할 수 있는 방법이 아직까지 나타나지 않고 있다. 또한 부분적으로는 가능하지만 Fe에 결합된 인과 Al에 결합된 인을 구분하는데도 한계를 가지고 있어서 보다 명확한 인의 구성분포와 각 침전물의 형성량을 알기 어려운 단점이 있다. 최근에 Carliell, *et al.,* (1997)은 이 방법들 (Uhlmann method 또는 modified Psenner method)과 Stover, *et al.,* (1976)이 제안한 슬러지 내의 금속 양이온 용출법(Stover method)을 이용하여 화학적인 인 제거 슬러지 및 BPR 슬러지의 혐기성 소화 전후의 인 존재 형태별 분석을 수행하였다. 그들이 사용한 Uhlmann method와 Stover method를 표 3.2과 표 3.3에 요약하였다. 이들의 분석 결과 양이온 용출법은 금속 양이온의 분포를 정확하게 구분하는데 다소 어려움이 있었으나, 인의 구분 정도는

비교적 안정적으로 재현이 가능한 것으로 나타났다. 특히 BPR 슬러지의 염기성 소화 전·후 인 분포와 금속 양이온을 조사한 결과 인의 함량이 상당히 증가되었을 뿐만 아니라, 용해성 Ca의 농도는 증가하고 용해성 Mg의 농도는 감소되어 struvite가 형성됨을 확인할 수 있었다고 한다.

표 3.1 인 측정을 위한 순차적 용출법 (Hieltjes method)

Extractants	Phosphorus species
Deionized water	soluble ortho-phosphate
(Persulfate Digestion)	Total phosphorus
NH_4Cl (1.0M, 50ml)	Adsorbed phosphorus
NaOH (0.1M, 50ml)	Phosphorus bound by Fe, Al
HCl (0.5M, 50ml)	Phosphorus bound by Ca, Mg
(persulfate Digestion)	Residual phosphorus

표 3.2 인 측정을 위한 순차적 용출법 (Uhlmann method)

Extractants	Phosphate Species	
	Soluble reactive phosphate (ortho-phosphate)	Total phosphate minus ortho-phosphate
Deionised water	Easily extractable (washable) phosphate	Easily extractable (washable) phosphorus
Bicarbonata-Dithionite	phosphate bound to ferric hydroxide	Organic phosphorus (poly-phosphate)
NaOH	Phosphate bound tometal oxides and exchaneable against OH^-;P compounds soluble in bases	Organic phosphorus and phosphorus bound to humic compounds
HCl	Phosphate bound to $CaCO_3$, $MgCO_3$ in apatite and possibly in struvite	Organic phosphorus
Aqua Regia Digestion	Not measured for ortho-phosphate	Any residual phosphate, possibly intracellular, very insoluble phosphorus precipitates such as $Cr(III)PO_4$

표 3.3 금속 양이온의 순차적 용출법 (Stover method)

Extraxtants	Metal Species
1.0M KNO_3	Metal bound by exchange sites in digested sludge
0.5M KF	Metal adsorbed to the sludge are removed through the formation of soluble metal-fluoride complexes
0.1M $Na_4P_2O_7$	Metal chelated complexed by the organic fraction of the sludge
0.1M EDTA	Metal carbonates
1.0M HNO_3	Metal sulphides other metal species not extracted by $Na_4P_2O_7$ or EDTA
Aqua Regia Digestion	Any residual metals in the sludge pellet

다. 혐기성 소화시 형성되는 인 침전물

인 침전물은 Ca^{2+}이온과 PO_4^{3-}이온의 반응에 의해 형성되는 calcium phosphate Mg^{2+}이온과 PO_4^{3-}이온, 그리고 NH_4^+이온이 반응하여 형성되는 struvite ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$)가 주류를 이루고 있는데 Borgerding (1972), Stumm과 Morgan (1981), Nriagu와 Moore (1984), Sen (1986), Mamais, *et al.*, (1994) Maqueda, *et al.*, (1994) 등의 연구결과에서 확인되고 있다. Legeros와 Legeros (1985)에 의하면 calcium phosphate는 Ca^{2+}와 PO_4^{3-}의 결합비에 따라 calcium phosphate dihydrate 또는 Brushite ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$), octocalcium phosphate, tricalcium phosphate, amorphous calcium phosphate 및 Hydroxyapatite ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$)의 형태로 침전물을 형성할 수 있다고 하였다. 표 3.4는 혐기성 소화조에서 형성 가능한 침전물의 특성에 대해 열거하였다.

Struvite는 Mg^{2+}, NH^{4+} 및 PO_4^{3-} 이온들이 결합하여 생기는 침전물로 다양한 양이온이 존재하는 혐기성 소화조 내에서 가장 쉽게 형성될 수 있는 광물질이다. Legeros (1985)는 Mg^{2+}, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}, 및 NH_4^+이온들을 포함하는 용액에서 struvite의 형성 속도가 상대적으로 빠르다는 사실을 보여 주었으며 또한 Ca^{2+}이온과 Mg^{2+}이온의 공존시 그 비에 따라 형성되는 물질이 다음과 같이 달라짐을 보여 주었다.

Mg / Ca	1.0 ~ 1.1	Struvite 형성
Mg / Ca	1 / 1.5	Brushite 형성
Mg / Ca	1 / 4.0	Whitlockite 형성

표 3.4 혐기성 소화조에서 형성 가능한 침전물의 특성

Precipitate	Formula	pK_{sp9}-log solubility product	pC_9-log concentration product	supersaturated conditions?	Thermodynamically stable precipitate
Calcium carbonate	$CaCO_3$	8.3	6.9	YES	YES
β-Tricalcium phosphate	β-$Ca_3(PO_4)_2$	24	31.8	NO	-
Calcium hydrogen phosphate	$CaHPO_4$	6.66	5.6	SLIGHT	NO
Ferrous phosphate	$Fe_3(PO_4)_2$	33	20~25	YES	YES
Ferrous carbonate	$FeCO_3$	10.7	5.7	YES	YES
Ferrous sulfide	FeS	18.1	12.2~15	YES	YES
Ferrous hydroxide	$Fe(OH)_2$	14.5	15.7	NO	-
Magnesium ammonium phosphorus	$MgNH_4PO_4$	13.0	12.0	YES	YES
Magnesiumcabornate	$MgCO_3$	5.0	6.5~7.5	NO	-
Magnesiumhydroxide	$Mg(OH)_2$	10.7	16.2~17	NO	-

Snoeyink와 Jenkins (1980)는 Los Angeless시의 Hyperion 하수처리장의 혐기성 소화조에 대한 연구를 통하여 Struvite 형성 및 발생방지 방법을 제시 하였다. 이어서 Mamais, *et al.*, (1994)은 이러한 struvite의 형성을 방지하기 위하여 $FeCl_3$를 사용하여 Vivianite ($Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$)의 형태로 인을 침전시키는 방안을 제시하고, $FeCl_3$의 사용량을 제시하였다.

한편 Gulbranden, *et al.*, (1983)은 PO_4-P농도가 32 mg/L까지 증가한 해수로부터 Bobierrite ($Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$)가형성되는 것을 발견하였으며 Hydroxya-patite에 의한 인 농도 조절에 대해서도 연구하였다. Legeros (1984)는 해수에

서 Newberyite ($MgHPO_4 \cdot 3H_2O$)와 struvite의 형성과정에서 pH와 Sr^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}, $P_2O_7^{4-}$등에 의한 형성제한 인자를 발견하였다.

Maqueda, *et al.*, (1994)은 혐기성 소화조에서 운전조건에 따라 형성되는 Struvite의 형태와 특성을 분석하고 확인하였으며, 그 형성기작을 연구하였다. Sen (1988)과 Knocke, *et al.*, (1988)등은 혐기성 소화조 내에서 인의 방출과 Struvite에 의해 인과 질소가 재고정 되어 제거될 수 있음을 보였다.

3.1.4 Struvite의 물리 · 화학적 특징

Struvite는 Mg^{2+}, NH_4^+ 그리고 PO_4^{3-}가 몰 비로 1:1:1로 결합한 결정체이며 guanite 또는 magnesium ammonium phosphate (MAP)라고도 불리어 진다. 존재 형태로는 $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$, $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$의 두 가지 형태가 있으며 백색을 띠고 있다. 비중이 1.7이고 열을 가했을 때 분해되며 용매가 물일 경우 용해도가 낮고 산일 경우 용해도가 매우 높다. 또한 알칼리 용액에서는 용해되지 않는다고 알려져 있다 (Borgerding, 1972). Seidel (1940)의 연구에 의하면 struvite는 강산과 약염기의 염 (Salts)에 의해 용해도가 증가한다.

3.1.5 Struvite 생성에 영향을 미치는 인자

오래전부터 혐기성 소화조나 소화과정 이후 후속되는 process의 장치표면이나 관로 내에 생기는 struvite scale 문제는 폐수처리시설에서 커다란 문제꺼리가 되었다. 따라서 struvite precipitation potential에 관한 지식은 struvite로 인해 생기는 여러 문제를 해결해야 하는 장치 설계자나 엔지니어에게 있어서 매우 중요한 문제로 대두되었으며, struvite에 대한 연구도 이를 배경으로 발전하게 되었다. 연구 결과 struvite 생성에는 여러 가지 인자가 관여하게 됨을 인지하게 되었다.

혐기성 소화조 내부와 폐수 내에 존재하는 Mg^{2+}, NH_4^+, PO_4^{3-}이온들이 자발적으로든 인위적으로든 $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$나 $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$의 형태로 침전하기 위해서는 결정화 (Crystallization)과정을 반드시 거쳐야 하며 이는 metastable zone에서 발생하게 된다. 결정화는 두 가지 메커니즘에 의해 발생하게 되는데 첫 번째는 핵을 형성하는 과정 (Nucleation)이고, 두 번째는 그 핵이 성장 (Ggrowth)하는

과정이다. Nucleation은 용액으로부터 결정 (Crystal)을 생성하는 과정이고 growth는 이온들이 결정표면 (Crystal surface)으로 이송된 후 결정격자 (Crystal lattice) 내로 침투하여 결정이 커지는 것을 말한다. 용액 내에 seed crystal의 농도가 작을 경우에는 nucleation과 growth가 동시에 일어나게 되며 이를 spontaneous 혹은 homogeneous crystallization이라고 한다. Crystal의 농도가 높을 경우는 growth가 crystallization과정을 지배하게 되며 이를 heterogeneous crystallization이라고 한다 (Momberg and Oellermann, 1992). 이러한 결정화는 주위의 조건에 따라 kinetics이 달라지게 된다. Struvite 생성시 kinetics은 매우 복잡하면서도 느리다. 결정화가 빠르게 진행되기 위해서는 Mg^{2+}, NH_4^+, PO_4^{3-}이온들이 다른 이온들에 비해 과포화되어 있어야 하며 적정 pH 및 온도가 요구되어 진다 (Momberg and Oellermann, 1992). 또한 혐기성 소화조에서 seed material로서 magnesia crinker의 주입에 의해 magnesia에 함유된 Mg이 용해됨에 따라 struvite로 결정화 시켜 제거할 때 seed material로서 분말화 된 struvite를 주입하였을 경우 주입하지 않은 경우 보다 질소 제거 효율이 틀려진다고 보고하고 있다 (김만수, 2000). Struvite 생성에 미치는 위의 여러 인자들 중 지금까지 가장 많이 연구된 온도와 pH에 대하여 더 자세히 살펴보기로 하겠다.

가. 온도의 영향

온도에 따른 struvite의 용해도는 많은 사람들에 의하여 연구되어졌다. Borgerding (1972)은 그의 논문에서 온도에 따른 struvite 용해도를 그림 3.3과 같이 나타내었다. 그림 3.6에서 약 25 ℃에서 $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$의 용해도가 약 500 mg/L를 나타내는 반면 Chirmuley (1995)의 연구에서는 25 ℃에서 $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$의 용해도가 160 mg/L라고 보고하고 있다. Burns and Finlayson (1982)은 struvite의 온도에 따른 용해도에 관한 연구에서 표 3.5의 결과 값을 얻었으며, 온도가 증가함에 따라 struvite의 용해도도 증가한다는 것을 관찰할 수 있다. 하지만 이러한 경향은 그림 3.6에서 관찰되는 경향과는 다른 점을 보인다. 그림 3.6에서는 약 25 ℃에서 용해도가 최대이고 온도가 높아짐에 따른 solubility product constant (K_{SP})는 많은 연구자들에 의하여 연구가 되었으며 이 값은 연구자들에 따라 약간씩 차이가 있다. 25 ℃에서 지금까지 알려진 pK_{SP}는 12.6 - 13.15이며 12.6 (25 ℃, negligible ionic

strength)이 여러 논문에서 가장 널리 인용되어지는 값이다 (Ohlinger *et al.*, 1998).

Taylor *et al.*, (1963)는 ion activity와 magnesium phosphate complex의 여러 종류 중 하나의 magnesium phosphate complex만을 고려하여 같은 온도에서 13.15 (25 ℃, negligible ionic strength)의 pK_{SP} 값을 얻었다. 이 값은 1982년 Abbona와 그의 동료들이 연구한 값과 일치했으며 1994년까지 가장 정확한 값으로 인식되었다 (Buchanan *et al.*, 1994). 하지만 위의 pK_{SP} 값들은 실 폐수에서 반드시 고려해야 할 이온 강도 (ionic strength) 및 여러 이온들과의 관계를 무시한 계산 값들이며 이러한 점을 인식한 Ohlinger *et al.*, (1998)은 3종의 magnesium phosphate complexes와 이온강도를 고려하여 pK_{SP} 값이 13.26이라는 연구결과를 발표하였다. 이는 Taylor *et al.*, (1963)이 발표한 pK_{SP} 값과 거의 비슷하다. Ohlinger *et al.*, (1998)은 struvite solubility의 정확한 값을 위해서는 effective ion concentration사이에 작용하는 이온강도와 여러 종류의 magnesium phosphate complexes의 고려가 필수적이며 이러한 요소들을 고려하지 않을 겨우 기존에 발표된 것과 같은 낮은 struvite solubility 값을 얻게 된다고 강조하였다. 이온들의 정전기적 상호작용 (Electrostatic interactions)은 이온들 간의 activity나 effective concentration을 감소시키기 때문에 이온강도를 고려할 경우 struvite precipitation potential이 감소하게 된다.

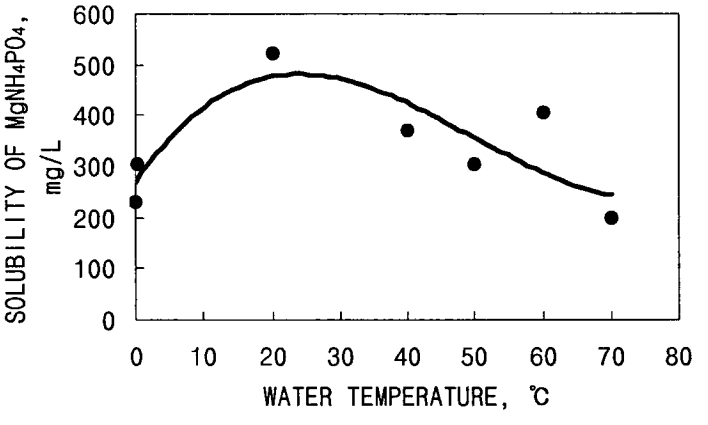


그림 3.6 온도에 따른 struvite 용해도

(Borgerding,1972).

표 3.5 온도에 따른 struvite 용해도 (Burns and finlayson, 1992).

Temperature (Degrees Centigrade	pK_{sp}^{*}	pK_{sp}^{**}
25	13.12±0.05	7.58×10^{-14}
35	12.97±0.03	1.07×10^{-13}
38	12.94±0.06	1.15×10^{-13}
45	12.84±0.03	1.44×10^{-13}

* $pK_{sp} = -\log_{10}[(Mg^{2+})(NH_4^{+})(PO_4^{3-})]$.
** $K_{sp} = [(Mg^{2+})(NH_4^{+})(PO_4^{3-})]$.

나. pH의 영향

Struvite는 어떤 계 내에서 Mg^{2+}, NH_4^{+}, PO_4^{3-}이온들의 농도가 struvite solubility를 초과할 때 생성되는데 이때 그 계 (System)내의 pH와 세 이온들이 농도에 의존하게 된다. 이 세 성분들은 모두 pH에 의존하기 때문에 pH와 함께 struvite solubility도 변하게 된다 (Ohlinger *et al.*, 1998). Nurns and Finlayson (1982)은 struvite의 thermodynamic solubility product는 pH에 따라 거의 변하지 않지만 struvite의 용해도는 pH에 매우 크게 의존한다고 하였다. struvite의 pH에 따른 용해도에 관한 여러 연구에서 struvite의 최소 용해도는 pH 10.7에서 나타난다는 보고가 있긴 하지만, Buchanan *et al.*, (1994)은 MINTEQA2와 aquatic equilibrium model을 이용한 결과 struvite의 최소 용해도는 pH 9.0에서 나타난다고 보고하였다. 하지만 Ohlinger *et al.*, (1998)은 이온강도와 계 내에 있는 여러 종의 magnesium phosphate complexes를 고려하여 pH 10.3에서 struvite solubility가 가장 낮다는 연구 결과를 발표하였다. 한편 Burns and Finlayson (1982)은 소변 (Urine)에서 struvite 형성에 필요한 pH는 7이상이며, pH 7.4에서 pH 6.8로 단지 pH가 0.6만 떨어져도 용해도가 75% 증가하게 되며 pH를 4.0으로 떨어뜨리면 용해도가 70배정도 증가하게 된다는 연구결과를 발표하였다.

Borgerding (1972)은 struvite의 용해도가 pH가 증가하면 감소하게 되며

struvite의 생성 효율을 높이기 위해서는 pH가 8.0이상이 되어야 한다고 보고하였다. 그림 3.7는 pH에 따른 struvite의 용해도를 나타낸 그림이며 pH가 낮아질수록 struvite의 용해도가 급격히 높아짐을 관찰할 수 있다. pH를 높이는 방법으로 외부에서 화학약품을 넣어주는 방법이 있으며 포기 (aeration)를 통해 CO_2를 탈기시키는 방법이 있다. CO_2에 의한 탈기는 외부에서 주입하는 알칼리제 비용을 절감하는 효과가 있다 (Battistoni *et al.*, 1997).

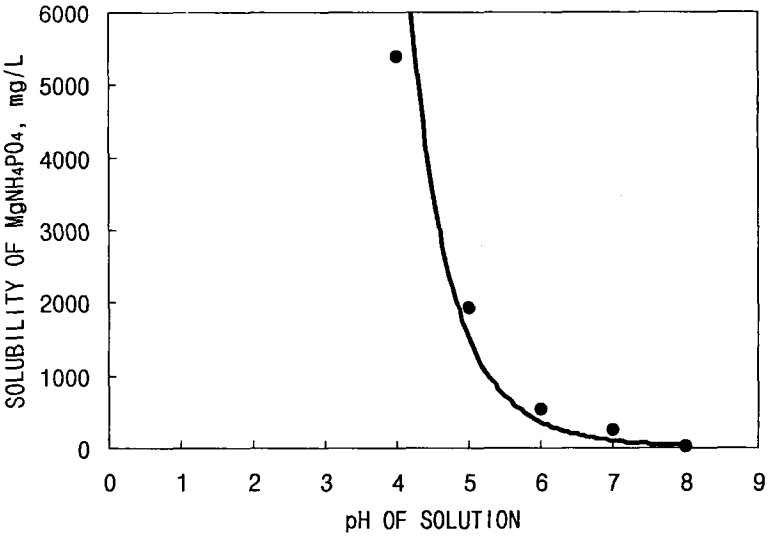


그림 3.7 pH에 따른 struvite의 용해도 (Borgerding, 1972).

3.1.6 Struvite 형성 열역학

가. Solubility Product Constant

각각의 struvite 활성화도 (The product of the activities)는 이온의 활성화도와 관련되어진다. 용액이 고체상 (Solid phase)과 평형을 이루고 있을 때, IAP (Ion Activity Product)는 용해도적 상수라 불려 지며, K_{sp}는

$$\{Mg^{2+}\}\{NH_4^{+}\}\{PO_4^{3-}\}=K_{sp} \qquad 식(2.7)$$

Bube (1910)는 struvite에 대한 용해도적 값을 2.5×10^{-13}으로 보고하였다 (25 ℃, 무시할만한 이온강도에서). Taylor 등(1963a)은 struvite의 용해도적 값을 7.08×10^{-14}로 보고하였으며 (25 ℃, 무시할만한 이온강도에서), 기술적 장점 때문에 Bube (1910)에 의해 보고되어진 용해도적 보다 폭넓게 이용되고 있다. Struvite의 열역학적 특성은 struvite가 용석의 주요 구성성분이기 때문에 의학자들에게도 관심의 대상이 되고 있다. Burns and Finlayson (1982)은 struvite가 요도결석에서 16 % 정도 발견되어졌다고 보고하였다. Burns and Finlayson (1982)은 25 ℃에서 Taylor 등(1963a)에 의해 보고되어진 용해도적을 실험적으로 확인하였으며, 38 ℃ (인간의 신체온도)에서의 용해도적을 결정하였다.

나. 용액의 IAP 결정

식 2.10을 이용한 용해도적 상수의 결정은 struvite 생성에 관련이 있는 시료의 포화농도로서 결정될 수 있다. 주로 phosphorus, ammonia와 magnesium의 총 분석적 농도가 이온 활성화 농도 보다 더 잘 알려져 있다. 그러나 포화농도는 struvite 이온사이에서 발생하는 종형성에 대한 지식과 용액의 pH, 이온강도를 이용함으로서 결정되어질 수 있다.

Burns and Finlayson (1982)은 phosphorus, ammonia와 magnesium 이온의 특별한 종형성에 대해 보고하였다. 다음의 물질수지 방정식은 Booram 등(1975)에 의해 보고되어진 struvite구성 성분의 주요농도 (표 3.6)를 가지고 제안되어진 종형성을 화합하여 나타낸 것이다. 하지만 이러한 종들의 선택이 포괄적인 것을 의미하는 것은 아니다. 그러나 Booram 등(1975)에 의해 보고되어진 것은 Stumm 과 Morgan (1970)에 의해 주어진 예 보다는 좀더 포괄적이며 다음과 같이 쓰여졌다.

$$[Mg^{2+}]+[MgPO_4^-]+[MgHPO_4aq]+[MgH_2PO_4^+]+[MgOH^+]$$
$$=C_{T,Mg}=0.00197molar \quad \text{식(2.8)}$$

$$[H_3PO_4]+[H_2PO_4^-]+[HPO_4^{2-}]+[PO_4^{3-}]+[MgPO_4^-]+[MgHPO_4aq]+[MgH_2PO_4^+]$$
$$=C_{T,PO4}=0.00263molar \quad \text{식(2.9)}$$

$$[NH_3]+[NH_4^+]=C_{T,NH4}=0.0268molar \quad \text{식(2.10)}$$

Struvite 생성을 위해서는 단지 $[Mg^{2+}]$, $[NH_4^+]$, $[PO_4^{3-}]$의 농도에 크게 의존하며, 윗 식들은 3개의 방정식과 11개의 미지수로 구성되어져 있다. 여기서, $[H_3PO_4]$는 pH 7.5에서 무시할만한 농도일 것으로 가정할 수 있다. 이때 $[Mg^{2+}]$, $[NH_4^+]$, $[PO_4^{3-}]$의 농도를 계산하기 위해 7개의 추가적인 방정식이 유도되며 다음과 같이 표현된다.

표 3.6 pH 7.5인 혐기성 라군 에서의 struvite구성 성분의 주요농도
(Booram *et al.*, 1975)

Constituent	Concentration	
Total magnesium	48 mg/L	1.97×10^{-3} moles/L
Total ammonium as N	375 mg/L	26.8×10^{-3} moles/L
Total phosphate as PO_4^{3-}	250 mg/L	2.63×10^{-3} moles/L

$$[H^+]\times[HPO_4^{2-}]/[H_2PO_4^-]=K_2 \quad \text{식(2.11)}$$

$$[H^+]\times[PO_4^{3-}]/[HPO_4^{2-}]=K_3 \quad \text{식(2.12)}$$

$$[Mg^{2+}]\times[PO_4^{3-}]/[MgPO_4^-]=K_{mg} \quad \text{식(2.13)}$$

$$[Mg^{2+}]\times[HPO_4^{2-}]/[MgHPO_4aq]=K_{Mg,2} \quad \text{식(2.14)}$$

$$[Mg^{2+}]\times[H_2PO_4^-]/[MgH_2PO_4^+aq]=K_{Mg,3} \quad \text{식(2.15)}$$

$$[Mg^{2+}]\times[OH^-]/[MgOH^+]= {}^{1)}K_1 \quad \text{식(2.16)}$$

$$[H^+]\times[NH_3]/[NH_4^+]=K_N \quad \text{식(2.17)}$$

$^{1)}K_1$ 값은 이온강도 영향 때문에 정확하지 않다.

여기서, 방정식 2.18은 추가적인 미지수 $[OH^-]$를 대입하였다. 전하 평형방정식 (Charge-balance equation)은 요구되어지는 많은 식을 풀기 위해 대입되어질 수 있다.

$$2[Mg^{2+}]+[MgOH^+]+[H^+]+[NH_4^+]+[MgH_2PO_4^+]$$
$$=[H_2PO_4^-]+2[HPO_4^{2-}]+3[PO_4^{3-}]+[MgPO_4^-]+[OH^-] \quad \text{식(2.18)}$$

각각의 문헌에 보고되어진 평형상수에 대한 값들을 표 3.7에 나타내었다. 많은 방정식들은 일련의 비선형 방정식들로부터 나온 결과를 대입함으로서 줄일 수 있다. 위와 같은 방정식들이 풀이되어 각 이온의 농도가 밝혀지면, struvite 포화농도

는 결정되어질 수 있고 IAP (Ion activity product)를 구할 수 있다.

표 3.7 평형 상수 값 (25℃)

Constant	Equation	Value	Reference
pK_{SP}	1	13.15	Taylor et al., (1963a)
pK_2	5	7.2	Bates & Acree, (1943)
pK_3	6	12.36	Stumm & Morgan, (1981)
pK_{Mg}	7	6.59	Burns & Finlayson, (1982)
$pK_{Mg,2}$	8	2.87	Taylor et al., (1963b)
$pK_{Mg,3}$	9	1.51	Burns & Finlayson, (1982)
pK_1	10	2.58	Stock & Davies, (1948)
pK_N	11	9.25	Bates & Pinching, (1949)

3.1.7 역삼투(RO) 공정

가. 역삼투 원리

용매는 투과시키지만 용질(이온, 분자)은 거의 투과시키지 않는 성질을 가진 반투막(semipermeable membrane)을 그림. 3.8과 같이 용질농도가 낮은 쪽과 높은 쪽을 접하게 하면 전체 계의 Gibbs Energy가 최소화 되려는 현상이 자발적으로 일어난다. 그 결과 용매가 용질의 농도가 낮은 쪽에서 높은 쪽으로 이동하여 희석하려는 특성을 가지며 이러한 화학적 포텐셜(chemical potential)에 의한 자연 현상을 삼투작용(osmosis)이라고 한다. 이러한 구동력(driving force)은 용질의 농도 차에 의한 화학적 포텐셜이 된다. 용매의 이동에서 용질의 농도가 높은 측에 작용하는 압력을 삼투압(osmotic pressure)이라고 한다(Mulder, 1996, Baker, 2000).

삼투(osmosis) 현상은 반투막을 사이에 두고 저농도의 용매가 고농도의 용액으로 이동하는 현상으로 막 양측의 화학적 포텐셜이 같아지게 되면 용매의 이동은 정지하게 되고 수두차이만큼의 삼투압차가 발생한다. 이때 고농도의 용액에 삼투압

차 이상의 압력을 사하면 삼투현상과 반대로 고농도 측의 용매가 저농도 측의 용액으로 역류하게 되는데 이를 역삼투(reverse osmosis)현상이라 한다(Winston *et al.*, 1992, Matsuura *et al.*, 1989, Caetano *et al.*, 1995).

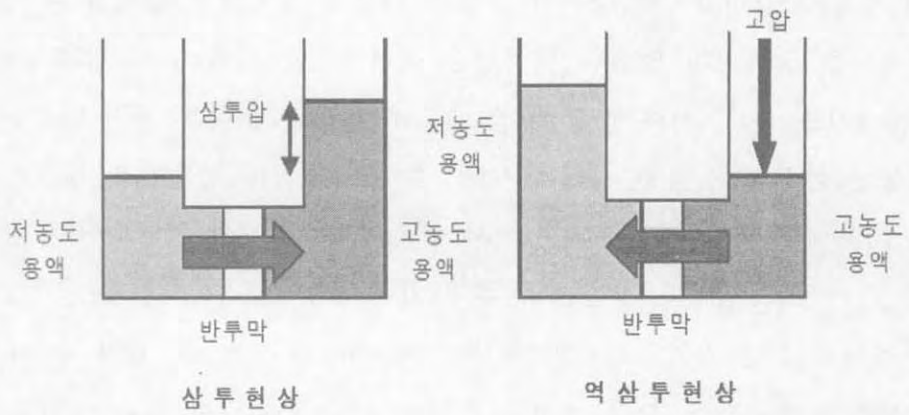


그림 3.8 삼투현상 및 역삼투현상

염수를 예를 들면 삼투압 Π(kg_f/cm^2)는 염소이온 농도(mg/L) 및 수온(℃)의 함수로서 식 (1)로 나타낼 수 있다.

$$\Pi = 1.0332 \times (1.240 + 0.00454 \times T) \times Cl^- \times 10^{-3} \quad (1)$$

이러한 희석은 삼투압과 액면 차의 압력이 일정할 때까지 계속되며, 삼투압은 용해되어 있는 염분농도에 거의 비례하여 용질 1,000 mg/L 당 0.6-0.8 kg_f/cm^2 정도로서 표준해수(TDS : 35,000 mg/L, 염소이온농도 : 19,800 mg/L)의 경우는 약 25 kg_f/cm^2이 발생한다. 반대로 삼투압보다 높은 외부 압력을 가하면 물은 용질의 농도가 낮은 담수 쪽으로 이동하게 되는데 이 현상을 역삼투라고 한다. 이와 같은 역삼투 원리를 이용하여 보통 30-100 kg_f/cm^2의 압력구배(pressure gradient)를 구동력으로 하여 반투과성 막을 통해 각종 염이나 유기물질을 분리하는 것을 역삼투 분리공정이라 한다.

역삼투 분리막 공정은 공업용수의 처리나 수질오염의 제어에 있어서 중요한 역할을 하고 있다. 현재 수처리용 분리막으로 사용되고 있는 역삼투막은 salt, glucose, lactose와 같은 저분자량 용질을 분리할 수 있어 해수나 염수의 탈염에 의

한 식수 제조 및 산업폐수 처리에 사용되고 있으며 초순수 제조로 전자 및 반도체 산업에도 이용되고 있다.

역삼투 공정의 장점으로는 연속 공정이 용이하며 물리적 조작이므로 장치가 간단하고 증류나 결정화처럼 상전이가 없기 때물에 상온에서 조작할 수 있다는 점이다. 상전이를 동반하지 않는다는 특성은 에너지 소모량에 있어 경제성이 크다는 장점을 가지기도 한다. 이와 같은 장점 때문에 1970년대 이후 해수 담수화, 폐수처리, 유기물질 회수, 식품농축, 초순수 제조 및 의약품이나 생물학적 제품의 분리 등 이온 및 10Å 이내의 용질분리에 있어서 급속히 그 용도가 확장되어져 왔다. 또한 역삼투막을 이용한 수처리 방법은 분자 크기에 따른 조작이 아니므로 정밀여과나 한외여과에서와 같은 유기물의 침착현상이 적으며, 결과적으로 막의 수명도 길어진다. 역삼투막은 용존염을 분리 제거할 뿐만 아니라 분자량이 적은 유기물 및 방향족 탄화수소 등의 분리조작에도 그 이용 가능성이 높이 평가되어지고 있다.8

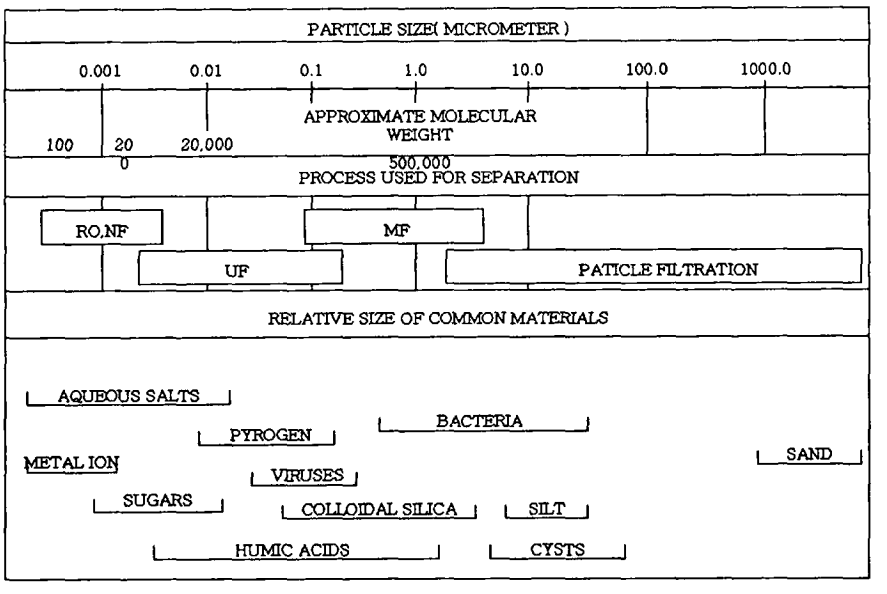


그림 3.9. 분리막 공정에 따른 분리 범위

나. 분리막의 재료

역삼투 분리막의 재료로는 크게 cellulose acetate계 비대칭막과 방향족 polyamide계 복합막으로 나뉜다.

Cellulose acetate계 비대칭막은 Loeb와 Sourirajan에 의해 개발된 막으로 두께

가 100-200㎛의 반투막이며 두께가 0.25-1㎛의 조밀한 활성층과 수십 ㎛정도의 세공이 다수 존재하는 스펀지 형태의 지지층으로 구성되고 이 두층이 같은 재질로 되어있는 것이 특징이다. 이들 두층 중 조밀한 구조의 활성층만이 염제거 작용에 영향을 주며 지지층은 활성층이 고압에서도 견딜수 있도록 지지하는 역할을 한다. 염의 분리작용을 하는 활성층의 두께가 전체의 1/1000 정도로 얇은 것은 물의 투과에 대한 저항을 감소시켜 막투과 유속을 증가시키기 위함이다. 활성층을 이용하여 고압으로 염을 제거할 때 압력이 증가함에 따라 막투과 염제거율은 상승한다 (Sourirajan, 1977, Lloyd, 1985).

Polyamide계 복합막의 분리기능을 담당하는 활성층과 지지층이 기본적으로 다른 재질로 구성되어 있다. 복합막은 비대칭막에 비해 막의 표면적이 넓어서 단위압력 대비 막 투과유량이 많으며 염제거율이 월등히 높은 특징을 가진다.

그러나 cellulose acetate계 막은 운전 가능한 pH범위가 좁으며 높은 압력을 사용하여 운전에 필요한 비용이 많이 들고 생산수의 수량 및 수질이 polyamide계 역삼투막에 비해 떨어지는 등 여러 가지 단점 때문에 현재는 활용도가 감소하는 추세이다. 이에 반해 polyamide계 막은 Cellulose acetate계 막과 비교할 때 pH 변화에 대해 안정성이 높고 낮은 압력 하에서 운전이 가능하며, 염제거율까지 뛰어나 현재 사용되는 역삼투 분리막의 주종을 이루고 있다(Kim, 2000).

표3.8 cellulose계와 polyamide계 막의 특성(새한, 2000)

항목		polyamide계 막	Cellulose계 막	비고
pH 범위		2-12	4-6	pH조정 범위 차이
운전압력 (kg_f/cm^2)		15	30	동력비 차이
염제거율 (%)	증발잔류물(TDS)	99+	98	제거율 차이
	실리카(SiO_2)	99+	95	제거율 차이
물리/화학적 안정성		안정	불안정	
장기 운전시 물성저하		생산수량	염제거율	
3년후	염투과율	30%↑	100%↑	후단 이온교환수지의 재생주기에 영향
	염제거율	99%→98.7%	98→96%	
살균용 산화제		제거	첨가	
미생물에 의한 막의 오염		많음	적음	

다. 역삼투 분리막의 구조

역삼투막의 구조는 일반적으로 01-08㎛의 두께를 갖는 활성층과 50-150㎛의 두께를 갖는 다공성 지지층으로 구성되고 있으며 지지층은 다시 polyamide 박막을 코팅할 표면이 되는 다공성 polysulfone으로 이루어진 지지층과 기계적 강도를 높여주는 polyester 직물로 만들어진 지지층으로 구분할 수 있다. Polyester 직물은 생산공법에 따라 직포와 부직포가 함께 사용되며 두께는 약 90-150㎛으로 polysulfone 캐스팅 시 용액의 침투능과 접착력이 선정의 중요한 인자가 된다. 내부 구조에 따라 일체형 비대칭막과 박막형 복합막이 있으며 이중 복합막은 얇고 조밀한 활성층을 가교시켜 보다 높은 내화학성을 얻을 수 있으므로 높은 선택도와 투과유량을 갖도록 할 수 있는 장점이 있다. 또한 물리적, 화학적으로 견고하고 수투과량이 우수한 지지막을 사용함으로써 어려운 조건에서의 조작을 가능하게 한다(Koo *et al.*,).

역삼투막을 이용한 분리공정에서 가장 중요한 특성은 전해질 수용액상에서 이온 성분을 분리해내는 능력으로 물의 수송률(transport coefficient)과 염의 수송률에 의해 성능이 결정된다. 수솔률은 막의 단위면적, 단위시간당 특정한 온도, 특정

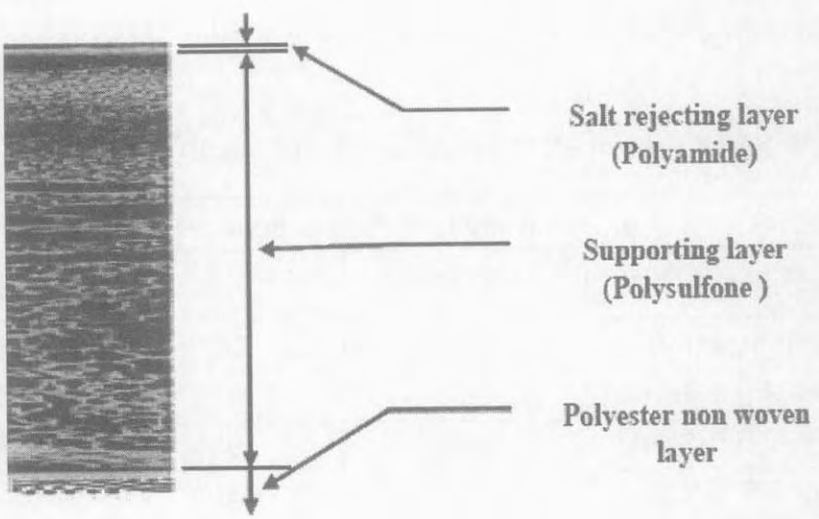


그림 3.10 합성 polyamide 막의 단면

한 압력, 특정 pH에서 주어진 염의 농도에서의 물 또는 염의 수송량이다. 일반적으로 물은 생산유량(flux)으로 표시하고 염은 투과율(salt passage)보다는 제거율(salt rejection)로 표시한다. 염제거율은 운전조건에 따라 달라지지만 염의 수송률은 막

이 가지는 고유의 특성으로 나타낼 수 있다.

전해질 수용액에서 이온성 용질을 분리해 내는 원동력은 화학적 포텐셜 구배와 정전기적 포텐셜 구배에 의해 나타난다. 그러나 막을 통한 실질적인 이동 기구는 아직 명확히 작용 기작이 알려져 있지는 않다. 단지 농도 구배, 압력 구배, 전위차 구배에 의해 용매나 용질이 막을 투과하는 속도 차이에 의해 일어난다는 결과로 미루어 막의 성능을 알기위해서는 투과도를 이용하는 것이 유용하고 널리 이루어지고 있는 연구의 방법이다.

역삼투 분리막은 이온 수준의 미세한 물질을 전해질 용액상에서 분리해 낼 수 있는 특성을 가지고 있다. 그러므로 높은 투과 성능과 염제거율, 그리고 기계적 강도가 동시에 우수해야 한다. 높은 투과 성능과 염제거율을 만족시키기 위해서는 분리막의 활성층은 박막이어야 하고 친수성이어야 한다. 활성층은 용매와 용질의 수송능을 결정하는 기능을 한다. 또한 역삼투압 이상의 높은 구동압력을 지탱할 수 있는 기계적 강도를 얻기 위해서는 지지층 상에 활성층이 코팅이 된 복합 박막 구조를 가지는 분리막의 구조가 요구된다. 이러한 요구는 적합한 활성층막이 polyamide 고분자 박막으로 제시되었다.

복합막의 제조방법으로는 lamination, dipping, plasma 중합법, 그리고 계면중합법 등이 있으나 현재 계면중합이 보편적으로 사용되고 있다. 사용액상과 유기용액상에 각기 용해되어 있는 두 반응물이 서로 불용성인 이 두 액상의 계면에서 반응하여 고분자를 형성하게 된다(Kim, *et al.*, 1994). 계면 중합 반응에서 trimesoyl chloride(TMC)가 m-phenylenediamine(MPD)의 free amine 전자의 친핵성 공격을 받으면 amide 관능기를 가지며 분자량이 커서 박막을 형성하게 되는데 J. Cadotte, (1981)는 방향족 monomeric diamine을 3개 이상의 carbonyl halide기를 갖는 acyl halide와 계면 반응 시키면 기존의 지방족 diamine계 막보다는 훨씬 성능이 우수한 복합막을 얻을 수 있다는 것과 MPD와 TMC의 조합이 가장 좋은 성능을 나타냄과 단량체의 비가 6:4일 때 가장 우수한 투과성능을 보이는 것으로 발표하였다.

라. 역삼투막 모듈의 특징 비교

역삼투막에서 실제 사용되어지는 막 모듈의 특징은 다음과 같으며 유량 및 제거율, 설치면적, 초기 투자비용 등의 경제성 등이 검토되어 설치되어져야 한다. 실제 나선형막이 가장 널리 사용되어진다.

표 3.9 모듈의 특징 비교(1)

특 성 (Characteristic)	중공사막 (Hollow-Fiber)	나선형막 (Spiral wound)	관형 및 평막 (Tubular & Plate &Frame)
유량 및 제거율	High	Moderate	High
pH 허용범위	4-10	4-7	4-7
설치면적당 생산	Excellent	Good	Fair
오염저항성	Low	Medium	High
크리닝 용이성	Fair	Good	Excellent
단위용량당 처리비율	Low	Low	Higher
사용압력 (PSI)	250-800	250-800	400-800
Product pumping Required	Rarely	Occasionally	Always
전처리 및 막의 크리닝	복잡 (Complicated)	적당 (moderate)	단순 (Simple)

표 3.10 모듈의 특징 비교(2)

구분	Tubular (관형)	Hollow fiber (중공사형)	Plate & Frame (평판형)	Spiral wound (나권형)
구조	다공관에 원통형으로 막을 여러 개 장착한 것으로 가장 간단한 구조	외경 0.1~0.5㎜의 막다발의 양쪽 끝부분을 에폭시로 접착하여 만들며 타모듈과는 달리 막의 지지체가 없는 구조	막과 지지체를 Sand-witch형으로 적층시켜 모듈화	2장의 평막 사이에 통수가능한 지지체를 놓고 막의 외면에는 그물 형태의 스페이서를 적층시켜 롤케익 형태로 말아서 만든 모듈
장점	· 다량의 물로 운전가능 · 고농도의 폐수 처리가능 · 세정이 쉬움	· 모듈당 처리수 생산능력 큼 · 저점도, 저슬러지 형성물질 분리에 적합(순수제로) · 역세척가능	· 막의 운전, 분석이 용이	· 모듈당 막면적이 넓음 · 높은 투과유속과 간단한 장치
단점	· 고에너지 소모 · 적은 투과면적 · 큰 장치용량으로 부지면적의 소요가 큼	· 한계치, 탁도한계가 낮아 타설비에 비해 전처리가 많아짐. · 막교환이 가장 어렵고 비용이 많이 소요 · 고압에서 사용 곤란	· 고에너지 소모 · 막교환이 어려움	· 좁은 유로단면적으로 막오염이 높음 · 막의 세정에 의한 회복이 나빠 수명이 짧음
처리대상	고탁질 함유액체 폐수처리	초순수제조	슬러지 다량 함유물질, 고분자물질	정수처리, 해수 담수화

3.1.8 경제성 평가

산업의 발달과 생활의 질이 나아지면서 유기물질의 함유량이 높은 하수 및 오수슬러지, 축산 폐수슬러지 혹은 양식장 등 집락배수시설로부터 발생되는 유기성 슬러지와 음식물쓰레기의 배출량이 늘어나고, 2005년부터 액상 유기성 폐기물의 매립지로의 직접매립과 해양투기가 금지되면서(폐기물 관리법) 액상 유기성 폐기물의 재활용 방안이 대두되었다.

유기성 폐기물의 재활용에 관한 연구는 1960년대에 구미지역을 중심으로 이루어지게 되었다. 먼저 혐기성 박테리아 의한 메탄의 생성 및 연료화에 대한 연구가 많이 진행되었으나 긴 체류 시간(Retention time)과 발효시 박테리아군의 불안정성 때문에 대량생산 과정에 많은 문제점을 노출하게 되었고, 1970년대에 접어들면서 유기성 폐기물의 비료화에 대한 연구가 활발히 진행되었 다. 그러나 퇴비화과정은 그 숙성시간이 너무 길고 (수개월) 또한 넓은 부지를 필요로 하여 매일 매일 쏟아지는 대량의 폐기물을 소화하기에는 그 한계가 있다. 또한 경관을 해치게 되고 악취를 풍기는 등 또 다른 환경오염을 야기하게 되어 구미 선진국에서는 80년대 중반에 접어들면서 퇴비화에 관한 연구는 거의 자취를 감추게 되고 발효에 의한 유기산이나 알코올의 생산, PHB와 같은 생분해성 플라스틱의 생산, single cell protein(SCP)의 생산 등 고부가가치성 상품을 생산함으로서 유기성 폐기물을 재활용하는 연구를 활발히 진행하고 있다.

이런 고부가가치성 상품생산에서 꼭 주지할 점은 상품생산에 드는 생산비용과 기존의 상품과의 성능 비교일 것이다. 이런 점에서 음식물 쓰레기의 발효를 통한 친환경 제설제의 생산에 필요한 것 중이 하나가 경제성 평가일 것이다.

3.1.9 제설제 일반

제설제는 융빙제와 마찰제로 나눌 수 있다. 융빙제는 겨울철 강설시 눈위에 직접 살포하여 어는점 내림현상과 발열 또는 흡열 반응을 일으켜 눈을 녹일 수 있는 화합물이며 마찰제는 직접 눈을 녹이지는 못하지만 압설 및 결빙 노면에서 미끄럼저항을 확보하게 해준다. 표 3.11은 국내에 알려진 융설, 융빙제의 종류로서 전 세계에서 가장 많이 사용하고 있는 염화물계 제설제로는 염화칼슘, 소금, 염화마그네슘 등이 있다. 비염화물 제설제로는 CMA(Calcium Magnesium Acetate), 초산칼륨

(Potassium Acetate), 산화칼슘계 등이 있으며 현재 가격과 기술적인 문제로 일부 지역 등 소규모로 사용되고 있으며 대량 생산되고 있지 않다. 마찰제로는 모래를 가장 많이 사용하고 있으나 지속적인 강설시 효과를 기대하기 어렵고 배수관 및 집수정 막힘, 눈이 다 녹은 후 도로 노면위에 잔류한 모래로 인하여 추가 미끄럼사고가 발생할 수 있고 봄철 모래수거 작업에 많은 인력과 비용이 추가적으로 소요되고 있어 가급적으로 사용을 자제할 필요가 있다.

표 3.11 융설, 융빙제의 종류

구 분		형 태	용 도	액상농도	비 고
염화물계	염화칼슘	고체	도로제설용	20 ~ 45%	우리나라 주 제설제 북미지방에서 소금과혼용
	소금	고체	도로제설용	-	미국, 캐나다,유럽, 및 일본의 도로용 주제설제
	염화마그네슘	고체	도로제설용	20 ~ 35%	북미 추운지방에서 소금과 혼용
	염화칼슘+방청제	고체	도로제설용	-	국내개발
초산염계	CMA	고체	도로제설용	25%	미국과 캐나다에서 일부 사용
	초산칼륨	액체	공항도로 제설용	50%	-
	산화칼슘계	고체	도로제설용	-	국내 개발(모래혼합)
글리콜계	EG(Ethylene Glycol)	액체	항공기 및 공항도로제설용	70%이상	-
	PG(Propylene Glycol)	액체	항공기 및 공항도로제설용	-	-
기타	복합유기산염	고체	도로제설용	-	국내개발

가. 염화물계 제설제

염화물계 제설제는 겨울철 강설시 전세계적으로 가장 많이 사용되고 있는 제설제로서 가격대비 성능은 우수하지만 도로 주변 구조물의 부식문제와 환경문제 등이 발생하는 단점이 있다.

(1) 염화칼슘($CaCl_2$)

염화칼슘은 국내에서 가장 많이 사용되는 제설제로서 가격은 175원/kg(국산, 03. 9)으로 소금보다 단가가 높아 북미, 유럽 등에서는 적은 양만 사용하나 초기융빙효

과가 우수해 국내에서 가장 많이 사용하고 있다. 염화칼슘은 소다회 생산 후 발생한 부산물로서 수분을 흡수하는 능력이 뛰어나 바람에 잘 날리지 않지만 눈을 녹인 후에도 쉽게 증발하지 않고 노면위에 오래 동안 남아있게 된다.

(2) 염화나트륨(NaCl)

염화나트륨은 국내보다는 북미, 유럽 등에서 염화칼슘보다 많이 사용하고 있으며 64원/kg(중국산, 03.10)으로 염화칼슘보다 가격이 저렴하고 흡열반응을 일으켜 초기 융빙 성능은 염화칼슘보다 떨어지지만 지속성이 있어 효과가 오랫동안 지속된다. 2000년부터 국내 고속도로에서는 염화칼슘의 속효성과 염화나트륨의 지속성을 살리는 방법으로 두 염화물을 혼합하여 시범적으로 사용하고 있으며 적용구간을 확대하고 있다. 소금은 물에 녹으면 전해되어 나트륨이온(Na^+)과 염소이온(Cl^-)으로 분해되는 강한 전해질로서 공기 흡습성이 있기 때문에 보관 시 습기에 대하여 주의할 필요가 있다.

(3) 염화마그네슘($MgCl_2$)

염화마그네슘은 북미지역에서 소금과 혼용하여 제설제로 사용하고 있으며 흡습성이 강하고 염화칼슘과 비슷한 성질을 보이며 소금보다 비싸다. 칼리공업의 부산물이나 칼슘 저장고에서 얻어지며 염화칼슘이나 염화나트륨처럼 융빙제로 많이 쓰이지는 않고 방진제, 냉매, 불연성가구 등에 주로 사용된다. 염화마그네슘은 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$로 6수화물의 형태로 존재한다.

나. 비염화물계 제설제

비염화물계 제설제로는 CMA, 초산칼륨, 산화칼슘계, 복합 유기산염 등이 있으며 염화물계 제설제로 인한 구조물의 내구성 문제, 환경 문제 등에 대처하기 위한 방안으로서 많은 연구가 진행되고 있으나 단가가 기존 제설제에 비해 너무 비싸 가격상의 문제로 인하여 상용화되지 못하고 있으며 현재에도 생산 단가를 낮추기 위하여 많은 연구가 진행되고 있다.

(1) 초산칼륨(Potassium Acetate, KAc)

초산칼륨은 탄화칼슘과 초산의 반응으로 만들어지며 글리콜과 요소의 대체제로 개발되었다. 자연 상태에서 이산화탄소와 물로 생분해되며, 글리콜 계열의 융빙제보다 더 낮은 생화학적 산소 요구량을 가진다. 그러나 가격이 비싸 일부 공항 등에

서 사용된다.

(2) 요소($CO(NH_2)$)

비료로도 사용되고 있는 요소는 암모니아와 이산화탄소에 180℃~200℃의 온도를 가하여 만든다. 제설제로 사용할 경우 철근부식과 콘크리트에 문제가 되지 않으나 가격은 소금보다 5배 이상 비싸다. 많이 뿌릴 경우 도로주변에 환경문제를 발생시킬 수 있다.

(3) CMA(Calcium Magnesium Acetate)

CMA는 미국의 연방 도로청(FHWA, Federal Highway Administration)에서 1970년 말에 소금으로 인한 도로주변의 구조물의 부식문제와 환경문제를 대처하기 위하여 대체 융빙제를 찾기 시작하였으며 1980초에 CMA의 효능이 알려지기 시작하였다. 더욱이 석탄의 완전 연소를 위한 첨가제로서 Ca나 Mg가 포함된 염의 효능이 밝혀지면서 21세기의 새로운 화학물질로 각광받기 시작하여 미국 유럽 등 선진국에서는 많은 연구가 진행되었다. 현재는 제품화가 이루어진 상태이나 가격이 비싸 교량이나 주차장의 융빙제로 일부 사용이 되고 있으며 가격을 낮추기 위한 연구가 계속 진행되고 있다. 현재 미국에서 시판되고 있는 CMA의 경우 Ca와 Mg의 몰비는 3:7이고, 고체와 25% 수용액 두 종류가 나오고 있으며 소금과 섞은 상태도 시판되고 있다. 최근 국내에서도 알카오라는 환경친화제설제를 벤처기업에서 개발하였으나 가격이 495원/kg으로 염화칼슘의 약 3배정도 비싸 교량구간이나 상수원 보호구역 등과 같이 부식이나 수질오염이 우려되는 곳에 일부 사용하고 있다.

표 3.12 염화물계 제설제의 일반적인 특성

종류	화학식	비중	공융점	효과온도 (℃)	ΔT (℃/g)	용해열 (kJ/g)
염화칼슘	$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	2.51	-54.8℃ (29.8%)	-32	0.039	0.368
염화나트륨	NaCl	2.16	-21.1℃ (23.3%)	-7	0.064	-0.083
염화 마그네슘	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	1.56	-33℃ (21.6%)	-15	0.059	1.594

표 3.13 비염화물계 제설제의 일반적인 특성

종류	화학식	비중	공융점	효과온도 (℃)	ΔT (℃/g)	용해열 (kJ/g)
초산칼륨	CH_3CO_2K	-	-60℃ (49%)	-26	0.038	0.151
요소	$(NH_2)_2CO$	1.3	-11.7℃ (32.4%)	-3.9	0.031	-0.251
CMA	$CaMg_2(CH_3CO_2)_6$	-	-27.8℃ (32.5%)	-6.7	0.038	초산마그네슘 (0.0517) 초산칼슘 (0.1316)

다. 마찰제

눈을 녹일 수 있는 물질이 아니라, 압설 또는 결빙 노면에서 일시적인 마찰력을 높이기 위한 재료이며 순간적인 마찰력 증진이 있지만 강설이 지속되면 다시 모래를 덮어버리므로 융빙제의 역할을 못한다. 일반적으로 살포하는 양은 1km당 240kg에서 2.5m^3이다. 마찰제를 사용하였을 경우 다음과 같은 단점이 있다.

(1) 도로의 집수정, 배수로를 막아 노면에 물이 고이게 되어 주행차량의 수막현상(Hydro-planning)과 미끄러짐 등으로 사고위험이 있다.

(2) 봄철 모래를 수거하기 위하여 추가 비용이 발생하며 수거된 모래는 경제성이 없다.

(3) 모래는 압설 또는 결빙노면에서 일시적인 마찰력 증대시키는데 도움을 주지만 제동력을 증대시키는데 큰 도움을 주지 못한다. 따라서 모래의 사용은 최대한 자제하여야 한다.

(4) 모래의 굵기는 통행 차량의 안전을 고려하여 다음과 같이 함

- 제한 속도 70km/h 미만 도로 : 직경 6mm이하
- 제한 속도 70km/h 이상 도로 : 직경 4mm이하

3.1.10 국내외 겨울철 제설 현황

우리나라의 경우 겨울철 강설로 인한 도로차단, 교통사고 등으로 인한 국가적인 피해의 심각성은 익히 인식되고 있으나 이에 대한 체계적인 겨울철 제설작업은 국내에 정착되지 못한 실정이다. 특히 구정, 겨울철 레저 등을 위한 겨울철에 대규모

차량이동이 해마다 반복되고, 산악지역이 많은 국내의 경우 물류 및 승객이동의 정체, 교통사고 등으로 인한 막대한 국가적 피해를 줄일 수가 없고, 기술자들과 시설관리자들은 반복적으로 예상되는 피해를 방치했다는 비난을 면치 못할 것이다. 유럽, 일본, 미국 등 선진국에서는 국가적인 차원의 제설체계가 구축되어 있으며 각각의 기후, 지형, 도로 특성 등에 맞추어 운영되고 있다.

폭설과 결빙이 심한 핀란드의 교통사고 경우, 여름철 1,000,000 km 당 상해사고 비율이 0.14인데 비하여 겨울철 1,000,000 km 당 상해사고 비율은 0.53에 당하는 것으로 보고된 바 있어 겨울철 안전사고가 일반적인 사고비율에 비해 매우 높음을 알 수 있다. 표 3.14의 도로교통 안전관리공단이 발표한 2003 통계자료에 따르면 2001년 결빙 및 폭설로 인한 안전사고는 3152건으로 사망 156명 부상 7600명 폭인데 비하여 겨울철 폭설 및 결빙이 적었던 2002년도는 안전사고가 169명 사망 24명 부상 286명으로 나타나 있다. 2001년과 2002년의 안전사고로 인한 인명피해는 10배 이상 차이가 나는데 2001년과 같이 겨울철 폭설과 결빙이 많은 해는 안전사고로 인한 피해가 대규모 증가하는 것을 보이고 있다.

표 3.14 결빙 및 폭설로 인한 사고현황(도로교통안전관리공단, 2003)

사고 / 년도	결빙			폭설		
	사고(건)	사망(명)	부상(명)	사고(건)	사망(명)	부상(명)
2001년	2987	125	5706	165	31	1864
2002년	141	21	228	28	3	58

국내의 겨울철 도로 관리의 가장 큰 문제점은 그 중요성이 충분히 인식 되고 있지 못하였다는 점과 체계적이고 효율적인 겨울철 도로관리의 부재 속에서 관계자들의 비정량적인 노고(비상경계 등)로 우수한 겨울철 도로관리를 요구하는 데에서 많은 문제들이 발생해 왔다고 판단된다. 또한 제설제 사용으로 인한 환경파손, 시설파손 문제도 국가적 재원의 손실을 최소화하기 위해서는 적정 제설제 사용 및 합리적 처리방안을 제공하고 환경친화 제설제 사용으로 인한 구조물 부식, 도로변 수질, 토질 오염, 도로노면의 파손 등을 최소화 하는 방안을 도출할 필요가 있다.

따라서 과학적이고 효율적인 제설체계를 수립하고 환경친화 제설제를 적용하는 것은 안전사고 비율을 대폭 저감시키고, 보다 빠르게 도로의 운송기능을 회복시킴으로 해서 도로사용자에게 안전하고 쾌적한 겨울철 도로주행 조건을 제공한다는 면과 제설제 사용 등으로 인한 구조물 부식 수질오염, 토질 오염 등 환경피해를 저감한다는 측면에서도 국가적 차원에서 매우 시급하고 중요하다고 판단된다.

가. 국내 제설 현황

제설제의 종류로는 마찰제로서 미끄럼저항에 효과가 있는 모래가 있으며 융설, 융빙제로서 염화물계 제설제와 초산염계 제설제등이 있다. 현재 전 세계적으로 널리 사용하고 있는 제설제는 염화칼슘($CaCl_2$)과 소금(NaCl)이 있다. 우리나라의 경우 겨울철 일반적인 제설방법은 적설량이 3cm미만일 경우 모래와 염화칼슘을 혼합하여 살포하고 적설량이 3cm이상일 경우 제설기(Snow Remover)로 눈을 밀어내고 모래와 염화칼슘을 혼합하여 살포하는 방법을 사용하고 있다. 그러나 이러한 제설방법은 눈이나 얼음이 녹으면서 포장노면과 자동차 사이에서 미끄럼저항 역할을 한 모래가 사고와 먼지를 유발하고 배수로 및 집수정을 막아 봄철 모래수거 잡업에 많은 인력과 비용이 소모된다. 이에 따라 한국도로공사에서는 2000년부터 선진국에서 사용하고 있는 습염살포(Pre-wetted Salt Spreading)식 제설방법을 도입하여 2004년까지 고속도로 전 구간에 확대 적용하고 있다.

습염살포식 제설방법은 고체 소금을 염화칼슘용액(30%농도)에 적셔서 살포하는 방식으로 살포비율(중량비)은 고체소금7: 염화칼슘용액3, 살포밀도는 14~43g/㎡으로 염화칼슘의 속효성과 소금의 지속성을 조합 활용한 방법이다. 한국 도로공사에서는 2년간의 시험운영으로 기존제설방법보다 융설 효과가 우수하고 살포거리가 3배 연장되어 작업시간이 30%단축되는 효과를 보여 우수함이 입증되었다. 이러한 방법은 염화칼슘용액을 미리 제조, 보관하는 설비와 염화칼슘용액과 고체소금을 분리 적재하여 혼합 살포하는 기계화 살포장비를 필요로 한다. 그림 3.11은 기존의 제설방법인 모래와 염화칼슘을 혼합하여 살포하는 장면과 제설작업 후 노면상태를 보여주고 있으며 그림 3.12는 습염살포식 제설 장면과 제설작업 후 노면상태를 보여주고 있다. 노면상태를 비교해보면 모래와 염화칼슘의 혼합 제설방법에 비해 염화칼슘수용액에 소금을 혼합하여 살포하는 습염살포식 제설방법이 훨씬 더 깨끗함을 알 수

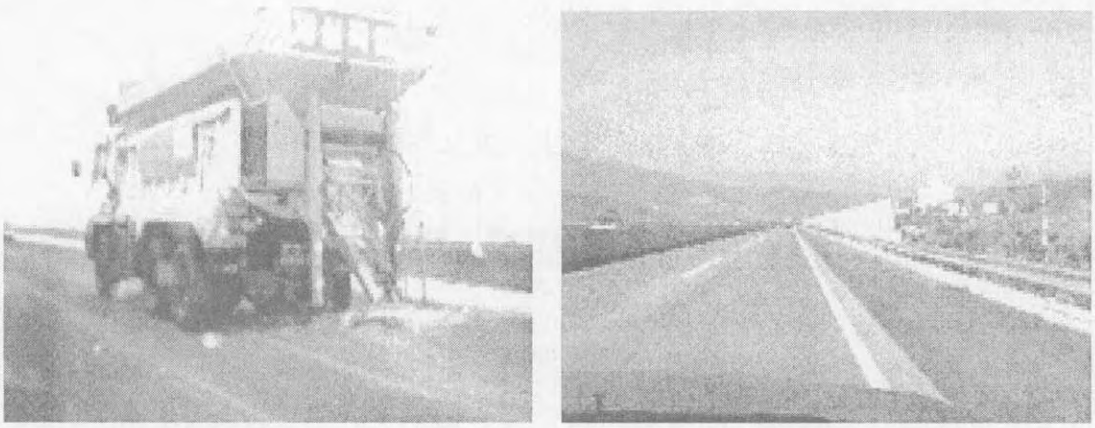
있다. 그러나 염화물계 제설제는 가격이 싸고 성능이 우수하지만 부식성이 강해 도로구조물이나 자동차에 손상을 입히고 콘크리트에 조기 열화를 촉진시키는 주요 원인으로 작용하고 있다. 또한 이러한 염들은 도로 주변의 수중 생태계와 식물들에 피해를 입히는 등 여러 가지 환경 문제를 일으키고 있다. 염화칼슘의 경우 눈을 다 녹인 상태에서도 공기중의 수분을 흡수하기 때문에 범벅인 상태로 남아 도로표면을 습윤하게 만들어 재동결의 위험이 있어 미끄럼저항 감소의 요인이 된다. 이러한 이물질이 노면에 존재하면 미끄럼저항 값이 낮아져 사고의 원인이 될 수 있다.

미국, 유럽등 선진국의 경우 다양한 제설지침과 기준이 매뉴얼화 되어 실무에 적용되고 있으나 우리나라의 경우 제설제의 선택과 사용방법 강설량, 기온 등을 고려한 적합한 기준이 없는 실정이다. 따라서 일선 업무에 적용될 수 있는 제설방법의 매뉴얼화가 필요하다. 제설제의 경우에도 과학적인 제설효과 분석이나 사용방법이 정립되어 있지 않고, 도로관리청에서 임의로 혼합하여 살포하고 있는 실정이다. 또한, 지금까지 우리나라에서 주 제설제로 사용하고 있는 염화칼슘의 소요량, 생산능력, 유통과정 등에 대한 조사자료가 없어 제설제 부족시 대처가 곤란하고, 염화칼슘의 과다사용에 따른 토양, 수질오염 등 환경에 미치는 영향분석 자료도 없어 이에 따른 개선방안이 마련되어야 한다.



(a) 혼합 살포 장면　　(b) 작업 후 노면상태

그림 3.11 모래와 염화물의 혼합 살포



(a) 습염 살포식 제설장면　　(b) 작업 후 노면상태

그림 3.12 습염 살포

나. 국외 제설 현황

미국, 캐나다뿐만 아니라 일본, 유럽 등 선진국에서는 합리적인 제설작업을 위해 오랫동안 연구하여 왔고 적절한 제설방법의 매뉴얼화 되어 있다. 또한 도로기상정보 시스템(RWIS, Road Weather Information System)을 이용하여 24시간 도로 기상정보를 도로 이용자에게 제공하는 한편 교통정보 시스템과 연계하여 체계적으로 관리되고 있다. 캐나다의 경우 연간 500만톤이 제설제로 도로에 사용되고 있고 필요에 따라서 모래를 사용하고 있다.

대부분의 도로관리청이 도로 기상정보 체계를 구축하고 있거나 구축중이고 도로관리 업무를 민간 도급으로 활용하고 있다. 제설작업은 표 3.15에서 보는바와 같이 겨울철 도로 서비스 개념을 적용하여 교통량에 따라 도로 등급을 구분하여 제설대응 수준을 적용하고 있다. 미국의 경우 도로상에 도로기상정보 시스템을 설치하여 연구결과를 통하여 강설량, 포장체의 온도, 상태 등에 따라 제설제를 고체상태로 뿌리는 방법, 물에 적셔서 뿌리는 방법 수용액상태로 뿌리는 방법, 제설삽날로 밀어내는 방법 등 다양한 제설방법이 매뉴얼화 되어 있다. 또한 도로기상정보 시스템을 이용하여 강설을 예측할 경우 위험지역에 미리 제설차량을 배치하여 제설작업의 효율화를 추구하고 있다. 그리고 날씨에 따라 수시로 변하는 도로의 노면상태를 도로 사용자에게 실시간으로 도로전광판과 교통방송, 전화 등을 통하여 전달하여 사고를 미연에 방지할 수 있다. 표 3.16은 시간당 12mm 또는 그 이상의

강설시 현장실무자를 위한 운영방침을 보여주고 있다.

표 3.15 캐나다의 동절기 도로 서비스 기준

구분 \ 도로 등급	1등급	2등급	3등급	4등급	5등급
기본 목적	Essentially bare pave.	Essentially bare pave.	Essentially bare pave.	Essentially bare pave.	Snow pack
강설후 기본 목적 달성 시간	8시간	16시간	24시간	차도 중심만 24시간내, 나머지는 상황이 허락되는대로	24시간
운영					
소금 살포 - 적설량이 다음 수준일 때 또는 노면 물이 얼기 전에 - 따라가며 소금 살포	< 0.5cm 필요시	< 0.5cm 필요시	< 0.5cm 필요시	< 0.5cm 필요시	미적용 미적용
밀어내기 - 적설량이 다음과 같을 때 밀어내기 시작	≤ 2.0cm	≤ 2.0cm	≤ 2.0cm	≤ 2.0cm	≤ 2.0cm
모래 살포 - 다음과 같을 때 모래 살포	노면이 미끄러울 때	노면이 미끄러울 때	노면이 미끄러울 때	노면이 미끄러울 때	노면이 미끄러울 때
장비 작업 시간					
소금 살포 - 이론 순환 시간	1.3시간	1.8시간	2.9시간	4.9시간	미적용
밀어내기 - 최대 1차로 작업 물량	55km	75km	120km	206km	336km
모래 살포 - 따라가며 모래살포 - 이론 순환시간	필요시	필요시	필요시	필요시	필요시 8시간

표 3.16 시간당 12mm 또는 그 이상의 강설시

(미국, Operations Guide for maintenance field personal)

포장노면	초기작업				후속작업		
온도범위 및 변화방향	당시포장 노면상태	유지보수 방법	제설제 살포량 (kg/lane-km)		유지보수방법	제설제 살포량 (kg/lane-km)	
			용액	고형 또는 젖은 상태		용액	고형 또는 젖은 상태
0℃이상, 유지 또는 상승	건조, 습기, 진창, 또는 약한눈이 덮임	불필요	-	-	불필요	-	-
0℃이상, 곧 영하로 떨어짐	건조	제설제용액 또는 젖은(prewetted) 제설제 살포	28	28	눈을 삽날로 밀고 필요시 고체 또는 용액 제설제 살포	28	28
-1~0℃ 범위유지	습기, 진창 또는 약한눈이 덮임	제설제용액 또는 고형(solid)제설제 살포	28	28	필요시 제설제 살포	-	-
-4~-1℃ 범위유지	건조	제설제용액 또는 젖은(prewetted) 제설제 살포	55	42~55	눈을 삽날로 밀고 필요시 고체 또는 용액 제설제 살포	55	55

표 3.17 미국에서 사용하는 제설제의 종류 및 특성

(미국, Operation Guide for maintenance field personnal)

제설제 종류	빙점온도(℃)	빙점시의 수용액 농도(%)
염화칼슘	-51	29.8
소금	-21	23.3
염화마그네슘	-33	21.6
Calcium Magnesuim Acetate (CMA)	-27.5	32.5
초산화칼슘	-60	49

노르웨이의 경우 동절기 도로 유지관리 전략이 2가지가 있으며 교통량에 따라 전략 차별화하고 있다.

• 노면 드러난 도로(bare road) : 융설제 살포

• 동절기 도로(winter road) : 모래 살포

< Winter road 전략 >

적설 깊이 : 최대 적설 깊이가 표 3.8의 기준을 초과하지 않을 정도로 제설 작업 수행, 계속 눈이 내릴 경우 이 기준을 만족시키도록 연속 작업을 실시하고 야간 강설시 아침 6시 이전에 작업 완료한다.

표 3.18 노르웨이의 제설 작업을 위한 최대 적설 깊이(Winter road)

AADT	제설 직전 적설 깊이(cm)	
	마른 눈	젖은 눈
0~500	15	12
501~1,500	12	8
1,501~3,000	10	7
3,000 초과	7	6

바람에 날려온 눈 깊이(drifting snow)가 통행 차로 중 하나에 표 3.9의 기준에

이르렀을 때 대응을 시작한다.

표 3.19 노르웨이의 제설 작업 대응 시작 기준(Winter road)

AADT	제설 직전 적설 깊이(cm)
AADT < 1,500	15
1,500 < AADT < 5,000	10
AADT > 5,000	8

표 3.20 노르웨이의 적설빙 깊이, 시정 등을 고려한 작업 시간(Winter road)

과업	판단 기준과 최대 작업 시간(AADT별)			
	<1,500	1,501~3,000	5,001~10,000	10,000 초과
적설빙 최대 두께 최대 작업 시간	* 3일	2cm 2일	2cm 1일	0cm 1일
교차로 제설 작업 시간	1일	1일	1일	1일
시정 확보를 위한 제설(표지판 정면 등) 작업 시간	1일	1일	1일	1일
교차로 시정 확보를 위한 제설 작업 시간	3일	3일	2일	1일
* AADT 1500대 이하인 경우 최대 설빙 두께 기준이 불필요, 최대 럿팅 깊이 3cm				

표 3.21 노르웨이의 마찰계수 요건(모래 또는 모래 혼합 살포로, Winter road)

AADT	마찰 계수별 제설 방법 및 작업시간	
	마찰계수 < 0.15	마찰계수 < 0.25
0~500	4시간내 모래 전역 살포	4시간내 모래 지점 살포
501~1,500		4시간내 모래 전역 살포
1,501~3,000		2시간내 모래 전역 살포
* 지점 살포 : 곡선부, 경사지, 교차부 등, 오전 6시 이전, 오후 3시 이전에 대응 필요		

< Bare road 전략 >

적설 깊이 : 최대 적설 깊이가 표 3.22의 기준을 초과하지 않을 정도로 제설 작업 수행, 교통량이 1,500대 초과 시 적용, 계속 눈이 내릴 경우 이 기준을 만족시키도록 연속 작업한다.

표 3.22 노르웨이의 제설 작업 직전 적설 깊이(Bare road)

AADT	제설 직전 적설 깊이(cm)	
	마른 눈	젖은 눈
1,501~3,000	10	7
3,000 초과	7	6

• 바람에 날려온 눈 깊이(drifting snow)가 통행 차로 중 하나에 다음 기준에 이르렀을 때 대응 시작

표 3.23 노르웨이의 제설 대응 시작 기준(Bare road)

AADT	제설 직전 적설깊이(cm)
AADT < 1,500	15
1,500 < AADT < 5,000	10
AADT > 5,000	8

표 3.24 노르웨이의 적설빙 깊이, 시정 등을 고려한 작업 시간(Bare road)

과업	판단 기준과 최대 작업 시간(AADT별)		
	1,501~3,000	5,001~10,000	10,000 초과
교차로 제설 작업 시간	1일	1일	1일
시정 확보를 위한 제설 (표지판 정면 등) 작업 시간	1일	1일	1일
교차로 시정 확보를 위한 제설 작업 시간	3일	2일	1일

표 3.25 노르웨이의 마찰계수 요건

(기온 -5℃ 이상의 경우 융설제 살포, Bare road)

과업	판단 기준과 최대 작업 시간(AADT별)		
	1,501~3,000	5,001~10,000	10,000 초과
강설 후 융설제 살포	마찰계수<0.4 미만일 경우 적용	마찰계수<0.4 미만일 경우 적용	마찰계수<0.4 미만일 경우 적용
강설 후 Bare road 상태 확보 시간	6시간	4시간	2시간

3.1.11 제설제의 물리·화학적 요구특성

가. 제설제의 융빙 메커니즘 분석

제설제는 살포 시기에 따라 두 가지 목적으로 구분할 수 있다. De-icing은 이미 노면에 눈이나 얼음 등에 의해 미끄럼 저항이 감소되었을 때 미끄럼 저항을 회복시키기 위해 적용하며 Anti-icing은 적설이 되거나 결빙이 형성되기 전에 노면 미끄럼 저항의 적정 수준 유지를 위해 적용된다(Carl-Gustaf and Henrik, 2001). 그림 3.13에 의하면 De-icing 방식에 비해 Anti-icing 방식이 사고비율의 증감폭이 작아 보다 안전한 살포대책임을 알 수 있다. 하지만 Anti-icing은 정확한 기상예측, 노면의 온·습도 측정 및 예측 등이 실시간으로 제공되는 도로 기상정보 시스템(RWIS, Roadway Weather Information System)이 구축되어 있어야 효율적인 제설효과를 기대할 수 있다. 또한 고체 제설제를 눈이나 얼음이 없는 노면에 살포할 경우 타이어와 노면 사이에 존재하는 제설제의 rolling 현상으로 인해 미끄럼 저항이 오히려 감소할 수 있다(이승우 외, 2006).

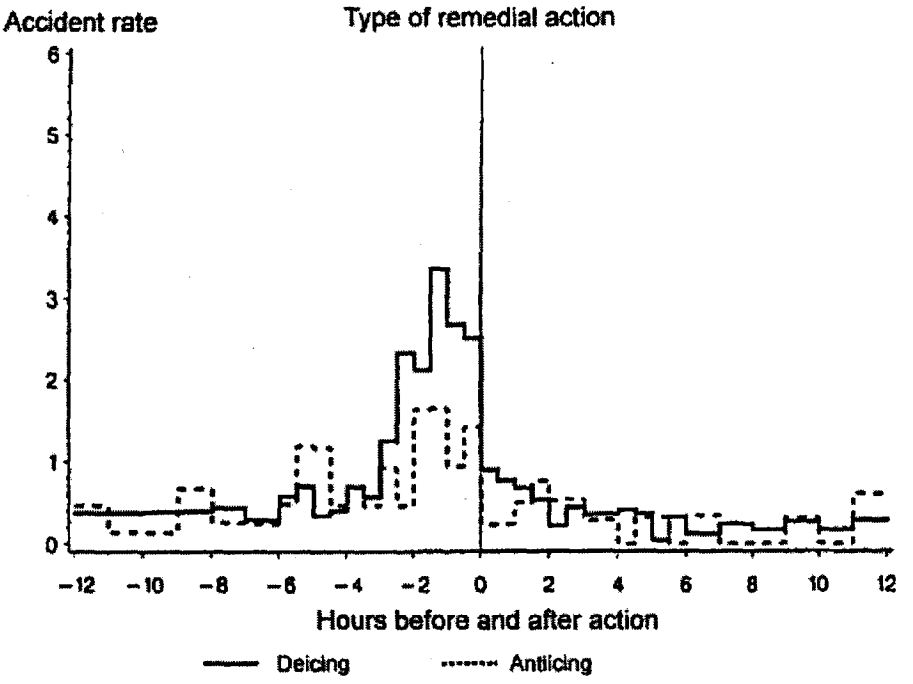


그림 3.3. 제설제 살포 전·후의 사고율 변화
(Carl-Gustaf and Henrik, 2001)

제설제의 작용 메커니즘을 표 3.26에 나타냈다. 제설제가 살포되면 제설제와 접촉한 소량의 눈이나 얼음이 제설제의 용해도 및 어는점 강하 등에 의해 제설제 수용액 상태가 되며 연속적으로 주변의 눈이나 얼음과 반응하여 전체적인 제설 효과가 나타나게 된다. 또한 노면에 얼음이 존재할 경우 제설제 수용액이 얼음 속으로 침투하여 노면과 얼음 사이의 결합을 끊는 역할은 하기 때문에 보다 원활한 제설 작업이 가능하도록 한다(이용은 외, 1999).

표 3.26 융빙 메커니즘

제설 원리 및 순서	영향 인자	제설제의 요구 성능
1. 융빙제 살포		
2. 소량의 눈(얼음)을 녹이며 어는점 강하	용해도, 용해열, 흡습성, 어는점, 공융점, 구성 이온 개수, 화학식량	어는점 강하, 얼음 용융성능
3. 얼음 속으로 침투	입자모양, 밀도, 확산계수, 점도	얼음 침투 성능
4. 얼음과 노면 사이의 결합 절단		
5. 기계적 제거		

나. 제설제의 융빙성능 관련 영향인자

(1) 용해도

용해도(Solubility)는 주어진 온도에서 일정한 양의 용액에 녹을 수 있는 용질의 한계를 나타내며 일반적으로 100g의 물에 녹을 수 있는 용질의 최대 g수로 나타낸다. 용해도가 낮은 물질은 제설제로서 사용하기 어려우며 고체 상태로만 사용할 수 있다. 겨울철 일반적인 기온에서 용매인 물에 쉽게 포화되어야 제설제의 액상화 살포가 가능하기 때문에 용해도는 액상 제설제의 경우 특히 중요하다고 볼 수 있다.

(2) 어는점 및 공융점

어는점(Freezing Point)은 용액의 온도가 점차 낮아지다가 고체가 석출되기 시작하는 시점의 온도를 의미한다. 비휘발성 용질 즉, 기화하지 않는 물질이 물속에 녹아 있으면 물분자가 결정화할 때 용질이 방해하기 때문에 어는점(녹는점)이 더욱 낮아지게 된다. 일반적으로 순수한 물의 어는점은 0℃인데 반해 물 이외의 다른 물질이 녹아 있는 용액의 경우 0℃보다 낮은 온도에서 용액이 얼기 시작한다. 용액의 어는점은 용매에 녹아 있는 용질의 양, 즉 농도와 밀접한 연관이 있으며 농도가 높을수록 어는점이 낮아지고 농도가 0에 가까워지면 어는점이 상승하여 보다 높은 온도에서 쉽게 얼기 시작한다. 제설제를 살포하게 되면 살포 초기시에는 눈이나 얼음에 용해된 제설제의 성분으로 인해 용액이 되며 농도가 높아지기 때문에 어는점이 낮아져 결빙을 방지한다. 하지만 강설이 계속되거나 주변의 눈과 얼음이 지속적으로 융해될 경우 농도가 점차 낮아져 어는점이 상승하기 때문에 원활한 제설작업을 위해 제설제의 추가 살포가 이루어져야 한다.

물질이 용매에 녹아서 용액이 될 경우 어는점은 종류에 따라서 다를 수 있지만 어는점은 순수 용매보다 낮아지게 되는데 이 효과를 어는점 내림(Freezing-point depression)이라 한다. 어는점 내림은 주어진 양의 용매에 녹아있는 물질의 몰수에 비례하므로, 많은 이온들로 해리되거나 낮은 분자량을 갖는 분자들을 이용하는 것이 유리하다. 겨울철 눈이 내릴 경우 염화칼슘, 염화나트륨등 제설제를 도로에 살포하면 눈과 섞이게 되어 어는점 내림 현상으로 인해 눈을 녹이는 작용을 하고 있다. 물이 30% 섞인 염화칼슘용액은 -55℃까지 얼지 않는다. 융빙제가 액체에 녹아 섞이게 되면 액체의 어는점을 떨어뜨리게 되어 눈을 녹이게 되는데 용액이 묽은

경우는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\Delta T = K_f \cdot m$$

여기서,

ΔT = 어는점 강하

K_f = 상수($K/mol \cdot kg^{-1}$)

m = 고체 속에 포함된 몰랄농도($mol \cdot kg^{-1}$)

위의 식에 의하면 제설제의 양이 많을수록 어는점 강하는 더 많이 일어난다. 그러나 어는점 강하는 한계가 있고, 한계 온도는 각 물질의 고유한 성질인 공융점(Eutectic Point)에 의해 결정된다. 공융점이 실제 제설제 살포시 대기온도보다 낮아야 융빙 작용이 유리하고 재 결빙 현상을 막을 수 있다. 따라서 각 융빙제 별로 어는점 및 공융점 특성을 조사하여야 한다.

그림 3.14는 3개의 다른 농도에 대한 어는점 특성 곡선을 보여주고 있다. 융빙제의 농도가 다를 경우 액체에서 고체가 석출되는 온도인 어는점은 다르지만, 융빙제 전체가 고체 상태로 되는 온도는 모두 같은 T_e이다. 이 온도를 공융점이라 하며 액체 상태로 존재하는 최저 온도이다. 겨울철 제설 작업 시 융빙제를 살포할 경우 공융점 보다 낮도록 농도를 조절해야만 한다. 융빙제가 눈이나 기타 이물질에 섞이게 되면 농도가 감소할 수 있기 때문이다. 그래야만 재 결빙이 일어나지 않아 교통사고를 예방할 수 있다.

그림 3.15는 제설제 농도에 따른 상평형도를 나타내고 있다. x축의 농도와 y축의 온도로 용액의 상을 나눈다. 곡선이 변곡되기 전 왼쪽 곡선이 제설제 농도에 따른 어는점 곡선이고 곡선이 변곡된 후 오른쪽 곡선이 온도에 따른 제설제의 용해도(%)를 나타내고 있다. 곡선의 가장 낮은 점이 공융점이며 그 이하의 온도에서는 용액이 완전히 얼어 고체 상태로 존재하며 용해도 곡선의 윗부분은 용액 상태로 존재하게 된다. 곡선의 왼쪽 아래와 공융점 온도 사이에서는 얼음과 수용액 상태로 존재하게 되며 곡선의 오른쪽 아래와 공융점 온도 사이에서는 수용액과 고체제설제가 존재하게 된다.

일반적인 상평형도의 특성은 다음과 같다.

1) 제설제와 물이 섞인 수용액은 공융점에 다다를 때까지 어는점은 감소 하게 된다.
2) 순수한 물의 어는점은 0℃로서 제설제와 물이 섞인 수용액의 어는점은 0℃ 보다 낮다.
3) 따라서 겨울철 강설시 제설작업을 실시하게 될 경우 제설제가 눈과 섞일 때의 농도를 가능한 공융점의 온도에 근접하게 되게끔 농도를 조절해야 한다. 실제 제설제 살포시 제설제와 눈이 섞이게 될 경우 농도가 너무 낮게 되면 어는점이 대기온도보다 높게 되면 제설제가 눈을 녹인 후 다시 결빙 상태로 될 수 있기 때문이다.

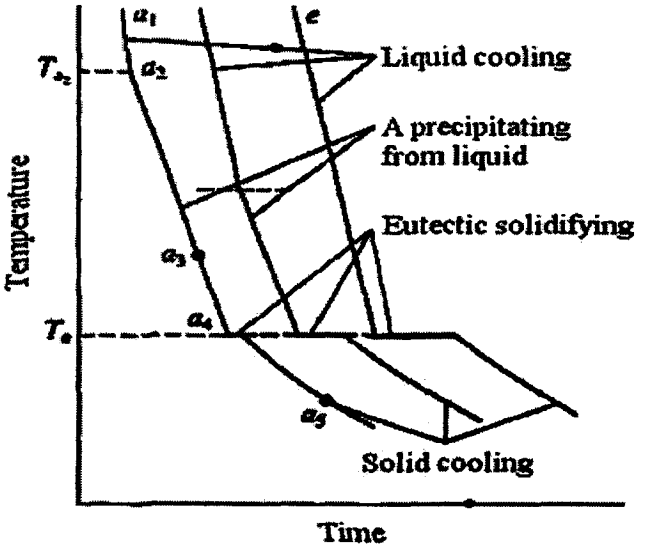


그림 3.14 어는점 특성 곡선(Atkins, 1990)

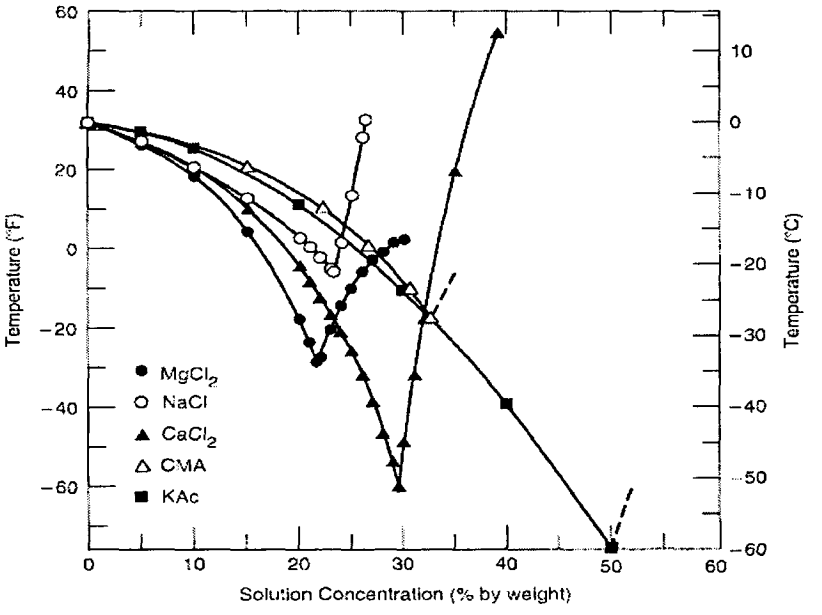


그림 3.15 제설제 용액의 농도에 따른 상평형도(Ketcham, 1996)

3.1.12 겨울철 도로노면의 미끄럼저항

가. 미끄럼저항

미끄럼저항성은 규정된 속도로 주행중인 측정 장비를 사용하여 타이어가 회전하지 않는 상태에서 포장표면과 타이어 접지면이 서로 지지하려는 힘을 말하며 타이어와 포장 노면과의 미끄럼저항은 제동거리를 제어하는 기본적인 요소로서 주행안전성을 확보하는데 중요한 역할을 한다. ASTM E876에서는 마찰면이 진행방향과 평행하며 포장면과 수직일 때, 일정한 하중과 속도 상태에서 시험용 바퀴가 젖은 포장 표면에서 끌릴 때 생기는 안정된 상태의 마찰력을 측정하는 방법을 사용하고 있으며 표면조직의 미끄럼저항치는 표면조직 처리방법(매크로 조직), 골재 및 시멘트페이스트 특성(마이크로조직),차량의 주행속도, 타이어의 종류 및 마모상태, 습윤상태, 결빙상태, 노면의 마모상태 등 다양한 인자들에 영향을 받는다.

(1) 미끄럼저항 영향인자

(가) 표면조직

노면 마찰력과 관련한 노면조직의 종류는 그림 3.16에서 보는바와 같이 거시조직(macrotexture)과 미시조직(microtexture)으로 구분할 수 있다. 거시조직은 밀리미터에서 측정된 표면조직의 거칠기이고 주로 크기, 모양, 각상, 타이닝 등 인위적으로 만든 표면조직의 설계에 의해 구성되며 도로안전에 민감한 요소인 습윤상태에서의 미끄럼저항성을 인위적으로 확보할 수 있도록 인위적인 조절이 가능하여 국내외적으로 많은 연구와 기술적이 적용이 되어 왔다. 또한 미시 조직은 마이크로스케일에서 측정된 조직으로 모르타르와 잔골재의 특성 및 구성, 마모정도에 따라 표면조직의 특성에 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 미시 조직은 거칠기가 0.005mm~0.5mm사이의 값으로 분류된다. 또한 콘크리트 포장의 경우 반복주행에 의한 결과로 마모가 진행되면 마이크로조직에 의한 마찰력이 저하될 뿐만 아니라 매크로조직의 깊이가 감소되어 얇은 수막이 형성되어도 타이어와 노면사이의 마찰저항은 급격하게 떨어지어 사고 위험을 더 늘리게 된다.

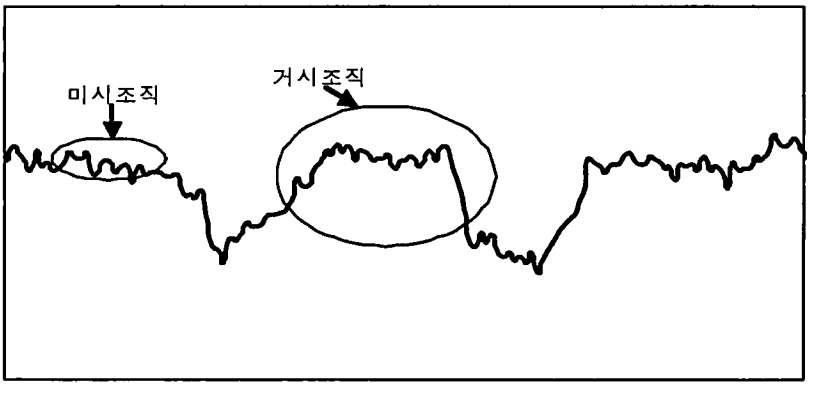


그림 3.16 거시조직 및 미시조직

따라서 공용중인 도로에서 마이크로조직이나 매크로 조직을 적정 수준으로 유지 관리를 하여야 소정의 습윤한 포장에서 미끄럼 저항성을 확보하여 도로의 안전성을 확보 할 수 있다. 표 3.27의 도로교통안전협회의 발표 자료에 따르면 아스팔트결합재가 콘크리트결합재보다 습윤 상태에서 마찰계수 값이 더 적음을 알 수 있으며 이로 인해 교통사고율이 높음을 보고하였다.

표 3.27 결합재의 습윤 상태별 마찰 계수

측정 노면	속도(km/시)	마찰계수		노면 온도(℃)	
		건조	습윤	건조	습윤
아스팔트 결합재	20	0.583	0.309	12.8	11.5
	40	0.480	0.111	-	-
	60	0.447	0.073	14.0	11.8
시멘트 결합재	20	0.513	0.339	11.5	11.5
	40	0.475	0.302	-	-
	60	0.519	0.234	11.5	11.5

(나) 교통량

교통하중의 증가와 함께 미끄럼 저항은 일반적으로 감소하며 바퀴의 이동이 포장면에서 전단응력을 증가시켜 골재가 마멸, 마모되는 원인이 되며 이런 이유로 미끄럼저항이 감소한다. 중차량이 많이 다니는 아스팔트 포장의 경우 시공 후 4년 이내에 미끄럼저항값이 현저한 감소를 보이며 그 이후는 비교적 완만하게 감소한다. 콘크리트 포장의 경우 공용수명기간 전체에 걸쳐 완만한 감소를 나타낸다. 이는 아스팔트 포장과는 달리 강성포장이므로 교통하중에 의해 재다짐이 일어나지 않고 타이닝 홈이 공용기간동안 거시조직을 확보해주기 때문이다.

(다) 노면의 마모상태

노면 마모는 포장재료의 결함으로 골재가 탈리되거나, 타이어 체인 등에 의해 바퀴 자국을 따라 노면 골재가 조금씩 깨져 나가는 경우를 말한다. 노면 마모는 노면의 매크로조직을 파괴하며, 마모된 골재 조각이나 마모로 인한 물고임 등으로 미끄럼 사고를 유발할 수 있다.

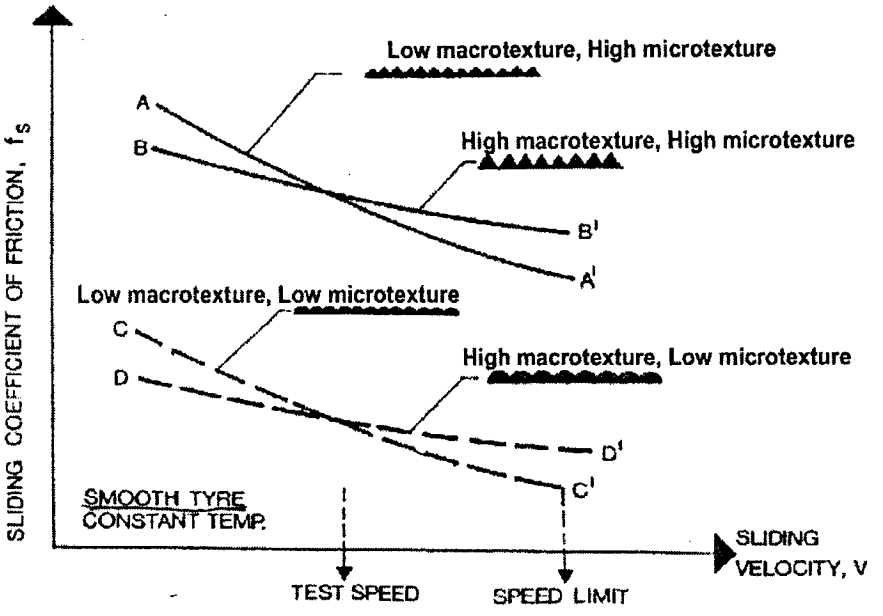


그림 3.17 노면의 마모상태에 따른 미끄럼저항값 감소율

(라) 건조 및 습윤상태

습윤노면의 미끄럼 저항값은 일반적으로 건조노면의 미끄럼 저항값보다 작으며 타이어와 접촉하는 노면에서의 배수에 의해 크게 좌우된다. 습윤 노면에서 미끄럼 사고가 많은 경우, 그 원인은 노면 마찰력이 낮거나 선형 불량 등으로 높은 미끄럼 저항값을 요구하는 지역일 경우가 많다. 그러나 미끄럼 저항값이 크게 문제가 안되는 지역일지라도 고속으로 주행하는 구간의 경우, 비오는 날 수막현상에 의해 미끄럼사고가 많이 발생할 수 있다. 수막현상은 수막이 너무 두껍거나 주행속도가 너무 높아 물이 타이어와 노면 사이에서 미쳐 빠져나가지 못한 상태에서 주행하게 되는 경우에 발생하며 예방 방법은 수막두께를 줄이거나 주행속도를 줄이는 것이다. 표 3.28은 실제 운영 중인 고속도로에서 아스팔트포장과 콘크리트포장의 습윤상태에 따른 마찰 지수 변화를 보여주고 있다.

표 3.28 습윤 상태에 다른 마찰 지수의 변화 (단위 : *BPN*[1])

조사 지점 / 노면 상태[3]	영동고속도로 폐도 (아스팔트포장)							문막 영업소 (콘크리트포장)						
	H1[2]	H2	M1	M2	L1	L2	평균	H1	H2	M1	M2	L1	L2	평균
Do	92.4	89.3	86.6	82.1	91.8	82.4	87.4	77.9	75.6	75.8	72.7	79.3	75.2	76.1
W1	73.7	58.8	58.8	62.2	63.3	51.4	61.4	75.3	66.0	69.6	69.1	47.2	53.7	63.5
W2	70.3	58.	54.8	52.7	55.1	49.3	56.7	68.1	65.6	64.3	61.2	45.0	49.4	58.9
W3	68.1	56.8	49.4	50.3	50.1	48.4	53.9	67.6	64.4	62.2	59.0	44.0	48.4	57.6
W4	65.4	55.7	50.2	49.9	49.1	46.5	52.8	69.3	61.0	61.6	58.1	43.2	47.2	56.7
W5	74.5	61.3	63.4	51.4	54.1	51.7	59.4	71.3	70.7	68.8	63.2	53.8	50.6	63.1
W6	74.4	85.1	89.6	59.0	59.3	56.8	70.7	74.7	71.4	74.4	67.7	81.5	55.5	70.9
W7	89.1	96.8	89.0	95.3	69.8	63.3	83.9	76.9	72.4	82.8	83.5	83.1	77.7	79.4
Df	95.5	96.0	90.8	92.8	95.8	84.2	92.5	80.9	76.6	82.3	83.8	85.2	80.9	81.6

[1] British Pendulum Number

[2] 노면의 거칠기

- H1, H2 : 노면이 거친 곳
- M1, M2 :노면이 중간 정도 거친 곳
- L1, L2 : 노면이 마모된 곳)

[3] 노면 습윤 상태

- D_0: 강우 전 건조 상태
- W1 : 비가 약간 뿌려진 상태
- W2 :노면이 젖은 상태
- W3 : 노면이 완전히 젖고 약간의 수막을 이룬 상태
- W4 :노면이 두꺼운 수막을 이룬 상태
- W5 : 강우가 그치고 수막이 제거된 상태
- W6 : 노면은 젖었으나 물기의 번들거림이 없는 상태
- W7 : 노면의 일부가 마른 상태
- Df : 노면이 완전히 마른 상태

(마) 노면의 이물질

겨울철 도로노면의 미끄럼저항 확보는 우천 시 뿐만 아니라 겨울철 결빙 방지를

위하여 염화칼슘, 염화나트륨 등 융빙제와 마찰재로 주로 쓰이는 모래 등의 제설제가 사용된다. 그러나 눈이 녹은 후에도 노면위에 제설제가 상당기간동안 잔류할 수 있고 눈이나 얼음이 녹으면서 포장노면과 자동차 사이에서 미끄럼저항 역할을 한 모래의 경우 배수구를 막고 염화칼슘의 경우 수분을 흡수하는 능력이 뛰어나 눈이 다 녹은 상태에서도 상당기간 동안 공기 중의 수분을 흡수해 낮에는 습윤한 상태로 존재하고 밤에는 기온이 영하로 내려갈 경우 결빙 상태로 존재하여 미끄럼저항 감소의 요인이 된다. 이러한 이물질이 도로노면에 존재할 경우 미끄럼저항값이 낮아져 교통사고의 원인이 될 수 있다.

그림 3.18은 제설제 사용에 따른 습윤 노면의 건조시간을 나타내고 있다. 강우시 도로의 물은 건조하는데 약 100분이 소요되나 강설시 염화칼슘과 염화나트륨은 눈을 다 녹인 후 습윤한 상태에서 건조되는 시간은 더 오래 걸려 미끄럼저항 회복을 더디게 한다. 그림 3.20은 소금 1파운드당 온도에 따른 얼음의 녹는양을 나타낸 것으로 30°F에서는 20°F보다 5배 이상 많은 얼음을 녹일 수 있다. 일반적으로 제설제의 양이 많으면 많을수록 건조시간은 더욱 길어지므로 꼭 필요한 분량만 사용하는 것이 중요하다. 또한 겨울철 강설시 제설작업을 실시하여도 눈을 다 녹이지 못해 노면위에 눈이 쌓이고 제설제 사용으로 인해 도로노면에 모래가 남아있거나 습윤 상태로 존재하게 되면 미끄럼저항성을 떨어뜨릴 수 있다. 그림 3.20과 같이 제설제를 기준치 이상 살포하게 되면 도로노면에 이물질이 쌓여 타이어와 도로노면의 이물질과의 롤링 현상이 발생하게 된다. 도로노면이 공용연수 경과에 따라 노후화가 진행되어 러팅, 단차 등 구조적인 파손이 발생하게 되면 노면위에 다량의 제설제가 이물질로 존재할 수 있다. 이러한 경우 제설삽날로 눈을 밀어내기 하여도 노면위에 잔류한 제설제가 노면위에 그대로 남아있거나 제설제를 살포하여도 이물질이 존재할 가능성이 높아지게 되고 미끄럼저항성은 감소하여 교통사고의 원인이 될 수 있다.

아스팔트 포장 도로에서 교통 하중에 의한 재료의 압밀이나 측면 이동에 의해 그림 3.21과 같이 러팅이 발생할 경우 낮은 심각도에서는 약 1cm 정도의 이물질이 쌓일 수 있고 심할 경우 3cm 이상 이물질이 쌓일 수 있다. 콘크리트 포장 도로에서는 연약한 기초 또는 슬래브 아래 재료 침식이 발생하면 그림 3.22와 같이 단차(줄눈을 가로지르는 높이차이)가 발생하여 심할 경우 1cm 이상의 이물질이 쌓일 수 있다. 일반적으로 포장노면위에 잔류한 이물질의 양이 많으면 미끄럼저항 값은 감소하게 된다.

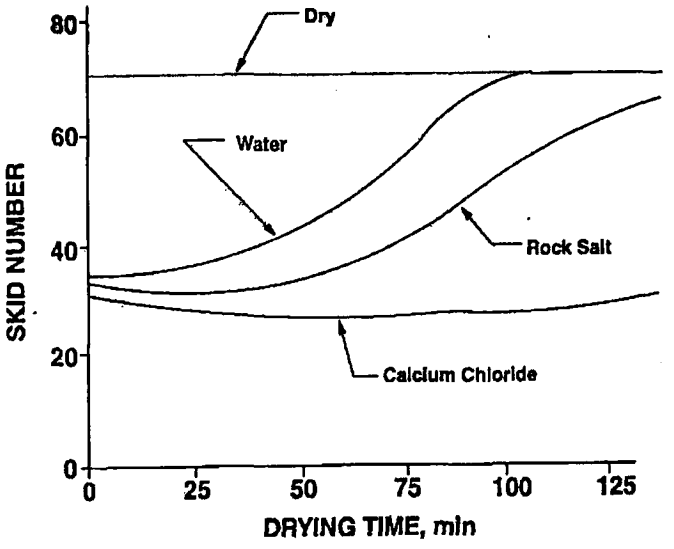


그림 3.18 건조시간에 따른 제설제의 영향 (Leslie Titus-Glover, 1999)

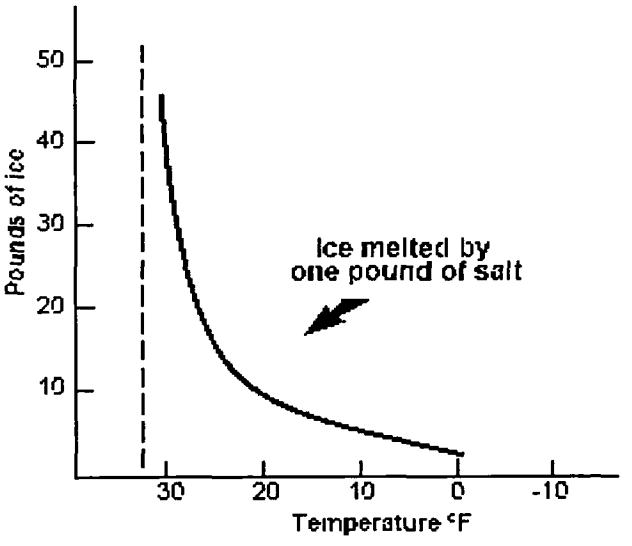


그림 3.19 소금 1pound당 온도에 따른 얼음의 녹는양 (Anderson, 1997)

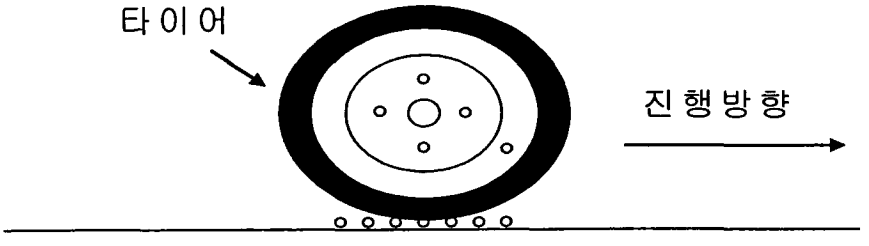


그림 3.20 타이어와 노면 잔류 이물질과의 롤링현상

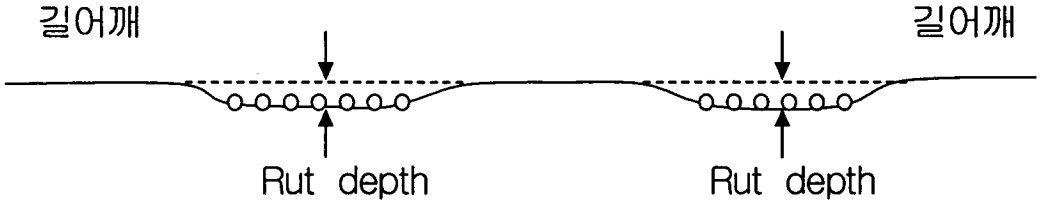


그림 3.21 러팅 발생시 이물질이 쌓인 경우

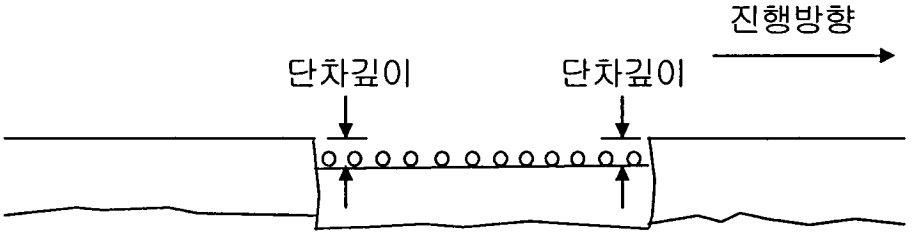


그림 3.22 단차 발생시 이물질이 쌓인 경우

나. 결빙 및 압설 노면의 미끄럼저항

도로포장은 공용연수 경과에 따라 노후화가 진행되어 구조적인 파손뿐만 아니라 노면의 마모로 인하여 타이어와 포장 접지면에서 작용하는 미끄럼저항성이 감소하여 교통사고의 원인이 된다. 실제 콘크리트 포장의 표면상태조건이 건조, 습윤 상태일 때 타이어와 포장표면조건에 따라서 미끄럼 저항은 크게 다르다. 특히 습윤 상태에서는 수막현상으로 인해서 미끄럼저항성이 저하되어 교통사고율이 높은 추세이다(Cheliah 등, 2002). 이와 같이 도로표면의 미끄럼저항은 노면과 타이어사이의 마찰 때문이며 포장을 구성하는 골재 및 결합재의 성질과 타이어 표면과의 상관 문제이다. 그러나 겨울철 기온이 영하로 떨어져 도로포장표면이 결빙 및 설빙 노면일 경우 미끄럼저항은 결빙 및 설빙 노면과 타이어 사이의 마찰 문제이다. 결빙 노면이 위험한 이유는 미끄럼저항이 감소하여 자동차의 원활한 주행이 어렵고 제동거리를 길어지게 하여 교통사고를 유발하고 대규모 인명사고를 발생시키기 때문이다.

표 3.29의 도로교통 안전관리 공단(2004년)의 통계자료에 따르면 건조노면일 경우 치사율이 2.9%로 가장 적게 나타났으며 결빙노면일 경우 3.7%로 가장 높은 치사율을 보였다. 겨울철 결빙 및 적설로 인한 교통사고는 대규모 인명피해를 줄 뿐만 아니라 교통지정체로 인하여 물류 및 승객이동에 불편을 주어 국가 및 개인에

게 경제적으로 큰 손해를 초래하게 된다. 일반적인 노면상태 (습윤, 건조) 일수에 비하여 결빙 및 적설일수가 매우 적은 날 수 인 것을 고려하면 결빙 및 적설시 사고 건수는 매우 높다는 점을 알 수 있다. 그림 3.23과 3.24는 지역별 결빙일수와 적설일수 이며 경기북부지역과 강원도 산간지역이 상대적으로 눈이 많이 오고 결빙일수가 많음을 알 수 있다.

표 3.29 노면상태별 교통사고 (도로교통안전관리공단, 2004)

노면상태	사고(건)	비율(%)	사망(명)	치사율(%)
건조	193,292	80.3	5536	2.9
습윤	40,792	16.9	1457	3.6
결빙	2,284	0.9	84	3.7
적설	3,007	1.2	94	3.1

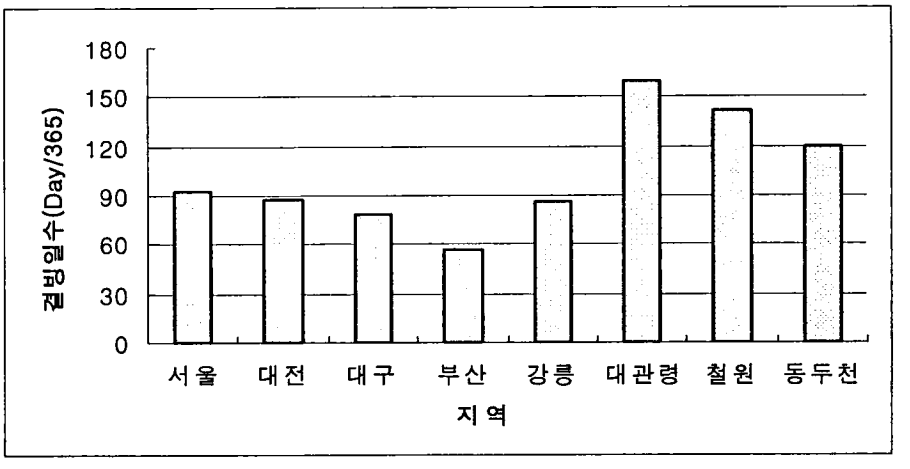


그림 3.23 지역별 결빙일수(기상청 통계자료, 2003년)

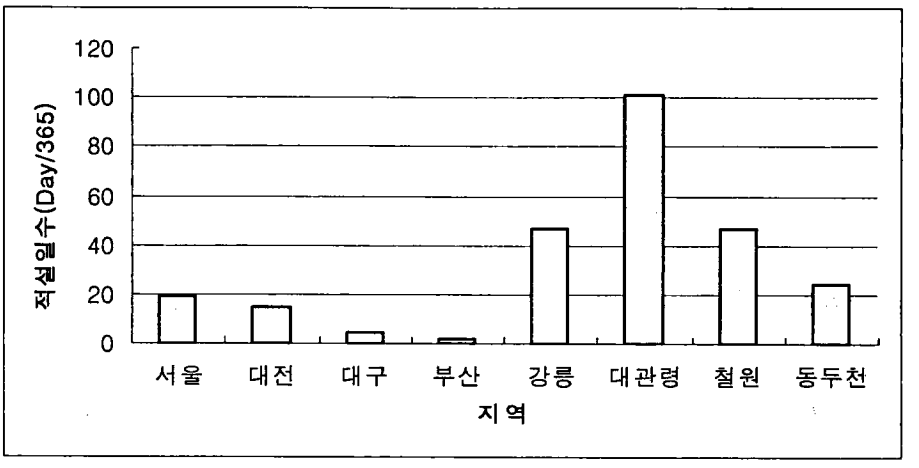


그림 3.24 지역별 적설일수(기상청 통계자료, 2003년)

다. 결빙 및 압설 노면의 마찰계수

마찰계수는 그림 3.25와 같이 접촉하고 있는 두 표면의 미끄러짐에 대한 저항을 나타내는 수치로 표면에서 미끄러지는 물체를 계속 움직이게 하는 데 필요한 수평력을 그 표면에 작용하는 힘으로 나눈 값으로 타이어와 도로노면 사이에 발생하는 거동에 큰 영향을 미친다. 즉 저항력과 하중의 비가 마찰계수보다 작을 경우 차량은 미끄러지게 된다.

마찰계수는 보통 0.0~1.0으로 다양한 분포를 보이며 노면이 건조할 경우에는 보통 0.8이상으로 제동에는 전혀 문제가 되지 않는다. 겨울철 강설시 염화칼슘, 모래 등을 사용하여 제설작업을 실시하게 된다. 염화칼슘은 물과 섞이면서 발열반응을 일으켜 열을 방출하여 눈을 녹일 뿐만 아니라 녹은 눈이 얼지 않도록 방지하는 역할을 한다. 그러나 염화칼슘의 경우 흡습성이 있어 눈이 다 녹은 상태에서도 공기중의 수분을 흡수해 도로표면을 습윤하게 만들거나 농도가 떨어지게 되면 도로표면이 결빙상태가 된다. 이와 같이 노면이 결빙상태가 되면 대체로 사고가 발생할 확률이 높아지게 된다. 그러나 우리나라의 경우 폭설과 결빙에 대한 교통사고율에 대한 명확한 통계가 존재하지 않는다. 표 3.30은 폭설과 결빙이 심한 핀란드의 교통사고 발생 비율과 미끄럼저항값을 나타낸 것으로 겨울철 건조노면과 젖은 노면에 비해 1,000,000 km 당 상해사고 비율이 0.12~0.16인데 비하여 겨울철 결빙된 노면과 서리 내린 노면은 1,000,000 km 당 상해사고 비율은 0.53으로 겨울철 결빙된

노면과 서리 내린 노면의 사고비율이 건조 노면과 젖은 노면에 비해 약 4배 이상 높음을 알 수 있다. 이는 미끄럼저항 값이 0.05~0.01로 현저하게 줄어들기 때문이다. 그림 3.27은 노면의 마찰계수에 따른 자동차 1000만 대당 사고수를 나타낸 것이다. 이 마찰 계수는 미끄럼 측정 장비에 의해 측정된 값으로 마찰계수가 0.4~0.49일 경우 0.9~1인 경우에 비하여 사고수가 약 2배 이상 높음을 알 수 있다. 일반적으로 도로노면의 마찰계수가 작으면 작을수록 사고가 발생할 확률은 늘어나게 된다.

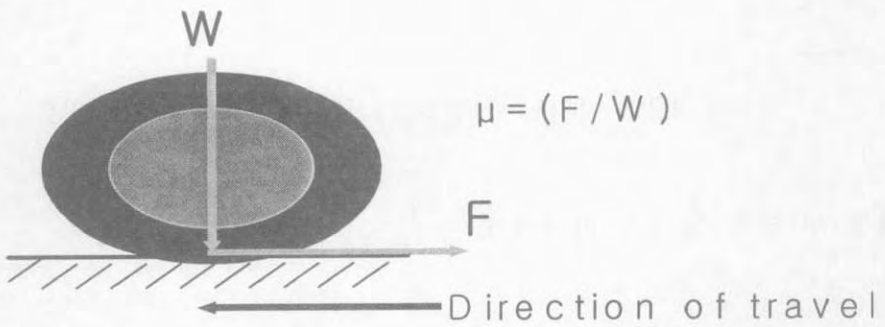


그림 3.25 노면의 마찰계수



그림 3.26 미끄럼저항 측정장비

표 3.30 노면조건에 따른 교통사고 발생비율과 미끄럼저항값

(Technical Research Center of Finland[1], 1996 건설기술 원구원[2], 1997)

노면상태	1,000,000km · 대 당 상해사고비율[1]	미끄럼저항값[2]
결빙된 노면	0.53	0.05~0.10
서리내린 노면	0.53	0.10~0.20
다져진 눈	0.31	0.20~0.25
다져지지 않은눈	0.3	0.25~0.30
겨울철 건조노면	0.12	0.80~1.00
겨울철 젖은노면	0.16	0.50~0.80

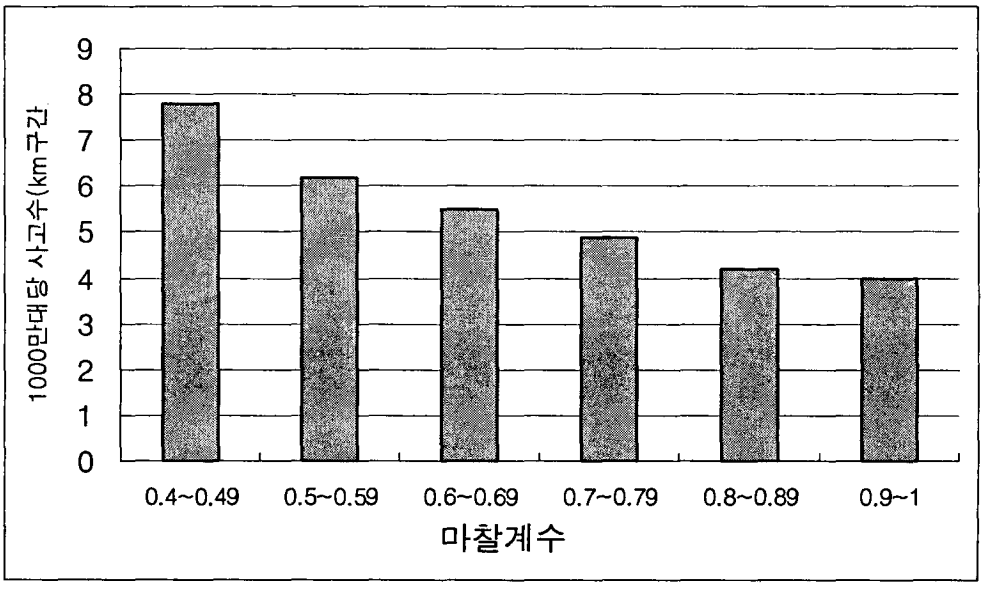


그림 3.27 노면의 마찰계수와 사고와의 관계

3.1.13 제설제가 콘크리트 도로포장에 미치는 영향

아스팔트는 화학적으로 유류, 사염화탄소 벤졸 이외 일반 무기염류로 부터는 전혀 영향을 받지 않는다. 국내외 도로 관련 연구 자료에 따르면 염류를 눈, 빙판위에 살포하면 소금은 20% 수용액에서 -20℃, 염화칼슘은 30% 수용액에서 -50℃에 도달하여야 완전히 얼게 되며 제설제가 눈을 녹이면서 발열, 흡열 반응을 하게 되는데 이 경우 표면의 온도를 급격하게 변화시켜 도로표면과 내부 간에 온도차에

의한 열응력이 발생하게 된다. 그러나 아스팔트의 경우 노화나 마찰을 촉진시키나 화학적 반응은 별로 받지 않으며 오히려 윌동장구인 타이어 체인 등으로 인한 마모가 영향을 더 미친다. 반면에 콘크리트 포장의 경우 온도차와 동결융해로 인해 열충격이 발생하여 콘크리트 열화를 촉진시킨다. 또한 염화칼슘이나 염화나트륨 등 염화물 제설제의 경우 도로구조물에 침투하여 염해에 의해 철근부식을 발생시키고, 동절기 동해와 함께 복합적으로 작용하여 표면 스케일링을 발생시킨다.

제설제에 의한 표면 열화 발생 메카니즘은 Power 등의 침투압설의 확대해석이 기본이 되고 여러 가지 메카니즘이 제안되고 있다. 그러나 스케일링 현상은 매우 복잡하고 콘크리트의 미세적인 레벨에서의 비균질성에 기인하기 때문에 아직도 정확하게 규정화 되고 있지 않다. 일반적인 원인으로는 물이 콘크리트 내부에 침투하여 얼게 되면 체적이 팽창되어 콘크리트 조직을 크게 손상시키는데 융설·융빙제는 시멘트의 C_3A와 화학반응을 일으켜 Friedeld씨 염을 생성할 가능성이 있고 물의 어는점을 낮추기 때문에, 겨울철 온도 범위내에서 동결융해 빈도 수가 많아지므로 결과적으로 융설·융빙제를 사용하지 않는 경우보다 콘크리트의 열화를 촉진시킬 수 있다.

가. 동결 융해 작용 메커니즘

습윤 콘크리트가 동결융해 반복에 노출되면 내부파손이 발생하게 된다. 동결융해로 인한 파손은 시멘트 페이스트와 콘크리트 내 골재에서 모두 발생한다. 시멘트 페이스트의 파손은 표면이나 내부에서 발생한다고 오래전부터 알려져 왔다. (Powers, 1945)

콘크리트의 페이스트 동결융해 파손은 수분의 동결작용으로 인한 과도한 내부압력 발생에 기인하는 물리적인 현상으로 고려된다. 현재까지 과도한 내부수압의 발생에 대한 정확한 메커니즘은 없는 상태이다. 가장 널리 알려져 있는 이론은 수압이나 삼투압, 또는 이 두 가지의 조합이 주요 원인이 된다는 것이다. 콘크리트 내부 연행공기는 여러 이론들에 근거한 파손으로부터 페이스트를 보호하는 중심요소로서의 역할을 수행한다. 일반적으로 이러한 내부압력의 크기는 콘크리트 공극 구조, 수분함량, 공극 내 수분의 화학적 성질, 동결정도, 동결 cycle의 길이 등에 의해 결정된다.

수분이 어는 온도는 수분이 포함되어 있는 공극의 크기와 수분에 용해되어 있는 여러 물질들의 농도에 따라 달라진다. 수분과 콘크리트 표면 사이의 물리화학적 상호작용에 의해 공극의 크기가 작을수록, 온도가 낮을수록 수분은 더 빨리 동결된다 (Marchand et al., 1994).

나. Scaling

Scaling은 콘크리트 표면에 파손이 발생하는 것을 말하며 정확한 원인은 알려지지 않고 있다. 이전까지는 물리적인 파손 메커니즘에 의해 scaling이 발생한다고 알려져 왔으나 최근의 연구에 의하면 시멘트 페이스트의 화학적인 파손에 의해서도 scaling이 발생한다고 보고되고 있다.

물리적 메커니즘의 기초는 염분에 의해 수압이나 삼투압에 의한 동결융해 파손을 더 가중시킬 수 있으며 공극내 수분이 염분을 포함하고 있을 경우 인접한 공극으로의 침투가 가속화되어 결과적으로 공극을 포화시키는 속도를 증가시킨다는 것이다. 따라서 염분은 동결융해 파손속도를 증가시키며 결과적으로 scaling파손을 야기시킨다(Pigeon & Plateau 1995, Ghafoori & Mathis 1997).

물리적인 scaling 메커니즘에 의해서는 염분의 결정화 현상에 대해 완벽히 설명할 수 없는데 이는 시멘트 수화작용 생성물과 염분의 화학적인 상호작용으로 설명할 수 있다(Marchand et al. 1994). 간극수가 과포화 상태에 이르면, 염의 결정이 성장하게 된다. 염화나트륨 용액이 콘크리트에 장기간 존재하게 되면 수산화칼슘($Ca(OH)_2$)이 발생하는데, 이로 인해 콘크리트 표층에 공극이 증가하게 된다. 이때 기온이 영하로 떨어지게 대면 공극의 증가로 인하여 얼음의 생성이 많아지게 된다. 화학반응식은 다음과 같다.

$$2NaCl + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCl_2 + 2NaOH$$

추가적으로 나타나는 2차 화학반응은 염화칼슘이 시멘트의 알루미네이트(C_3A)와 결합하여 염소 알루미네이트 결정을 만드는 것이며 화학식은 다음과 같다.

$$CaCl_2 + C_3A \rightarrow C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$$

위의 반응이 과도하게 일어나 결정이 많이 생기게 되면 이전의 연구에서 언급되지 않았던 압력이 크게 발생하여 압력에 의해 콘크리트에 영향을 줄 수 있다(Buck. 1985)

다. 열충격

겨울철 제설제를 얇은 얼음층에 살포하게 되면 얼음이 녹으면서 콘크리트 표면의 온도는 급속하게 변하게 된다. 급속한 온도변화는 콘크리트에 응력을 발생시키며 이때 발생된 응력이 콘크리트의 인장강도를 초과하게 되면 표면에 미세균열이 발생할 수 있다. 또한 층간 동결로 인하여 응력차가 발생할 수 있다. 콘크리트 포장은 제설제의 사용으로 인하여 염분이 분포하게 되는데 콘크리트의 염분농도 분포를 살펴보면 보통 최대 농도는 표면으로부터 약 1cm 정도에 위치하는 경우가 많다. 표면의 염분은 외부로 유출되기 때문에 기온이 영하로 내려가게 되면 표면에서는 얼음의 형성이 용이하지만 콘크리트 내부에서는 염분농도가 높으므로 아주 추운 날씨를 제외하고 얼음이 형성되지 쉽지 않다. 표면에 얼음이 형성되게 대면 물의 이동이 자유롭지 못하고 침투압 등 열응력 현상으로 인하여 높은 응력이 발생하여 콘크리트에 손상이 발생할 수 있다.

3.1.14 제설제가 식물에 미치는 영향

가. NaCl

소금이 식물에 미치는 영향은 살포량 또는 식물 자체의 저항력에 따라 차이가 있다. 소금 농도의 증가에 따라 식물의 무게, 초장, 엽수, 근장, 근수 등이 담소되는데 그 이유는 염분으로 인하여 뿌리가 영양장애를 받기 때문이다. 그러나 논이 아닌 수결실험 결과염화 물 농도 0.5% 이하에서는 대부분 영향을 받지 않는다고 보고되고 있다. 미국의 경우 소금으로 이루어진 도로 주변의 나무가 고사하는 피해 사례가 여러 건 보고됨에 따라 소금이 식물에 미치는 영향에 대한 조사가 많이 이루어졌는데, 조사 결과 소금이 식물에 미치는 영향은 다음의 세가지로 분류 되었다.

(1) 이온이 흡수 및 내부 축적

칼슘, 마그네슘, 칼륨은 식물 생장을 위한 근본 요소이므로 대부분의 식물들은 상당히 높은 농도까지 견뎌내지만 나트륨과 염소 이온이 포함된 제설제는 잎에 영향을 미칠 가능성이 있다.

(2) 특정이온의 효과와 이와 관련된 삼투압

토양의 이온 농도 증가로 토양의 염분도가 증가되면 식물에 미치는 삼투압이 증가하게 되고 그 결과 물을 흡수하는 능력이 떨어지게 되고, 토양에 나트륨이 과다하면 칼륨의 흡수를 방해하기도 하고 칼슘이 과량 함유된 경우 나트륨과 칼륨은 흡수를 방해하는 등 간접 영향을 미칠 수도 있다.

(3) 식물의 종류에 따른 특이성

소금이 식물에 미치는 효과는 토양의 종류, 소금 농도, 종별 잔류 허용 한계, 수령 등 여러 가지 요인에 좌우된다.

나. $CaCl_2$

염화칼슘은 국내에서 주로 제설제로 사용되고 있으나 외국의 경우에는 소금에 비해 사용량이 훨씬 적기 때문에 제설제로 사용함에 따른 피해보고나 조사가 많이 이루어지지 않고 있다. 염화칼슘이 자연환경에 살포되면 물에 녹아서 칼슘 이온과 염소이온으로 분해되어 이동한다. 칼슘은 암석이나 토양 속에 이미 많이 존재하고, 용해도도 좋기 때문에 거의 모든 물속에 존재하고 있으며 다른 어떤 알카리성 금속(나트륨, 칼륨, 마그네슘)보다도 존재량이 풍부하여 자연계에 방출되어도 농도 증가에 따른 영향은 상대적으로 작다. 반면, 염소이온은 자연상태의 물속에 있기는 하지만 그 양이 상당히 작다. 칼륨 이온은 2가의 양이온이므로 음전하를 띠고 있는 토양에 강하게 끌리게 되어 특수한 환경이 아니면 처음 살포된 위치로부터 멀리 이동하지 않기 때문에 영향 반경이 좁다. 반면 염소 이온은 음전하를 띠고 있어 더 쉽게 넓은 범위를 움직일 수 있어 환경에 미치는 영역이 더 클 가능성이 있다. 토양 속에 염화칼슘농도가 증가하면 부리에 스트레스 요인으로 작용하며 융설제 살포나 도로 표면의 유출수에 의해 직접적으로 식물에 접촉하게 될 경우에는 전반적인 성장장애, 또는 가지등과 같은 특정부분이 서서히 죽거나, 심한 경우에는 나무나 식물

자체의 고사까지 일어난다. 캐나다의 경우 염화칼슘에 의한 식물 피해 사례는 대부분 잎사귀에 직접 살포된 염이 흡수되어서 발생한 것이라는 보고한 바 있다. 한편 소금에 비해 염소 이온의 흡수는 감소하는 경향이 있다고 알려져 있다.

다. $MgCl_2$

염화마그네슘은 염화칼슘과 마찬가지로 제설제 및 도로의 먼지 억제제로 사용되며 고체와 액체의 형태로 사용되고 있다. 염화칼슘에는 염소 이온이 64% 정도만 포함되어 있지만 염화마그네슘은 75%가 포함되어 있어 동일한 양을 살포해도 더 많은 염소이온이 환경에 방출된다. 따라서 염소 이온에 의한 영향은 소금보다 크다고 볼 수 있다. 즉 식물의 과다한 염소 이온 농도는 식물의 흑반증 (necrosis)과 잎의 끝과 가장자리가 마르면서 죽게 하는 요인이 될 수 있다.

일부 식물은 뿌리의 막으로 염소이온을 걸러 낼 수 있다. 대부분의 1년생 곡식과 단명의 다년생 식물은 염소 이온에 대한 내성이 중간이거나 높은 반면 나무나 덩굴식물은 염소 이온에 다소 민감하다. 염화마그네슘이 식물에 미치는 영향은 식물의 잎과 줄기에 직접 접촉하는 경우와 좀 떨어진 곳에 살포되어서 식물의 뿌리 부분 염의 농도가 높아지는 경우 두 가지로 분류 할 수 있다. 염화마그네슘이 잎과 줄기에 직접 접촉하는 경우는 삼투압의 불균형과 이에 다른 탈수로 잎이 고사되어 떨어지며 뿌리 부분의 염화마그네슘의 농도 증가로 인한 영향 역시 삼투압으로 인해 성장에 필요한 수분을 공급받지 못하여 고사하게 되는 경우가 있다. 살포된 염화마그네슘이 식물에 미치는 또 따른 영향은 영양의 불균형이다. 예를 들면 마그네슘이 과다하게 존재하면 식물의 칼슘 결핍이 일어날 수 있다.

라. CMA

CMA는 식물에게 피해를 주는 염소이온이 없어, NaCl보다 식물에 주는 피해가 적다. 그리고 보통의 식물들이 CMA의 농도 2500mg/ℓ까지는 견딜 수 있으며, CMA를 식물에 직접적으로 분사했을 경우에도 잎이나 줄기에는 주목할 만한 피해가 거의 없는 것으로 알려져 있다. 실제 Caltrans 연구에서는 러시아 올리브 18종의 나무에 대해 시험한 결과 단지 한 종만이 NaCl보다 CMA가 더 피해를 주고 나머지는 모두 NaCl이 더 피해를 주는 결과를 얻었다.

3.1.15 염화물 확산

가. 염화물의 침투 메커니즘

일반적으로 콘크리트 내부로의 염화물 침투는 확산, 정수압, 모세관 흡수와 같은 방법에 의해 일어난다. 이 중에서 가장 흔한 방법은 임의 농도를 가진 염화물 이온의 이동, 즉 확산에 의한 것이다. 이러한 확산이 일어나기 위해서는 콘크리트가 연속적인 액체상태에 놓여져야 하고, 임의의 염화물 이온 농도를 가져야 한다. 염화물 침투를 일으키는 두 번째 메커니즘은 압력 차이에 의한 투과이다. 콘크리트내의 염화물의 투과는 콘크리트 표면이 염화물이 존재하는 정수압에 노출되어 있을 때 일어난다. 세 번째 메커니즘은 흡착에 의한 이동으로서 콘크리트 표면이 외부 환경에 노출될 때, 콘크리트는 반복 건습을 받게 된다. 또한 염화물을 포함한 물이 건조한 콘크리트 표면에 닿게 되면 염화물은 모세관 흡수를 통해서 공극구조로 흡입된다. 이런 체계는 일반적으로 건조되는 깊이는 적지만, 콘크리트의 시공불량이나 피복두께가 얇은 경우에는 보강철근 선까지 염화물의 침투가 가능하다. 이러한 흡수는 콘크리트 내부의 임의의 깊이까지 염화물을 이동시키고, 염화물이 철근까지 확산하는 거리를 감소시킨다.

위에 언급한 메커니즘 중 염화물 이온을 이동시키는 주요한 방법은 확산에 의한 방법이다. 반면 정수압에 의한 염화물의 침투는 구조물이 충분한 정수압에 놓이는 경우가 드물고, 흡수에 의한 침투는 얇은 피복두께에서만 일어날 수 있는 한계가 있다.

나. 염화물 확산에 미치는 영향 인자들

콘크리트의 염화물 확산은 공극구조에 의존한다. 우선 공극구조는 재료나 시공경험, 재령에 의해 영향을 받는다. 콘크리트 염화물 확산계수는 시멘트 페이스트의 공극에 관련되는데, 이러한 시멘트 페이스트는 물시멘트비와 공극을 분산시키는 혼화제, 수화도에 영향을 받는다. 콘크리트의 재령이 길어질수록 수화도가 높아지게 되고, 그로인해 공극이 더 발달하게 된다. 그 예로 수화반응을 위한 장기 시간이 요구되는 플라이애쉬와 같은 혼화재를 포함한 콘크리트를 들 수 있다.

공극구조에 영향을 미치는 또 다른 요인은 양생 시간동안의 노출온도이다. 고온의 양생은 양생과정을 촉진 시키게 된다. 그래서 초기재령에 있어서 고온으로 양생

된 콘크리트는 동일한 재령의 일반 양생 콘크리트보다 좀더 숙성하게 되고 염화물 침투에 대해 더 높은 저항성을 갖게 된다. 그러나 일반양생 콘크리트가 충분한 수화반응을 가지는 장기 재령에 있어서는 일반양생 콘크리트가 고온양생 콘크리트보다 더 낮은 염화물 확산계수를 가진다. 또한 고온양생 콘크리트는 초기 빠른 수화율을 갖게 되고, 내부 미세균열을 가능하게 한다.

콘크리트 내부로의 염화물 이온 침투속도는 또한 콘크리트의 염화물 구속능력에 영향을 받는다. 콘크리트 중의 염화물은 공극 용액에서 활발하게 움직인다. 염화물 이온의 일부는 콘크리트의 구조와 화학적, 물리적으로 결합하게 되고, 이런 결합은 확산율을 감소시킨다. 그러나 확산 계수가 안정 상태에 이른 후에 측정되었다면 모든 염화물 이온의 결합이 일어났고, 이런 결과는 관측되지 않을 것이다. 안정 상태에 이르지 않았다면 결합은 끝나지 않았고, 이런 양상이 결과로 나타날 것이다. 염화물 구속 능력은 콘크리트에 사용되는 시멘트 재료에 구속 받게 된다. 혼화재의 포함은 결합에 영향을 미치지만 아직 정확한 영향은 밝혀지지 않았다. 또한 시멘트에 내재되어 있는 C_3A의 양은 염화물 이온에 대한 구속능력에 영향을 준다. C_3A의 양이 많아지면 구속능력 또한 증가하게 된다.

다. 콘크리트의 염화물 구속 능력

(1) 염화물 이온의 구속

콘크리트 내부로 침투한 염화물 이온은 다양한 형태로 존재하는데, 자유염화물과 구속염화물의 두 가지로 나눌 수 있다. 자유 염화물(Free chloride) 이온은 공극 용액 속에 녹아있는 염화물로써 실제 부식에 관여하며 수용성 염화물인 반면, 구속염화물(Bound chloride)은 콘크리트의 물리·화학적 작용에 의해 구속된 염화물로써 부식에는 직접 관여하지 않으며 산에 녹는 성질을 가지고 있다. 이러한 자유 염화물과 구속 염화물을 통틀어 총 염화물(Total chloride)라고 하며, 콘크리트 내부로 침투된 총 염화물양보다 실제 부식에 관여하는 자유 염화물양이 더욱 중요한 의미를 가진다.

콘크리트의 염화물 구속에는 시멘트의 구성 성분 중 하나인 C_3A와 반응하여 프리델(Friedel) 염이라 불리는 복염을 생성하는 화학적 구속과 염화물 이온이 공극의 표면장력(Surface tension)에 의해 물리적으로 흡착되어 구속되는 물리적 구속이 있다. 이러한 물리적 구속은 콘크리트의 수화 생성물인 C-S-H의 양과 공극구조에

많은 영향을 받는다. 두 구속 중 큰 비중을 차지하는 것은 화학적 구속으로 볼 수 있다.

(2) 염화물 구속 영향 인자

염화물 이온의 구속 영향 인자로는 시멘트 종류, 광물질 혼화재, 시멘트량, 물-시멘트비, 양생조건, 노출조건, 염화물 도입원 등을 말할 수 있다. 염화물의 구속은 시멘트의 화학조성에 따라 변화하는데, C_3A양이 증가함에 따라 염화물의 구속이 증가하며, C_3A양이 적은 내황산염 시멘트보다는 보통 포틀랜드 시멘트의 염화물 구속이 더 크다. 또한, 수산화 이온(OH^-) 농도가 증가하면 염화물 구속이 작아진다고 Rasheedzzafr 등이 보고하였는데, 이는 시멘트 클링커 중에 포함된 알칼리 황산염의 반응에서 수산화 이온이 생성된다는 점을 고려하면 황산염 이온이 염화물 이온에 비해 더 강하게 구속되기 때문에 염화물의 구속이 상대적으로 작아지는 것으로 생각될 수 있다.

또한, 플라이애쉬(Fly ash)와 슬래그(Slag)는 염화물 구속을 증가시킨다. 이것은 플라이 애쉬와 슬래그가 수화반응을 통하여 C-S-H를 추가로 생성함으로써 물리적 구속능력을 증가시킨다.

일반적으로 시멘트량이 증가할수록 염화물 구속은 증가하는데, 이는 C_3A와 C_4AF양이 증가하고 C-S-H양도 증가하기 때문이다. 그러나, 물-시멘트비가 증가할수록 구속 염화물량은 증가한다고 Aray등이 보고하였는데, 이러한 결과는 반드시 염화물의 구속이 커진 결과로 볼 수는 없다. 왜냐하면, 물-시멘트비가 커질수록 물의 양이 많아서 공극용액이 희석되고, 시멘트 겔량은 감소하기 때문이다. 따라서, 자유 염화물량을 공극 용액의 부피에 대해 나타내고, 구속염화물량은 시멘트 겔량에 대해 나타낼 경우, 자유 염화물에 대한 구속염화물량은 물-시멘트비에 무관하다고 보는 것이 타당하다.

콘크리트의 양생 조건도 염화물의 구속에 영향을 주는데, 외부 염화물에 노출되는 경우 양생기간이 길수록 염화물 구속이 감소하지만 그 경향이 뚜렷하지는 않다. 또한 양생온도가 증가할수록 자유 염화물양이 증가하는데 이러한 경향은 C_3A량이 증가할수록 커진다.

마지막으로 염화물의 도입원에 따라 구속능력이 달라지는데, 해수가 염화나트륨 용액보다 염화물 구속이 감소한다. 이는 해수 중에 포함된 황산염이 염화물의 구속

을 방해하기 때문이다. 즉 황산염이 염화물 이온보다 먼저 구속되기 때문이다. 또한 염화칼슘의 경우가 염화나트륨에 비해 더 쉽게 프리델 염을 생성하므로 구속량이 많아진다. 표 3.31은 염화물 도입원에 따른 구속정도를 나타낸다.

표 3.31 염화물 도입원에 따른 구속관계

염화물 도입원	구속정도 (kg/m^3)	자유염화물(C_f)와 총염화물(C_t)의 관계
해수	18.5	C_f=0.55× C_t
NaCl	20	C_f=0.55× C_t
$CaCl_2$	20	C_f=0.35× C_t
$MgCl_2$	20	C_f=0.50× C_t

3.1.16 염화물 확산에 대한 시뮬레이션

단위 조작에서의 기본적인 세 가지 전달 과정은 열, 운동량, 물질 전달이다. 열전달은 전도나 복사와 같은 열의 흐름인데 건조, 증발, 증류, 등이 이에 속한다. 운동량 전달 과정에는 교반, 유체의 흐름, 침전, 여과 등이 있다. 물질 전달은 증류, 흡수, 건조, 또는 액체-액체 사이의 추출등을 들 수 있는데 한 가지 상에서 다른 상 또는 단일상을 통한 물질전달은 그 상태가 기체, 액체, 고체이든 간에 기본 메카니즘은 같다. 이에 따라 상용 유한요소해석 프로그램인 마이다스 내 수화열 해석 알고리즘을 효율적으로 응용, 활용하면 염분침투 확산해석을 수행, 침투 simulation을 예측하는데 효과적이다. 이를 위하여 MIDAS library 내의 정확한 수화열 해석의 기본조건과 해석 메커니즘을 정확히 이해하는 것이 우선적이라 할 수 있는데 이는 곧 열전달 방정식과 물질전달 방정식의 유사성을 바탕으로 수화열 해석을 염분 확산해석으로 적용 한 응용연구라 하겠다. 본 연구에서 수행된 이들 응용연구의 내용은 다음과 같다.

첫 번째로 열전달 방정식과 확산 방정식의 유사성을 바탕으로 접근 하였다.열전달 해석 방정식과 확산 방정식의 기본 형식은 표 3.32와 같다.

표 3.32 전달 공정의 유사성

전달 과정의 종류	기본 법칙	기본식	비고	Driving Force
운동량 전달	Newton 법칙	$\tau = \frac{F}{A} = -\mu \frac{du}{dy}$	μ=점도	속도차
열전달	Fourier 법칙	$q = \frac{Q}{A} = -k \frac{dt}{dl}$	k=열전도율	온도차
물질전달	Fick 법칙	$J = -D \frac{dCa}{dz}$	D = 분자확산계수	농도차

두 번째로 마이다스 library내에서의 수화열 해석의 메커니즘에 대하여 조사하고 수화열 해석을 염분 확산해석으로 적용을 위한 기본 요소들 간의 적합 관계를 정립하였다. 본 연구에서 이용한 마이다스 수화열 해석은 시멘트의 수화과정에서 발생하는 발열, 전도, 대류 등에 의한 시간 절점온도 변화를 계산하게 되며 수화열 해석 시 고려되어지는 해석 인자들은 다음과 같다. 전도(Conduction)는 유체의 경우는 분자의 운동이나 직접적인 충돌, 고체의 경우는 전자의 이동에 의하여 고온구역에서 저온구역으로 에너지 교환이 일어나는 방식의 열전달이다. 전도에 의해 전달되는 열전달율은 열속(Heat Flux)에 수직한 면적과 그 방향 온도구배의 곱에 비례한다. (Fourier"s Law)

$$Qx = -kA \frac{dt}{dX} \qquad \text{식(3.1)}$$

여기서 Qx는 열전달율, A 는 면적

K 는 열전도율, $\frac{dt}{dX}$는 온도 구배

대류(convection)는 일반적으로 공학적인 측면에서 인 고체표면과 그 위로 흐르는 평균온도가 T_0 유체 사이의 열전달 계산을 간단히 하기위해 열전달계수 hc 를 다음과 같이 정의한다.

$$q = hc\ (T-T_0) \qquad \text{식(3.2)}$$

발열(Heat source)은 수화과정에서 발생하는 열량을 모델하기 위한 것으로 매스 콘크리트의 수화발열에 의한 단위시간당 단위부피의 내부 발열량은 단열온도 상승식을 미분하고 비열과 밀도를 곱하여 얻을 수 있다. 외부환경에 관계된 초기온도는 콘크리트 타설 시의 온도로서 물, 시멘트, 골재의 평균온도이며, 해석의 초기조건이 된다.

외기 온도는 콘크리트의 타설 후 양생과정에서의 온도를 의미하며 일정한 온도나 싸인(sine)함수, 또는 시간에 대한 온도 형태의 입력이 가능하다. 고정온도는 열전달 해석의 경계조건을 구성하게 되며 항상 일정한 온도를 유지하게 된다. 본 연구에서 활용된 해석 프로그램에서는 대류 조건이나 고정온도가 입력되지 않을 경우는 열의 전달이 전혀 없는 단열상태로 해석을 하게 된다.

3.1.17 철근 부식

가. 철근의 부식에 영향을 미치는 요소

콘크리트 구조물에서의 철근 부식에 영향을 미치는 요소들은 다음과 같다.

(1) 알카리도와 염화물 농도

콘크리트 속의 알칼리 성분은 철근 표면의 부동태 피막을 형성하는 작용을 한다. 부동태 피막의 안정성과 보호성은 콘크리트 속의 알칼리도에 의존하게 되는데, 알칼리도가 높을수록 부동태 피막의 보호성이 좋아진다. 그러나 알칼리도가 저하되거나 염화물이 침투하게 되면 철근은 부동태 피막의 보호성을 잃고 쉽게 부식된다.

(2) 산소

철근이 부식하기 위해서는 수중의 용존 산소가 필요하다. 다시말해서 산소는 부식에 대한 음극 반응을 촉진하는 역할을 하여 철의 부식 속도를 지배하게 된다. 콘크리트 내부의 철근 부식에 있어서 기본적인 중요한 요소는 염화물의 존재와 pH의 저하 및 철근 표면에 대한 산소의 존재여부이다. 예를 들면, 해수 속에 침적된 콘크

리트 구조물의 경우 해수가 철근 표면까지 침투하여 염화물 이온이 부동태 피막을 파괴해도 산소의 용해도가 적고, 콘크리트 속의 세극(細隙)이 물로 채워져 있기 때문에 산소 확산 속도가 대단히 더디므로 철근의 부식의 진해에 있어서 그 속도가 느리다.

(3) 투수성

철근의 부식은 수분이 있는 곳에서만 진행이 된다. 따라서 콘크리트의 투수성이 클수록 철근은 쉽게 부식에 노출된다. 따라서 콘크리트의 투수성에 가장 큰 영향을 미치는 물-시멘트비가 중요하다.

(4) 중성화

콘크리트에 함유된 수산화칼슘 성분은 대기 중의 탄산가스와 반응하여 탄산칼슘이 되므로 콘크리트는 대기 중의 표면에서 서서히 알칼리성을 잃게 된다. 또한 콘크리트가 물에 닿으면 수산화칼슘이 용출된다. 콘크리트가 이러한 작용으로 중성화하면 부동태 피막은 파괴되어 철근의 부식 속도가 현저히 증대된다. 그러나 해수 속에서는 콘크리트의 중성화 진행 속도는 일반적으로 느리므로 오랜 시간이 지난 뒤에도 중성화 층의 두께는 표면에서 2~3cm 이내로 한정된다.

(5) 메크로셀 작용

콘크리트 내부 혹은 외부 환경에 고르지 못한 성질이 존재하면 금속 표면의 일부가 양극으로 되고 다른 부분이 음극이 되어 둘 다 큰 부식전지를 구성하여 양극에 닿는 부분이 부식하는 메크로셀 부식을 형성하는 경우가 있다.

(6) 콘크리트 비저항

비저항이 높은 건조된 콘크리트 속에서는 철근 부식을 일으키지 않지만 비저항이 낮은 습윤한 콘크리트 속에서는 부식되기 쉽다. 비저항은 콘크리트의 조성, 함수량, 염류 함유량 등에 의존하여 부식 전지 내를 흐르는 부식전류의 크기를 지배하므로 철근 부식 속도에 영향을 끼치는 요소가 된다.

(7) 미주전류의 영향

콘크리트 구조물에서 전류가 유입·유출하는 일은 일반적으로 드물지만 전철 혹은 직류 전기 설비에서 새는 전류(stray current)가 콘크리트 속의 철근으로 유입되면 전류가 철근에서 콘크리트 속으로 유출하는 장소에서 철근에 심한 부식을 일으킨다. 이러한 부식을 미주전류부식(tray current corrosion) 또는 전식(電蝕)이라고 한다.

(8) 응력의 영향

철근에 인장 응력이 작용하면 철분자간의 응집력이 느슨해지므로 같은 환경 조건하에서도 인장 응력의 크기에 따라 부식 속도가 다르게 나타난다.

나. 철근 부식 반응 경로에 대한 메커니즘

(1) 철근 부식 메커니즘

일반적으로 철근 콘크리트의 공극 중 수분은 포화수산화칼슘 용액과 이것에 약간의 수산화나트륨과 수산화칼륨을 포함하는 용액으로서 존재하고 있으며, 세공 용액의 pH는 12~13.5 정도이다. 이러한 강한 알카리성 환경 하에서 철근은 그 표면에 부동태 피막이라 불리는 두께 20~60 A의 얇은 산화 피막을 형성하며 부동태화 하고 있기 때문에 철근은 부식 작용으로부터 보호받는다.

그러나 콘크리트 속의 철근 표면에 존재하는 부동태 피막은 콘크리트 세공내의 자유수에 녹아있는 염화물 이온농도가 콘크리트 무게의 0.05%를 초과하는 경우에는 pH가 11.5보다 높은 값을 갖더라도 철근 표면의 보호 피막이 파괴되어 철근의 부식이 시작된다. 또한, 부동태는 피복 콘크리트의 중성화 진행, 염화물의 침투·확산, 알칼리 골재반응 및 콘크리트의 화학적 침식 등에 의해 파괴되고, 철근이 활성태로 되어 부식이 시작된다. 부식과정은 음극반응과 양극반응에 의해 진행되는데, 반응식은 다음과 같다.

$$\text{양극 반응} : Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$$

$$\text{음극 반응} : 2e^{-} + H_2O + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow 2OH^{-}$$

부식의 전체 반응은 상기 두 반응의 조합된 반응이 되어 다음의 식과 같이 $Fe(OH)_2$이 철근 표면에 생성된다.

$$2Fe + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Fe^{+} + 4OH^{-} \rightarrow 2Fe(OH)_2$$

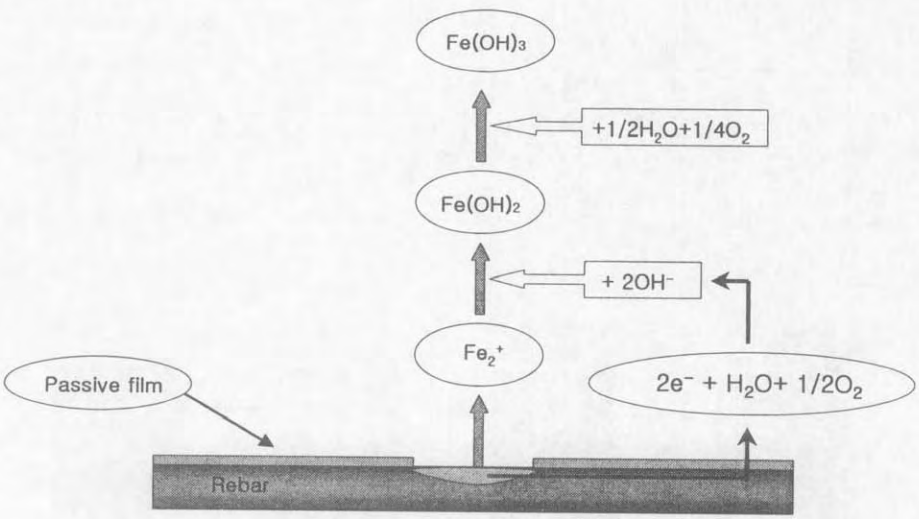


그림 3.28 철근 부식 메커니즘 개요

철근의 부식이 진행되면 철근 표면에 산철이 형성되고 부식의 부산물인 녹은 철근 부피의 약 2.5배 정도나 증가하게 된다. 그러나 이러한 부식 반응은 철근의 표면에서 진행되므로 육안으로는 관찰이 불가능하고 부식이 상당히 진행하여 부식 생성물의 부피증가로 인해 발생된 인장응력에 기인한 균열이 발생한 후에야 인지가 가능하다. 따라서 콘크리트의 균열, 표층의 박리, 녹물 등이 확인 될 경우에는 철근의 부식이 상당히 진행한 상태를 의미한다.

(2) 철근 부식 진행과정

콘크리트에 매립된 철근의 염화물 이온에 의한 부식 진행은 크게 4단계로 나뉘어지는데, 부식이 개시하기까지의 잠복기, 부식개시에서 부식균열 발생까지의 진전기, 부식균열의 영향으로 부식속도가 급격하게 증가하는 가속기 및 철근의 단면감소에

의해 내하력등의 성능이 크게 저하하는 열화기로 구분된다. 표 3.33는 부식 진행 과정을 요약한 것을 나타내며, 그림 3.29은 부식 과정을 나타내는 개요도이다.

표 3.33 부식 진행 과정

열화 과정	정 의	기간을 결정하는 주요인
잠복기	철근 주위에 임계 염화물 농도까지 축적되는 기간	염화물이온 확산 초기 함유염화물 이온농도
진전기	철근부식 개시에서 부식균열 발생까지의 기간	철근부식 속도
가속기	부식균열 발생에 의해 부식속도가 증대되는 기간	균열을 갖는 경우의 철근 부식 속도
열화기	철근 부식량 증가에 의해 내력저하가 현저한 기간	

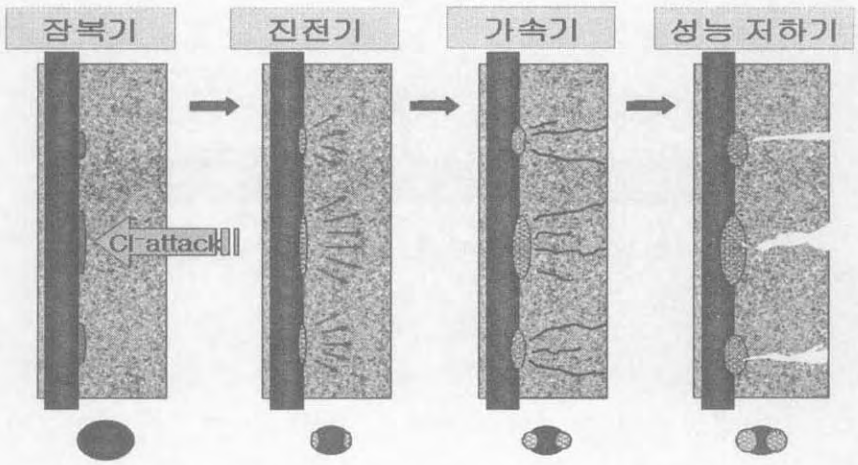


그림 3.29 부식 진행과정 개요

(3) 부식 임계 염화물량

콘크리트중의 철근은 철근 주위에 일정량의 염화물이 축적될 때 탈부동태, 즉 부식이 일어난다. 그러나 콘크리트의 배합 및 환경 조건하에 따라서 콘크리트중의 철근부식이 발생하는 임계값은 차이가 있다.

콘크리트중의 염소이온에 의한 철근 부식의 활성화는 염소 이온이 어느 값 이상일 때만 발생하며 이 값을 임계 염화 물량이라고 한다. 또한 이 농도는 주어진 콘크리트의 종류나 노출환경에 대해 일정한 값이 아니라 많은 변수에 따라 달라진다. 세공중의 Cl^-/OH^- 의 농도비는 콘크리트중의 철근부식의 개시시기를 판단할 때

가장 정확한 지표가 된다. 그러나 콘크리트 중에서 Cl^- 및 OH^- 이온 농도의 측정은 쉽지 않기 때문에 시멘트 또는 콘크리트중의 수용성 또는 전염화물량이 다른 지표로서 부식의 개시시기를 나타내는 것이 현실적이다. 많은 연구자들은 철근이 부식되는 즉, 탈부동화하는 임계염화물량에 대해 다음과 같은 상이한 값을 보고하였다. 표 3.34에서 알 수 있듯이 광범위한 연구에도 불구하고 그 값이 일치하지 않는다.

철근 부식의 임계염화물량이 일치하지 않는 이유는 콘크리트의 배합 콘크리트 중의 수분의 양 온도 양이온의 종류 시멘트의 C_3A량, 광물질 혼화재, 등의 차이 때문으로 생각된다. 특히 시멘트의 C_3A 량이나 광물질 혼화재 등의 사용은 시멘트의 염소 이온 고정화 능력에 영향을 주고 결과적으로 철근을 부식 시키는 자유 염화물량뿐만 아니라 공극용액 중의 pH에 영향을 미친다. 또한 임계 염화물량이 크게 상이한 이유를 Alonso등은 임계 염화물량의 정의에 대한 연구자들 간의 견해 차이로 지적되고 있다.

표 3.34 부식 임계염화물량

	Year of publication	Critical threshold chloride content		
		kg/㎥	ppm in concrete	% (wt. of concrete)
Lewis	62	0.7	300	0.030
Haussmann	67	0.2~2.8	75~1175	0.009~0.122
Berman	72	0.77	325	0.034
Clear and Hay	73	0.6~0.9	250~370	0.026~0.039
Clear	74	0.66	286	0.029
Stratfull etc.	75	0.66	286	0.029
Cady	78	0.6~1.3	250~500	0.026~0.057
Browne	80	1.33	572	0.058
Pfeifer etc.	86	0.5~1.33	230~380	0.022~0.058

다. 콘크리트 내부 철근의 부식속도 측정법(분극저항 측정법)

철근의 부식 속도를 정량적으로 구하기 위해서는 분극저항법이 사용된다. 콘크리트의 표면에 대극과 조합 전극을 설치하여 대극에서 철근에 미소 전류를 가하면

철근의 전위가 변화하고, 반대로 전위를 변화시키면 전류가 변한다. 철근의 전위를 ΔE 만 변화시키면 미소 전류 ΔI가 생기고, ΔE 가 $\pm 10\,mV$ 정도의 미소 변화이면 전위와 전류 사이에는 직선 관계가 성립하여 다음 식으로 표현된다.

$$\Delta E = R_p \cdot \Delta I$$

이 식에서 비례상수 R_p 는 분극저항을 나타낸다. 이 분극저항과 부식속도에 대응하는 부식전류 I_{corr}의 관계는 전기화학적으로 다음 식으로 표현된다.

$$I_{corr} = K \cdot (\frac{1}{R_p})$$

이 K의 값은 금속의 종류나 금속이 놓여지는 환경에 의해서 결정되는 상수이다. 이 식의 관계에서 R_p를 측정하는 것에 따라 부식 속도를 평가할 수 있다. 실제 구조물에 적용하는 경우에 콘크리트 내부 철근의 기하학적 배치 및 콘크리트의 저항률, 계면 임피던스가 다르기 때문에 측정 면적이 구조물마다 달라서 구조물의 상호 비교가 곤란하게 된다. 이 때문에 철근 지름이나 배근 상태를 고려하여 미리 전류 분포를 실험적으로 구하여 검산하는 방법이나 전류가 흐르는 범위를 좁게 한정하는 링모양 전극(2중 대극 센서)도 개발되어 있다.

분극저항법은 부식 속도의 지표인 부식전류 I_{corr}를 알기 위한 것이고, 이는 스턴-기어리(Stern-Geary)의 제안식에 의해 구할 수 있다.

$$I_{corr}(\mu A/cm^2) = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c)R_p}$$

여기서, β_a: 양극 타펠계수(Anodic tafel constant)

β_c : 음극 타펠계수(Cathodic tafel constant)

R_p : 분극저항($K\Omega \cdot cm^2$)

한편, 부식전류 I_{corr}에 의한 부식 평가 기준은 표 3.28과 같다.

분극저항의 스턴-기어리식(Stern-Geary equation)에서의 양극 타펠계수 β_a와 음극 타펠계수 β_c는 타펠곡선으로부터 구할 수 있다.

이상적인 타펠곡선의 기울기로부터 타펠계수를 구할 수 있고, 타펠계수에 의해 부식전류 I_{corr}가 결정되면 페러데이 법칙으로부터 유추된 다음 방정식으로부터 부식 속도를 계산할 수 있다.

$$\text{부식속도 } (mpy) = \frac{3.27 \times I_{corr} \times E.W}{d}$$

여기서, I_{corr} : 부식전류밀도

E.W : 철근의 등가중량

d : 철근의 밀도

표 3.35 전류밀도에 의한 부식 평가 기준(CEB Bulletin N°243)

부식속도 측정치($\mu A/cm^2$)	부식속도의 표정	분극저항($k\Omega cm^2$)
0.1~0.2미만	부동태상태(부식하지 않음)	130~260이상
0.2~0.5	저~중 정도의 부식속도	52~130
0.5~1	중~고 정도의 부식속도	26~52
1보다 클 때	격렬하고 높은 부식속도	26미만

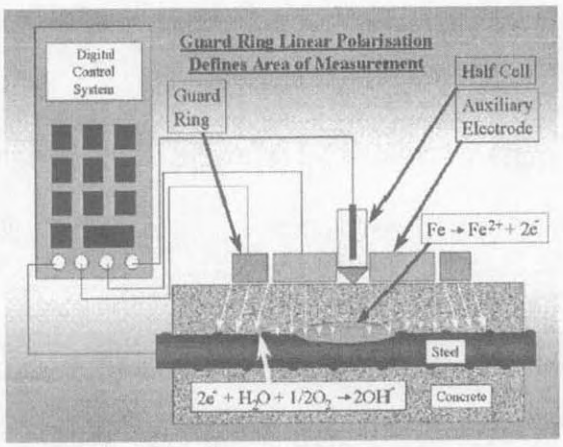


그림 3.30 가드링된 선형 분극장치

3.1.18 철근과 콘크리트의 부착 메카니즘

가. 철근콘크리트 부착저항의 주요소와 과정

(1) 부착저항의 주요소

철근 콘크리트속에서 사용하는 원형철근의 부착력은 주로 모르터 페이스트와 철근표면 사이의 화학적인 접착력에 의해 발생하며 매우 작은 응력하에서도 이 화학적인 접착은 파괴되어 미끄러짐이 발생한다. 일단 슬립이 발생하면 그 이상의 부착은 마찰에 의해 발생하며, 이 마찰저항은 철근표면의 상태에 따라 크게 달라지는데 원형철근의 경우는 마찰저항이 작아 철근이 콘크리트로부터 쉽게 이탈하는 이탈파괴(pull out failure)가 발생한다.

이와 달리, 이형철근은 철근 표면에 마디를 만들어 이 마디와 주위 콘크리트간의 상호작용에 의해 큰 부착력이 발생되는데 이형철근의 두 마디 사이에 발생하는 부착응력은 그림 3.22에서 보듯이 다음의 응력들과 관계가 있다.

(1) 콘크리트와 철근표면 사이의 화학적 접착력에 의한 전단응력 υ_a

(2) 철근의 마디면에 발생하는 다우얼(dowel)작용에 의한 지지응력 f_b

(3) 인접 마디 사이의 콘크리트에 발생하는 전단응력 υ_c

위에서 (2)가 가장 큰 역할을 하게 되며, 이에 따라 이형철근을 사용한 부재의 부착파괴는 대부분 쪼갬파괴(splitting failure)가 발생한다.

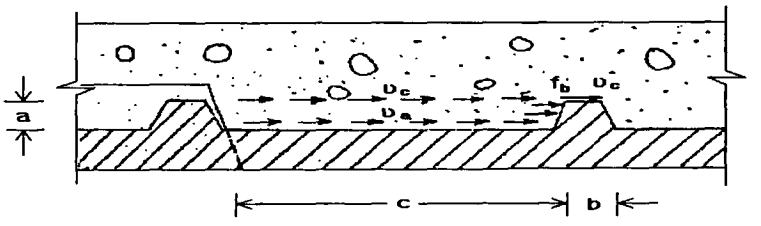


그림 3.31 이형철근의 부착력

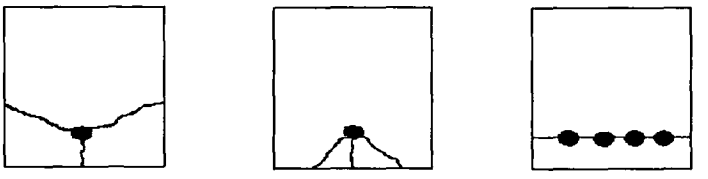
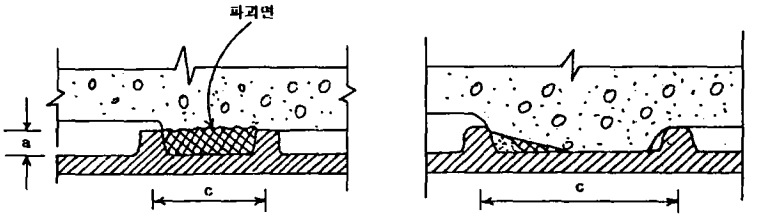


그림 3.32 쪼갬균열의 발생 및 쪼갬파괴의 양상

이러한 쪼갬파괴는 그림 3.32에서와 같이 처음에는 초기 쪼갬균열이 발생하고, 하중이 증가함에 따라 초기 쪼갬균열과는 다른 쪼갬균열이 발생하여 파괴된다. 대부분의 경우 초기 쪼갬균열에 의해 파괴가 발생하지는 않으며, 특히 스터럽 등으로 횡보강한 경우는 쪼갬균열이 다수 발생한 뒤 파괴가 일어난다.

Rehm의 연구에 의하면 이형철근의 마디 형상에 따라 그 파괴양상이 달라짐을 보고하였는데, 이것에 의하면 a/c ≒ 0.065일 때 부착성능이 가장 우수하며, 그림 2.31와 같이 마디의 높이가 높고 그 간격이 좁으면 이탈파괴가 발생하고, 마디간격이 마디높이의 10배 이상일 때는 주로 쪼갬파괴가 발생한다. 이형철근의 형상은 그 부착파괴의 양상이 이탈파괴가 되지 않도록, 즉 그림 3.33의 (b)형태의 부착파괴가 발생하도록 하여야 한다. 본 실험에서 사용된 철근에서는 a/c = 1/13.4 = 0.075의 값이 측정되어 마디간격은 마디높이의 10배 이상이 되었다.



(a) a/c 〉 0.15　　(b) a/c 〈 0.10

그림 3.33 이형철근의 마디형상에 따른 부착파괴 양상

(2) 슬립-파괴 과정

콘크리트와 철근의 변형도가 철근길이 전체에 걸쳐서 일정하지 못하고 서로 같지 않기 때문에 두 재료의 접촉면에서 슬립이 일어난다. 초기에 이형철근의 경우에는 화학적 접착력만이 슬립에 저항하며 이것에 의해서 철근과 콘크리트는 변형이 일치하고 슬립 현상이 거의 없게 된다. 부착응력이 증가하면 화학적 접착은 철근마디의 쐐기작용의 결과로 파괴되는데, 이때 작용하는 부착은 철근과 콘크리트의 기계적 상호작용으로 마디가 콘크리트를 밀어서 철근으로부터 콘크리트를 분리시킨다. 이 지압력의 방사성분(radial component)이 철근 주위의 콘크리트에 원형 인장력(ring tension)을 발생시킨다.

이형철근의 높은 부착성능은 이러한 마디의 기계적 저항작용에 의한 것이지만 철근과 콘크리트 사이의 슬립도 이 마디의 존재 때문에 보통 원형철근에 비해서 복잡한 과정을 거쳐 일어나게 된다.

이형철근은 주로 다음과 같은 4가지에 의하여 슬립이 일어난다.

(가) 마디 경사면에 따른 철근과 콘크리트의 슬립에 의한 것

(나) 마디 측면 가까이에 있는 콘크리트의 압괴에 의한 것

(다) 철근 주변 콘크리트의 내부 갈라짐에 의한 것

(라) 마디 선단을 잇는 원면에서의 콘크리트의 직접 전단차이에 의한 것

이와 같이 마디의 높이, 마디측면이 재축과 이루는 각도, 마디간격 등이 어떠한 값을 갖는 가에 의해서 4가지 요인이 복잡하게 서로 연관되어 발생한다.

나. 철근의 콘크리트에 대한 부착응력에 영향을 주는 요인

콘크리트 속에 묻혀있는 철근의 부착응력에 영향을 미치는 요인은 다음과 같다.

(1)철근

철근의 직경, 이형철근의 형상(마디의 높이, 마디간격, 마디각도, 이형의 형식, 정착길이, 표면의 상태(거친정도), 철근의 위치, 철근간격, 철근의 탄성계수, 부식정도.

(2)콘크리트

콘크리트 피복, 일축압축강도, 골재의 품질, 다짐방법 및 슬럼프, 크리프, 건조수축, 재령, 경화상태.

(3)시험방법 및 하중 형태

시험하중, 하중이력, 하중방향 및 설치방향, 횡보강근의 영향, 파괴형태, 균열의 폭, 균열의 형태, 균열의 간격, 시험 시간

이상과 같은 부착에 영향을 미치는 요인에 대해 많은 기간동안 연구되어져 왔으나 그 원인에 대해 규명된 것은 아직까지 미미한 실정이다.

3.2 실험적 접근방법

3.2.1 유기산 발효효율 증대를 위한 최적 전처리

가. 운전인자에 따른 산발효 효율 실험

그림 3.34는 운전인자에 따른 최적 산발효 조건을 파악하기 위한 실험실 규모의 장치를 나타낸 것이다.

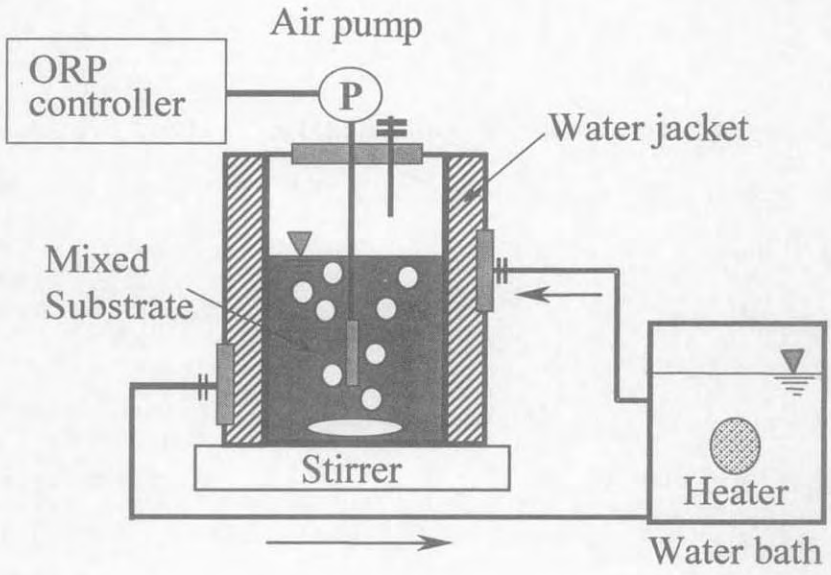


그림 3.34 Lab-scale 산 발효장치

실험장치는 3L의 체적으로 마그네틱바를 이용하여 기질을 혼합하였으며 최초침전지의 슬러지를 3개월 동안 그림 3.34에서 보인 실험 장치를 이용하여 발효시킨 슬러지를 종(種) 슬러지로 사용하였다. 또한 유기산 발효시 메탄 생성균의 성장을 억제시키기 위하여 발효조 내부에 ORP (Oxidation Reduction Potential) 센서를 설치하여 발효액의 ORP가 -300mV 이하가 되지 않도록 공기 폭기를 통하여 제어하였다. 합성기질은 정해진 고형물 체류시간(SRT)에 상응하도록 새로운 기질을 매일 투입하는 반회분(semi-batch)방식으로 실험을 행하였다. 실험에 사용된 합성기질의 조성과 수질은 각각 표 3.36과 표 3.37에 나타내었다. 실험조건은 표 3.38에 나타내었고 운전인자로서 pH, SRT, 온도 및 유기물부하(Organic Loading Rate, OLR) 등이 산발효에 미치는 영향을 검토대상으로 하였다.

표 3.36 합성기질의 성분

Soluble starch	7(g/L)	*Component of trace metal solution(g/L)			
Peptone	5	$MgCl_2 \cdot 6H_2$	42	$ZnCl_2$	0.2
Yeast extract	0.75	$FeSO_2 \cdot 7H_2O$	5	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	0.2
K_2HPO_4	0.75	$CaCl_2$	3	$Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$	0.125
$NaHCO_3$	6	$MnCl \cdot 4H_2O$	1.8	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	0.025
Metal solution*	7.5(ml/L)	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	0.4		

표 3.37 합성기질의 수질

pH	9.1	Protein (mgC/L)	1,243
SS (mg/L)	867	Reducing sugar (mgC/L)	11
TOC (mgC/L)	5,750	NH_4^+-N (mgN/L)	2

표 3.38 실험조건

	SRT			pH , temperature			OLR		
Parameter	Run 1	Run 2	Run 3	Run 4	Run 5	Run 6	Run 7	Run 8	Run9
SRT (day)	2	4	8	2	2	2	2	2	2
Temperature(℃)	35	35	35	20	20	30	20	35	35
pH	5.5	5.5	5.5	6.5	7.5	5.5	4.5	5.5	5.5
OLR ($kgC/m^3/d$)	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	5.6	11.3

나. 유기산 생성에 있어서의 율속 기질성분 실험

도시 하수 및 폐수 슬러지와 같은 유기성 폐기물에는 많은 종류의 유기성분이 혼

합되어 있고 그중에서도 셀룰로스 성분은 생물학적으로 분해가 어려운 물질이며 이러한 셀룰로스 성분은 일반적으로 도시하수 슬러지 중 25-35%이상이 함유되어 있다고 알려져 있다. 본 실험은 유기산 생성에 영향을 미치는 율속(limiting) 기질성분을 파악하기 위해 펩톤, 전분, 셀룰로스 성분 및 혼합기질에 대한 유기산 생성속도를 회분식 실험을 통하여 파악하였다. 실험은 그림 3.35에 나타난 실험 장치를 이용하였다. 실험 조건은 표 3.39에 나타내었다.

표 3.39 율속 기질성분 파악을 위한 실험조건

Component	Run 1	Run 2	Run 3	Run 4
Starch (g/L)	6	-	-	6
Cellulose (g/L)	-	6	-	6
Peptone (g/L)	-	-	6	6
Others (g/L)	Yeast extract	0.75	$NaHCO_3$	6
	K_2HPO_4	0.75	Metal solution	7.5 (ml/L)

다. 산발효 효율 증대를 위한 전처리 특성에 관한 실험

혐기성 발효 과정에서 고분자 유기물의 가수분해 과정이 율속단계(rate-limiting step)가 된다. 따라서 본 장에서는 가수분해 반응을 촉진시키기 위해 도시하수 침전 슬러지(최초 및 최종 슬러지)에 전처리를 행하고(산, 알칼리 처리+열처리), 슬러지 구성 주성분인 단백질, 탄수화물을 중심으로 한 고형성 유기물의 가용화 효과에 대해서 실험적 검토를 행하였다. 그림 3.35는 전처리 방법에 따른 산발효 효율을 파악하기 위한 lab-scale 규모의 장치를 나타낸 것이다.

표3.49~표3.55에 전처리 방법에 따른 실험조건을 나타내었다. 실험에 사용된 슬러지는 K시 하수 종말처리장 최초침전지의 침전 슬러지 및 최종 침전지의 잉여 슬러지이다. 온욕기를 이용하여 온도 조절을 행하였으며 처리시간은 설정온도에 도달 할 때까지의 시간으로 했다. 120℃의 온도설정에는 autoclave를 이용했다. 또한 전자선 조사(microwave)에 의한 고속열처리로서 전자레인지(94.8cal/sec)를 이용했다.

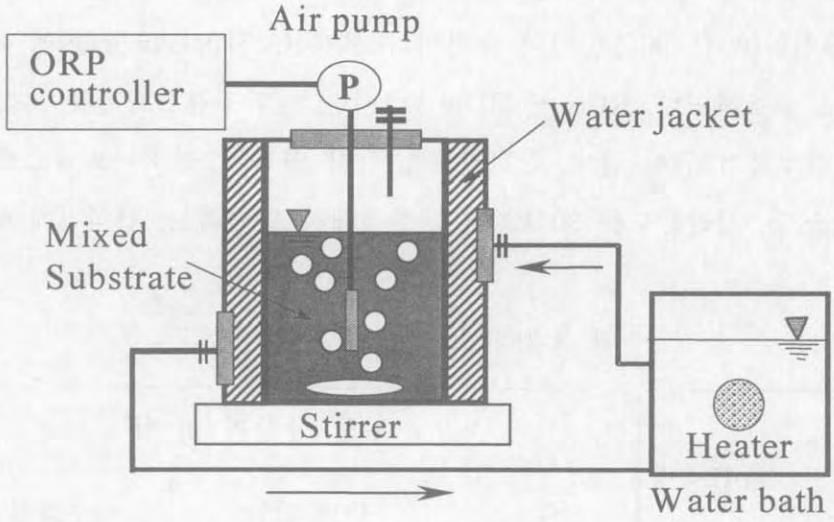


그림 3.35 Lab-scale 산 발효장치

슬러지 성상의 파악 및 가용화 반응의 판정을 위한 수질 측정 항목으로 pH, 알칼리도, SS, VSS, 단백질 및 탄수화물을 대상으로 선정하였다. 분석은 여과지 Whatman -GFC (공경 약 1㎛)를 사용해서 용해성 성분과 고형성 성분을 분리하였다. 또한 고형성 유기물(VSS), 고형성 단백질 그리고 고형성 탄수화물에 대해서 가용화율을 구했지만 그것은 초기 고형물량에 대하여 증가된 용해성물질 양으로서 산출했다. 즉, 여기에서 말하는 가용화라는 것은 고형성 유기물의 용해성 성분화(공경 1㎛ 이하로 된 것)로 정의 하였다.

또한 pH, 알칼리도를 실험조건으로서 측정했다. RUN 1에서는 알칼리 처리, 산처리에 유효한 시약의 선정을 위해 황산, 염산, 수산화나트륨 그리고 수산화칼륨을 이용해서 실험을 행했다. 시약첨가 농도 및 처리온도를 각각 0.16-1.63 ($mgCaCO_3$ /mgSS), 60-90℃로 단계적으로 설정했다. 가용화의 촉진효과는 유기물의 가용화율로 평가하였다.

RUN 2에서는 처리 시간의 검토를 목적으로 각각 처리온도(30, 60 그리고 90℃), 각각의 pH(pH=4, 6 그리고 10)에 있어 단백질 , 탄수화물의 가용화율의 시간에 따른 변화를 검토하였다. pH 설정에는 염산, 수산화나트륨을 이용했다. RUN 3, RUN 4 그리고 RUN 5에서는 전자선 조사에(94.8cal/sec) 의한 고속열처리를 적용해 보았다. 슬러지 농도를 1,388-50,500mg/L의 범위에서, 처리시간을 1-8분, 알칼리도 첨가

량을 NaOH로 0.10-0.31($mgCaCO_3$/mgSS)의 범위로 하여 실험을 행하였다. 또한 슬러지의 온욕처리(90℃, 30분), 잉여 슬러지의 전자선조사(94.8cal/sec)에 의한 고속 열처리도 비교 검토하였다. RUN 6, RUN 7에서는 실험조건으로서의 처리온도, 시약 첨가량을 검토하기 위해 산도, 알칼리도를 각각 염산, 수산화나트륨으로 0-약0.2 ($mgCaCO_3$/mgSS), 처리온도를 30-120℃로 설정해서 탄수화물, 단백질에 관한 가용화율을 구했다.

표 3.40 RUN 1 실험조건

처리 시간 (hr)	처리 온도 (℃)	pH조정 시약	투입 알칼리 및 산		
			SS기준 ($gCaCO_3$/gSS)	단백질기준 ($gCaCO_3$/g단백질)	탄수화물 기준 ($gCaCO_3$/g탄수화물)
3	60	H_2SO_4	0.76	1.72	2.63
			0.49	1.11	1.70
		HCl	1.63	3.70	5.68
3	90	NaOH	0.76	1.72	2.63
		$Ca(OH)_2$	0.49	1.11	1.70
			1.63	3.70	5.68

표 3.41 RUN 2 실험조건

처리시간 (min)	처리온도 (℃)	pH조정 시약	처리 전 pH	처리전 산도 ($mgCaCO_3$/mgSS)	처리전 알칼리도 ($mgCaCO_3$/mgSS)
10, 20, 30, 60, 90	30	HCl	4.00	0.002	-
		-	6.01	-	0.028
		NaOH	10.08	-	0.094
	60	HCl	4.00	0.002	-
		-	6.01	-	0.028
		NaOH	10.08	-	0.094
	90	HCl	4.00	0.002	-
		-	6.01	-	0.028
		NaOH	10.08	-	0.094

표 3.42 RUN 3 실험조건

슬러지농도 (mgSS/l)	슬러지						잉여 슬러지 30,200
	13,800	23,100			33,500	23,100	
열처리	전자레인지					온욕90℃	전자 레인지
처리시간(min)	2	1	2	4	2	30	2
알칼리도 ($mgCaCO_3$/mgSS)	0.160	0.156	0.099 0.158 0.230	0.179	0.163	0.134	0.157

표 3.43 RUN 4 실험조건

슬러지농도 (mgSS/l)	슬러지						잉여슬러지 31,000
	23,100	36,300	50,500				
열처리	전자레인지					온욕90℃	전자레인지
처리시간(min)	2	2	2	5	8	30	2
알칼리도 ($mgCaCO_3$/mgSS)	0.130	0.145	0.099 0.149 0.198	0.149	0.149	0.149	0.148

표 3.44 RUN 5 실험조건

조건	슬러지 농도 32,600(mgSS/L), 전자레인지 2분				
알칼리도 ($mgCaCO_3$/mgSS)	0.012	0.055	0.143	0.197	0.308
초기 pH	6.59	12.46	12.91	12.98	13.07
처리 후 pH	6.49	12.31	9.96	12.65	12.94

표 3.45 RUN 6 실험조건

처리시간 (hr)	처리온도 (℃)	pH 조정 시약	처리 전 pH	처리 전 산도 ($mgCaCO_3/mgSS$)	처리 전 알칼리도 ($mgCaCO_3/mgSS$)
1	30, 60, 90, 120	HCl	1.10	0.271	-
			4.06	0.007	-
		-	6.02	-	0.025
		NaOH	7.18	-	0.028
			8.73	-	0.047
			10.09	-	0.064
			12.69	-	0.207

표 3.46 RUN 7 실험조건

처리시간 (hr)	처리온도 (℃)	pH 조정 시약	처리 전 pH	처리 전 알칼리도 ($mgCaCO_3/mgSS$)
1	90	NaOH	5.70	0.018
			10.01	0.062
			11.11	0.122
			13.15	0.250

표 3.47 전처리 측정항목

측정항목	측정방법	측정파장	측정단위	사용기기
pH	수질오염 공정시험법	-	-	pH미터
알칼리도		-	mg-$CaCO_3$/L	-
SS		-	mg/L	-
VSS		-	mg/L	-
단백질	Lowry-folin법	750nm	mg-알부민/L	Shimadzu 자기분광광도계 UV240
탄수화물	페놀 황산법	490nm	mg-글루코스/L	

표 3.48 RUN 2 실험조건(pH, 알칼리도)

처리전 알칼리도 산도(-부호는 산도를 의미함) ($gCaCO_3$/gSS)	처리 90분 후 알칼리도 or 산도 ($gCaCO_3$/gSS)			처리전 pH	처리 90분 후 pH		
	30℃처리	60℃처리	90℃처리		30℃처리	60℃처리	90℃처리
-0.002	0.000	0.000	-0.001	4.00	4.68	4.70	4.52
0.028	0.017	0.028	0.019	6.01	6.00	6.00	6.00
0.094	0.101	0.092	0.080	10.08	9.01	8.90	9.22

표 3.49 RUN 6 실험조건(pH, 알칼리도)

처리전 알칼리도 or 산도(-부호는 산도를 의미함) ($gCaCO_3$/gSS)	처리 90분 후 알칼리도 or 산도 ($gCaCO_3$/gSS)				처리전 pH	처리 90분 후 pH			
	30℃	60℃	90℃	120℃		30℃	60℃	90℃	120℃
-0.271	-0.099	-0.110	-0.118	-0.099	1.10	1.19	1.28	1.28	1.34
-0.007	0.000	0.000	0.000	0.000	4.06	5.31	5.14	5.08	4.97
0.025	0.014	0.003	0.005	0.010	6.02	6.37	6.19	6.23	6.00
0.028	0.021	0.020	0.022	0.020	7.18	6.98	6.78	7.07	6.97
0.047	0.046	0.033	0.057	0.030	8.73	7.52	7.42	7.82	7.67
0.064	0.057	0.052	0.053	0.041	10.09	8.09	8.09	8.77	8.36
0.207	0.184	0.213	0.157	0.164	12.69	12.07	12.24	11.69	10.68

표 3.50 RUN 7 실험조건(pH, 알칼리도)

처리 전 알칼리도 ($mgCaCO_3/l$)	처리 후 알칼리도 ($mgCaCO_3/l$)	처리 전 pH	처리 후 pH
400	440	6.59	6.47
	1,800	12.46	12.31
	4,660	12.91	9.96
	6,410	12.98	12.65
	10,010	13.07	12.94

라. 전기투석에 의한 아세트산의 농축 특성 실험

(1) 기본 원리

전기투석은 양이온교환막과 음이온교환막을 통한 이온의 선택적인 전기적 이동에 기초한 공정이다. 양이온 교환막(C막)은 양이온을 선택적으로 투과시키고 음이온을 투과하지 못하며 음이온 교환막(A막)은 음이온을 투과시키고 양이온은 투과하지 못하게 한다. 일반적으로 전해질 용액, 예를 들면 NaCl용액 중에 전극을 설치하고 한쪽을 양극, 다른 한쪽을 음극으로 하여 그 사이에 전위구배를 주면 그림 3.36에 보인 것처럼 Na^+는 음극방향으로 Cl^-는 양극방향으로 이동한다. Na^+는 C막을 투과하여 옆이 실로 이동할 수 있지만 A막을 투과하기는 어렵다. 마찬가지로 Cl^-이온은 A막을 투과하여 옆실로 이동하지만 C막을 투과하기 어렵게 된다. 따라서 그림 3.37에 보인 것처럼 제1실과 제3실의 용액 중에는 점점 Na^+와 Cl^-가 축적되어 농도가 높아지면 제2실과 제4실의 용액은 점점 희석된다. 유입되는 NaCl용액 농도가 낮을수록 소비전력도 감소되어 이론적 에너지량은 감소된다. 높은 농도의 NaCl용액에서는 농축수로부터 염분의 역확산이 증가하는 단점이 있기 때문에 담수의 순도에 제한이 있다(연경호와 문승현, 1999).

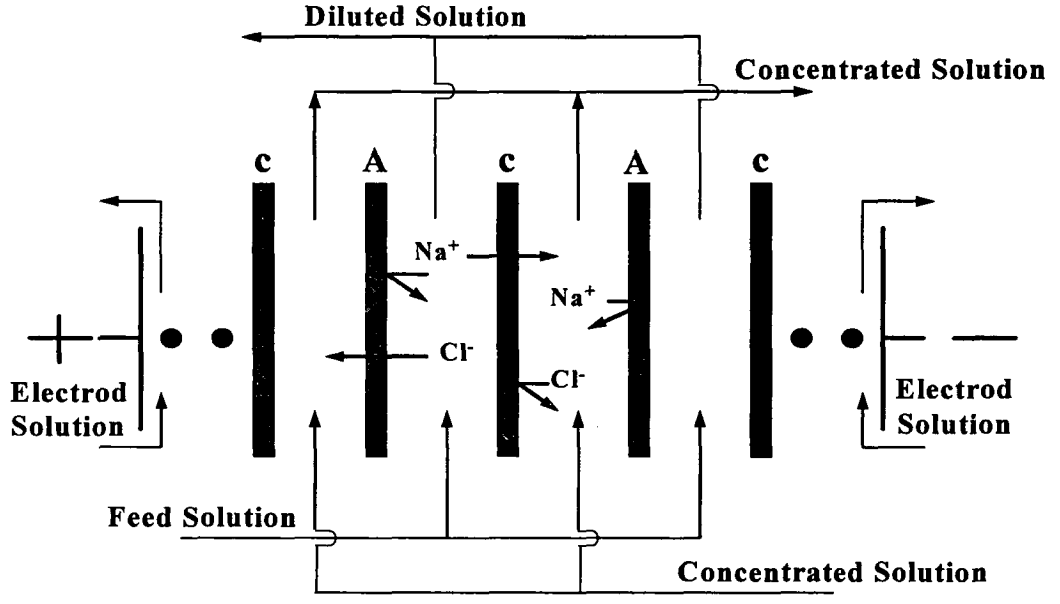


그림 3.36 전기투석장치의 원리

(2) 실험 장치

이 실험에 사용된 전기투석장치는 일본의 Tokuyama사에서 제작한 TS-1-10 전기투석기를 이용하였으며 TS-1-10의 전체적인 개요도는 그림 3.37에 나타낸 바와 같다.

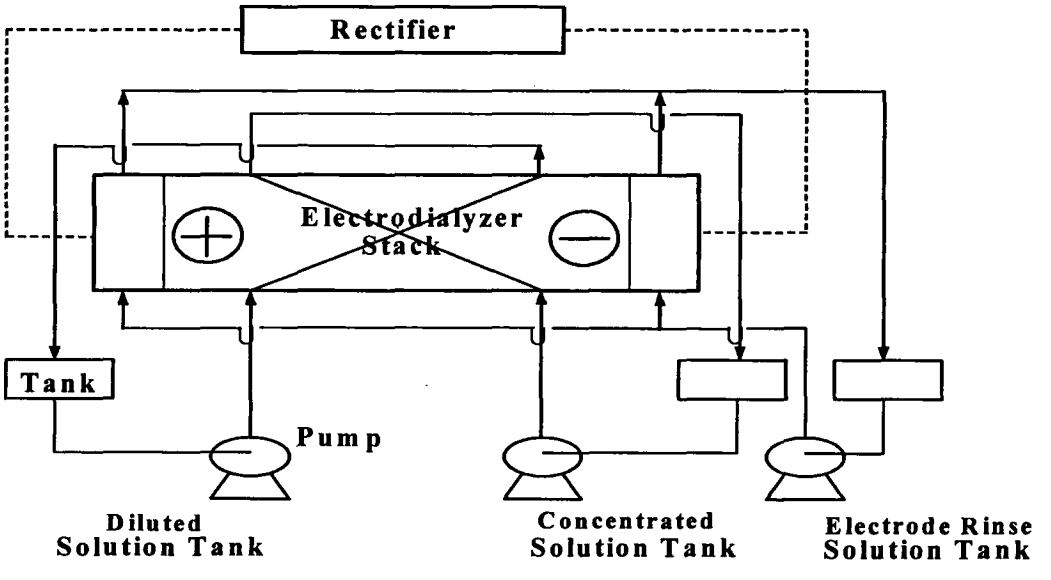


그림 3.37 전기투석장치의 개요도

Lab-scale plant 전기투석장치는 그림 3.37과 같이 전기투석조와 탈염액조, 전극액조, 농축액조가 있으며 용액을 순환시키기 위한 펌프와 배관계통과 직류전력을 공급하기 위한 정류기가 있다. 전기 투석조에는 전극판, 음이온교환막, 양이온교환막 등이 있어 탈염은 이곳에서 이루어지게 된다. 이온교환막의 유효막면적은 100 ㎠/sheet이고 Tokuyama Co.에서 제조한 NEOSEPTA®막을 사용하였다. 양극판의 재질은 Titanium으로 도금한 Platinum이고 음극판은 Stainless재질로 되어있다. 이온교환막으로는 양이온교환막 CMX, 음이온교환막 AMX를 사용하여 10cell pair가 되도록 하였다. 탈염조, 농축조, 전극액의 용량은 1 L이며 전기공급방식은 직류정전압 공급방식으로 하였다.

(3) 실험방법

본 실험은 회분식 실험으로서 아세트산의 회수에 따른 조건들을 알아보았다. 전극액은 3%의 Na_2SO_4 1L를 사용했으며 희석액, 농축액 모두 1L를 사용했고, 전압은 정전압 조건이었으며 측정항목은 전기전도도, TDS, 온도, 전류, pH이다. 농도변화에 따른 실험에서는 희석액, 농축액 농도를 변화시켜 실험 하였으며 유량의 변화는 희석액, 농축액 농도가 같을 때 유량을 변화 시켜서 각 항목을 비교하였으며 5분마다 값을 측정하였다. 각각의 측정값들로부터 전기전도도, 감소 속도와 전력 효율을 계산하여 나타내었다. 측정항목인 전기전도도, TDS, 온도, 전류값은 HACH Company의 CO150 Conductivity Meter을 이용하여 측정하였고, pH값은 Orion Company의 *pH/ISE Meters* model 210A를 사용하여 측정하였다.

3.2.2. 분리막을 이용한 발효 슬러지의 정밀여과 특성 실험

슬러지로부터 용존유기물의 효율적 회수를 위한 막결합형 발효 시스템의 정밀여과 특성을 검토하였다. 전술한 바와 같이 혐기성 산 생성균의 발효조 내 농도를 높이기 위해서는 분리막과 같이 미생물과 발효액을 따로 분리할 수 있는 도구가 필요하며 이에 따라 운전조건에 따른 발효액의 정밀여과 특성을 검토할 필요성이 있다.

가. 실험 장치 및 방법

분리막을 이용한 산발효 장치도를 그림 3.38에 분리막의 외관은 그림 3.39에 나타내었다. 사용한 분리막은 세라믹 막 (니혼가이시 제조)으로 막공경에 따라 관형(Tubular)과 모놀리스 (Monolith)의 두 종류의 분리막을 실험에 사용하였고 대상 슬러지로는 K시의 하수처리장의 최초침전지에서 발생된 생슬러지를 사용하였다.

분리막의 정밀여과 특성을 검토하기 위해 생슬러지에 무기응집제 (PAC 10mg/L)로 처리한 응집슬러지를 수리학적 체류시간을 4일로 하여 한달여간 사전 (事前)발효시킨 것을 실험에 이용하였다. 순환펌프에 의해 발효액을 발효조와 분리막 모듈사이를 순환시켰고 막모듈의 외부로부터 펌프에 의해 흡인되는 방식으로 여과액을 얻는 방법으로 하였다. 막면유속은 발효액의 순환유량과 모듈의 유로 단면적으로부터 계산된 단면평균유속이 동일하다는 가정하에 발효액의 순환유량을 변화시키는 방법에 의해 제어하였다. 사용한 분리막의 특성 및 제원은 표 3.51에 나타내었다.

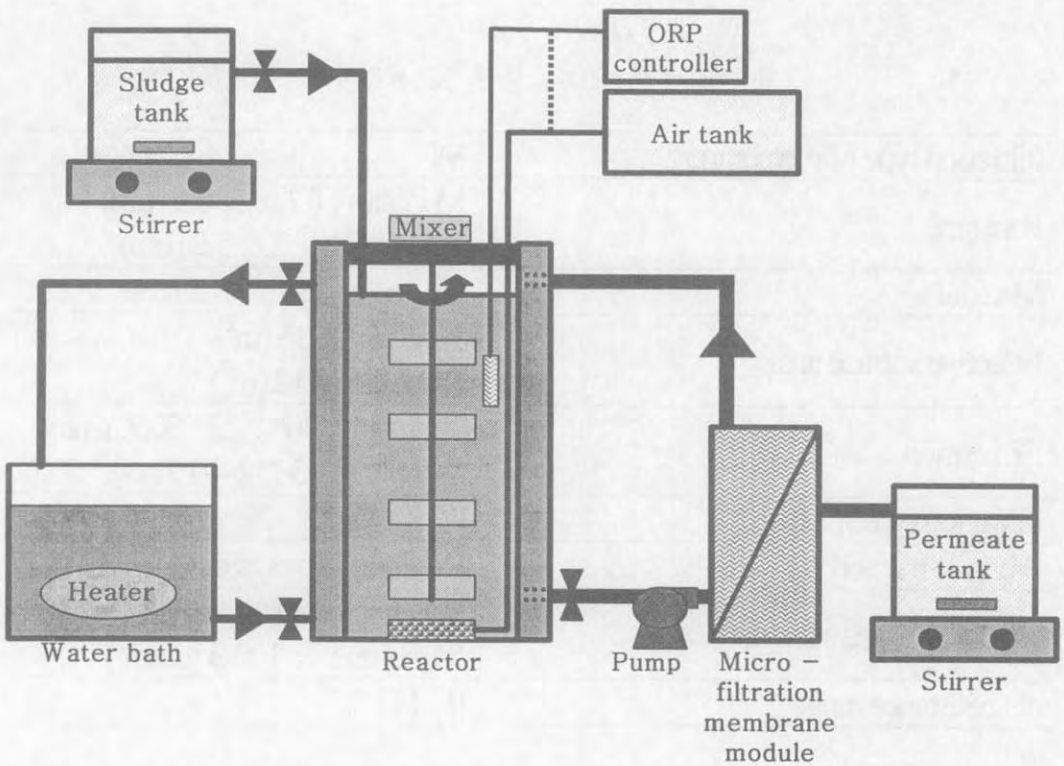
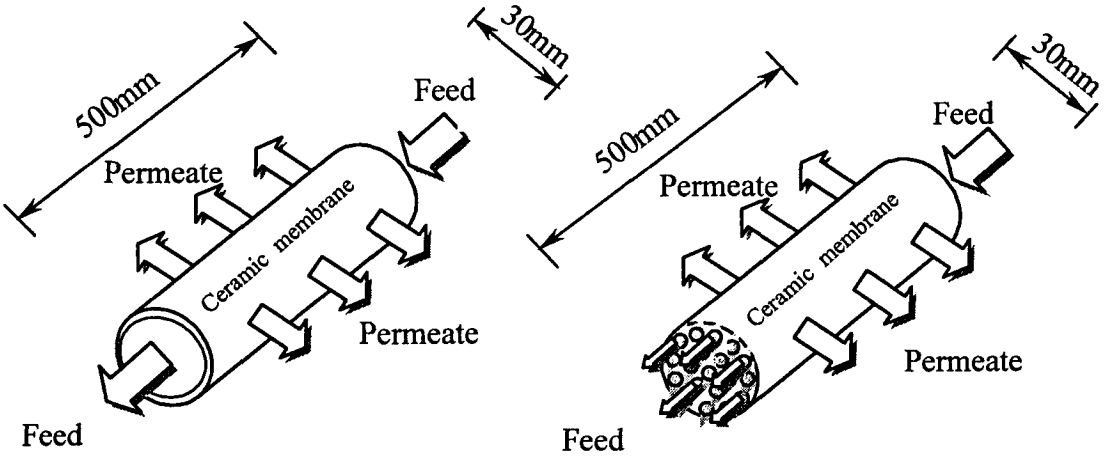


그림 3.38 막결합형 산발효 시스템의 개요도



(a) Tubular type (b) Monolith type

그림 3.39 세라믹 분리막의 외관

표 3.51 분리막의 특성 및 제원

Filtration type of membrane	MF
Pore size	Monolith : 0.1, 0.2, 0.5 (μm) Tubular : 1.0, 2.0, 5.0 (μm)
Material	Fine ceramic
Effective surface area	Tubular: 0.035 (m^2) Monolith: 0.12 (m^2)
Dimension	Tubular : ϕ30* ϕ22* 500L (mm) Monolith: ϕ30* ϕ4-19 hole* 500L
Filtration type	Cross-flow
Pressure method	Suction from outside
Internal rupture strength	Tubular : ≧30 (kgf/cm^2) Monolith : ≧100 (kgf/cm^2)
pH resistance range	0 - 14

나. 막 여과 저항 측정

막 여과 저항의 측정은 직렬 여과저항 모델을 이용하였다. 직렬 여과 저항 모델은 다음과 같다.

$$J=\frac{\Delta P}{\mu R_t} \qquad \text{식(3.1)}$$

여기서, J= 막투과유속($l/m^2/h$), ($m^3/m^2/s$)

ΔP= 막간차압력(Pa)

μ = 점성계수($Pa \cdot \sec$)

R_t=총저항($1/m$)

여기에서 R_t는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$R_t = R_m + R_p + R_c \qquad \text{식(3.2)}$$

R_m은 분리막의 고유한 저항, R_c는 막 표면에 흡착된 케이크 저항이며 물을 순환 시켰을 경우 어느 정도 제거가 가능하며, R_p는 막 내부에서 세공을 막고 있거나, 흡착되어 물리적으로는 거의 제거되지 않고 화학적 방법으로 제거 가능한 막의 내부 저항이다. 각각의 저항의 측정방법은 다음과 같다.

$$R_t = R_m + R_p + R_c \qquad \text{식(3.3)}$$

$$R_m=\frac{\Delta P}{\mu \cdot J_0} \qquad \text{식(3.4)}$$

$$R_m + R_p + R_c=\frac{\Delta P}{\mu \cdot J_1} \qquad \text{식(3.5)}$$

$$R_p + R_c=\frac{\Delta P}{\mu \cdot J_2} \qquad \text{식(3.6)}$$

J_0=여과실험 전 초순수를 이용하여 정상상태에 도달하였을 때 측정한 막자체의 투과유속(m/s)

J_1=실제 대상 여과수를 이용하여 정상상태에 도달하였을 때 측정한 막투과유속

(*m/s*)

J_2=여과실험 종료 후 물과 스폰지 세정을 통하여 막 표면의 케이크층을 제거한 후 초순수를 이용하여 측정한 막투과유속 (*m/s*)

위의 식 들을 이용하여 막투과유속 및 투과저항을 계산하였다.

막 고유저항 (R_m)을 측정하기 위해 본 실험에서는 세라믹막을 이용하여 막 고유저항을 측정하였다. 분리막의 저항모델을 그림 3.40에 나타내었다.

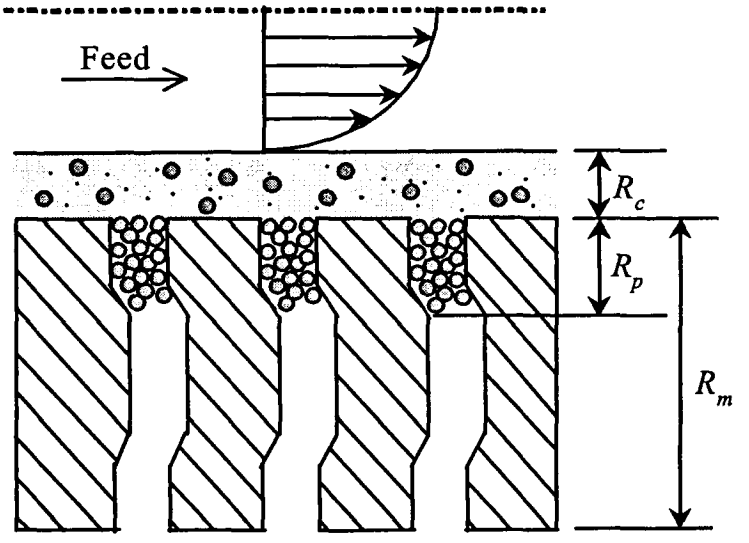


그림 3.40 막의 저항 모델

다. 적정 분리막공경의 선정

액상 유기성 슬러지로부터 유기산 발효액을 회수하기 위한 적정 분리막공경을 선정할 필요가 있고 그에 대한 운전인자의 기준을 표 3.52에 나타내었다. 유기산발효액의 고도처리공정에서의 탈질의 탄소원으로의 이용을 주요용도로 고려하여 막투과유속, 유기산회수율 및 발효여과액의 수질 등을 고려하였다.

표 3.52 적정 분리막 공경의 선정을 위한 기준

Parameter	Value
Rejection of Bacteria	more than 6 log
SS concentration in permeate	less than 1 (mg/L)
VFAs recovery ratio of (permeate/fermented suspension)	more than 80%
Permeation flux at steady state	more than 0.5 ($m^3/m^2/day$)

라. 분리막공경에 따른 막투과유속

막공경에 따른 정밀여과 실험으로부터 여과저항값과 공경에 따른 막투과유속을 나타내었다. 이것은 여과개시후 7시간 후의 측정결과에 대한 것이다. 7시간 후의 여과결과로 막의 저항값을 계산한 근거는 7시간 경과 후의 막투과유속이나 24시간 후의 막투과유속이 거의 동일한 값을 나타내었기 때문에 여과개시후 7시간 후의 막투과유속을 정상상태의 값으로 해석하였다.

3.2.3. 분리막 결합 유기산 발효조의 성능평가를 위한 수학적 모델 개발

가. 시뮬레이션 조건

모델을 이용한 계산을 위하여 관련된 운전 인자 및 조건을 표 3.53 - 표 3.57에 나타내었다. 각각의 운전조건에서의 정상상태로 판단되었을 경우의 값을 표 3.58에 나타내었다. 실험을 통하여 확인되지 않은 상수 및 관련 계수의 값은 관련 문헌을 참고하여 사용하였다.

표 3.53 각각의 상태변수들의 전환속도

State variable	Unit	Symbol	R_1 (mgC/L/h)	R_2 (mgC/L/h)
Degradable solid or polymer organic materials	mgC/L	C_1	$-R_1$	
Dissolved organic materials (Hydrolysis unnecessary)	mgC/L	C_2	$R_1\alpha$	$-R_2$
Volatile fatty acids	mgC/L	C_3		$R_2\beta$
Recalcitrant organic materials	mgC/L	C_r	$R_1\gamma$	
Hydrolysis/acid-forming bacteria	mgC/L	M	R_1Y_1	R_2Y_2
Mineralization and Gasification	mgC/L	G	$R_1(1-\alpha-\gamma-Y_1)$	$R_2(1-\beta-Y_2)$
SUM			0	0

표 3.54 각각의 상태변수들의 전환속도 (계속)

State variable	Unit	Symbol	R_3 (mgC/L/h)	R_4 (mgC/L/h)
Degradable solid or polymer organic materials	mgC/L	C_1		$R_4\delta$
Dissolved organic materials (Hydrolysis unnecessary)	mgC/L	C_2		
Volatile fatty acids	mgC/L	C_3	$-R_3$	
Recalcitrant organic materials	mgC/L	C_r		$R_4\gamma_m$
Hydrolysis/acid-forming bacteria	mgC/L	M		$-R_4$
Mineralization and Gasification	mgC/L	G	$R_3\varepsilon$	
SUM			$-R_3(1-\varepsilon)$	$-R_4(1-\delta-\gamma)$

표 3.55 속도상수 및 계수

Parameter	Unit	Selected value	The range of other reference
k_1	1/hr	0.0122	0.0001 - 0.225
k_2	1/hr	0.1916	0.0001 - 0.256
k_3	1/hr	0.0174	0.00675 - 0.37
k_d	1/hr	0.0015	0.0015 - 0.005
α	-	0.85	-
β	-	0.75	-
γ	-	0.01	-
γ_m	-	0.7	-
δ	-	0.3	-
ε	-	0.03	-
Y_1	-	0.01	0.005 - 0.035
Y2	-	0.02	
F_1	-	0.04	-
F_2	-	0.02	-

표 3.56 시뮬레이션을 위한 초기 설정값

Parameter	Unit	Value
C_{10}	mgC/L	1,800
C_{20}	mgC/L	50
C_{30}	mgC/L	5
C_{r0}	mgC/L	500
C_{T0}	mgC/L	2,300

표 3.57 정상상태에서의 운전인자 및 분석치

Parameter	Run 1	Run 2	Run 3	Run 4	Run 5
HRT (hr)	8	12	24	48	96
SRT (hr)	240	240	240	240	240
Filtration ratio	0.97	0.95	0.9	0.8	0.6
TOC of input (mgC/L)	1,724	2,119	2,100	2,208	2,410
TOC of reactor (mgC/L)	16,750	14,600	9,610	6,160	5,121
TOC of permeate (mgC/L)	954	1,205	1,110	1,061	1,103
Effluent VFAs (mgC/L)	801	1,010	1,055	910	923
Dissolved organic materials (hydrolysis unnecessary) (mgC/L)	12	27	28	21	18

3.2.4. 슬러지 성상 및 pH 변화에 따른 질소, 인 용출 특성 실험

영양염류의 용출 실험을 위한 대상 슬러지로는 K시 하수 종말 처리장 (표준 활성슬러지법)의 최초 침전지에서 발생한 침전 슬러지와 최종 침전지의 잉여 슬러지를 채취하였다. 채취한 슬러지를 염화제이철을 이용하여 응집시킨 후 pH의 변화에 따른 영양염류의 용출 정도를 비교분석하였다. 실험은 2L의 비이커를 이용하여 먼저 최초 침전지 슬러지, 최종 침전지 슬러지를 각각의 다른 비이커에 1.5 L씩 주입한 후 pH를 조정 후 3시간 동안 혼합하고 그 상등액 (Supernatant)을 채취한 후 영양염류의 용출량을 분석하였다. 비교대상으로 두 종류의 슬러지를 혼합한 다른 비이커에 염화제이철을 100 mgFe/L의 농도로 주입한 후 동일한 pH 변화에 대한 용출 실험을 실시하였다. 분석항목은 TP, TN, TOC 이며 실험 조건은 표 3.58에 대상 슬러지의 수질 성분 분

석 결과는 표 3.59에 나타내었다.

표 3.58 pH 변화에 따른 영양염류 용출 실험 조건

대상 슬러지	Case 1	Case 2	Case 3
	최초 침전지 슬러지	최종 침전지 슬러지	응집 슬러지
운전인자	pH 변화 : 4.5 ~ 7.5		
분석항목	TP, TN, TOC		
시료 채취	3시간 혼합 후 상등액을 분석		

표 3.59 대상 슬러지 수질 성분

	측정 항목	최초 침전지 슬러지	최종 침전지 슬러지
고형성 물질	SS (mg/L)	10,780	13,210
	VSS (mg/L)	7,132	9,708
	COD (mg/L)	6,634	7,132
	탄수화물 (mg glucose/L)	2,102	2,450
	단백질 (mg albumin/L)	2,320	4,987
용해성 물질	COD (mg/L)	4,120	5,329
	탄수화물 (mg glucose/L)	987	1,743
	단백질 (mg albumin/L)	250	1,203
	유기산 (mg/L)	10	312

3.2.5. MAP 에 의한 혐기성 발효액 중의 질소·인 제거 특성 실험

본 연구에서는 혐기성 소화조의 상등액을 기준으로 하여 제조한 합성폐수에 함유되어 있는 고농도 질소와 인을 화학적 처리 (Struvite crystallization)를 이용하여 효과적으로 처리하고자 하였다. 마그네슘과 인산염 인의 주입 몰 비, pH조절, 반응 시간에 대한 영향을 규명하여 현장에서 결정화에 의한 폐수처리 시 기초 자료로 활용할 수 있게 하고자 하였다.

첫 번째 실험은 Struvite 결정화에 있어 Mg, N 및 P의 최적 몰 비를 결정하기 위하여 폐수에 충분히 녹아 있는 NH_4^+이온의 이론적인 양을 1로 하여 마그네슘 및 인산염 인의 주입 몰 비에 변화를 주어 최적의 주입량을 찾고자 하였다.

두 번째 실험은 결정화 반응 시 용해도를 가늠하는 중요인자인 pH를 변화시키는 것이다. 용해도는 pH가 증가함에 따라 감소하므로 폐수 중 알칼리성 상태가 보다 유리하며, 결정 생성시 pH를 8이상으로 유지하는 것이 효율적이다. 따라서 본 실험에서는 pH를 7에서 12까지 단계적으로 변화시켜 시험함으로써 struvite 결정화 반응시 최적의 pH에 대하여 검토하였다.

세 번째 실험은 struvite의 결정이 형성되는 반응시간을 변화시켜 보았다. pH 조절 후에 합성폐수가 반응하는 시간을 5분에서 300분까지 변화시켜 NH_4^+-N과 PO_4^{3-}-P를 제거하기 위한 최적의 반응시간을 검토하였다.

본 연구는 크게 3부분으로 나누어 수행하였다. 첫째, Struvite 결정화 반응시 마그네슘과 인산염의 주입 몰 비를 다르게 하여 각각의 경우에 NH_4^+-N 및 PO_4^3-P의 제거율 면에 있어 최적의 주입 몰 비를 결정한다. 둘째, 결정화 반응시 pH의 영향을 알아보기 위하여 pH를 변화시켜 실험을 하여 최적의 pH를 결정하였으며, 셋째, 반응시간에 따른 NH_4^+-N 및 PO_4^3-P의 제거 효율에 대하여 살펴보기 위하여 위에서 도출된 최적의 주입 몰 비와 적정 pH에서 반응시간에 따른 영향을 실험적으로 검토하였다.

가. 대상폐수 및 시약

본 연구에서 사용된 합성폐수의 성상은 표 3.60에서 보여주는 것처럼 실제 혐기성 반응조 상등액의 성분을 바탕으로 한 것이다.

Struvite 결정화를 위해 마그네슘 및 인산염 인의 주입 원으로는 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 및 KH_2PO_4가 사용되었다. 또한 합성 폐수의 pH조절은 5N NaOH용액을 제조하여 사용하였다.

표 3.60 합성폐수의 성분

Material	Dosage (mg/L)	Water quality
Glucose	1,000	400 mgC/L
Poly Peptone	1,200	115 mgN/L
NH_4Cl	1,600	419 mgN/L
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	140	38.2 mgCa/L
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	8	1.7 mgFe/L
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	680	67.1 mgMg/L
$NaHCO_3$	1,500	893 mg$CaCO_3$/L
KH_2PO_4	360	80.2 mgP/L

BOD	1253 mgO_2/L	T-P	80.2 mgP/L
DOC	784 mgC/L	NH_4^+-N	419 mgN/L
T-N	534 mgN/L	Alkalinity	893 $mgCaCO_3/L$

나. 마그네슘 및 인산염 인의 주입량 결정

본 실험은 Struvite 결정화에 있어 Mg, N 및 P의 최적 몰 비를 결정하기 위하여 폐수에 충분히 녹아 있는 NH_4^+ 이온의 이론적인 양을 1로 하여 마그네슘 및 인산염 인의 주입 몰 비에 변화를 주어 최적의 주입량을 찾고자 하였다. 먼저, 인산염 인의 주입량 결정 실험은 마그네슘을 몰 비로써 N의 1.2배 주입한 후 인산염 인의 주입량을 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4로 증가시켰다. 다음 마그네슘의 주입량 결정 실험은 앞에서의 실험에서 결정된 최적의 인산염 인의 주입량으로부터 마그네슘의 주입량을 결정하기 위해 주입량 (몰비)을 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4로 변화시켜 실험을 수행하였다. 각각의 실험에서 마그네슘 및 인산염 인의 주입량은 N의 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4 배에 해당하도록 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 및 KH_2PO_4를 이용하여 미리 제조된 합성폐수에 첨가하여 1L가 되도록 하여 실험을 행하였다.

최적 몰 비의 결정을 위한 실험에서 뿐만 아니라 최적의 pH결정 실험, 반응시간 결정 실험에 있어서도 마찬가지로 1 L의 비이커에 시료 1 L씩 취하여 Jar-tester를 이용하여 교반강도를 200 rpm으로 하였다.

시료의 pH는 5N NaOH용액을 제조하여 pH = 10 로 조절하였고, 교반시간은 10 분, 침전시간을 30 분으로 하였다. 30 분 침전 후 상등액을 취하여 1.2 ㎛ GF/C 여과지에 여과한 후 standard method에 의거하여 NH_4^+-N 및 PO_4^{3-}-P의 농도를 측정하였다.

다. pH변화에 따른 결정화 효율

두 번째로 위의 실험에서 도출된 최적 주입 몰 비에서 적정 pH 결정실험을 행하였다. 적정 pH결정 실험은 비이커에 시료 1 L씩을 취하고, 각각 합성폐수의 pH를 7, 8, 9, 9.5, 10, 10.5, 11, 11.5, 12로 조절하여 30분 침전시킨 후 상등액을 여과하여 NH_4^+-N 및 PO_4^{3-}-P의 농도를 측정하였다.

라. 반응시간에 따른 결정화 효율

세 번째 실험은 위의 실험에서 도출된 최적 주입 몰 비와 적정 pH결정 실험으로부터 얻은 결과를 가지고 struvite의 결정이 형성되는 반응시간을 변화시켜 최적의 반응시간에 따른 결정화 효율에 대하여 알아보았다. pH 조절 후에 합성폐수가 반응하는 시간을 5분에서 10, 20, 30, 50, 100, 300분까지 변화시켜 NH_4^+-N과 PO_4^{3-}-P의 농도를 측정하였다.

3.2.6. 정밀여과(MF)및 역삼투(RO)에 의한 유기산 농축 실험

본 연구는 음식물쓰레기에 고농도로 존재하는 유기물의 발효를 통해 유기산을 효율적으로 회수하고 동시에 회수된 유기산을 고농도로 농축하기 위한 목적으로 MF/RO 시스템의 2단 여과 공정을 이용하여 유기산 농축에 대한 처리특성을 실험적으로 검토하였다. 전술한 운전인자에 따른 산발효 효율 실험을 통해 도출된 운전인자에 맞추어 산발효를 실시하고 MF/RO 시스템의 2단 여과 공정을 이용하여 발효액의 고액분리 및 농축을 실행하였다. 농축액의 수질특성을 분석함으로써 농축 가능성을 검토하였다.

가. 실험 장치 및 방법

그림 3.41은 본 연구에 사용된 Lab-scale 산 발효장치 및 정밀여과 분리막과 역삼투 방식의 2단 여과 공정 개요도를 나타낸 것이다. 장치 구성은 크게 산발효 반응조, 온도유지를 위한 워터 재킷과 워터 베스, 메탄생성균 생장 억제를 위한 ORP센서, 전단의 정밀여과 분리막 모듈, 후단의 역삼투 분리막 모듈로 구성되어 있다. 또한 유기산 발효시 메탄생성균의 성장을 억제시키기 위하여 발효조 내부에 ORP(Oxidation reduction potential)센서를 설치하여 발효액의 ORP가 -300 mV 이하가 되지 않도록 공기 폭기를 통하여 제어하였다. 산발효는 SRT(고형물 체류시간)에 상응하도록 새로운 기질을 매일 투입하는 반회분(Semi-batch)방식으로 실험을 행하였다. 실험 운전인자는 전술한 운전인자에 따른 산발효 효율 실험을 통해 도출된 운전인자에 맞추어 산

발효를 진행하면서 발효액을 정밀여과 분리막을 이용하여 여과한 후 그 여과액을 모으고 여과액을 역삼투 분리막 모듈의 유입수로 하여 농축수를 모아 그 수질특성을 분석하였다.

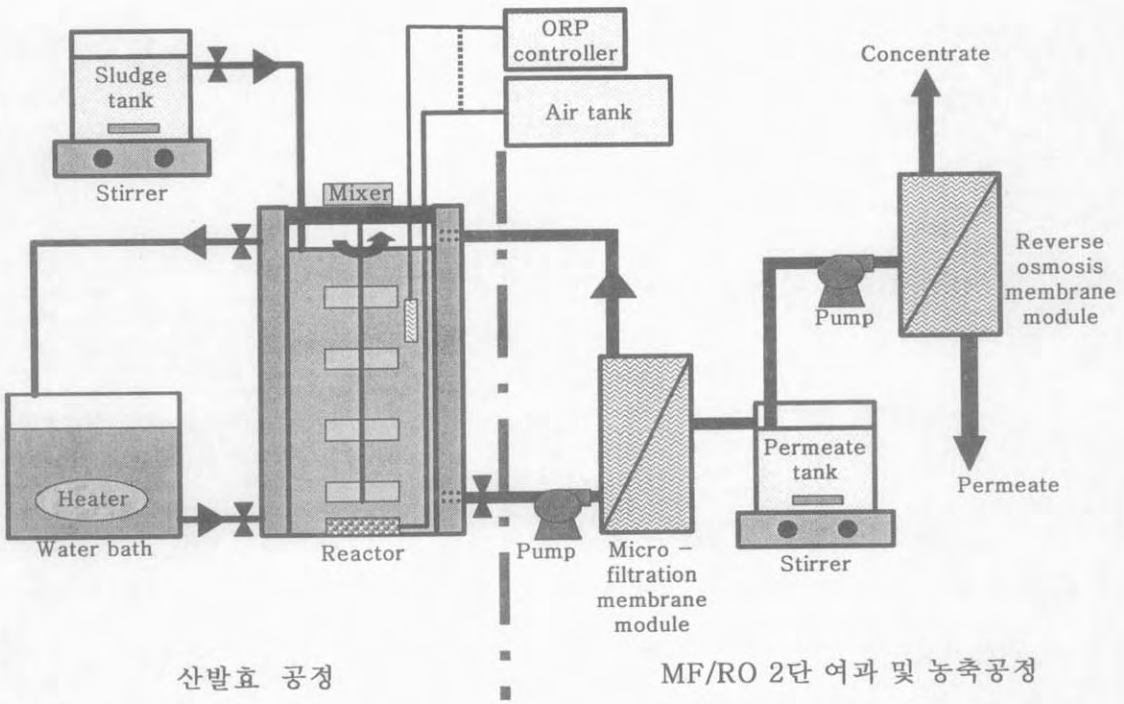


그림 3.41 산발효 공정 및 MF/RO 시스템의 2단 여과 공정 개요도

나. 농축액의 수질특성

농축액의 수질특성을 분석함으로써 발효액에서 유기산의 효율적 농축 가능성에 대하여 알아보았다. 농축액의 수질특성은 발효액, 정밀여과 여과액, 역삼투 공정의 농축액을 pH, CODcr, 전기전도도, TS, TDS, Cl^-이온을 비교분석하였다. 또한 농축액의 포함된 이온들의 분석을 위해 ICP-OSE를 이용하여 농축액속의 포함된 이온들을 분석하였다.

3.2.7. 제설제 경제성 평가 방법

음식물 쓰레기와 같은 유기성 폐기물 처리하여 친환경 제설제 생산시 생산과

소비과정에서 외부효과가 크게 존재함으로 경제성을 평가하는데는 비용-편익분석을 사용하는 것이 보편적이다. 비용-편익분석은 사회자본에 관한 투자기준을 마련하기 위해 고안된 분석법이다. 이와 같이 순수 화폐액으로만 산출할 수 없는 편익비용을 화폐단위로 환원하는 문제가 생긴다.

비용측면에서는 전국적으로 산재해 있는 유기성 폐기물을 일정한 장소에 수거하여 수분제거 등 원료화 과정에서 발생되는 수거비용, 초기에 기본적으로 투자되는 처리시설 건설비용, 생산과정에서 발생되는 생산비용, 수요가 지방자치단체나 정부로 한정되어 있어 판매를 위한 광고 및 수요창출을 위한 판매비용이 발생한다. 편익측면에서 제설제의 판매수입, 음식물 쓰레기 배출로 인한 오염의 방지로 인한 오염발생 감소효과, 매립장 및 소각장 건설비와 운영비 그리고 관리비용의 절감, 염화칼슘과 같은 기존 제설제 수입에 대한 대체효과, 친환경 제설제를 사용함으로 파생되는 환경오염 감소효과 등을 경제성 평가에 기준으로 해야 할 것이다.

3.2.8 제설제의 물리 · 화학적 특성 평가

가. 사용 재료

기존제설제와 환경친화제설제의 기초물성 및 융빙성능을 비교 분석하기 위해 혼합염인 CMO의 제조는 표 3.61에서 보는바와 같이 화학조성에 의한 몰비를 산출하여 실험을 수행하였다. 제조방법은 수산화칼슘, 수산화마그네슘을 적당량의 증류수로 혼합한 후 혼합양의 약 120%정도의 유기산을 섞어 반응이 완료된 염을 건조시킨 후 다시 분말로 만들어 실험에 사용하였고 나머지 실험에 사용된 제설제로는 염화칼슘(2수화물), 소금, 염화칼슘과 소금의 혼합염(3:7), 염화마그네슘(6수화물), CMA로 시중에서 구입하였으며 표 3.62에 나타내었다.

표 3.61 화학조성에 의한 CMO제조

혼합염	$Ca(OH)_2$ (g)	$Mg(OH)_2$ (g)	H_2O (g)	초산 (g)	프로피온산 (g)	최종무게 (g)
CMO(1:1)	74.1	58.3	80	120	120	320
CMO(1:2)	74.1	58.3	80	80	160	320
CMO(2:1)	74.1	58.3	80	160	80	320

나. 열량계법을 이용한 용해열 측정

용해열에는 적분 용해열(intergral heat of solution)과 미분 용해열(different heat of solution)이 있으며 융빙제의 성능에 영향을 미치는 용해열은 적분 용해열로써 용질 1몰이 용매에 녹아 특정한 농도의 용액이 될 때 흡수 또는 방출되는 열(Crocfford 등)을 말하며 융빙제가 물과 반응할 때 흡열 또는 발열반응을 하는 것은 물질의 고유한 성질로써 얼음과 융빙제 사이의 인력의 세기와 관계가 있으며 일반적으로 용해열이 높을수록 융빙 효과가 우수하다. 열량계법을 이용한 용해열 측정은 그림 3.42와 같이 열의 이동을 차단할 수 있는 단열 플라스크(dwear flask)와 온도계, 교반장치로 이루어져 있으며 넣어준 융빙제의 양, 흡수한 열량, 온도강하를 알면 열량계전체계의 열용량을 계산할 수 있다. 즉 요오드화 칼륨의 열용량(-21.71kJ/mol)을 이용하여 전체계의 열용량을 구한 후 여러 가지 융빙재의 열용량을 같다고 가정하면 전체계의 열용량(C)을 구할 수 있다(Crockfford, 1976).

표 3.62 실험에 사용한 융빙재료

화합물	화학식	제조회사
염화칼슘(2수화물)	$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	(주)동양화학
염화나트륨	NaCl	중국
염화칼슘3:염화나트륨7	-	자체제조
염화마그네슘(6수화물)	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	일본
CMA	$CaMg_2(CH_3CO_2)_6$	미국(X-73)
CMO	-	자체제조

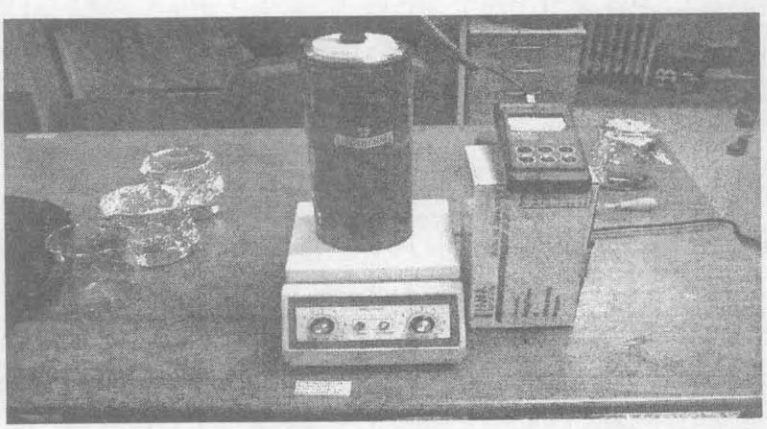


그림 3.42 용해열 측정 장치

다. 어는점 및 공융점 실험

제설제의 어는점 및 공융점을 측정하기 위한 실험은 ASTM D1177-88 "Standard Test Method for Freezing Point of Aqueous Engine Coolants"의 방법을 이용하였으며 실험 장치는 그림 3.43와 같이 단열 냉각조와 시험관, 교반 장치, 시간에 따른 온도 측정이 가능한 온도계 등으로 구성되어 있다. 측정 방법은 드라이아이스를 이용하여 에탄올의 온도를 -75℃이하로 유지시키며 제설제 수용액의 온도를 2분 간격으로 기록하였다. 측정 기간 동안 교반 장치를 이용해 수용액을 일정 시간 간격으로 교반하였고 드라이아이스는 지속적으로 넣어주어 냉각조 내 온도가 상승하지 않도록 하였다.

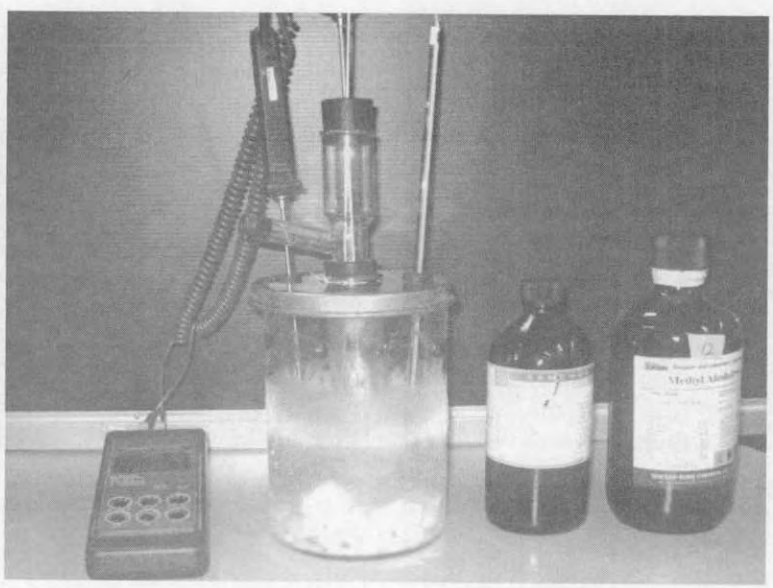


그림 3.43 어는점 및 공융점 실험장치

3.2.9 제설제의 실내 융빙성능 평가

미국 연방 도로청의 SHRP(Strategic Highway Research Program)에서 제안한 제설제의 융빙성능 실험은 얼음용융 실험, 얼음 침투깊이 실험, 얼음-노면 간 결합력 절단 실험 등 총 세가지로 구성되어 있으나(Cecil et al., 1992) 얼음 내 제설제의 침투 성능이 얼음-노면 간 결합력을 끊는 데 지배적인 역할을 하기 때문에 얼음-노면 간 결합력 절단 실험은 실험 항목에서 제외하였다.

가. 얼음 용융실험

얼음 용융실험은 제설제를 도로에 살포하였을 때, 눈을 녹일 수 있는 능력을 비교, 조사 하기위한 방법으로 미국 SHRP H-205.1/2 "Test Method for Ice Melting of Solid/Liquid Deicing Chemicals"에서 제시한 방법에 의거하여 실험을 실시하였다. 시험 접시를 제작하여 증류수 130g을 시험접시에서 동결시킨 후 얼음판 위에 제설제 4.17g을 골고루 살포하고 10분 단위로 녹은 얼음의 양을 주사기로 흡입하여 시간 경과에 따른 제설제에 의한 누적된 용융량을 측정하였다. 실험은 온도조절이 가능한 초저온 냉동고에서 실시하였으며, 온도는 -7℃, -12℃를 선정하였다. 그림 3.44는 얼음 용융 실험 모습을 나타내고 있으며 그림 3.45는 주사기를 이용한 실제 용융양을 측정하는 장면이다.



그림 3.44 얼음 용융 실험 모습

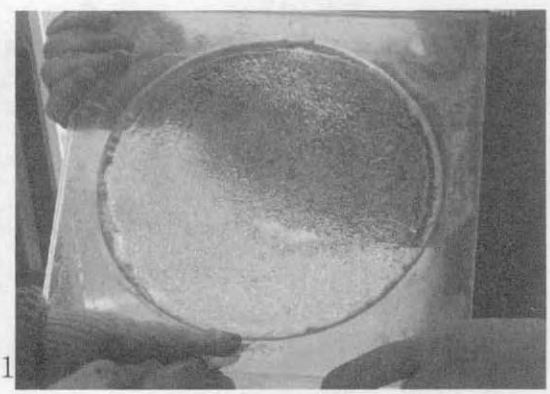


그림 3.45 용융량 측정 모습

나. 얼음 침투깊이 측정 실험

얼음침투실험은 제설제가 얼음 속으로 수직으로 침투하여 녹일 수 있는 정도를 mm 단위로 측정한 것으로 융빙제가 얼음과 포장 계면에 도달하여 용융이 되면 얼음과 포장의 결합을 끊는 작용을 한다. 실험방법 및 장비제작은 SHRP H-205.3/4 "Test Method for Ice Penetration of Solid/Liquid Deicing Chemicals"을 이용하였으며 주사기를 사용하여 홈 속으로 증류수를 주입하여 동결 시킨 후 염색약을 표면에 뿌리고 다시 동결시키고 제설제 적당량을 얼음 홈 위에 살포한 후 얼음 용융 실험과 마찬 가지로 10분 간격으로 얼음침투율을 측정하였다. 급속 냉동고를 이용한 얼음침투 시험 모습을 그림 3.46에 나타내었으며 그림 3.47은 실제 실험에 사용한 얼음 침투 시험기를 나타내고 있다.



그림 3.46 얼음 침투 실험 모습

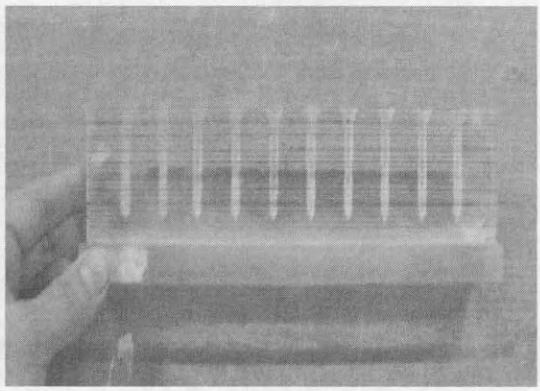


그림 3.47 얼음 침투 시험기

다. 포장 종류 별 실내 미끄럼저항 측정

얼음 용융실험과 침투깊이 측정실험은 제설제의 융빙성능을 평가하기 위한 기본적인 실험항목으로 제설제 자체 성능에 의해 실험 결과가 나타난다. 하지만 실제 도로면에서의 융빙 성능은 포장 조건에 의해 달라질 수 있기 때문에 아스팔트 포장 시편과 콘크리트 타이닝 시편을 제작하여 융빙성능을 측정하였다. 제설제를 살포하는 기본적인 이유는 노면의 미끄럼저항을 회복하는 것이기 때문에, 각 노면 시편별 얼음을 형성시킨 후 제설제를 살포하여 시간대별로 미끄럼저항을 측정하는 것이 보다 현실적이고 합리적인 실험 방법이다.

관련 실험 기준의 미흡으로 일반적으로 포장에 사용되는 배합비를 이용해 아스팔트 시편과 콘크리트 시편을 제작하였으며 적절한 양생 기간을 거친 시편에 얼음을 형성시켜 휴대용 미끄럼저항 측정 장비인 BPT(British Pendulum Tester)를 이용하여 미끄럼저항성을 측정하였다.

(1) 실험재료

실험에 사용한 융빙 재료는 국내외에서 가장 많이 사용되고 염화물계 제설제인 염화칼슘, 염화나트륨과 저염화물 제설제인 X-73, 환경 친화 제설제인 CMO(1), CMO(2)를 사용 하였다. 표 3.63와 그림 3.48에 실험에 사용한 융빙재료를 나타내었으며 제설제 종류별로 체가름 시험을 실시하여 체를 통과하여 가장 많이 남은 제설제를 실험에 사용하였다. CMO(1)과 CMO(2)는 실험실에서 재료를 구입하여 만들었다. 수용액으로 제조하여 살포한 실험은 현재 국내에서 제설 방법으로 사용되고

있는 염화칼슘(30%수용액)과 염화나트륨의 3:7 혼합염과 친환경 제설제인 CMO(1), CMO(2)를 사용하였다.

표 3.63 실험에 사용한 융빙재료

화합물	입경	제조회사
염화칼슘(2수화물)	#16체에 남은 제설제	(주)동양화학
염화나트륨	#30체 남은 제설제	중국-수입판매
염화칼슘3:염화나트륨7	혼합	자체제조
X-73	#8체 남은 제설제	미국(X-73)-수입판매
CMO	#16체 남은 제설제	자체제조

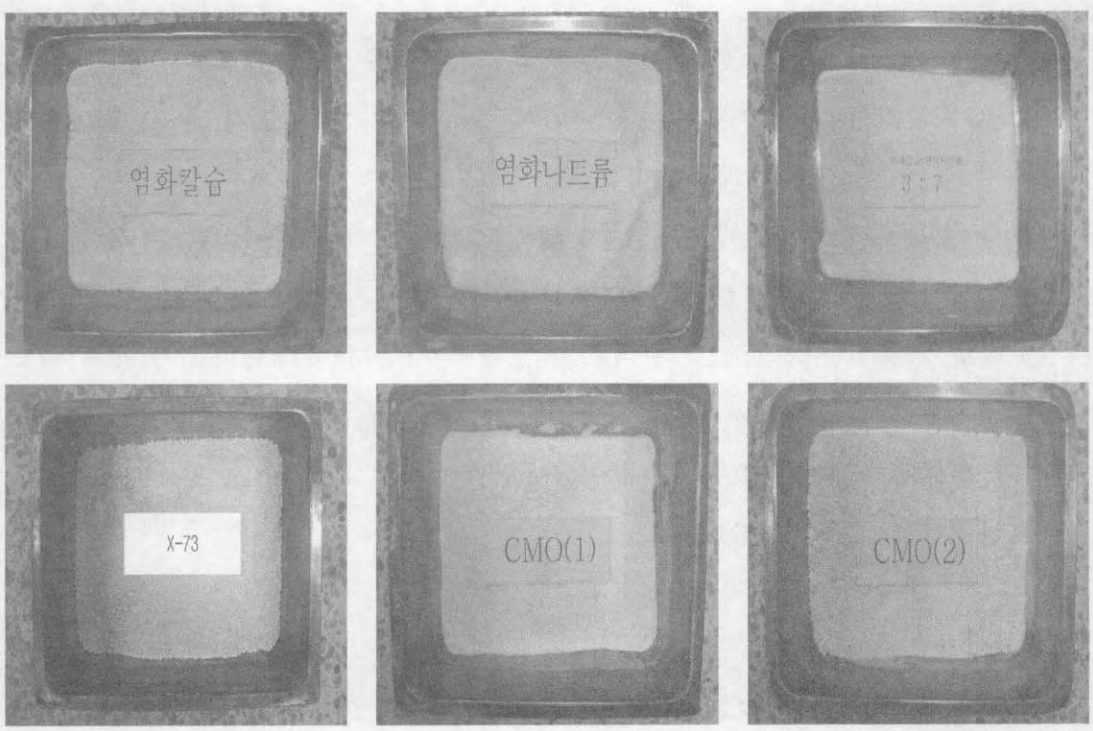


그림 3.48 실험에 사용한 제설제

(2) 시편 제작

미끄럼저항 측정을 위해 300mm×300mm×50mm 크기의 아스팔트 시편 6개와 300mm×300mm×130mm 크기의 콘크리트 시편 6개를 제작하였다. 아스팔트 다짐은

그림 3.25의 Wheel Load Simulator를 이용하여 800kg으로 왕복 20회로 다짐하였다. 콘크리트 표면처리는 국내에서 가장 많이 사용되고 있는 횡방향 타이닝 공법을 사용하였으며 그림 3.26의 타이닝 장비를 이용하여 25mm 간격으로 홈을 냈다. 아스팔트의 설계입도와 콘크리트의 배합설계는 표 3.64와 표 3.65에 나타내었다. 시편 제작 후 노면에 물이 흘러내리지 않도록 아크릴 판으로 표면에 둑을 제작하였다.

표 3.64 설계입도(아스팔트)

sieve size	통과%	1kg 기준량(g)
28mm	100	-
19mm	97.5	25
12.5mm	70	275
9.5mm	62	80
4.75mm	44	180
2.35mm	36	80
0.3mm	14	220
0.075mm	5.5	85
석분	-	55

표 3.65 설계 배합표(콘크리트)

Gmax (mm)	Slump (cm)	Air (%)	W/C (%)	S/a (%)	단위중량 (kg/m³)					비고
					W	C	S	G	혼화제	
25	1.5	5	45	41	175	389	689	1069		

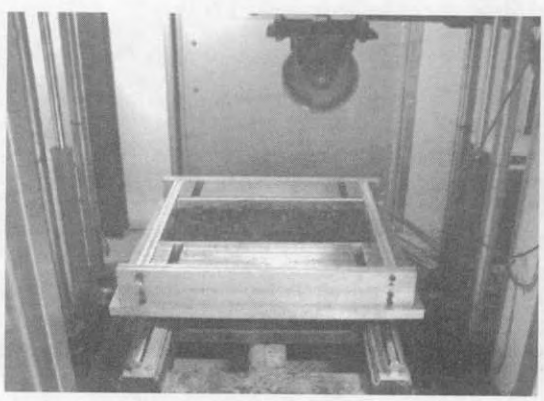


그림 3.49 휠트랙킹 장비를 이용한 아스팔트 다짐

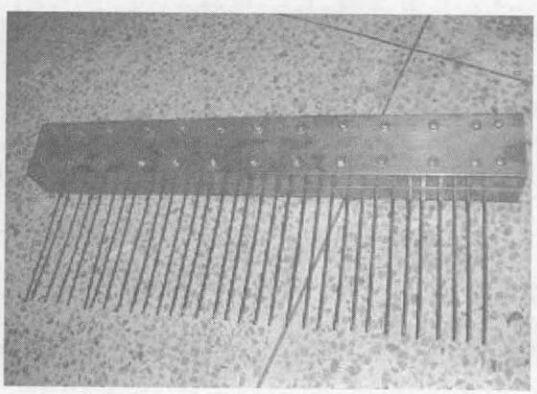


그림 3.50 타이닝 장비

(3) 실험 방법

겨울철 제설 작업 후 제설제가 도로노면에 남아있을 경우 건조와 습윤 상태에서

미끄럼 저항에 미치는 영향과 노면 결빙 후 시간경과에 따른 미끄럼저항 변화를 측정하였다. 살포방법은 고체염과 수용액으로 제조하여 2가지 방법으로 실시하였다. 제설제 살포량은 실제 도로제설작업 살포기준인 0.3kg/m^{2}을 실내에서 제작한 300mm×300mm 넓이의 아스팔트 시편과 타이닝 콘크리트 시편 위에 골고루 살포하였다. 노면 결빙 후 시간경과에 따른 미끄럼저항 변화 실험은 시편에 5mm 두께로 물을 넣은 후 온도조절기를 -5℃와 -12℃에서 고정시키고 24시간 동안 온도조절이 가능한 초저온 냉동고에 넣어두었다. 실내 온도는 5℃에서 실시하였으며 10분 간격으로 BPT 장비를 이용하여 미끄럼저항 변화를 측정하였다.

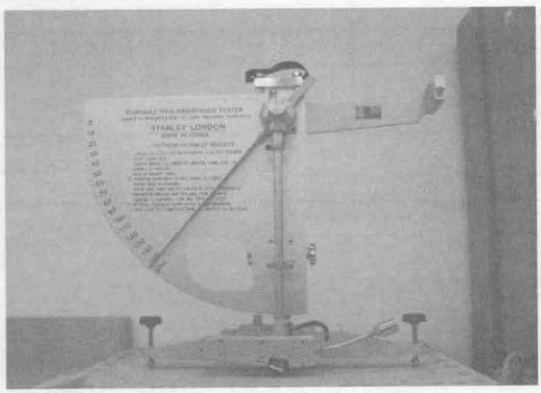


그림 3.51 실험에 사용한 BPT



그림 3.52 미끄럼저항 실험 모습

3.2.10 제설제가 콘크리트 포장에 미치는 영향

가. 열충격 실험

겨울철 강설시 제설제를 살포하게 되면 콘크리트 표면의 온도가 급격하게 변화되어 열충격이 생긴다. 콘크리트 포면에 온도변화가 생기는 이유는 얼음이 녹으면서 고체에서 액체로 변화하는 과정에 상변화가 발생하게 되어 많은 열을 흡수하기 때문에 온도가 내려가게 된다. 이와 같이 겨울철 제설제를 살포하게 되면 콘크리트 표면의 급속한 온도변화가 발생하여 콘크리트에 응력이 발생하게 되는데 이때 발생된 응력이 콘크리트의 인장강도을 넘게 되면 표면에 미세한 균열이 발생할 수 있다.

(1) 시편제작

제설제 살포 후 시간경과에 따른 콘크리트 내부 온도변화를 알기위해 시편 표면

으로부터 1cm, 3cm 깊이에 매설하기 위해 온도 계측기인 I-button을 그림 3.53와 같이 거치대를 제작하였다. I-button은 2001년 미국 텍사스 도로국에서 콘크리트 포장의 온도계측용으로 최초로 사용하였으며 최근 국내에서도 시험 적용을 하여 현재 도로포장의 온도계측용으로 가장 많이 사용하고 있는 Thermocouple과 유사한 결과를 나타내었다. I-button의 계측과정은 자동으로 이루어지며 데이터를 받을 경우에만 노트북에 연결하게 편리하게 다운로드 할 수 있으며 Thermocouple와 비교해 볼때 매우 경제적이며 콘크리트 포장의 온도, 습도를 분석하는데 있어 많은 이점이 있다. 시편의 크기는 30cm×30cm×13cm로 제작하였다. 탈영 후 시편 표면에 물이 흘러 내려가지 않도록 얇은 아크릴판을 이용하여 시편 테두리에 둑을 제작하였다. 실험재료는 염화물계 제설제인 염화칼슘, 염화나트륨, 3:7혼합염과 저염화물 제설제인 X-73, 환경친화제설제인 CMO(1), CMO(2)를 사용하였다.

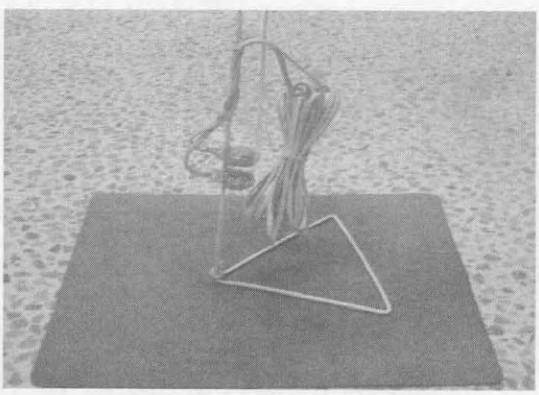


그림 3.53 I-button 거치대 제작



그림 3.54 시편 제작 장면

(2) 실험방법

시편표면에 얇은 얼음을 얼리기 위해 시편에 물을 넣은 후 저온 냉동고에 0℃로 고정시키고 24시간 동안 온도가 평형이 될 때까지 넣어두었다. 3mm 정도의 두께의 얼음을 얼린 후 제설제 살포 기준(0.3kg/ m^2)에 따라 종류별로 고체염을 살포한 후 2분 간격으로 온도를 측정하였다. 시편 표면의 온도는 표면 온도 측정계를 이용하였으며 1cm, 3cm 깊이의 온도는 I-button을 이용하여 자동으로 계측하였다. 실험준비 장면은 그림 3.55과 같다.

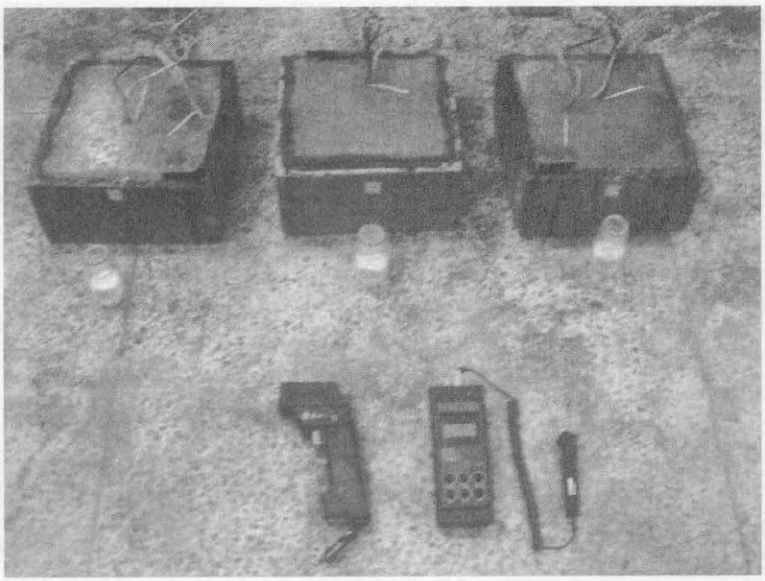


그림 3.55 열특성 실험장면

나. 표면 박리 실험

(1) 동결융해 조건

동결융해 과정의 1cycle은 12시간 동안 -20 ± 3℃의 온도로 동결시킨 후 12시간 동안 15 ± 3℃의 온도로 융해시키는 과정으로 하였으며 온도 조절이 가능한 초저온 냉동고를 사용하였다. 동결융해 cycle 수는 총 30cycle로 하였으며 매 1cycle 후 각 융빙액을 보충하였다. 동결과정은 냉동고를 작동하여 적정온도를 유지하였으며 융해과정은 실내 실험실에 시편을 노출시켜 사용하였다. 실험의 각 기준은 ASTM의 급속 동결융해 시험법과 제설제에 의한 표면박리 저항성 시험법을 참고하였으며 실험 조건에 따라 적절히 응용하여 실험에 적용하였다.

(2) 실험방법 및 과정

NaCl, $CaCl_2$, X-73, CMO(1), CMO(2)를 사용하여 5% 수용액을 제조하여 직접 제작한 표면 박리 측정용 콘크리트 시편의 표면에 5% 수용액 200g을 표면에 고루 살포하였다. 비교대상을 위해 증류수를 실험에 추가하였고, 제작한 콘크리트의 시편은 총 6개이며 시편의 크기는 300mm × 300mm × 130mm 이다. 시편 제작 시 배합비는 표 3.65와 동일한 배합비를 사용하였다. 콘크리트 포장 슬래브의 표면위에서 제설제 용액의 동결융해 반복으로 인한 표면 scaling 발생을 가정하였기 때문에

300mm × 300mm 면적의 표면에 용액을 살포하기 위해 시편 표면에 둑을 제작하여 제설제 용액이 흘러내리는 것을 방지하였다. 제작한 시편의 모습을 그림 3. 56에 나타내었다.

ASTM C 672에 콘크리트 표면의 표면 박리 정도를 파악하기 위한 기준이 마련되어 있으나 육안 관측으로 인한 시각적 판단에 의거하고 있다. 따라서 실험자의 주관적인 판단에 의존하고 있기 때문에 파손정도에 대한 신뢰성이 다소 떨어진다고 사료되어 파손의 정도를 박리에 의해 떨어져 나간 콘크리트의 체적과 면적으로 나타내었다.

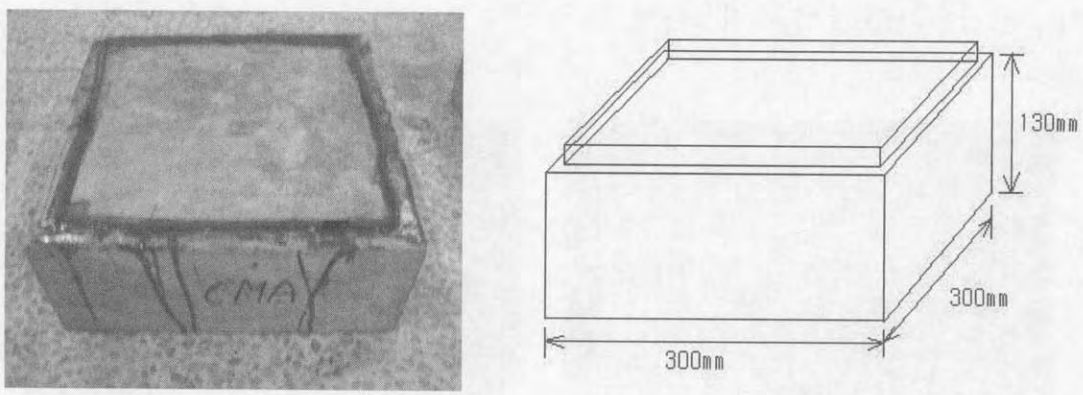


그림 3.56 표면박리 실험에 사용한 콘크리트 시편

표 3.66 ASTM C 672의 표면박리 파손 정도 파악방법

Rating	Condition of Surface
0	no scaling
1	very slight scaling (3mm Depth, max, no coarse aggregate visible)
2	slight to moderate scaling
3	moderate scaling (some coarse aggregate visible)
4	moderate to severe scaling
5	severe scaling (coarse aggregate visible over entire surface)

표면 박리가 발생한 체적을 구하기 위하여 표준사를 이용한 들밀도 실험 방법을 응용하였으며 그 방법은 다음과 같다.

(가) 메스실린더에 일정 체적의 표준사를 채우고 표준사의 중량을 측정하여 표준사의 단위중량을 결정한다.

(나) 스틸 브러쉬와 Air-gun을 사용하여 시편의 표면을 깨끗이 청소한다.

(다) 표준사를 시편의 표면에 고루 살포하고 표면이 최대한 평탄하게 되도록 정리한다.

(라) 브러쉬를 이용해 시편 표면의 표준사를 모아 중량을 측정한다.

(마) 박리가 발생하지 않은 시편 표면에도 같은 방법으로 실험하여 중량을 측정하고 박리가 발생한 표면에서 얻은 표준사 중량과의 차를 이용하여 순수하게 제설제의 표면 박리에 의해 파손된 부분의 중량을 구한다.

(바) 표준사의 단위중량을 이용하여 각 시편에 발생한 파손의 체적을 구한다.

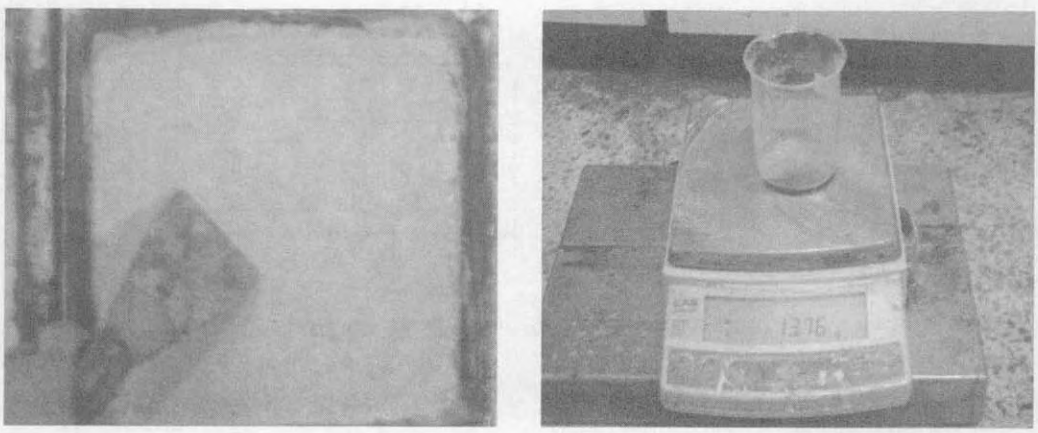


그림 3.57 표준사를 이용한 박리파손 발생 체적 산출

표면박리의 발생 면적을 구하기 위해 사진판독을 실시하였으며 이미지 뷰어 프로그램을 이용하여 (박리 발생 면적 / 제설제 살포 면적)을 백분율로 나타내었다.



(a) (b) (c)

그림 3.58 표면박리 발생 면적 산출 방법((a)→(b)→(c))

다. 제설제에 의한 압축강도 영향평가

콘크리트의 압축강도는 콘크리트의 품질을 나타내는 대표적인 기준이다. 압축강도를 이용하여 콘크리트의 품질 관리를 할 수 있으며 휨강도, 인장강도 및 전단강도 등의 대략 값을 추정할 수 있다. 일반적으로 압축강도가 클수록 인장, 휨 및 전단강도도 크며 이들 강도와의 상관관계는 다음과 같다.

표 3.67 압축강도와 기타강도와의 상관관계

강도비 / 콘크리트	인장강도 / 압축강도	휨 강도 / 압축강도	직접 전단강도 / 압축강도
보통 콘크리트	$\frac{1}{9} \sim \frac{1}{13}$	$\frac{1}{5} \sim \frac{1}{7}$	$\frac{1}{4} \sim \frac{1}{7}$
경량골재 콘크리트	$\frac{1}{9} \sim \frac{1}{13}$	$\frac{1}{6} \sim \frac{1}{10}$	$\frac{1}{6} \sim \frac{1}{10}$

콘크리트의 압축강도는 물-시멘트비(water-cement ratio)에 의해 지배된다. 하지만 휨-인장강도는 굵은 골재와 모르터 사이의 부착강도에 크게 좌우되기 때문에 물-시멘트비의 영향을 비교적 적게 받는다는 것이 실험결과로 알려져 있다.

콘크리트의 강도는 재령과 함께 증진되는데 구조물의 설계는 일반적으로 재령 28일 압축강도를 기준으로 하고 있다. 콘크리트는 시공 후 1주일 동안 28일강도의 70% 정도를 나타내며 2주일 후에는 85~90%정도의 강도를 나타낸다. 6개월 후 재

령의 증가에 따른 강도의 증가율이 크게 감소하며 28일 강도의 130~140%에 이르는 강도를 나타낸다.

일반적으로 제설제 용액에 의해 동결융해 작용이 반복되면 콘크리트는 박리 파손 및 동해의 피해를 받으며 파손 정도에 따라 압축강도가 감소되어 구조물의 심각한 피해를 초래한다.

실험에 사용된 제설제의 종류는 NaCl, $CaCl_2$, 저염화계 제설제, CMO(1), CMO(2) 다섯 가지이며, 각각의 5% 수용액을 제조하여 충분한 양생이 끝난 콘크리트 시편이 완전히 잠기도록 용기에 넣은 후 30Cycle의 동결융해 과정을 반복하였다. 비교 대상으로 증류수를 이용하여 마찬가지 방법으로 동결융해 실험을 실시하였다. 1Cycle은 12시간 동안 -20 ± 3℃의 온도로 동결시킨 후 12시간 동안 15 ± 3℃의 온도로 융해시키는 과정이며 온도 조절이 가능한 초저온 냉동고를 사용하였다. 콘크리트 시편은 20 ± 3℃의 온도에서 수중 양생시킨 ∅100mm×200mm 의 표준 공시체를 사용하였다. 실험 순서는 다음과 같다.

(가) 강도를 측정할 공시체 2개를 스테인리스 용기에 넣고 각각의 5% 제설제 용액을 시편이 완전히 침지되도록 넣는다.
(나) 초저온 냉동고에서 30일간 30 Cycle의 동결융해 과정을 반복한다.
(다) 공시체를 꺼내 70℃의 건조로에서 24시간 동안 건조시킨다.
(라) UTM(Universal Testing Machine)을 사용하여 압축강도를 측정한다.



그림 3.59 부식된 공시체의 모습(NaCl)

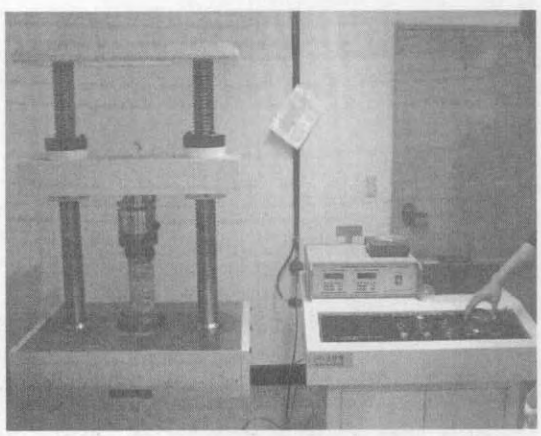


그림 3.60 UTM을 이용한 압축강도 실험

실험에 사용한 UTM의 용량은 50t이며 시험체에 충격을 가하지 않고 일정한속도(매초 0.7MPa)로 하중을 가해서 파괴될 때까지의 최대 하중을 기록하였다.

3.2.11 제설제의 현장 기초 융빙성능 평가

실내에서 실시한 얼음용융실험을 검증하기 위해 현장에서 기초 융빙 성능 평가 실험을 실시하였다. 실험은 강원도 평창군 횡계면 (구)영동고속도로 인근에서 인적이 다니지 않는 곳에서 시행하였다. 실험에 사용한 제설제는 염화물계 제설제인 염화칼슘, 염화나트륨, 염화칼슘과 염화나트륨의 3:7 혼합염과 저염화물계 제설제인 X-73, 환경친화 제설제인 CMO를 사용하였다.

(1) 실험장비

현장 기초 융빙 성능을 평가하기 위한 규정화된 실험방법이 없기 때문에 실제 강설이 후 실내에서 제작한 300×300mm 크기의 시편을 가지고 현장에 가서 실험을 실시하였다. 적설량은 1cm와 3cm로 하였고 시간은 눈이 다 녹을 때까시 시행하였으며 시간 경과에 따른 융빙량은 실험 여건상 측정하기 어려워 그림 3.61에서 보는 바와 같이 시편 위에 스크류 나사로 고정한 아크릴판에 1cm간격으로 눈금을 표시한 후 10분 간격으로 눈이 녹은 면적을 계산하여 융빙률로 나타내었다.

(2) 실험방법 및 절차

실험에 사용한 제설제 살포량은 실제 도로에 사용되는 살포량 기준 0.3~0.5kg/m^2으로 0.3kg을 사용하였으며 눈의 높이는 다져진 눈 0.4cm 와 1.2cm 로 하였다. 실험순서는 다음과 같이 하였다.

(가) 각 제설제 종류별로 정해진 양만큼 시험병에 준비한다.

(나) 시편위에 눈을 올린 후 다져진 눈 0.4cm 또는 1.2cm 높이로 맞춘다.

(다) 타이머를 준비한 후 각 시편위에 제설제를 골고루 살포 한다.

(라) 10분 간격으로 녹는 면적을 기록하고 사진을 찍는다.

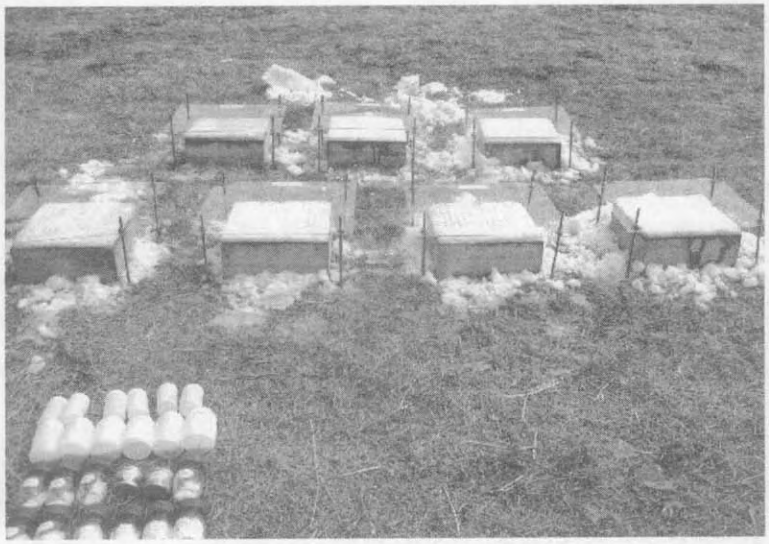


그림 3.61 현장 기초 융빙성능 실험 모습

3.2.12 친환경제설제의 성능향상을 위한 배합성분 변경

1·2차년도 연구 결과를 바탕으로 CMO(Calcium Magnesium salt of Organic acids)의 성분 변경을 통한 친환경 제설제의 전체적인 성능향상이 가능할 것으로 나타나 EFD(Eco-Friendly Deicer)가 추가적으로 개발되었다. 기존 CMO는 용해도가 매우 낮아 원활한 액상화 살포가 힘들어, 액상화 살포에 의한 융빙효과 향상을 기대할 수 없었다. 따라서 기존 문헌 연구를 바탕으로 다양한 성분을 사용하여 친환경 제설제의 샘플을 제조하고 가장 우수한 융빙 성능을 나타내는 성분 조합을 사용하여 친환경 제설제 EFD를 개발하였다. 성분 조합으로는 수산화칼슘, 수산화칼륨, 수산화나트륨 등을 이용하여 유기산과의 적절한 배합을 통해 중성의 pH를 나타내도록 제조하였으며 유기산 농축을 통해 보다 우수한 융빙성능을 나타내는 제설제를 선택하였다. 실험 항목으로는 용해도와 융빙성능을 검토하였으며 대표적인 융빙성능 실험인 얼음 용융실험의 결과 비교를 통해 EFD를 선정하였다. 각 샘플 별 성분구성을 표 3.68에 나타냈다.

표 3.68 샘플 별 성분 구성

샘플	CKA	CKO	KO	KO (4배농축)	NO (2배농축)	NO (4배농축)
$Ca(OH)_2$	◎	◎				
KOH	◎	◎	◎	◎		
NaOH					◎	◎
H_2O	◎	◎	◎	◎	◎	◎
초산	◎	◎	◎	◎	◎	◎
프로피온산		◎	◎	◎	◎	◎
NaCl	◎	◎	◎	◎		
KCl					◎	◎
최종 pH	6	7.2	7.4	5.8~6.2	5.8~6.2	5.8~6.2

3.2.13 EFD의 사용 지침 제시를 위한 실내 실험

가장 널리 쓰이고 있는 염화물계 제설제인 염화칼슘은 30% 농도의 수용액이 약 영하 50℃의 어는점을 가지고 있다. 따라서 극한지역에서도 살포가 가능한 반면, 염화나트륨은 23% 수용액이 약 영하 27℃의 어는점을 갖고 있다. 실제로 기온이 영하 10℃아래로 내려갈 경우 염화나트륨으로 인한 융빙효과는 크게 나타나지 않는 것으로 보고되고 있다. EFD를 살포하기 위해서는 먼저 어는점 및 공융점 특성을 조사하여 EFD의 활용범위를 조사하여야 하며 활용 가능한 온도범위 내에서 최적의 살포농도를 결정해야 한다.

EFD는 액상화 살포가 가능하기 때문에 살포 시 농도를 조절할 수 있다는 장점이 있다. 제설제는 일반적으로 높은 농도로 살포할 경우 융빙성능이 우수하고 융빙효과가 지속적으로 나타나지만 일정 농도 이상으로 살포할 경우 과다 살포가 발생하여 융빙효과의 향상을 얻기 힘들다.

EFD의 활용 가능한 온도범위 및 최적 살포농도를 결정하기 위해 어는점 및 공융점을 측정하였으며 얼음용융실험과 얼음 침투깊이 실험을 실시하여 EFD의 융빙성능을 조사하였다. 비교 대상 제설제로는 현재 국내 고속도로 제설에 사용되고 있는 습염식 제설제를 선정하여 융빙성능을 비교·검토하였다. 실험에 사용된 제설제의 성분 배합을 표 3.69에 정리하였다. 습염식 제설제(PWS, Pre-Wetted Salt)는 도로공사에서 사용 중인 염화칼슘 및 염화나트륨과 동일한 순도의 제설제를 구입하여 자체 제조하였으며 EFD는 표 3.69의 성분 구성을 바탕으로 제조하였다.

표 3.69 실험에 사용된 제설제의 성분 구성
(◉ : 주요 성분, ○ : 중량비 10% 미만의 성분)

제설제	구성 성분					
	염화나트륨 NaCl	염화칼슘 $CaCl_2$	수산화칼륨 KOH	초산 CH_3COOH	프로피온산 CH_3CH_2COOH	물 H_2O
EFD	○		◉	◉	◉	○
PWS	◉	○				◉

EFD와 PWS의 어는점 곡선을 얻기 위해 표 3.70과 같이 농도를 변화시켜 실험을 실시하였다.

표 3.70 실험에 사용된 제설제 수용액의 농도

제설제	용해도 (15℃)	제설제 수용액의 농도				
EFD	52wt%	5wt%	10wt%	20wt%	30wt%	45wt%
PWS	27wt%	5wt%	10wt%	15wt%	20wt%	25wt%

3.2.14 친환경 제설제의 현장 융빙성능 검증

현장 살포 시 제설제의 융빙성능은 기온, 노면 온도, 풍속, 차량 통행 등 다양한 변수에 의해 영향을 받을 수 있고, 변수를 제한하는 데 있어 어려움이 따르기 때문에 가능한 다양한 노면 및 기후 조건에서 실시할 필요가 있다. 본 연구에서는 결빙노면 및 압설노면을 인위적으로 모사하여 총 2회의 현장 살포 실험을 진행하였으며 살포 후 실제 미끄럼저항을 측정하여 정량적인 결과값의 비교를 통해 결론을 도출하였다. 실험은 지방도 456호선(구 영동고속도로)에 인접한 구 대관령 휴게소에서 실시되었으며 실험 구역의 개요도는 그림 3.62과 같다.

EFD의 비교 대상으로 습염식 제설제(PWS, Pre Wetted Salt)를 선정하고 습염살포 전용 제설차량을 이용하여 보다 현실적인 실험을 수행하였다. 실험에 사용된 제설차량의 모습을 그림 3.63에 나타냈다.

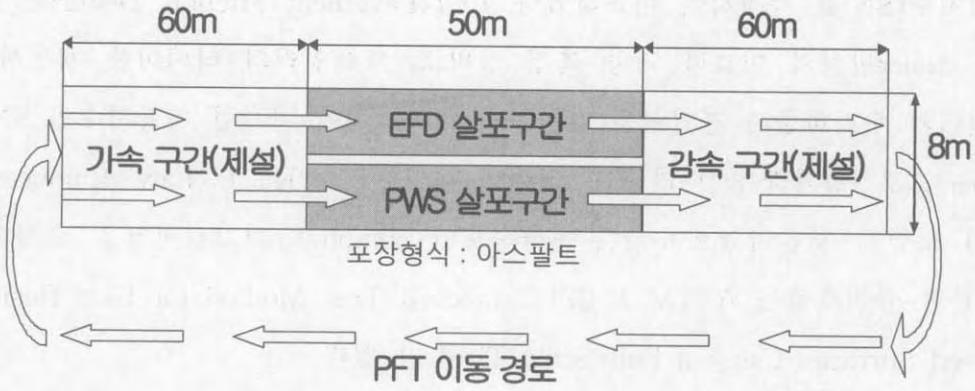


그림 3.62 현장 실험 개요도

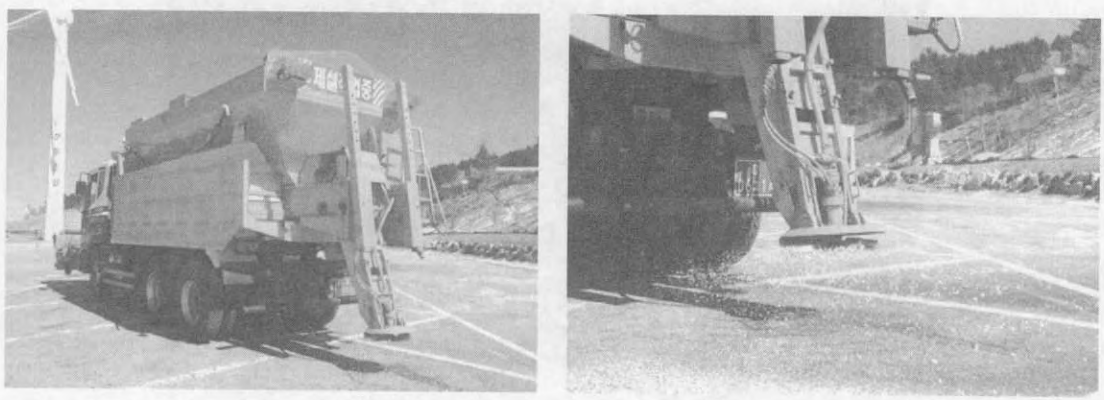


그림 3.63 습염 살포 차량의 모습

제설제의 초기 융설 효과는 제설제와 접촉된 눈 또는 얼음의 면적과 직접적인 관계가 있다. 동일한 양의 제설제를 살포하더라도 살포하는 방법에 따라 접촉하는 면적이 넓을수록 빠른 융빙효과를 나타내며 빙점 강하에 따른 제설효과를 고려하면 살포 직후의 접촉면적은 전체적인 융빙효과에 영향을 준다. 습염살포방식의 경우, 고체 염화나트륨을 염화칼슘 수용액으로 적신 후 회전판을 사용하여 비산시키는 살포방식으로 노면에 고르게 살포하기가 어려운 단점이 있다. 반면 EFD는 액체 상태로 살포할 수 있어 분사식 살포 방법을 적용하면 노면에 보다 균등한 살포가 가능하기 때문에 초기 융설 및 융빙 성능의 향상으로 인한 제설효과의 전반적인 향상을 기대할 수 있다.

EFD는 최적 살포 농도로 살포하였으며 EFD 내의 수분을 제외한 나머지 고형물의 양을 계산하여 PWS의 살포량과 동일한 양을 살포한 후, 시간에 따른 노면의

미끄럼지수(SN)를 측정하여 비교하였다. PFT(Pavement Friction Tester)는 locked wheel trailer방식의 미끄럼 저항 측정 장비로, 트레일러의 타이어를 제동시킨 후 트레일러의 수직하중과 견인력을 실시간으로 측정하여 미끄럼 저항지수인 SN(Skid Number)으로 결과값을 나타내는 장비이다. PFT는 K. J. Law Engineers사의 M1290 모델을 사용하였으며 표준운행속도인 40mph로 미끄럼저항을 측정하였다. 실험 관련 규격으로는 ASTM E 274 "Standard Test Method for Skid Resistance of Paved Surfaces Using a Full-Scale Tire" 가 있다.



그림 3.64 미끄럼 저항 측정 장비(PFT)

미국 교통연구원의 NCHRP(National Cooperative Highway Research Program)에서 제안한 주요 지방간선도로의 최소 SN 기준값을 표 3.71에 나타냈다. 차량이 50mph(80km/h)의 속도로 통행하는 포장에 대해서 PFT를 40mph로 운행할 경우 최소 37이상을 만족시켜야 하며, PFT를 50mph로 운행할 경우 최소 32이상을 만족시켜야 함을 의미한다. 국내의 경우, 체계적인 미끄럼저항 관리 기준이 아직 정립되어 있지 않으며 SN40을 기준으로 35 미만의 값을 갖는 포장에 대해서 미끄럼저항성이 불량한 포장으로 간주하고 있다(홍승호 외, 2003). PFT를 이용한 SN 측정 시, 제동륜 앞부분에서 물이 분사되기 때문에 표 3.71에서 제시한 값은 습윤상태 노면의 SN 기준값을 나타낸다고 볼 수 있다. 따라서 눈이나 얼음이 형성된 도로에 제설제를 살포한 후 노면의 SN값이 습윤상태의 SN값에 도달하는 시간을 측정하여

제설제의 현장 융빙성능을 평가할 수 있다.

표 3.71 미국 주요 간선도로의 미끄럼지수 최소 기준

Traffic speed(mph)	SN measured at traffic speed	SN measured at 40 mph
30	36	31
40	33	33
50	32	37
60	31	41
70	31	46

가. 1차 현장 실험(결빙 노면)

1차 현장 실험은 2007년 3월 6일~7일 이틀에 걸쳐 진행되었다. 실험 장소가 해발 800m 이상의 고지대에 위치하여 일교차가 큰 점을 이용하여 6일 17시부터 물을 연속적으로 살수한 후 영하의 기온을 이용하여 노면에서 빠른 시간 내에 결빙이 이루어지도록 하였다. 결빙지역 주변에는 안전표지판 및 진입차단 시설을 설치하여 안전사고를 예방할 수 있도록 하였다.



그림 3.65 살수차를 이용한 결빙 노면 형성

EFD는 최적 농도인 45% 농도의 수용액으로 제조한 후 스프레이식 살포기를 이용하여 분사식 살포하였으며 습염 살포는 한국도로공사 강릉지사의 협조를 받아 실제 고속도로에서 살포하는 방식과 동일하게 비산식 살포하였다. 살포되는 순수제설제의 양은 두 제설제 모두 34g/m^2으로 동일하게 살포하였다.

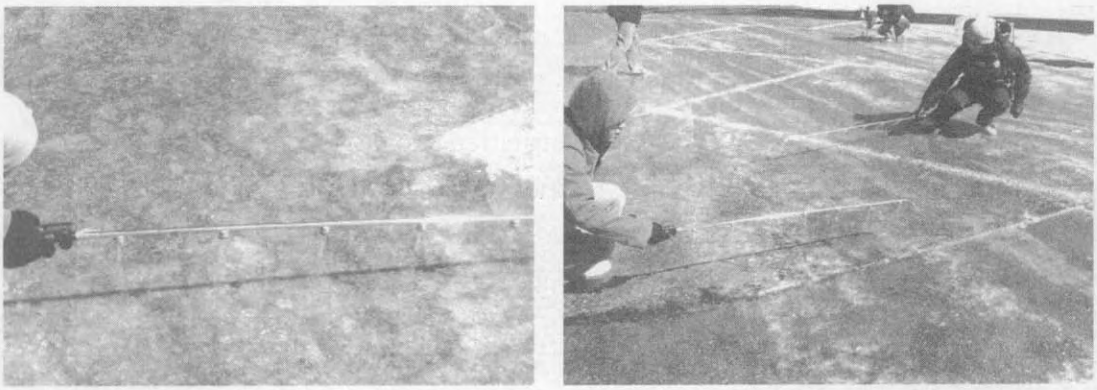


그림 3.66 EFD 살포 모습(분사식)

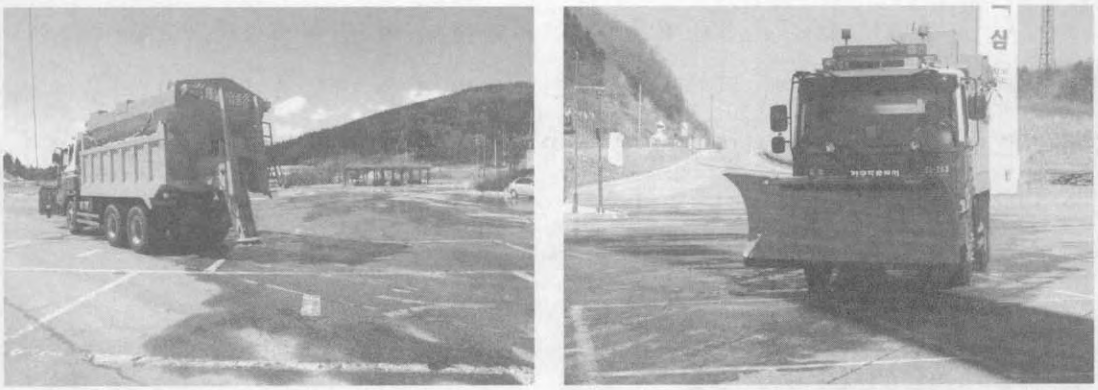


그림 3.67 습염 살포 모습(비산식)

나. 2차 현장 실험(압설 노면)

2차 현장 실험은 2007년 3월 20일에 실시되었으며 실험 지역 내 20cm 이상 적설이 되어 노면을 삽날 장비를 이용해 정리한 후 실험을 실시하였다. 1차 현장 실험과 마찬가지로 동일한 양의 EFD와 PWS를 살포하여 일정 시간 간격으로 PFT를 운행하여 미끄럼저항 회복속도를 측정하였다. PWS는 살포 차량을 이용하여 비산식 살포하였으며 EFD는 휴대용 분사기를 이용한 분사식 살포 방법으로 살포하였다.

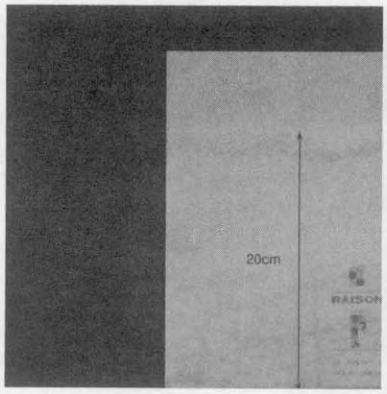


그림 3.68 실험 시 적설량

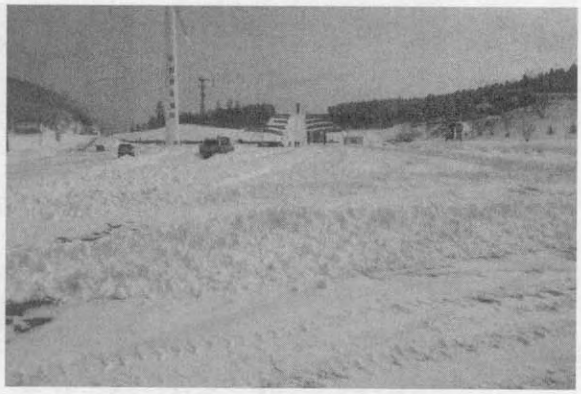


그림 3.69 현장 전경



그림 3.70 현장 정리 모습



그림 3.71 섹터 구분



그림 3.72 제설제 살포 모습



그림 3.73 실험 구역 전경



그림 3.74 PFT를 이용한 미끄럼저항 측정 모습

3.2.15 제설제가 식물의 발아에 미치는 영향

가. 실험실내에서 수행한 식물의 발아에 미치는 영향

(1) 식물종자의 선정

발아실험에 사용한 식물의 종자는 총 5종류로 재배종인 열무, 야생종인 새콩, 새, 참싸리 및 소나무를 선정하였다. 선정된 종자는 구입 방법에 따라 3가지로 구분하였다.

① 재배종 : 시중에서 판매중인 열무(상품명: 중앙종묘사의 신곱단이열무 발아율 80%이상, 발아보증시한 2년이고 종자소독제로 소독 처리) 종자를 구입하여 실험에 사용하였다.

② 1년생 덩굴성 초본 식물 : 새콩은 강릉대학교 주변에서 2005년 10월에 야생에서 종자를 채취하여 최소한 한달 간 저온 냉장 보관하여 실험에 이용하였다.

③ 기타 : 새, 참싸리 및 소나무 종자는 가톨릭대학교에서 녹화 복원용으로 구입한 야생 종자를 얻어 저온 냉장 보관한 후 실험에 이용하였다.

(2) 제설제의 처리액 준비

각각의 식물 종자를 제설제의 종류에 따라 농도별로 처리하기 위해 NaCl 2.5g과 2차 증류수 497.5㎖, 5g과 2차 증류수 495㎖, 25g과 2차 증류수 475㎖을 각각 혼합하여 NaCl 0.5%, 1%, 5% 용액 500㎖을 제조 하였다. $CaCl_2$와 CMO도 같은 방법으

로 0.5%, 1%, 5%용액 500㎖를 각각 제조 하였다.

(3) 발아실험 절차

발아 실험을 수행하기 위해 다음의 절차를 거쳐 실험을 수행하였다.

① 잘 여물고 굵으며 비슷한 크기의 종자를 선별하였다.

② 선별한 종자는 소독제명(유한락스) 원액을 4%로 희석한 용액에 15분간 담그어 살균한 후 2차 증류수로 씻은 후 물기를 제거하였다.

③ 페트리 접시에 Whatman # 4번 여과지를 3겹으로 접어서 깐 다음 소독한 40알(큰 종자의 경우 30개)의 종자를 균등한 간격으로 심었다(그림 3.75).

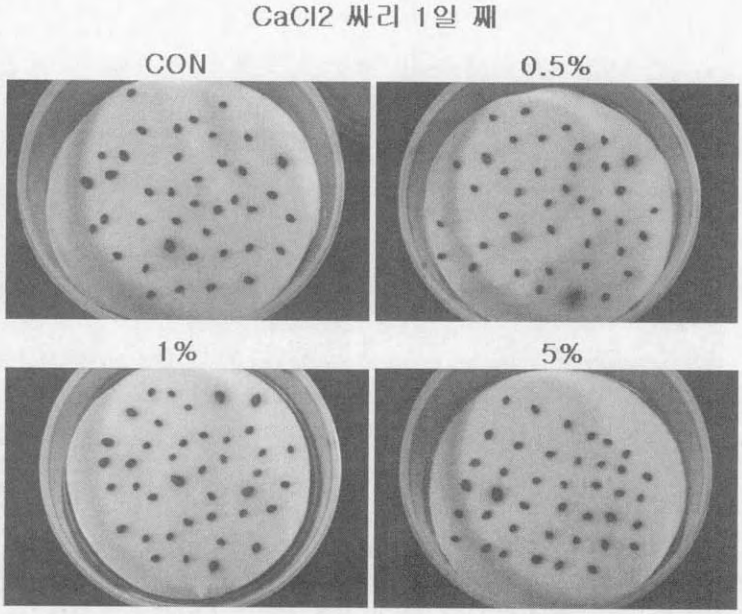


그림 3.75 종자 초기 파종

④ 각 종별로 4개의 페트리접시에 4회 반복으로 심은 후 시간 경과에 따라 발아율을 측정하였다.

⑤ 대조구(0% 처리구)에는 증류수 10㎖를, 처리구에는 각각의 처리액(0.5. 1 및 5% 용액) 10㎖를 넣은 다음 25℃의 항온기에서 1~2주간 발아시키면서 2일 간격으로 증류수를 보충하여 마르지 않도록 하였다.

⑥ 파종한 날로부터 매일 발아율을 조사하였다. 발아의 기준은 종피가 터져 뿌리가 보이기 시작한 것을 기준으로 하였다.

⑦ 발아율은 심은 종자 수에 대한 발아한 종자 수의 백분율로 구하였다.

⑧ 상대발아율은 다음 식에 의해 구한다.

상대발아율 = (처리구의 발아율/대조구의 발아율) × 100

⑨ 발아실험이 완료된 날에 발아한 개체를 수확하여 발아한 개체의 뿌리와 줄기의 생장 길이 및 발아한 개체의 평균 개체 생중량을 측정하였다.

⑩ 측정한 자료를 이용하여 상대생장율을 다음 식에 의해 구하였다.

상대생장율 = (처리구의 평균 개체중/대조구의 평균 개체중) × 100

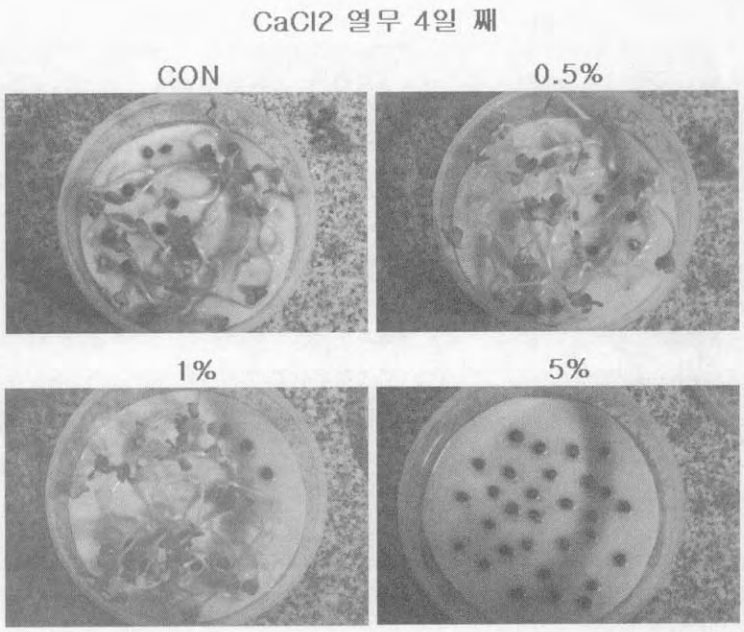


그림 3.76 발아 최종일의 발아생장 결과

나. 야외에서 매토종자의 발아에 미치는 영향

(1) 매토종자 발아에 사용할 실험토양의 준비

2007년 3월 14일에 강릉대학교 주변지역에서 제설제가 뿌려지는 도로 주변과 비슷한 입지조건(소나무숲 가장자리에 인접한 사면)을 선정하였다. 선정된 지역에서 지표면의 식생과 유기물 층을 제거한 후 토심 3cm 이내의 매토종자가 함유된 토양

을 채취하였다. 채취한 토양에서 자갈, 식물체의 뿌리와 지하경 등을 골라낸 후 메쉬 직경 4.75mm 체로 친 다음 전체 채집한 토양이 고른 상태가 되도록 잘 섞어 주었다.

(2) 처리 용액의 준비

염화칼슘($CaCl_2$) 용액은 중량 백분율 기준으로 0, 1, 2, 3 및 5% 용액을 제조하였다. 액상인 EFD 1과 EFD 2 용액은 제조된 원액기준으로 부피 백분율로 0, 1, 2, 3, 5%로 제조하였다.

(3) 실험구의 준비, 처리 및 실험구 배치

① 가로, 세로 및 높이가 각각 60cm, 30cm 및 2.6cm인 실험용 pot 60개를 준비하였다. 실험용으로 준비한 매토종자가 함유된 토양을 실험용 pot에 높이 2cm 정도가 되도록 고르게 담아 실험구를 준비하였다.

② 야외에서 비를 피하기 위하여 길이, 너비 및 높이가 각각 10m, 1.5m 및 1m인 비닐하우스를 강릉대학교 구내에 설치하였다(그림 3.77).



그림 3.77 실험구를 배치한 비닐하우스의 모습

③ 2007년 3월 21일 모든 실험구에 실험용 토양을 담았다. $CaCl_2$, EFD 1, EFD 2 각각의 제설제당 실험용 pot 20개씩을 준비하였고, 각 농도당 4개씩을 배정하여 4

회반복이 되도록 총 60개의 실험구를 준비하였다. 비닐하우스에는 그림 3.#와 같이 실험구를 한줄 당 15개씩 4줄로 배치하였다.

④ 모든 실험구의 초기 조건을 동일하게 안정화시키기 위하여 초기 3일간(2007년 3월 21일 - 23일)은 모든 처리구에 수돗물(tap water)을 공급하였다.

⑤ 제설제는 총 4회에 걸쳐 처리하였는데, 실험구에 토양을 담은 후 4일째인 2007년 3월 24일(0일), 4월 3일(10일), 4월 13일(20일) 및 5월 3일(40일)에 처리하였다. 각 실험구별 처리양은 각각 400ml 씩이었다. 처리 이후에는 실험구의 토양이 마르지 않도록 아침과 저녁에 총 2회씩(1회 400ml씩) 수돗물을 공급해 주었다.

⑥ 비닐하우스내 미기후 조건이 다르기 때문에 주기적으로 실험구의 위치를 바꾸어 주었는데, 바꾸어 주는 원칙은 제설제 종류별로 세트를 구성하여 비닐하우스내 위치를 바꾸어 주었다. 위치를 바꾸어주는 시기는 매 10일마다 실시하였다.

(4) 발아율의 측정 및 자료 처리

① 각각의 실험구에서 발아율의 측정은 10일 간격으로 하였는데, 측정일은 2007년 3월 24일(0일), 4월 3일(10일), 4월 13일(20일), 4월 23일(30일) 및 5월 9일(46일)이었다. 발아의 기준은 종피가 터져 지상부로 싹이 나왔을 경우를 발아한 것으로 간주하였다.

② 발아의 확인과정에서 초기에는 식물종별 확인이 불가하여 전체 발아 개체수를 측정하였고, 일정시간이 흘러 종별 구분이 가능한 시점부터는 종별 발아 개체수를 확인하였다. 실험이 종료된 46일째에는 발아한 모든 개체를 수확하여 실험구별 발아한 개체의 생중량과 건중량(지하부와 지상부를 합산)을 측정하였다.

3.2.16 제설제가 식물의 생장에 미치는 영향

가. 생장 실험 식물 선정

(1) 야외 자생 소나무

자연발아 하여 비탈면에 자생하고 있는 소나무 군집에 1×1m 방형구를 설치하고, 방형구내에 30여개의 2~3년생 소나무를 선정한다. 상류부의 방형구는 제설제 농도를 연하게 사용하도록 하고, 하류부에는 농도가 짙은 제설제를 사용하도록 하여 상류부에서의 제설제 영향이 최대한 하류부에 미치지 않도록 위치를 설정한다. 또한 각각의 방형구의 위치가 서로 간섭되지 않도록 약간을 거리를 두어 제설제 종류에

따른 농도처리를 고려하여 12개의 방형구를 설치한다.

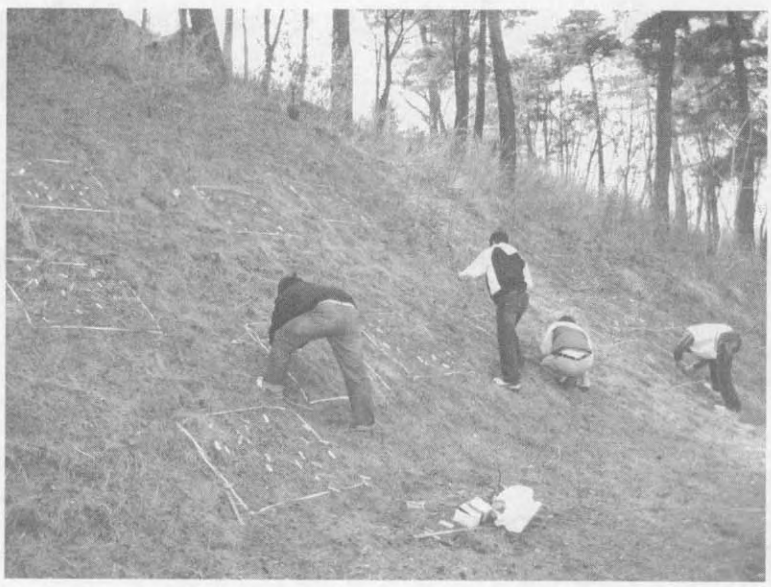


그림 3.78 소나무 군집에 생장실험 방형구 설치

(2) 실내 재배 열무 및 참싸리

상품명이 중앙종묘사의 신곱단이열무인 열무를 시중에서 구입하였고, 참싸리는 야생 종자를 얻어 저온 냉장 보관한 후 실험에 이용하였다. 5cm×5cm의 구획구분용 pot를 200개 준비하여 질석과 상토를 이용하여 식물을 재배한다.

o 질석 : 뿌리 호흡을 좋게 하고 물의 보습력(저장) 보다는 물빠짐(배수) 기능

o 양액 : 독일 Floragard社의 "TKS2" 건식상토(인공토양)사용

※ TKS2 : 독일 floragard社의 인공토양으로 보수성, 발근력이 뛰어나 파종, 육모에 필수적이다. 뿌리의 발달의 좋게 하여 정식 후 활착이 빠르고, 건조상태로 공급되므로, 가벼워 취급이 편리하고, 특수가공으로 살균, 살충되어 별도의 토양소독 불필요하며, 건식상토이므로 육묘상자에 상토를 담은 후 물을 살포하고 종자를 파종한다.

(3) 야외 재배 소나무

겉씨식물 구과목 소나무과의 상록침엽 교목인 소나무는 도로 인근 지역에 많이 서식하고 있는 식물로서 성체가 되기까지 10년 이상이 걸리며, 단기간에 성장이 빠

르지 않아 실험을 수행하는데 많은 시간이 소요된다. 비교적 생장이 빠른 시간인 2~3년생의 소나무 묘목을 사천면 노동리 도로변 산림지역에서 200여개 준비하여 같은 실험 조건하에 실험할 수 있도록 상토가 담겨진 pot에 심어 실험에 사용한다.

(4) 야외 재배 참싸리

쌍떡잎식물 이판화군 장미목 콩과의 낙엽관목 식물인 참싸리는 소나무와 마찬가지로 도로 인근지역에 다량으로 자생하는 식물종이다. 가톨릭대학교에서 녹화 복원용으로 구입한 야생 종자를 저온 냉장에 보관해 두었다가 실험을 위해 pot에 심어 발아시킨 후 생장실험을 수행한다.

(5) 야외 재배 열무

대설이 자주 발생하는 고랭지 농업 지역에 위치한 도로의 경우 타 지역에 비해 제설제의 사용이 많으므로 이 지역에서 재배하는 배추, 무, 감자 등과 같은 농작물에 영향을 미칠 것으로 판단되어 시중에 판매하는 열무(상품명:신곱단이열무)를 구입하여 실험에 사용한다. 잎은 색이 약간 짙으며 반입성으로 빨리 자라므로 초기생육이 빠르며, 고온에도 잘 견디는 편이라 수량성이 좋아서 실험용 식물로 선정하였다.

(6) 야외 재배 강낭콩

시중에 판매하는 강낭콩 품종인 아시아 얼룩이 강낭콩(*Phaseolus vulgaris L.*)은 파종후 68일 정도면 수확할 수 있는 중생종으로 초기 성장이 왕성하고 비덩굴성이며, 파종시기가 서리가 내리지 않은 4~5월경이여서 생장 실험에 적합한 종자로 판단된다.

나. 제설제 처리액 준비

(1) 야외 자생 소나무

야외 현장 소나무를 가지고 생장 실험하는 경우이므로 실제 강릉, 대관령 연강설량의 10%를 고려하여 1회당 물 5ℓ를 처리하고 한달간격으로 2회 처리한다. 각각 방형구의 소나무에게 제설제의 종류에 따라 NaCl, $CaCl_2$, CMO를 농도별로 처리하기 위해 제설제 0%의 물 5000㎖, 제설제 0.5%인 경우 제설제(용질) 25g과 물(용매)

4975㎖, 제설제 1%인 경우 제설제(용질) 50g과 물(용매) 4950㎖, 제설제 5%인 경우 제설제(용질)과 250g과 물(용매) 4750㎖을 희석시켰다.

(2) 실내 재배 열무 및 참싸리

열무와 참싸리가 pot에서 발아하면 세가지 종류의 제설제(NaCl, $CaCl_2$, CMO)를 준비하여 물에 용해시켜 제설제 용액을 만든다. 한 pot에 제설제 용액 100㎖를 주며, 10일 간격으로 2회 처리한다. 제설제 농도별로 0%(물100g), 0.5%(물99.5g, 제설제0.5g), 1%(물99g, 제설제1g), 5%(물95g, 제설제5g) 용액을 사용한다.

(3) 야외 재배 식물

야외에서 pot에 재배되고 있는 소나무, 참싸리, 열무, 강낭콩을 대상으로 제설제 처리를 하기위해 기존에 사용되고 있는 제설제인 염화칼슘($CaCl_2$)과 새롭게 개발된 제설제인 EFD 1와 EFD 2를 준비한다. LEFE(Liquefied Environment Fridendly Deicer, LEFD)는 유기물질의 함유량이 높은 유기성슬러지를 이용하여 그것을 발효하고 발효액을 고액분리한 후 고농도로 농축함으로써 고농도의 유기산을 함유하고 있는 액상형 친환경 제설제를 말한다. EFD 1은 고농도의 유기산을 화학약품을 이용하여 제조한 화학적 제설제이고, EFD 2는 오폐수 슬러지, 음식물 쓰레기를 직접 이용하여 고농도 유기산을 함유하는 실용적 제설제이다. 세 가지 종류의 제설제를 표 1와 같이 각각 농도별로 0%, 1%, 2%, 3%, 5%의 다섯 가지 용액을 만들어 1회에 100g의 용액을 처리한다.

표 3.72 제설제 농도별 제설제 필요 무게

제설제 처리농도	0%	1%	2%	3%	5%
증류수 무게(g)	100	99	98	97	95
제설제 필요무게(g)	0	1	2	3	5

다. 생장 실험 절차

(1) 야생 자생 소나무

① 야외에서 자생하는 2~3년생 소나무 군집에 한 방형구당 30여개 이상의 소나무가 들어가도록 1×1m 방형구를 설치한다.

② 제설제는 NaCl, $CaCl_2$, CMO 3가지에 대해 제설제 한 종류별로 4가지의 농도로 처리하기 위해 총 12개의 방형구를 운영한다.

③ 방형구처리 지역의 낙엽을 모두 제거하고, 방형구 밖에서 먼저 소나무의 크기별로 다양하게 30개체를 정한 다음, 각 개체의 크기를 측정한 후, 수확하여 줄기와 뿌리부로 구분하여 생중량과 건중량을 정밀하게 측정한다.

④ 처리구내 방형구에 출현한 모든 소나무 개체 별로 번호표를 부여하고 지상부 키를 측정한다.

⑤ 처리구별 토양을 채취하여 보관한다.

⑥ 각 방형구에 제설제 용액을 1회 5ℓ씩 처리하는데, 제설제 농도별로 CON, 0.5%, 1%, 5%의 용액(수돗물로 농도를 제조)을 만들어 처리한다.

⑦ 처리일로 각각의 제설제 용액을 처리하고, 비가 자주 오지 않는 시기에는 관수를 한다.

⑧ 처리일로부터 한달 후에 제설제 용액을 5ℓ씩 뿌려준다.

⑨ 초기에는 1일간격으로 안정화 된 다음에는 2일 간격으로 각 소나무의 생존율을 측정하고, 한달 간격으로 소나무의 키를 측정한다.

⑩ 방형구내 토양을 제설체 처리전, 처리후, 10일, 20일, 30일, 2달, 5달, 10달 후 등으로 채취하여 보관한다.

⑪ 2006년 가을에 방형구내 소나무의 키를 측정하고, 수확하여 줄기와 뿌리의 생중량 및 건중량을 측정한다.

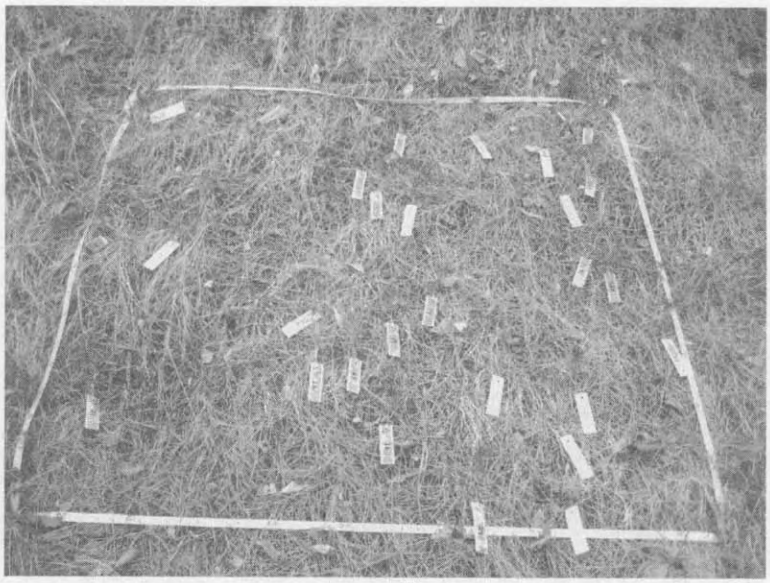


그림 3.79 소나무 생장 실험을 위한 $CaCl_2$ CON 방형구 설치(06. 3. 23)

(2) 실내 재배 열무 및 참싸리

① 200여개의 열무와 참싸리를 키우기 위한 구획구분용 pot를 준비한다.

② 열무와 참싸리를 pot에서 약 한달 정도 기르기 위해 질석과 영양분을 제공하는 상토를 준비한다.

③ 질석을 얇게 펴 깐 후 질석과 상토를 섞은 것을 일정두께로 넣은 후 가볍게 다지고, 씨앗을 놓은 후 질석과 상토 섞은 것을 다시 얇게 펴 올린다.

④ 파종 : (제설제 종류 3가지 × 농도별 0.5%, 1%, 5% 3가지 + CON 1가지)× 통계처리위해 제설제 종류, 농도별 20개체 × 한 pot당 2개씩 파종 = 400개 씨앗 파종

⑤ 발아 후 각 pot당 양호한 상태의 1개체만 남겨 200개의 열무와 참싸리를 확보한다.

⑥ 발아한 이후부터 3일까지 일정량의 물을 고루 뿌려주고, 5일 후 처리액의 농도별로 1차 처리를 한다. 이후 10일 전까지 이틀에 한번씩 물을 준다.

⑦ 제설제 세 종류(NaCl, $CaCl_2$, CMO) 준비하고 종류별 4가지 농도(0% ; 물100g, 0.5% ; 물99.5g + 제설제0.5g, 1% ; 물99g + 제설제1g, 5% ; 물95g + 제설제5g)의 제설제 용액 100㎖를 만들어 처리한다.

⑧ 1일 간격으로 생존율을 측정한다. 생존율의 기준으로 잎의 색이 녹색을 잃은 경우 고사한 것으로 본다.

⑨ 10일후 제설제 2차 처리를 하고 위의 과정을 반복한다.

⑩ 수확은 30일 후에 하여 뿌리와 줄기의 무게를 달아 평균을 내어 잠정결정 한다.



그림 3.80 열무, 참싸리 생장실험을 위한 씨앗 파종(06. 5. 10)

(3) 야외 재배 식물

① 소나무, 참싸리, 열무 그리고 강낭콩을 재배하기 위해 각 식물별로 150~300여개의 구획구분용 pot가 필요하므로 이를 준비한다.

② 식생을 pot에서 약 한달 정도 기르기 위해 질석과 영양분을 제공하는 상토를 준비한다.

③ 소나무의 경우는 묘목을 심어야 함으로 비교적 큰 pot에 상토를 이용해서 pot 하나당 한 개의 묘목을 심고, 나머지 식물은 종자를 재배하기 위해 질석과 상토를 섞은 것을 이용하여 식물의 씨앗을 심는다.

④ 소나무의 파종 : (제설제 종류 3가지 × 농도별 0%, 1%, 2%, 3%, 5% 5가지)× 통계처리위해 제설제 종류, 농도별 10개체정도 = 150개, 씨앗 파종 : (제설제 종류 3가지 × 농도별 0%, 1%, 2%, 3%, 5% 5가지)× 통계처리위해 제설제 종류, 농도별 20개체정도 × 한 pot당 1~2개씩 파종 = 300~600개 씨앗 파종

⑤ 각 식물의 묘종을 균등한 상태로 재배하기 위해 큰 pot당 1개체씩 옮겨 심어 안정화 시키기 위해 일정기간 재배하며 성장상태를 관측한다.

⑥ 식물의 성장상태가 일률적으로 고르고, 양호하면 제설제 처리를 위해 제설제 종류별 농도별로 준비한다.

⑦ 제설제는 세 종류 ($CaCl_2$, EFD 1, EFD 2) 준비하고 종류별 5가지 농도(0% ; 물 100g, 1% ; 물99g + 제설제 1g, 2% ; 물 98g + 제설제 2g, 3% ; 물 97g + 제설제 3g, 5% ; 물95g + 제설제5g)의 제설제 용액 100㎖를 만들어 처리한다.

⑧ 1일 간격으로 생존율을 측정한다. 생존율의 기준으로 잎의 색이 녹색을 잃은 경우 고사한 것으로 본다.

⑨ 10일후 제설제 2차 처리를 하고 위의 과정을 반복한다.

⑩ 식생의 생장 상태에 따라 제설제 추가 처리를 고려하고 처리후 상태를 평가하여 수확을 결정한다. 뿌리와 줄기의 무게 및 길이를 측정하여 평균적인 자료를 얻는다.



그림 3.81 야외 재배 실험을 위한 소나무 묘종 재배
(07. 04. 23)



그림 3.82 야외 재배 실험을 위한 참싸리 묘종 재배
(07. 04. 23)



그림 3.83 야외 재배 실험을 위한 열무 묘종 재배
(07. 04. 23)



그림 3.84 야외 재배 실험을 위한 강낭콩 묘종 재배
(07. 04. 23)

3.2.17 제설제가 조류(Algae)에 미치는 영향

가. 제설제 처리전 원수 및 제설제의 농도별 처리

2007년 4월 24일 강릉시 보광천의 물 5ℓ를 채수하여 9ℓ플라스틱 통에 넣고, 좀 더 다양한 조류 종류를 관찰하기 위해서 해람지 물 500 ㎖를 넷트로 2m 수평끌기하여 농축해서 3가지 type의 제설제를 각각의 농도별로 놓은 통에 섞어 넣었다 (그림 11~13). 위와 같은 형태로 Control : 3통 (NO. 1, 2, 3), $Cacl_2$: 처리할 통 (No 4-7, 1,2,3,5%), EFD 1 : 처리할 통 (No. 8-11, 1,2,3,5%), EFD 2 : 처리할 통 (No. 12-15, 1,2,3,5%)을 4월 26일 만들어 이때부터 일주일 동안 3회(4월 26일, 4월 29일 5월 2일)에 걸쳐서 조류의 변동를 조사하였다.

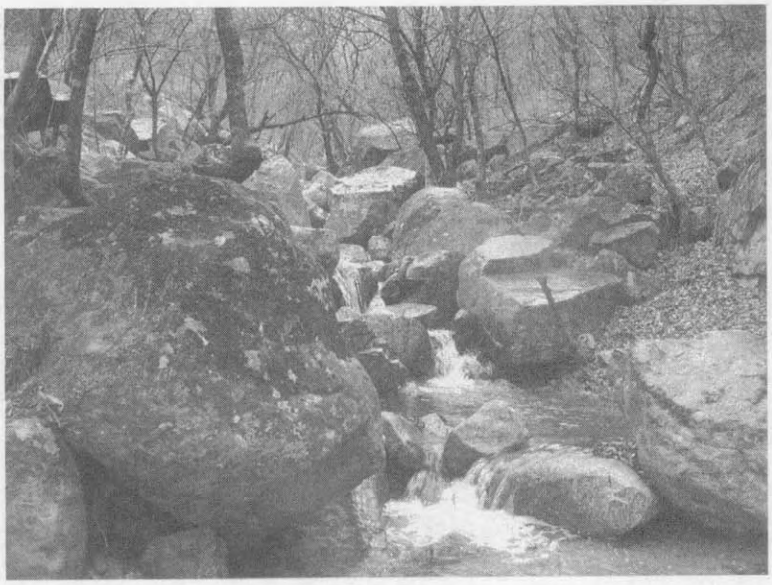


그림 3.85 원수를 뜬 보광천 모습

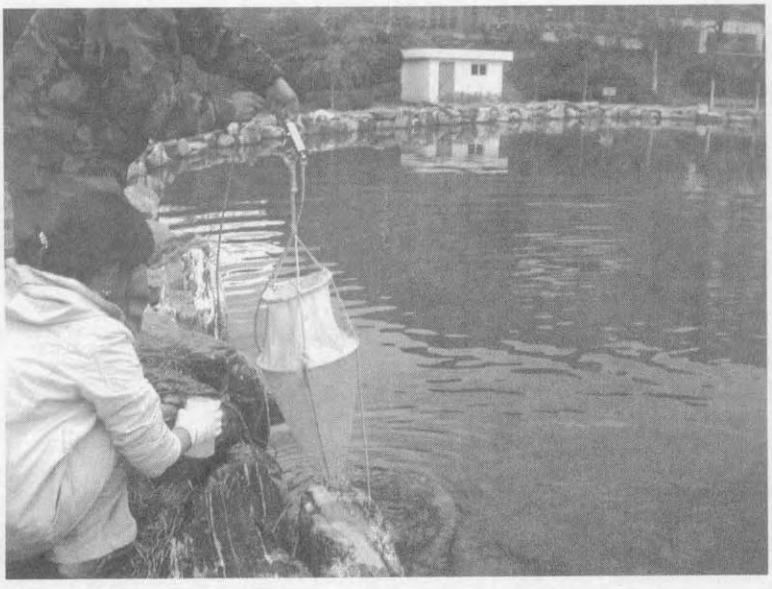


그림 3.86 회람지 플랑크톤 넷팅하는 모습



그림 3.87 각 농도별로 제설제를 처리한 모습

나. 조류 조사방법

조류 (Algae)조사는 제설제를 농도별 처리한 통에서 250 ㎖에 약 100 ㎖ 정도의 물을 담아 Plamer-Maloney counting chamber를 사용하여 광학현미경 400~1000 배에서 계산하였고, 종 동정은 Mizuno 그리고 Hirose와 Yamogishi(1977)에 의하였다. 정량 조사를 한 data를 이용하여 종 다양도를 산출하였다. 종다양도는 종의 이질성(species heterogeneity)이라고도 말하며, 한 군집 내에 다수의 종들이 비슷한 개체수로 출현하면 종다양도가 높고, 이와 반대로, 소수의 종이 출현하거나 소수의 종이 상대적으로 많은 개체수를 차지하는 군집은 낮다고 말한다. 예를들면, 10종이 100개체로 구성된 군집의 경우, 10종이 각각 10개체로 구성된 군집은 최대가능다양도(maximum possible diversity)이고, 1종이 91개체로, 나머지 9종이 1개체씩으로 구성된 군집은 최소가능다양도(minimum possible diversity)이다. 종다양도가 높은 군집은 에너지유동, 먹이망, 포식, 경쟁, 지위분배에 있어서 상호작용이 복잡하고 다양함을 나타낸다. 이번 연구에서는 Shannon-Wiener diversity index (H′)를 이용하였다.

$H' = -\Sigma(ni/N)(\ln ni/N)$

3.2.18 제설제의 성능 평가 실험 기존 제설제에 의한 부식 피해 조사

제설제 살포에 의한 콘크리트 구조물의 부식피해정도 조사결과를 토대로 친환경성 제설제 개발을 위한 각종 조건의 비교 및 실험을 통해 상호관계를 평가하며, 제설제가 개발될 경우에 적용할 성능 평가법을 개발하고 기존 제설제 사용에 따른 문제점을 정량화하고자 강원, 경기지역의 일부 도로에 대하여 부식 피해조사를 실시하였다. 제설제에 따른 부식피해조사는 코어채취를 통하여 수행되었는데, 코어는 17개소(37, 43, 45, 46호선)에서 채취하였다. 코어 채취 전경은 그림 3.88~3.91과 같다.

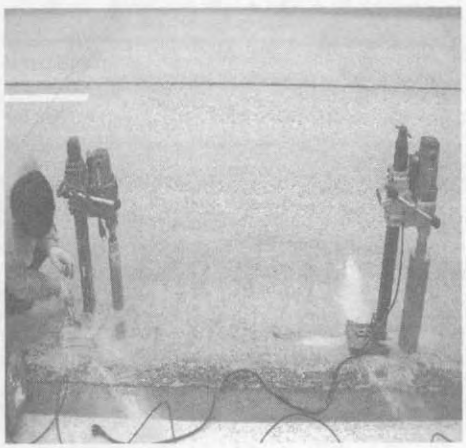


그림 3.88 코어 채취 전경



그림 3.89 코어 채취 전경

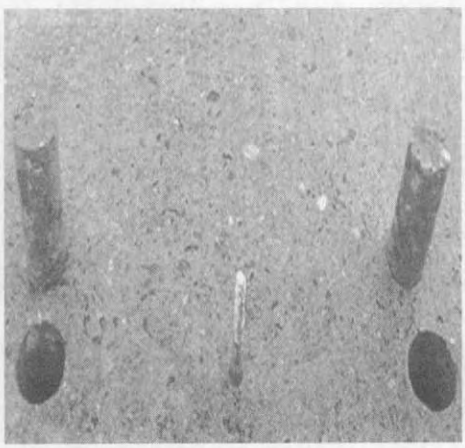


그림 3.90 코어 채취 후 전경



그림 3.91 코어 채취 후 마무리

가. 실험 측정 항목

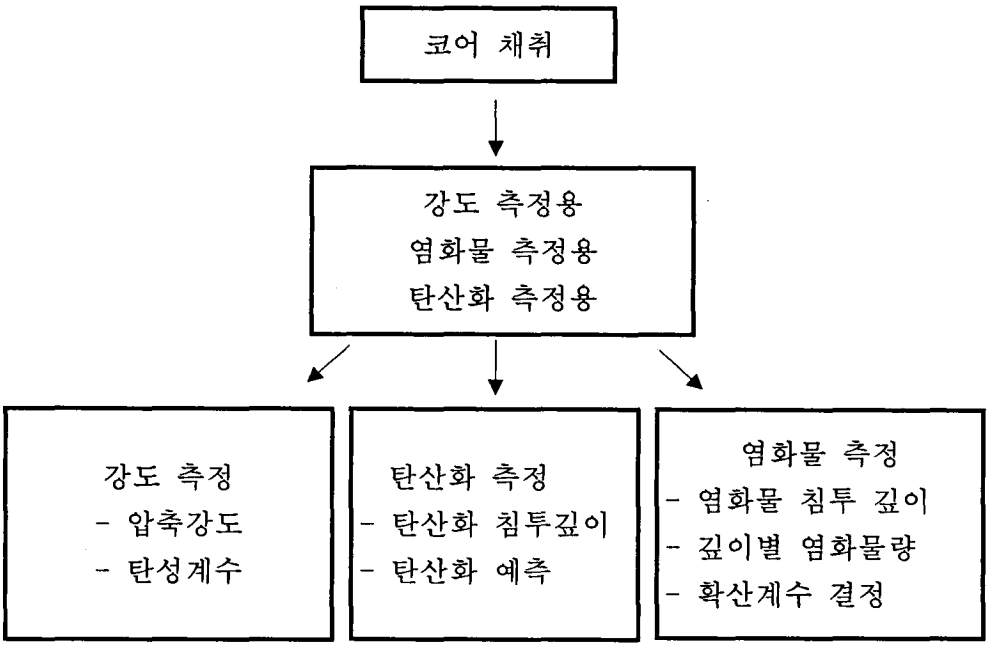


그림 3.92 실험 측정 항목

나. 실험 절차 및 방법

실험 목적에 따라 채취된 시험체를 압축강도용, 염화물, 탄산화 측정용으로 나뉘었으며, 압축 강도용 코어 시험체는 안정처리를 위해 48시간 수중 양생하였다. Φ10× 20cm로 커팅하여 하중이 재하될 때 시험체의 편심 방지를 위하여 위아래 면을 연마한 다음 강도를 측정하였다. 염화물, 탄산화 측정용 Φ5×10cm의 경우는 시험체에서의 염화물 증발을 막기 위해 실험 전까지 밀봉하여 보관하였다. 염화물 침투 깊이 측정과 탄산화 침투 깊이 측정을 위해 시험체를 할렬 후, 할렬된 면에 0.1N의 질산은 용액과 1% 페놀프탈레인용액을 분무하여 침투 깊이를 측정하였다.

염화물 침투 깊이를 기록한 후, 시험체를 표면으로부터 깊이에 따른 농도분석을 위하여 3mm크기의 시료를 채취하였다. 채취된 시료의 평균 깊이는 3~41mm까지 채취하였으며, 채취된 시료를 ASTM C114에 따라 분쇄 후 총 염화물량을 측정하였다. 측정된 염화물 농도 프로파일에 기초하여 Fick's second law를 사용하여 회귀분석을 통해 확산계수를 결정하였다.

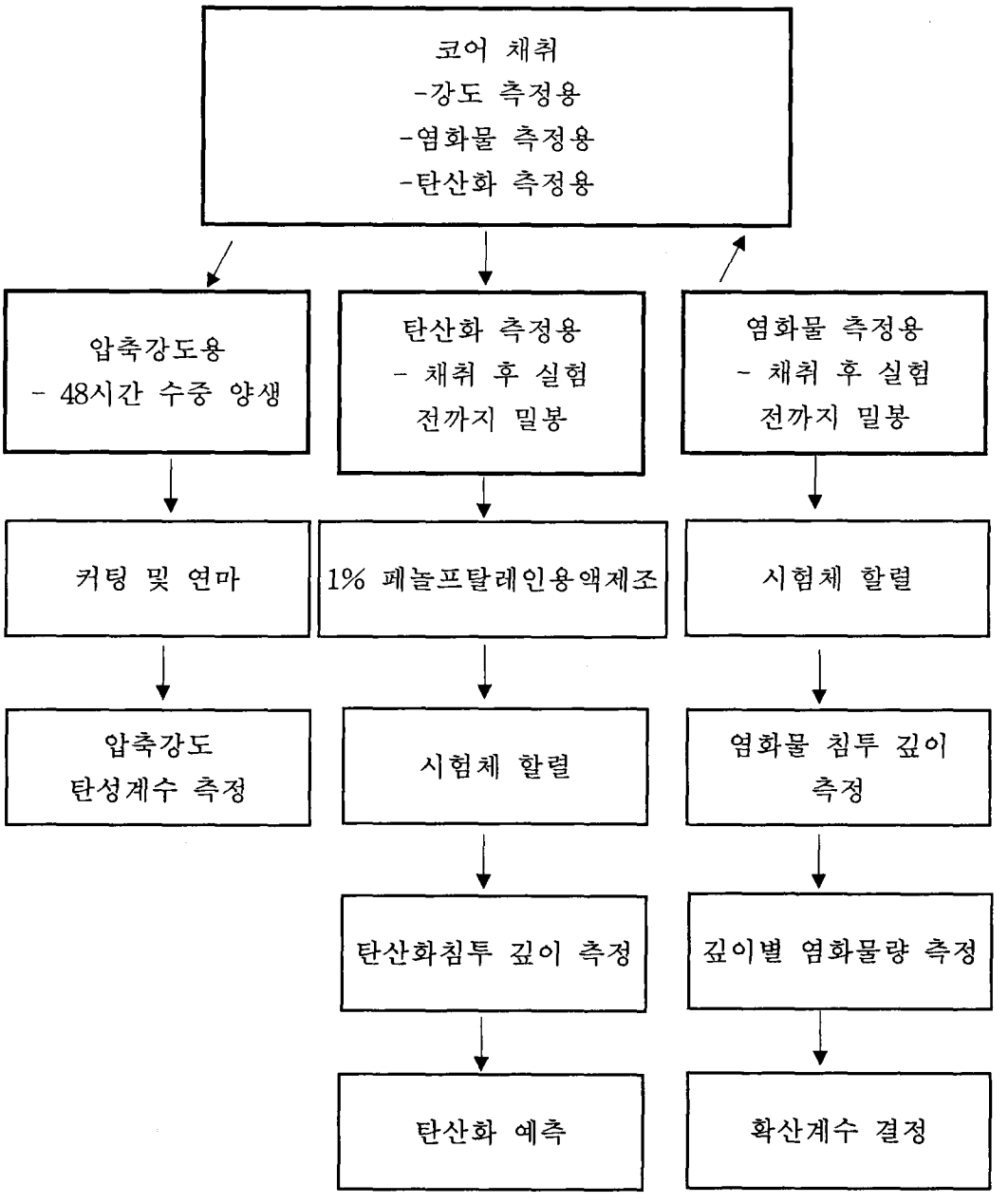


그림 3.93 실험 측정 절차

(1) 염화물 침투 깊이의 측정

선정한 위치에서 겨울철 기존의 제설제 살포에 의해 침투한 염화물 이온의 측정은 최근 많이 사용되고 있는 질산은 변색법을 이용하여 측정하였다. 질산은 변색법의 원리는 다음과 같다. 질산은 변색법은 Ag^{+}이온과 Cl^{-}이온의 반응을 통하여 흰색 침전물을 형성하는 원리를 이용한 것이다. 이러한 변색법을 염화물의 침투를 받은 콘크리트에 적용하게 되면 두 가지 반응이 발생하게 되는데, 반응은 식(3.4)와 식

(3.5)와 같으며, 그림 3.94는 변색법의 개요도를 나타낸다. 아래와 같은 반응이 발생하는 것은 콘크리트가 경화되는 과정에서 수산화칼슘이 발생하게 되고 분무된 은이온과 반응하기 때문이다.

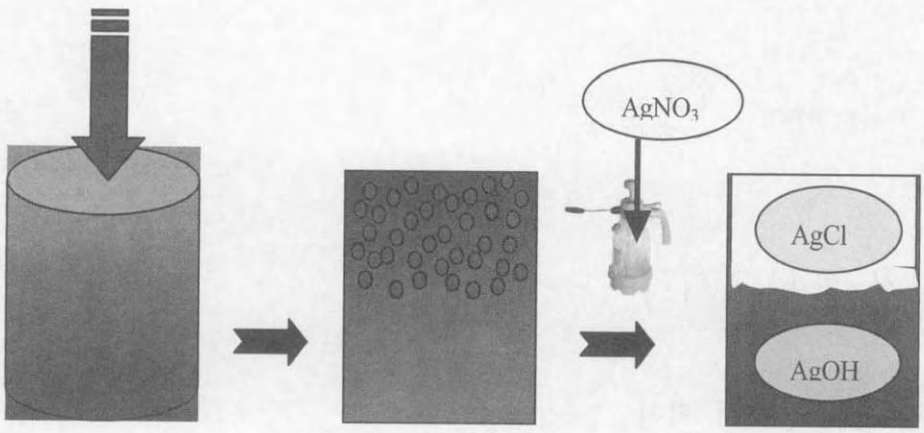


그림 3.94 변색법의 원리 개요도

$Ag^{+} + Cl^{-} \Rightarrow AgCl(s)$: 흰색 침전생성 식(3.4)

$Ag^{+} + OH^{-} \Rightarrow AgOH(s)$: 진갈색 침전생성 식(3.5)

(2) 확산계수의 평가

콘크리트 염화물 확산계수는 시험 방법에 따라 평가식의 적용에 있어 차이를 두었다. 농도차에 의한 비정상 상태로 확산실험이 이루어 질 때, 확산계수의 평가는 보통 Fick's second law의 일반해를 이용하여 평가한다. 본 연구에서도 침지 실험을 통하여 얻어진 깊이별 염화물량을 토대로 이 일반해를 적용하여 평가하였다. 아래 식(3.6)은 Fick's second law의 일반해를 나타낸다. 여기서, C_0는 초기 농도를 말하며, x는 측정 깊이, t는 침지 재령을 말한다.

$$\frac{C(x,t)}{C_0} = 1 - erf\left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}}\right) \quad \text{식(3.6)}$$

이와 더불어 침지 실험에 있어서 재령에 따라 0.1N의 질산은 용액을 분무함으로써 염화물 침투 깊이를 측정하고, 이에 기초하여 겉보기 확산계수를 결정하였다. 식(3.7), (3.8)은 겉보기 확산계수 평가에 사용된 식이다. C_i는 콘크리트 내부의 초기농도로써, 0으로 가정하였다. C_d는 질산은 분무에 의해 발생하는 변색구간에서의 실제 염화물 농도를 측정하여 반영하였다.

$$y_d = erfc^{-1}\left(\frac{c_d - c_i}{c_0 - c_i}\right) \qquad \text{식(3.7)}$$

$$D_a = \left(\frac{x_d}{y_d\sqrt{4t}}\right)^2 \qquad \text{식(3.8)}$$

다. 조사 시기 및 조사 위치

기존 제설제 살포에 따른 부식 피해 조사는 제설제 살포전인 11월 중순과 제설제 살포가 끝난 3월 초순경으로 정하여 현장 조사하였다. 11월 중순의 경우 제설제 살포 전으로써 표면의 염화물 농도가 적은 시기이며, 이와 반대로 3월 초순경은 상대적으로 염화물 농도가 큰 시기인 이유로 위와 같은 조사 시기를 결정하였다. 조사 위치는 강원/경기 지역을 대상으로 4개의 국도(37, 43, 45, 46호선)에 대하여 재령별 제설제 살포량별 염화물 침투 깊이 및 확산계수, 표면 염화물량을 산정하고자 하였다. 이러한 데이터 획득을 위하여 도로포장으로부터 다음과 같은 코어 시험체를 채취하였다.

- 강도 측정용 2개 (ϕ10× 20cm)
- 농도프로파일 1개 (ϕ5× 10cm)
- 염화물 침투깊이 및 탄산화 깊이 측정 1개 (ϕ5× 10cm)

▶ 조사 위치마다 총 4개의 코어 채취 필요

▶ 표면염화물량은 각 위치에서 5개 채취

3.2.19 염화물 확산과 부착 모델링 분석

가. 염화물 확산 모델링 분석

본 연구에서 활용한 상용 유한요소해석 프로그램(MIDAS)의 수화열 해석은 여러 과정의 조건들이 입력되어야만 해석이 수행되므로 염분확산 해석을 수행하기 위하여 수화열 해석의 여러 조건들의 관계에 대하여 다수의 try & error 시뮬레이션을 통하여 해석 인자들 간의 관계를 적립하였다. 전도의 관계는 전달 공정의 방정식의 사용이므로 단위의 관계에서만 치환을 시켰으며 대류는 대류의 과정이 일어나지 않도록 경계조건을 성립, 적용시켰으며 발열은 실험에 의한 염화물의 침투 농도를 해석인자로 치환, 적용하였다. 초기온도는 외부환경에 관한 영향인자이므로 콘크리트의 내의 자체 농도로 가정하였으며 외기 온도와 고정 온도는 대류와 마찬가지로 해석 시 영향을 미치지 않도록 조건을 성립시켰다.

나. 부착강도저하를 고려한 해석 모델링 분석

철근과 콘크리트 사이의 부착과 관련된 부분의 다양한 해석을 통한 해석적 연구는 2차년도에 수행될 실제 현장 부식피해 측정 데이터와 프로그램을 이용하여 모델링 분석한 결과와의 접목을 통하여 신뢰성 있는 제설제에 의한 염해 성능 평가를 가능하게 한다. 따라서, 부착 모델링 분석과 관련하여 본 연구의 첫 번째 방법으로서 부착강도 실험에 관련된 자료를 조사, 분석하여 실험의 구성에 대한 이해를 하는 것이다. 그 두 번째 방법으로서 실제 상용유한요소해석 프로그램을 접목시켜 다양한 해석을 시도하여 보는 것이다. 본 연구에서는 기존에 널리 알려진 상용유한요소해석 프로그램인 ABAQUS를 이용하였으며 이들 해석과정을 통하여 얻어진 결과를 이용하여 향후 전체 구조물에 적용시킬 수 있도록 정확한 모델링을 구성하여보고 반복해석을 수행하게 된다.

부착강도 실험 연구에 대해 살펴보면, 1998년 발표된 논문인 "철근의 부식정도와 부착강도에 대한 연구"를 바탕으로 연구 되었다. 이 논문에 대해 살펴보면, 철근의 부식정도를 측정하기 위한 변수로 철근의 공칭직경(D 16, 19, 25), 부식정도(2, 4, 6, 8, 10%), 녹 제거방법(Clarke 용액법, Shot Blasting법)을 설정하였으며, 부착력 실험을 위해, 철근의 부식정도(2, 4, 6, 8, 10%), 철근의 공칭직경(D 16, 19, 25), 콘크

리트 압축강도(240, 450 kg/cm^2)를 설정하였다.

부식에 사용된 철근은 이형철근을 사용하였고, 모두 고장력 철근(SD 40 이상)으로 KS B 0801(금속재료 인장 시험편)에 따라 준비한 2호 시편을 KS B 0802(금속재료 인장 시험 방법)에 따라 실시하였다. 시멘트는 1종 보통 포틀랜드 시멘트, 굵은 골재는 최대크기 25mm인 쇄석, 잔골재는 강모래를 사용하였다. 혼화제는 국내 S사의 제품을 사용하였으며 보통콘크리트 제조에는 AE감수제(리그닌 계)를, 고강도 콘크리트 제조시에는 고성능 감수제(리그닌 계)를 사용하였다. 사용량은 필요한 강도가 발현될 수 있도록 배합설계에 따라 각각 시멘트량의 0.3%와 0.8%를 사용하였다. 콘크리트의 압축강도는 240, 450 kg/cm^2 이다. 철근의 부식실험은 페러데이의 전기분해 법칙(Faraday's Law of Electrolysis)을 철근부식에 응용하였다.

부착강도 시험은 기본적으로 KS F2441 및 ASTM C 234의 인발시험(Pull Out Test)방법에 따라 실시하였다. 시험체의 크기는 150× 150× 150mm 입방체이다. 삽입된 철근의 콘크리트에 대한 미끄림(Slip)량을 측정하기 위하여 비재하단 1곳과 재하단 2곳에 0.01mm 변형량 측정기(Displacement Transducer)를 설치하였다. 재하장치는 만능시험기(UTM 100ton)를 사용하였고, 재하속도는 변위조절로 1mm/min을 가하였다. 그런데 이들 시험방법에 따라 부착강도 시험을 하였을 경우 철근이 뽑히는 부근에서 콘크리트의 쐐기형 파괴(Cone Failure)의 우려가 있으므로 시편 양단에서 일정길이는 철근과의 부착이 발생하지 않도록 부착강도 시편을 만들었다. 이들 시편의 치수와 형상을 표 3.73와 그림 3.95에 정리하였다.

표 3.73 부착강도 시편의 치수 및 부착길이

철근의 크기	공시체 치수 (cm)	부착길이(4D, cm)
D 16	15× 15× 15	6.4
D 19	15× 15× 15	7.64
D 25	15× 15× 15	10.2

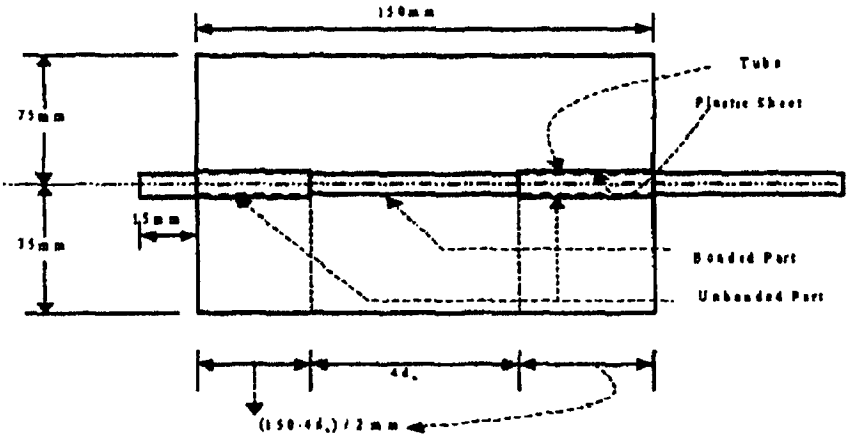


그림 3.95 부착강도 시편의 형상

위에서 묘사된 논문의 실험 내용을 이해하고 유한요소 해석을 이용하여 위의 형상과 같은 크기, 같은 재료의 물성을 사용하여 비교하여 보고 철근과 콘크리트 사이의 부착면에 다양한 모델링 구성 방법을 적용하여 두 재료사이의 부착관계를 부식정도에 따라 특정화 된 부착관계 요소를 발견할 수 있게 된다.

3.2.20 제설제에 따른 부식저항성 평가

가. 사용재료 및 배합

본 연구에 사용된 시멘트는 S사의 1종 포틀랜드 시멘트를 사용하였으며 W/C에 따라 동일한 슬럼프와 공기량을 확보하기 위하여 J사의 AE제와 감수제를 사용하였다. 잔골재는 강릉시 연곡하천 자연사, 굵은 골재는 안인진리 부근 골재채석장의 쇄석으로써 최대골재 크기 25㎜의 것을 사용하였다. 실험에 사용 된 골재의 특성 및 배합을 정리하면 표 3.74, 표 3.75와 같으며 침투깊이 측정을 위한 $AgNO_3$ 용액의 농도를 0.1N로 측정하였다.

표 3.74 골재의 물리적 특성

종류	비중	흡수율(%)	조립률(F.M)
잔골재	2.59	0.99	2.65
굵은골재	2.64	0.70	6.82

표 3.75 콘크리트 배합설계

W/C (%)	S/a (%)	unit weigh (kgf/m^3)				AE제 (%)	SP제 (%)
		W	C	S	G		
50	45	172.5	345	776	970	0.005	0
60	46	172.5	288	813	978	0.01	0.3

나. 실험 변수 및 측정방법

콘크리트의 부식 저항성을 평가하기 위하여 실험 변수 및 측정항목을 정하여 표 3.76에 나타내었다. 측정 W/C비는 60%로 하였으며, 슬래브 시험체의 경우는 W/C비 50%를 추가하여 W/C비에 따른 부식저항성을 평가하였다. 제설제는 크게 염화물계와 비염화물계로 나누었으며 허용최대치인 3% 수용액을 만들어 각각의 실험변수에 따라 실험을 실시하였다.

콘크리트의 기초특성을 파악하기 위하여 KS F 2405에 따라 28일 압축강도 실험을 실시하였으며 RCPT시험법은 AASHTO T277 실험장치와 같은 원리로 Ø10× 5 ㎝시험체를 사용하였다. 침지 실험은 NordTest NTBuild 443에 따라 Ø10× 10㎝ 콘크리트 시험체를 사용하여 변색법을 통한 침투깊이를 측정하였다. 피복두께에 따른 철근 부식을 측정하기 위하여 피복두께를 1, 2, 3cm로 달리 하였으며 분극저항을 측정하여 부식평가를 하였다.

표 3.76 실험 변수 및 측정항목

제설제 종류	변수	실험(재령)	W/C	비고
염화물계	NaCl $CaCl_2$ MgCl CMO	압축강도 (28day)	60%	KS F 2405
		침지실험 (2, 4, 6month)		NordTest NTBuild 443
		RCPT (28day)		AASHTO T277
비염화물계	CMA	슬래브 실험 (피복두께 1, 2, 3cm)	50, 60%	반복 건습

(1) 침지 실험

침지 실험은 NordTest NTBuild 443에 따라 ∅10× 10㎝ 콘크리트 시험체를 사용함으로써 농도차에 의해 콘크리트의 미세공극을 통하여 염화물이 확산하도록 하는 실험 방법이며, 실험 장치는 그림 3.96과 같다. 수행된 침지 실험은 염화물계 제설제 3%의 수용액을 사용하였으며, 염화물 이온의 침투를 목적으로 시험체의 옆면 및 밑면을 에폭시로 코팅함으로써 염화물의 침투를 막았다.

침지 실험에 있어서 재령에 따라 0.05N, 0.1N의 질산은 용액을 분무함으로써 염화물 침투 깊이를 측정하고, 이에 기초하여 겉보기 확산계수를 결정하였다. 식(3.7), (3.8)은 겉보기 확산계수 평가에 사용된 식이다. C_i는 콘크리트 내부의 초기농도로써, 0으로 가정하였다. C_d는 질산은 분무에 의해 발생하는 변색구간에서의 실제 염화물 농도를 측정하여 반영하였다.

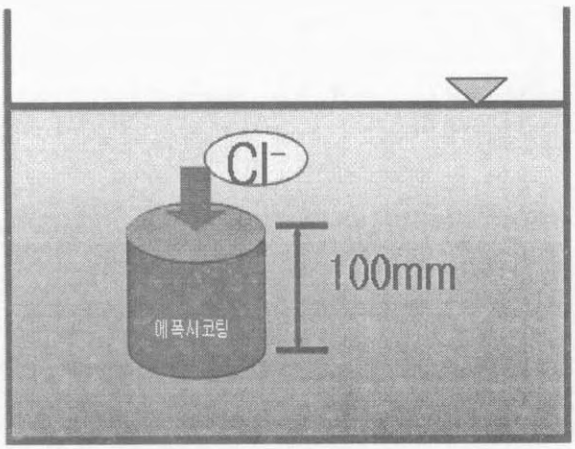


그림 3.96 침지실험

(2) RCPT 실험

RCPT 실험은 그림 3.97과 같이 AASHTO T277 실험장치와 같은 원리로 비정상 상태의 확산실험 장치를 통하여 실험하였으며, 재령 28일 이상의 ∅10× 5㎝ 콘크리트 시험체에 30V의 전압을 8시간동안 걸어 전기 영동현상을 발생시켜 음극에서 양극으로 이동한 염화물이온(Cl^-)의 침투 깊이를 $AgNO_3$용액을 사용하여 측정하였다. RCPT의 확산셀의 음극에는 3% NaCl용액, 양극에는 0.3M NaOH용액을 사용하였다.

실험에 있어서 0.05N, 0.1N의 질산은 용액을 분무함으로써 염화물 침투 깊이를 측정하고, 이에 기초하여 겉보기 확산계수를 결정하였다. Browne, Crank 및 Laylor가 제시한 식으로 결정하였고 사용된 식은 아래 식과 같다.

$$D=\frac{RTL}{zFU}\times\frac{x_d-\alpha\sqrt{x_d}}{t} \qquad \text{식(3.9)}$$

여기서 , $\alpha=2\sqrt{\frac{RTL}{zFU}}\times erf^{-1}(1-\frac{2C_d}{C_0})$ 이다.

R은 기체 상수, T는 절대 온도, L은 시험체 높이, F는 페러데이 상수이며, U는 전압,

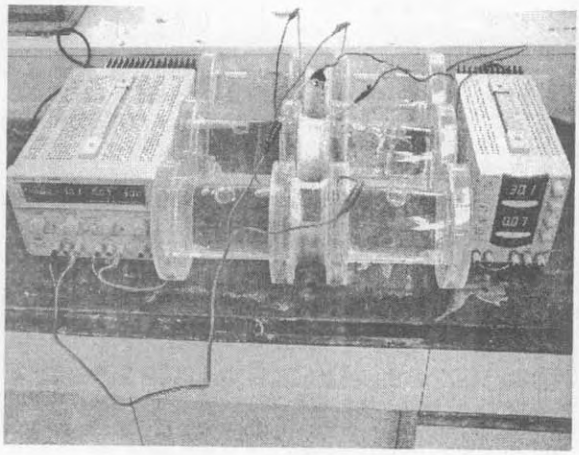


그림 3.97 RCPT 실험 사진

(3) 슬래브피복두께 실험

슬래브 피복두께 실험은 W/C 50. 60%로 하여 10x20x30cm 시험체를 사용하였으며, 피복두께(1, 2, 3cm)를 달리하여 7일을 주기로 반복건습을 실시하였다. 염화물계 제설제(NaCl, $CaCl_2$, MgCl, CMO) 3%의 수용액을 사용하였으며, 염화물 이온의 일방향 침투를 목적으로 시험체의 옆면 및 밑면을 에폭시로 코팅함으로써 염화물의 침투를 막았다. 분극저항 측정시 모든 실험 결과 데이터간의 상관관계를 파악하고자 하였기 때문에 항온항습실에서 동일한 환경조건으로 실험을 실시하였다. 또한 실험결과 측정된 결과값은 전류밀도에 의한 부식평가기준을 통하여 부식을 평가하였다.

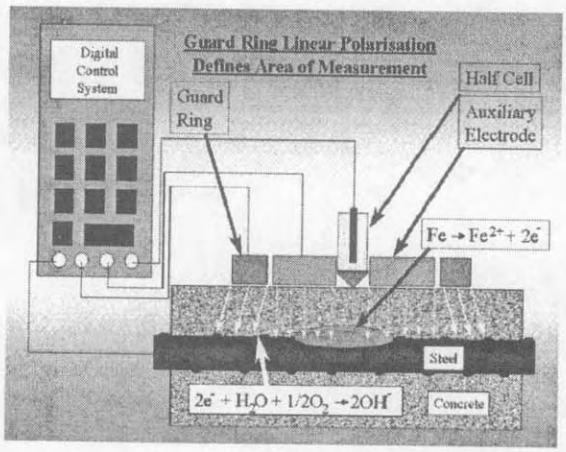


그림 3.98 선형 분극장치 개요도

3.3 실험 결과 및 분석

3.3.1 유기산 발효효율 증대를 위한 최적 전처리

가. 운전인자에 따른 산발효 효율 실험 결과

본 실험은 반회분방식으로 진행되었고 이것은 발효조의 수리학적 체류시간 (HRT)과 SRT가 같게 된다. 분석항목으로 pH, ORP, TOC 및 VFAs 등을 측정하였다. Run 1~Run 3의 경우 시간에 따른 변화를 그림 3.99~그림 3.102에 나타내었다.

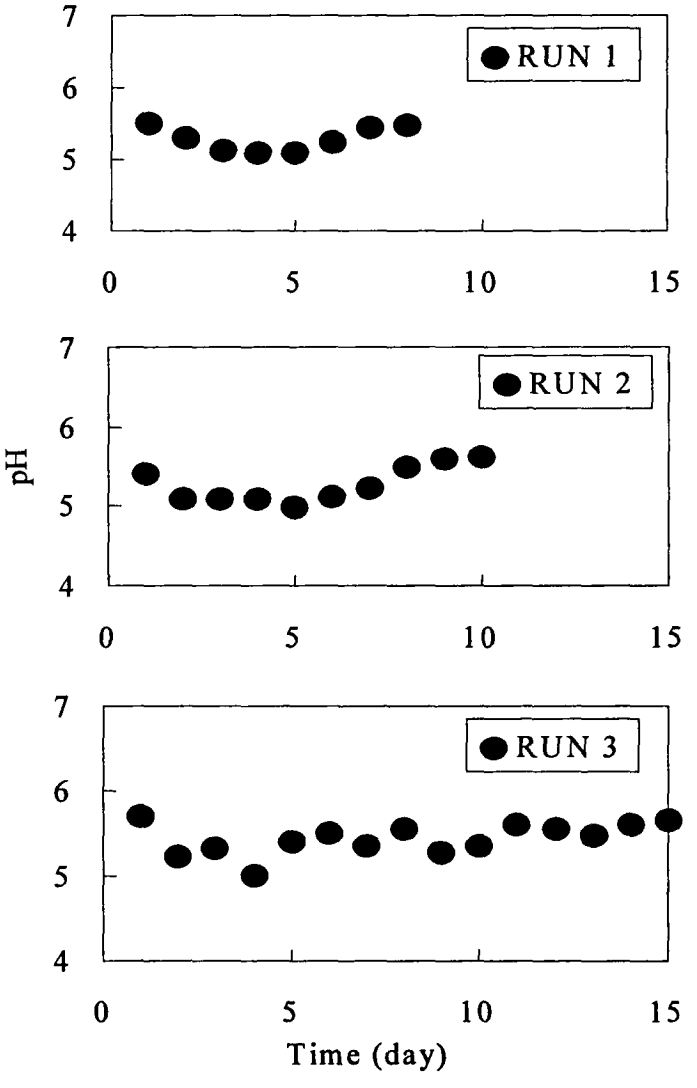


그림 3.99 시간의 변화에 따른 pH의 변화 (Run 1~Run 3)

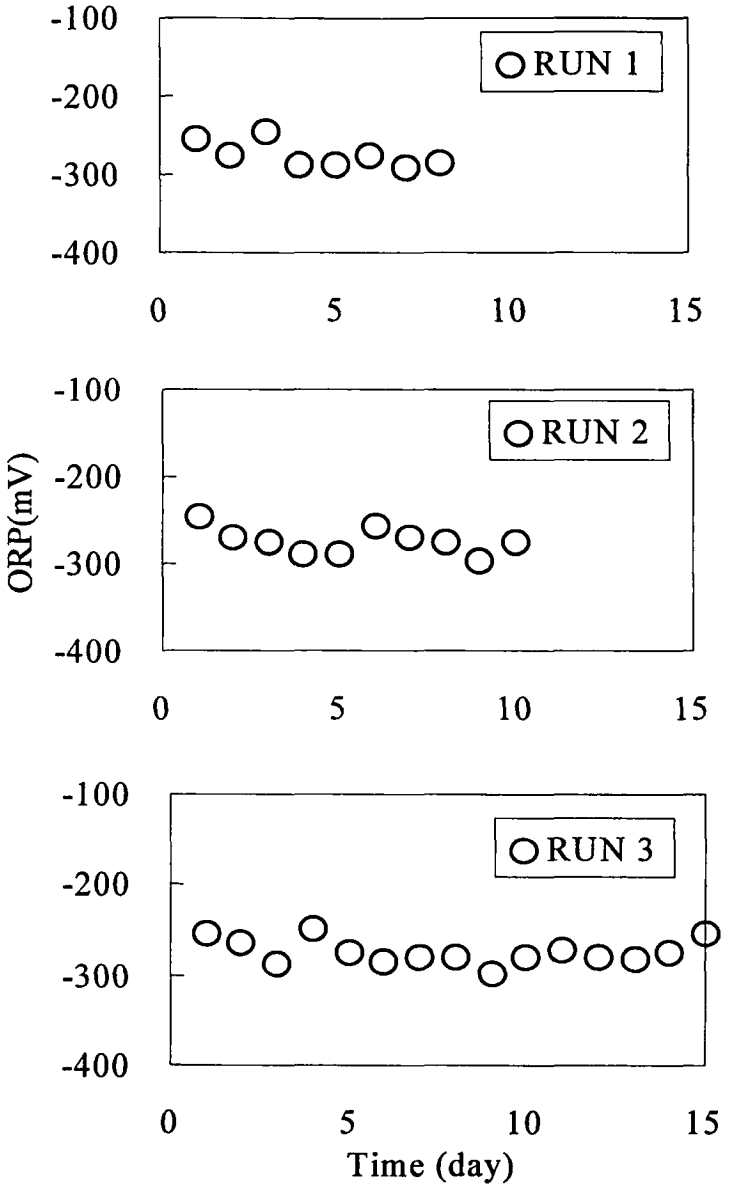


그림 3.100 시간의 변화에 따른 ORP의 변화 (Run 1~Run 3)

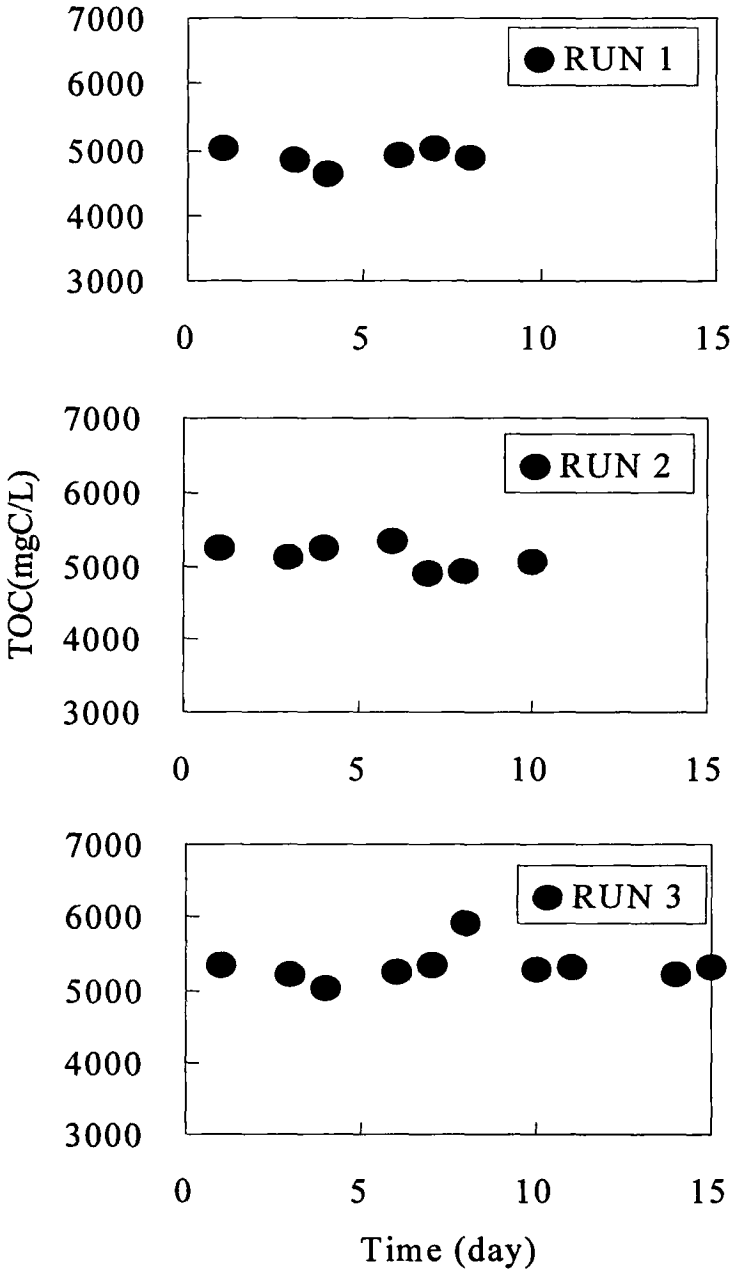


그림 3.101 시간의 변화에 따른 TOC의 변화 (Run 1~Run 3)

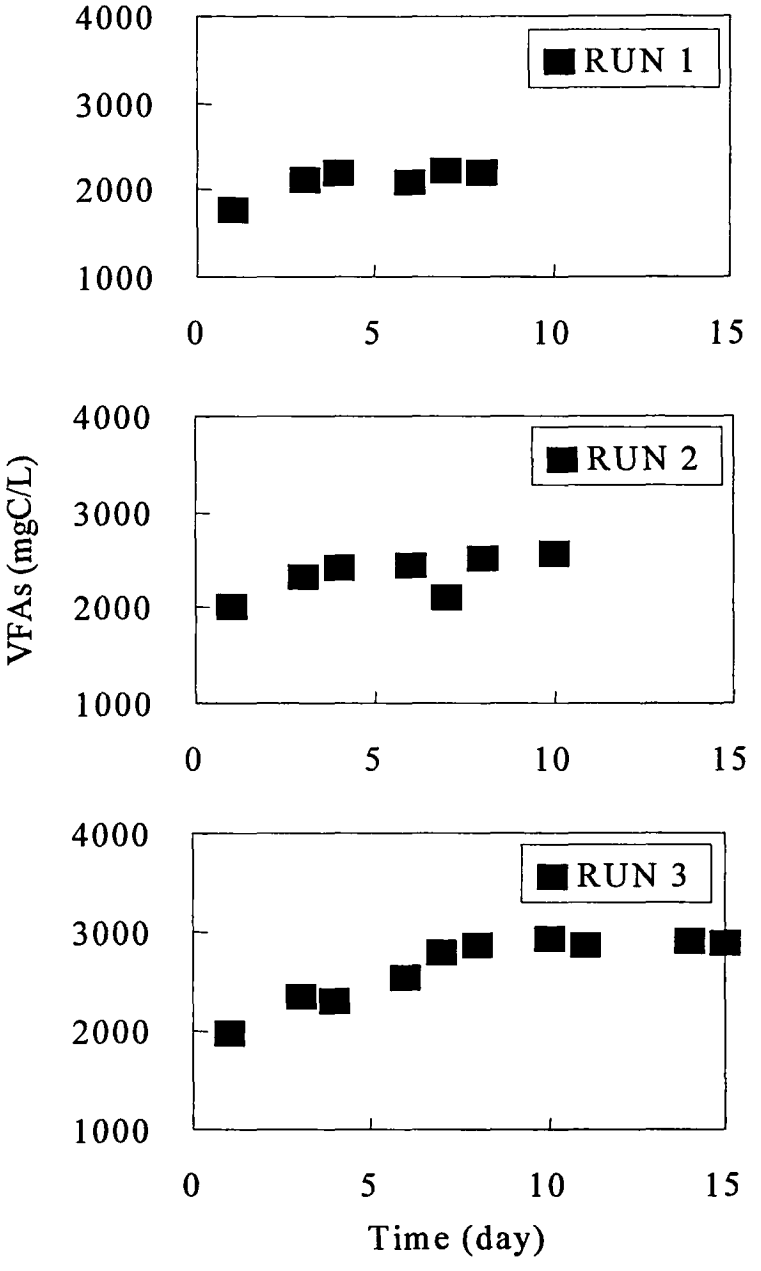


그림 3.102 시간의 변화에 따른 VFAs 의 변화 (Run 1~Run 3)

실험기간동안 pH는 5.2~6.0 정도의 범위 값을 나타내었고 ORP 도 -300mV이하로 저하되지 않았고 TOC 와 VFAs 는 SRT의 증가에 따라 농도 값이 상승하는 것으로 나타났다. 그림 3.103에는 정상상태에 도달하였을 때의 SRT에 따른 유기산전환율을 나타내었다. 여기서 정상상태란 분석을 위해 샘플을 채취하고 그 샘플의 유기산

농도를 분석하여 그 값의 변화가 10%미만일 경우를 정상상태라 가정하였다. 유기산 전환율은 SRT가 2, 4 및 8일로 설정하였을 경우 각각 38%, 42% 및 49%를 나타내었다. 유기산 전환율은 다음과 같이 정의한다.

$$\text{유기산 전환율} = [(A-B)/C]*100 \qquad \text{식(3.9)}$$

A: 발효후의 발효액의 유기산 농도 (mgC/L)

B: 발효전의 기질의 유기산 농도 (mgC/L)

C: 발효전의 기질의 TOC 농도 (mgC/L)

SRT는 현장에서 시스템을 설치하고 운전하는 데 있어 반응조의 크기를 결정짓는 중요한 인자이기 때문에 가능한 낮은 SRT에서 유기산의 생성능을 극대화하는 것은 중요한 사항이라 하겠다. 실험결과에서 알 수 있듯이 유기산 전환율 40%이상을 달성하기 위해서는 최소한 4일 이상의 SRT가 필요한 것으로 나타났다. 또한 혐기성 미생물의 증식속도가 다른 미생물에 비해 늦기 때문에 발효조 내에서 혐기성 미생물의 농도를 높게 유지할 수 있는 방법에 대한 연구가 필요할 것으로 판단되며 분리막과 같은 고액분리 장치와 병행하여 반응조 내의 산발효 미생물의 농도를 높이고 이에 따라 유기산으로의 전환율을 높이는 방법에 대한 연구가 필요하리라 판단된다.

그림 3.104은 유기산 생성을 위한 적정 pH 검토 결과를 나타낸 것이다. pH 4.5-7.5의 범위에서 유기산 생성농도가 가장 높은 경우는 pH 5.5-6.5 인 것으로 나타났다. 그림 3.105에는 유기산 생성에 영향을 미치는 운전인자로서 온도의 효과에 대해 결과를 나타내었다. 발효조의 온도를 35℃로 유지한 경우 발효조의 온도를 20℃로 유지한 경우보다 약 1.6배 정도 높은 유기산 농도를 나타내었다. 이것은 유기산 생성에 관련된 미생물들은 상온보다 중온의 영역에서 산생성 활성이 높다는 것을 나타낸 것이라 할 수 있다.

고온영역인 50℃-60℃의 경우와 비교할 경우 고온영역에서의 휘발성 고형물의 감소정도가 중온영역보다 높을 수도 있으나 저온에서 중온영역으로 발효 온도를 증가시킨 경우가 증가율 측면에서 볼 때는 오히려 높다 할 수 있다. 또한 고온영역에서 발효

를 진행할 경우 에너지 소모 측면에서 불리할 수 있으며 C_5 와 C_6 유기산의 다량 생성으로 악취문제를 유발할 소지가 있다.

유기물 부하의 증감에 따른 유기산 생성에의 영향은 그림 3.106에 나타내었다. SRT 2일의 조건에서 유기물 부하율이 2.8-11.3 ($kgC/m^3/day$)의 조건일 경우, 유기물 부하율의 증가에 따른 유기산 전환율에의 큰 차이는 보이지 않았다. 따라서 합성기질에 의한 유기산 발효의 경우 유기물의 급격한 증가에 따른 유기산 생성에의 저해 효과는 없는 것으로 판단된다.

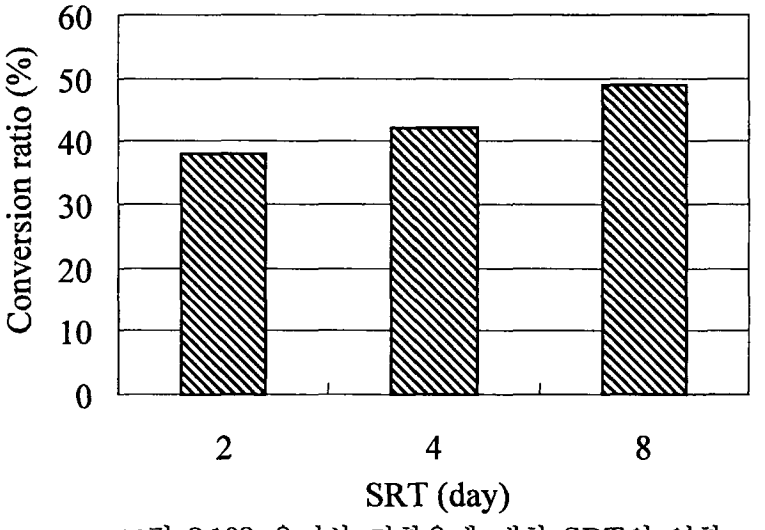


그림 3.103 유기산 전환율에 대한 SRT의 영향

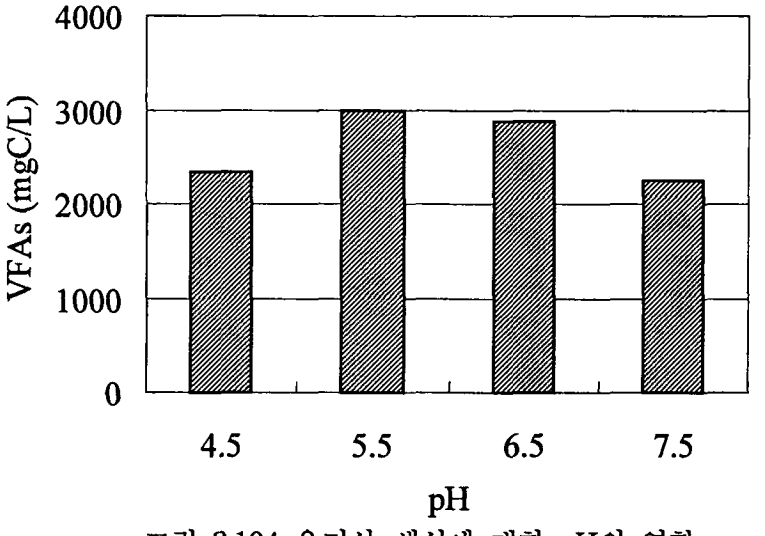


그림 3.104 유기산 생성에 대한 pH의 영향

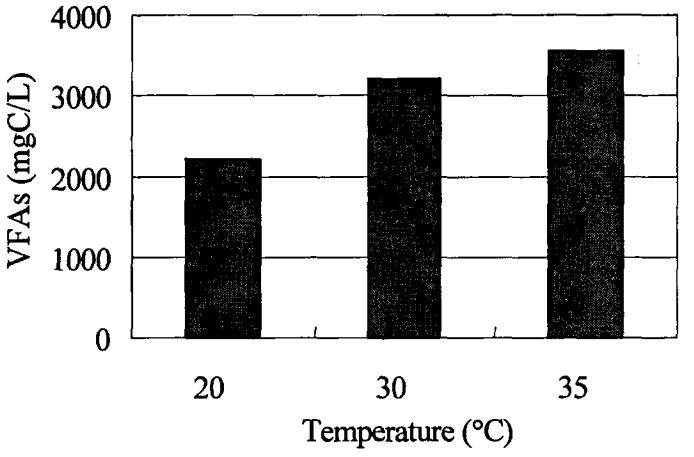


그림 3.105 유기산 생성에 대한 온도의 영향

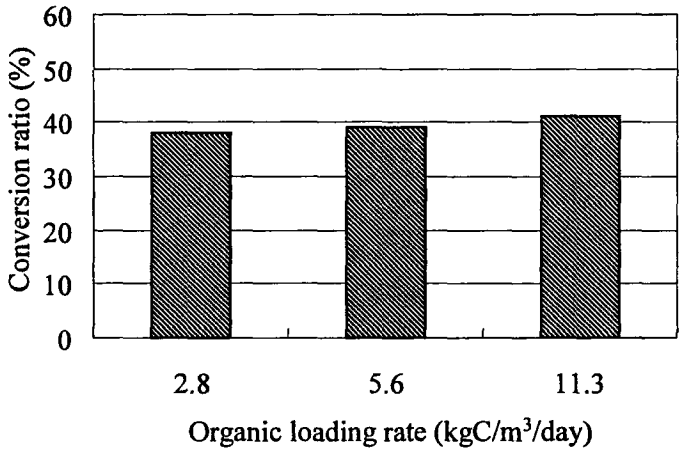


그림 3.106 유기산 전환율에 대한 유기물부하의 영향

그림 3.107에는 유기산의 조성에 대해 나타내었다. 성분별 조성으로 acetic acid, propionic acid, butyric acid, valeric acid 등이 생성유기산의 대부분을 차지하였으며 함유정도는 acetic acid (35%), propionic acid (28%), I-butyric acid (10%), N-butyric acid (10%), I-valeric acid(10%) 및 N-valeric acid (7%)의 순으로 나타났다. 기타 젖산이나 다른 종류의 유기산은 검출되지 않았다.

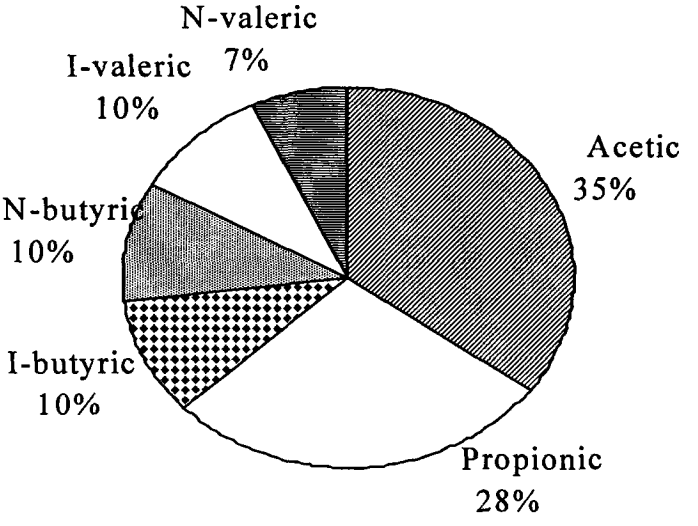


그림 3.107 유기산 조성

나. 유기산 생성에 있어서의 율속 기질성분 결과

일정한 환경조건하에서는 생물학적으로 분해 가능한 고형물의 가수분해 속도는 다음과 같이 일차 반응식으로 나타낼 수 있다.

$$R_h = \frac{dC}{dt} = -K_h C \qquad \text{식(3.10)}$$

R_h : 가수분해 속도 (mg/L/day)

K_h : 가수분해 속도 상수 (1/day)

C :기질의 농도 (mg/L)

t : 시간 (day)

반면 전분, 셀룰로스, 펩톤 및 혼합기질의 분해에서 기질과 기질분해속도와의 관계는 다음의 Michaelis-Menten 식으로 표시할 수 있다.

$$V = \frac{V_{max} S}{K_m + S} \qquad \text{식(3.11)}$$

S : 기질농도 (mg/L)

V: 기질소비속도 (1/day)

V_{max} : 최대 기질소비 속도 (1/day)

K_m : 반포화 속도상수 (mg/L)

식 (3.11)은 기질소비속도와 반포화속도상수를 결정하기 위해 다음 식으로 표현될 수 있다.

$$\frac{S}{V} = \frac{S}{V_{max}} + \frac{K_m}{V_{max}} \qquad \text{식(3.12)}$$

각각의 실험조건에 대한 가수분해 속도 상수는 시간의 경과에 대한 기질의 농도변화를 나타낸 그림 3.108의 기울기로부터 구할 수 있다.

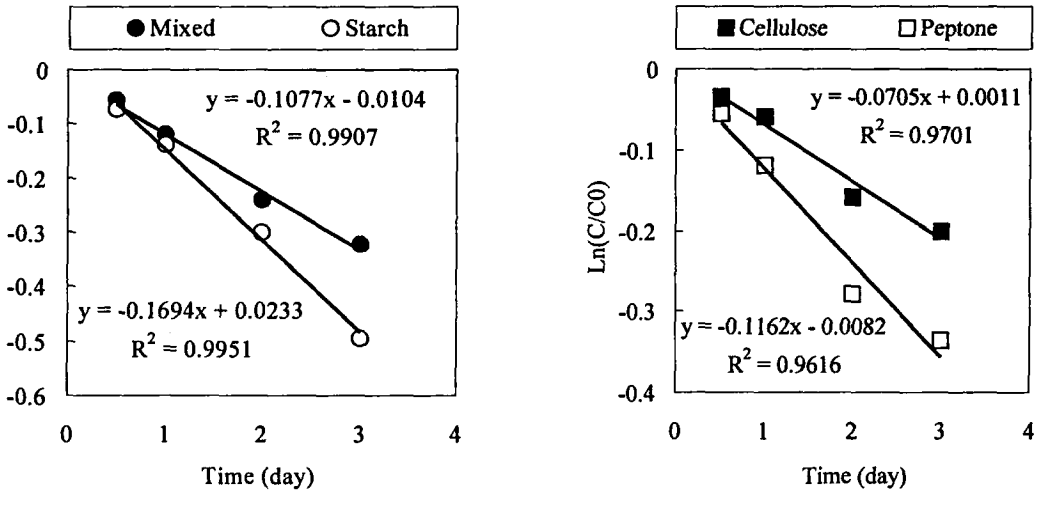


그림 3.108 시간의 경과에 따른 기질의 농도변화

또한 식(3.12)를 이용하여 최대 기질소비속도는 같은 방법으로 그림 3.109-(a),(b)로부터 구할 수 있다.

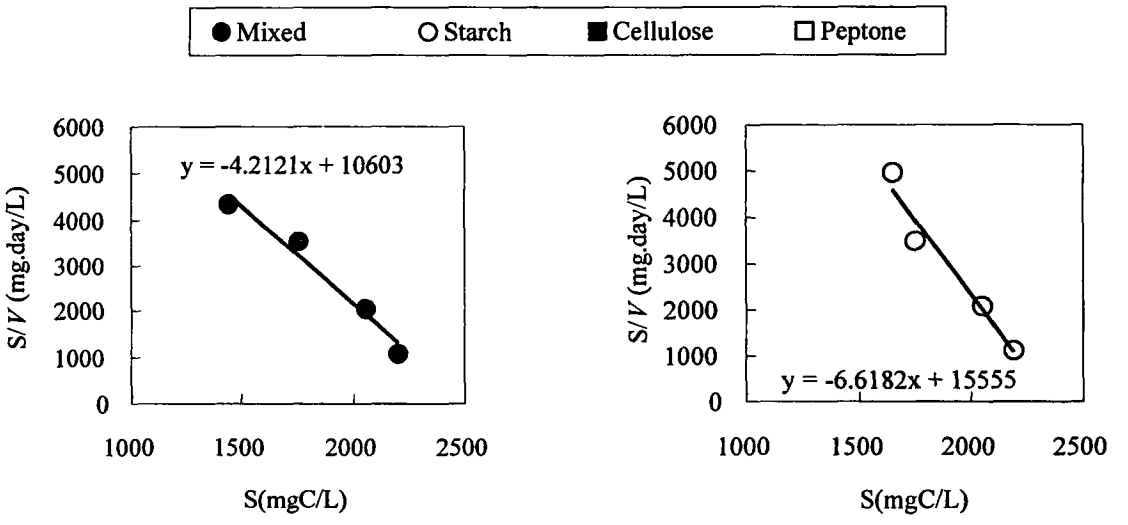


그림 3.109-(a) 각각의 기질에 대한 최대 기질 소비속도의 결정

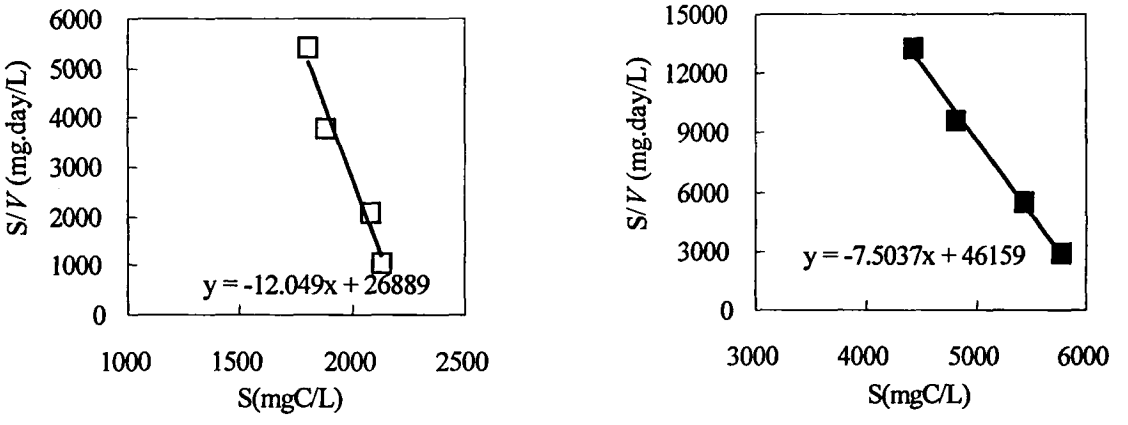


그림 3.109-(b) 각각의 기질에 대한 최대 기질 소비속도의 결정

실험으로부터 구한 가수분해 속도 상수와 최대 기질 소비속도 대한 결과는 표 3.77에 나타내었다. 결과로부터 전분의 가수분해 속도는 펩톤과 유사한 값을 나타내었으나 셀룰로스의 경우 3일 정도의 SRT로는 생물학적 분해가 불가능함을 알 수 있고 따라서 셀룰로스 성분의 분해가 혐기성 유기산 발효에 있어 율속단계의 기질성분이라 판단된다.

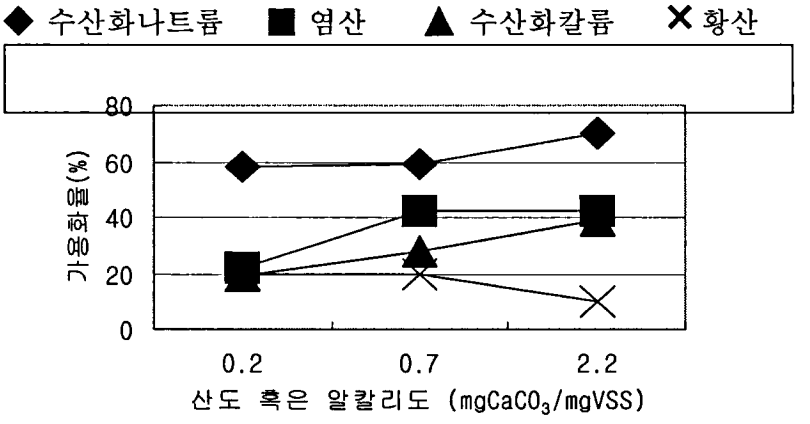
표 3.77 기질성분에 대한 가수분해 속도 상수

Constants	Mixed	Starch	Cellulose	Peptone
K_h (d^{-1})	0.108	0.169	0.072	0.116
V_{max} (d^{-1})	0.133	0.237	0.083	0.151

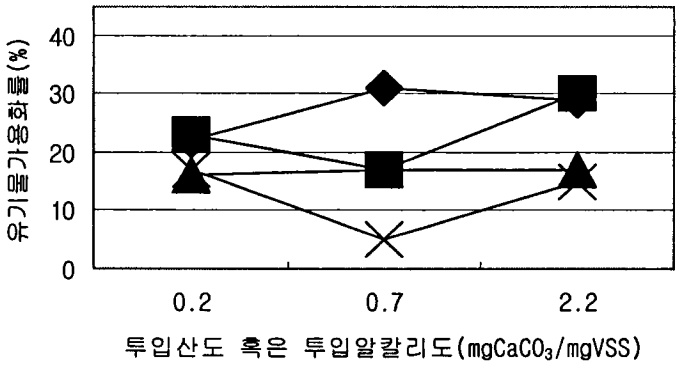
다. 산발효 효율 증대를 위한 전처리 특성 결과

RUN 1에 대한 실험 결과를 그림 3.110에 나타내었다. VSS로 본 유기물 가용화율은 60℃ 열처리에서는 수산화나트륨, 수산화칼륨 첨가의 알칼리처리로 30% 정도였다. 90℃ 열처리에서는 수산화나트륨, 염산 첨가시의 가용화율이 각각 약 50-70%, 40%로 약간 증가하였다. 유기물 가용화율이 산도와 알칼리도에 영향을 받지 않고 거의 일정했던 것은 단위 고형성 유기물 양에 대한 산 또는 알칼리 투입량이 과잉이었던 것으로 판단된다. 따라서 RUN2 이후에서는 시약첨가량을 RUN1보다 적은 단위로 설정하여 실험을 행하였다. 염산, 수산화나트륨을 이용한 결과를 그림 3.111, 그림 3.112(RUN 2) 및 그림 3.113(RUN 3, RUN 4)에 나타내었다. 그림 3.111, 그림 3.112에서는 열처리온도(30-90℃), pH 설정(pH=4, 6, 10)에 관계없이 탄수화물, 단백질 모두 30분에서 거의 가용화가 종료되었다. 그림 3.112에 보여준 것처럼 고속 열처리의 경우 처리시간 2분에서 단백질은 거의 가용화가 완료되고, 탄수화물도 80% 이상 완료 된 것으로 나타났다. 처리온도 및 처리액의 산도, 알칼리도에 대한 단백질, 탄수화물의 가용화율에 대해서 검토하였다. 그림 3.114(RUN 6, RUN 7)에 나타난 바와 같이 알칼리 처리에서 단백질의 가용화가 신속하게 진행되었고, NaOH 첨가량 0.5($mgCaCO_3$/mg단백질(알부민 당량)) 이상, 처리온도 90℃, 120℃에서 90% 이상의 가용화율을 나타내었다. 또한 비교적 저열(30℃)에서도 수산화나트륨을 이용한 알칼리도 첨가량 0.35($mgCaCO_3$/mg단백질(알부민 당량)) 이상에서 50% 이상의 가용화 결과를 나타내었다. 반면 그림 3.115(RUN6, RUN7)에 보여준 것같이 탄수화물의 알칼리 열처리에 의한 가용화 정도는 단백질과는 달리 낮은 값을 나타내었고 단백질의 약 절반 정도인 것으로 나타났다. 염산처리의 경우 단백질, 탄수화물의 가용화 정도는 특히 저온 하(30, 60℃)에서 낮은 결과를 보여주었고, 오히려 처리온도에 민감한 영향을 받는 것으로 나타났다. 고속 열처리에서는 그림 3.116, 그림 3.117(RUN 3, RUN 4 그리고 RUN 5)에 나타난 것처럼 NaOH에

의한 알칼리 첨가량 0.5($mgCaCO_3$/mg단백질(알부민 당량))과 2분간의 처리시간에서 단백질 가용화율 40-95%, 0.5($mgCaCO_3$/mg탄수화물(글루코스 당량)) 2분간에서 탄수화물 가용화율 15-35%를 나타내었다. 또한 그림 3.114, 그림 3.116로부터 온욕열처리 및 고속열처리의 경우 NaOH에 의한 알칼리 첨가량 0.5($mgCaCO_3$/mg단백질(알부민 당량)) 이상에서도 단백질 가용화율은 향상되지 않는 결과를 나타냈다. 이로부터 NaOH에 의한 알칼리 첨가량은 0.5($mgCaCO_3$/mg단백질(알부민 당량))정도에서 충분한 것으로 판단된다.



(a) 60 ℃ 열처리



(b) 90 ℃ 열처리

그림 3.110 전처리 약품의 종류에 따른 유기물의 가용화율

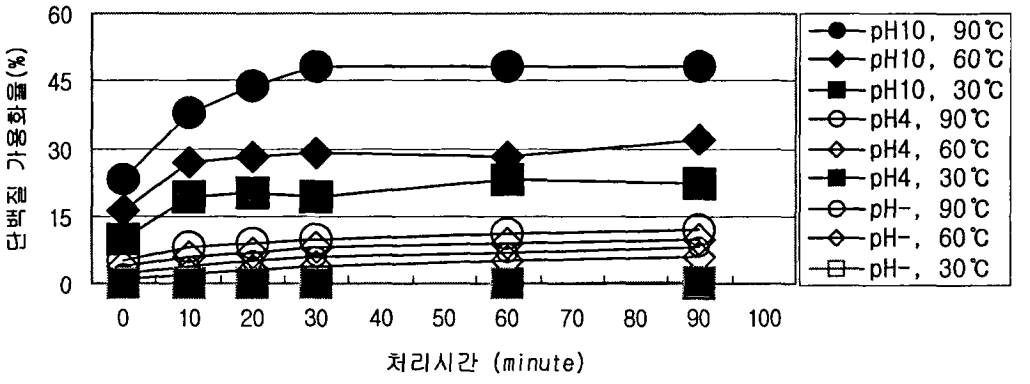


그림 3.111 RUN 2 단백질의 가용화율

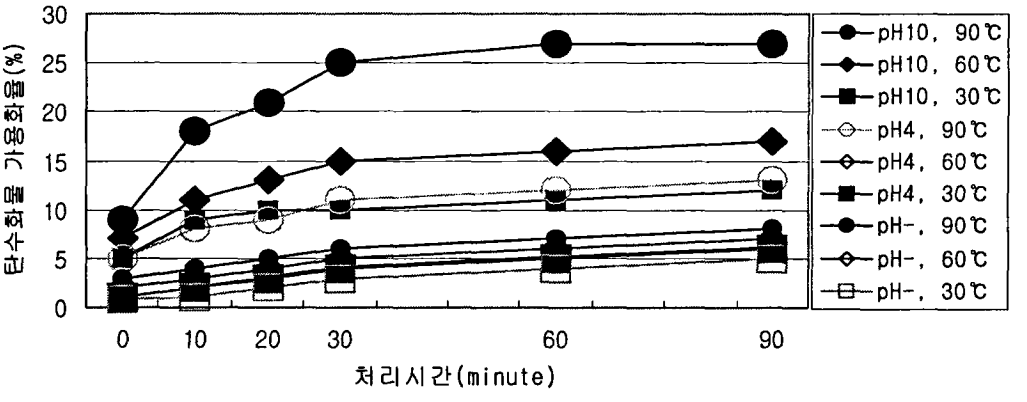


그림 3.112 RUN 2 탄수화물의 가용화율

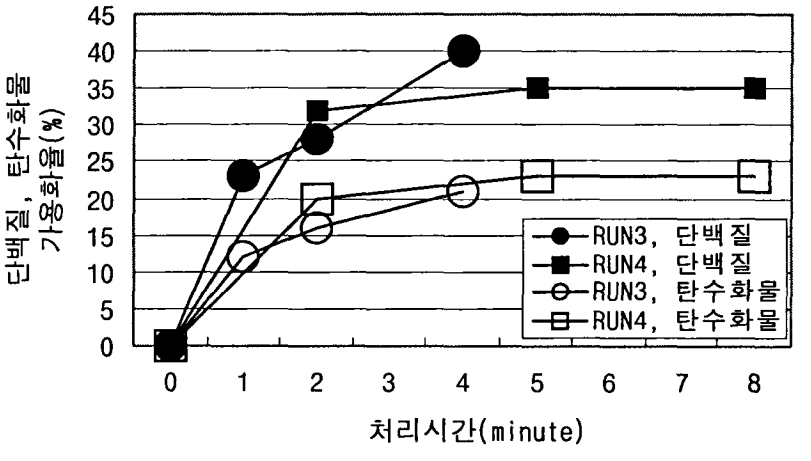
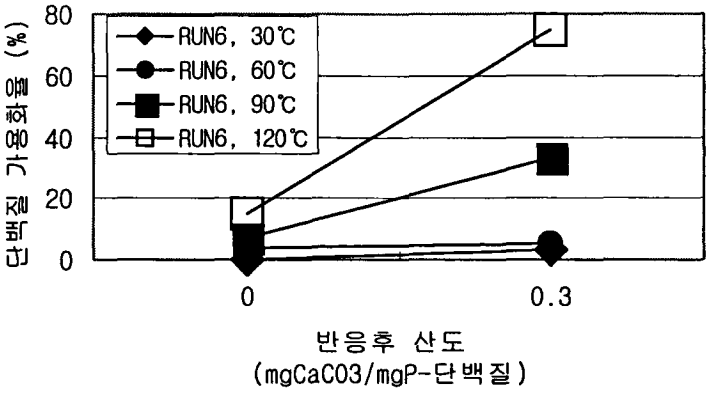
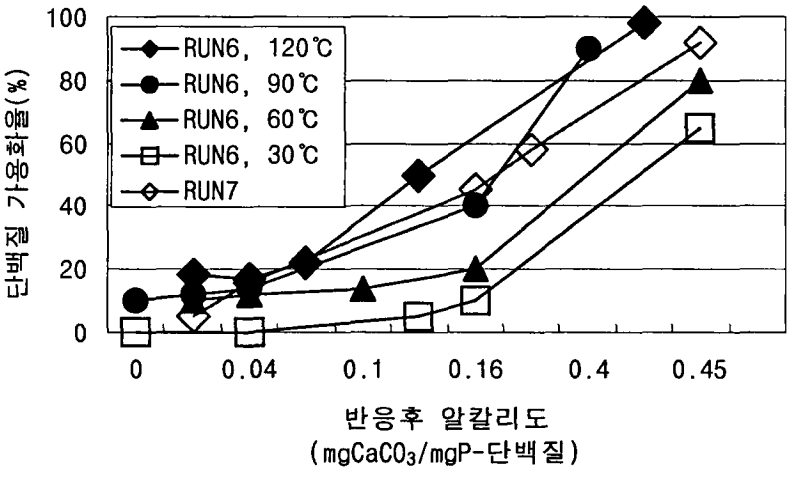


그림 3.113 단백질, 탄수화물 가용화율 (RUN 3, RUN 4)

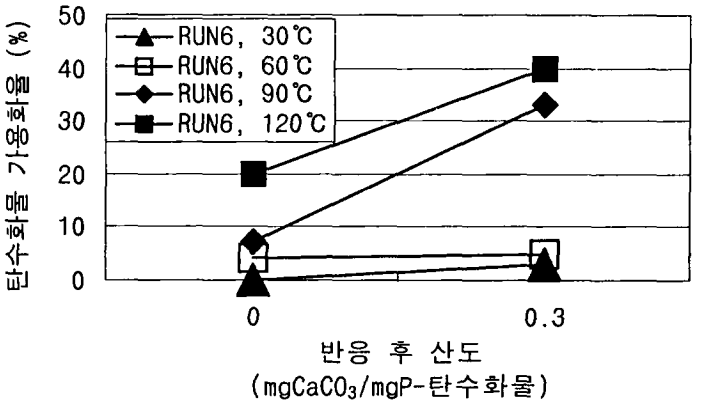


(a) 반응 후 산도변화

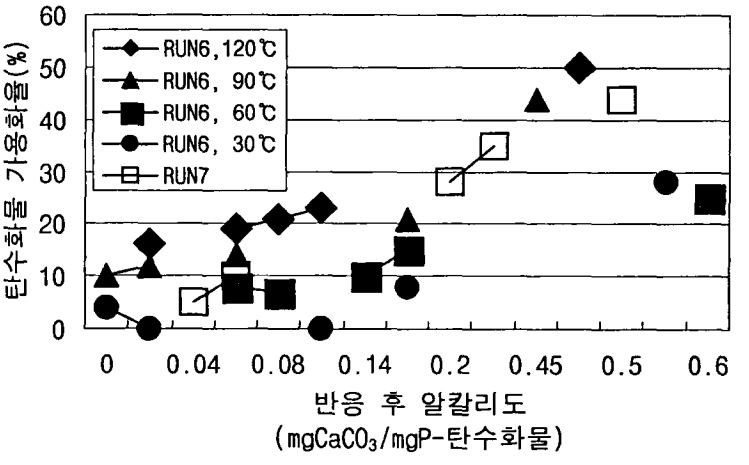


(b) 반응 후 알칼리도 변화

그림 3.114 단백질 가용화율 (RUN 6,7)



(a) 반응 후 산도변화



(b) 반응 후 알칼리도 변화

그림 3.115 탄수화물 가용화율 (RUN 6,7)

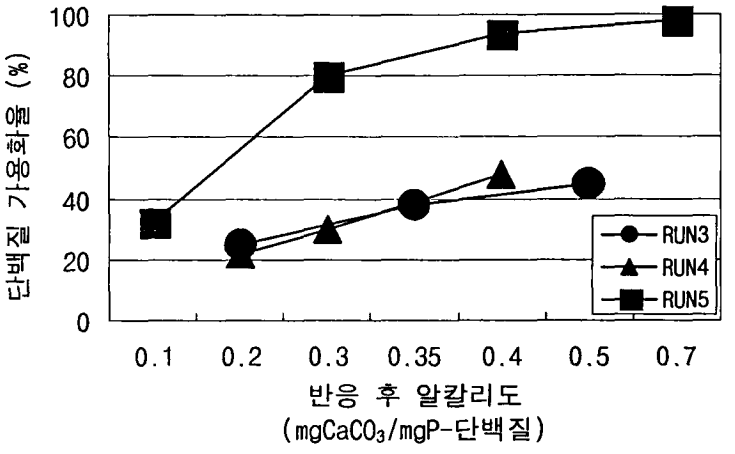


그림 3.116 단백질 가용화율 (RUN3, 4, 5)

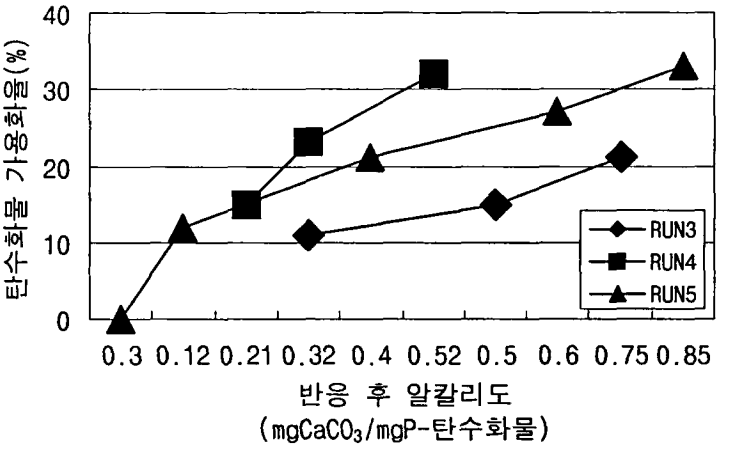


그림 3.117 탄수화물 가용화율 (RUN3, 4, 5)

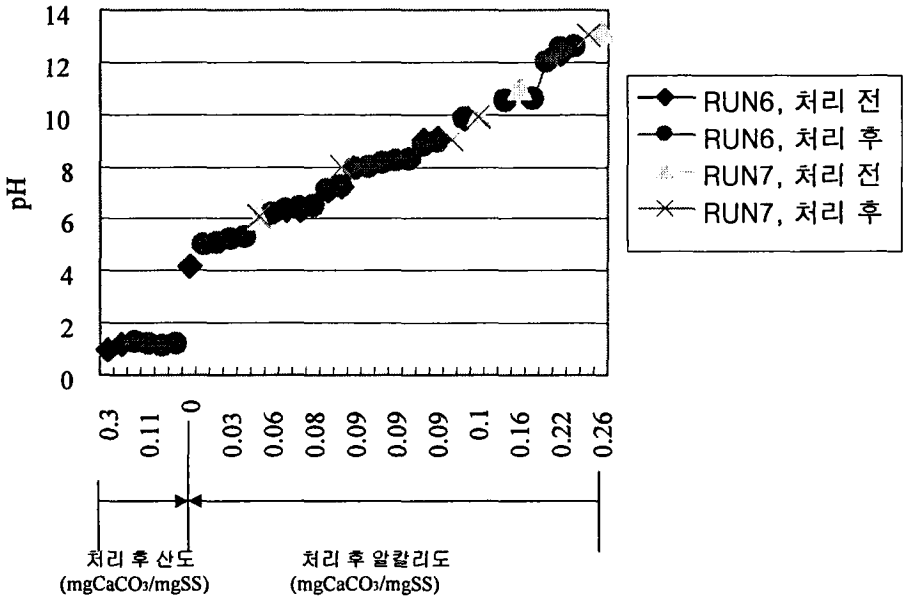


그림 3.118 RUN 6 및 RUN 7 에서의 알칼리도, 산도 및 pH 변화

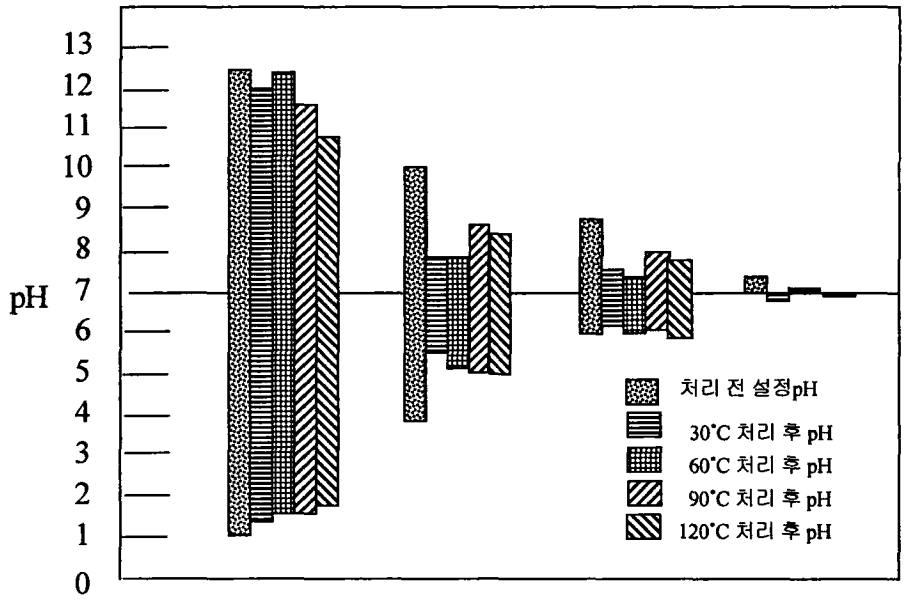


그림 3.119 전처리 전후의 pH 변화 (RUN 6)

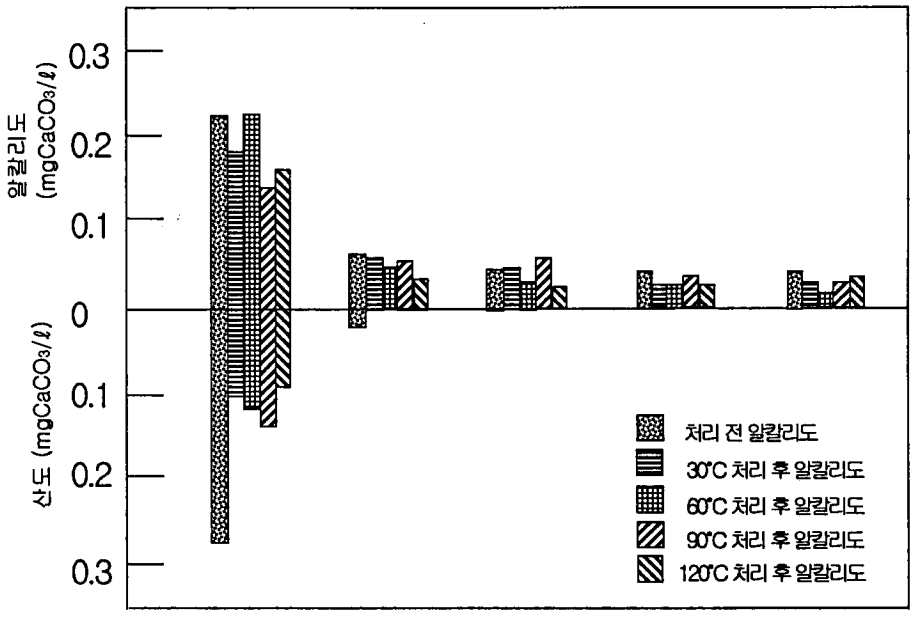


그림 3.120 전처리 전후의 알칼리도 변화

RUN6, 7의 실험조건에 대한 알칼리도 및 산도와 pH 관계를 그림 3.38에 나타내었다. 또한 그림 3.119, 그림 3.120에 처리 전후의 pH의 변화, 알칼리도의 변화를 나타내었다. 결과로부터 슬러지의 완충작용에 의해 투입 알칼리도, 투입 산도는 소비되고 처리 후는 pH가 보다 중성측으로 이행하고 있음을 알 수 있었고 산도, 알칼리도도 감소하고 있는 것으로 나타났다.

라. 전기투석에 의한 아세트산의 농축 특성 결과

(1) 농도와 전기전도도의 관계

본 실험에서는 이온의 농도대신에 연속적인 측정이 용이한 전기전도도를 사용하기 위해 농도와 전기전도도의 관계를 측정한 결과 그림 3.121과 같은 직선적인 관계를 얻을 수 있었는데 이로서 농도 대신에 전기전도도를 사용할 수 있었다.

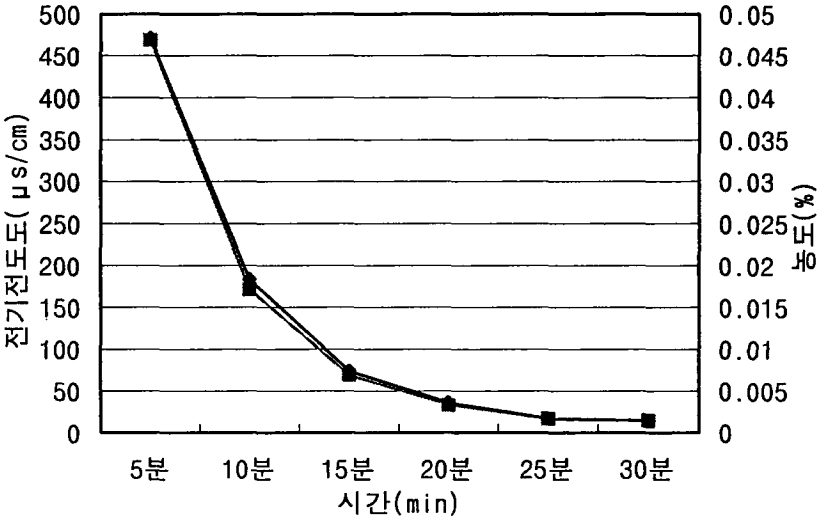


그림 3.121 농도와 전기전도도의 관계

(2) 농도변화에 따른 회수 특성

상기한 조건하에서 희석액의 농도를 아세트산 1.5%로 고정하고 농축액의 농도를 각각 15%, 20%, 25%로 증가시켜 전기투석공정을 진행함으로써 공정의 적용 가능성과 실험 인자들의 특성을 관찰하였다.

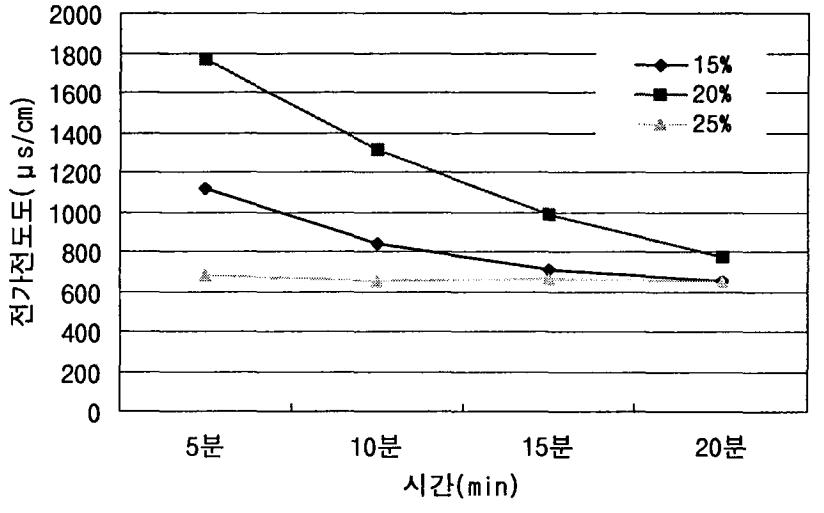


그림 3.122 농도에 따른 전기전도도 변화

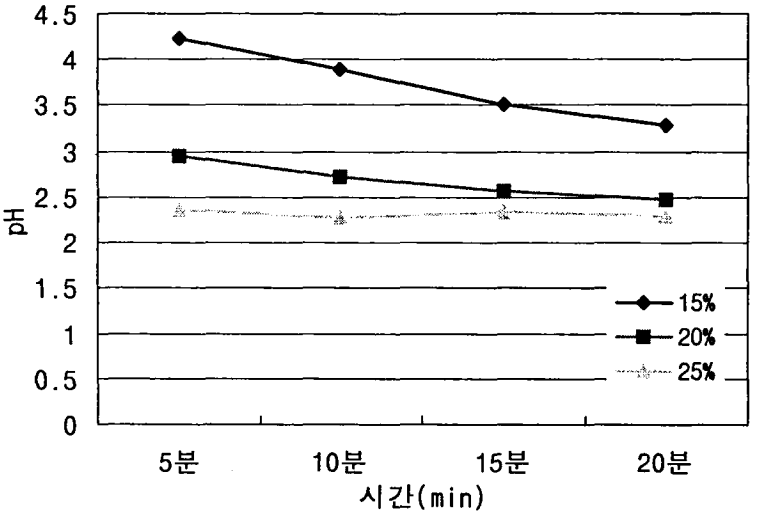


그림 3.123 농도에 따른 pH 변화

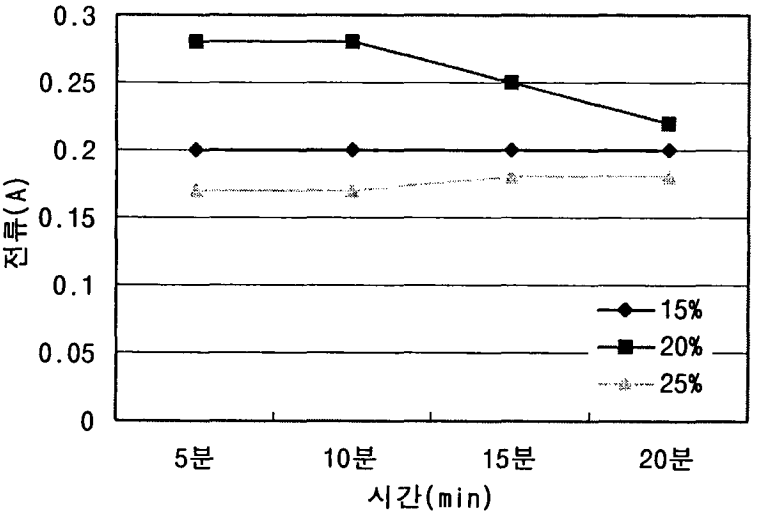


그림 3.124 농도에 따른 전류 변화

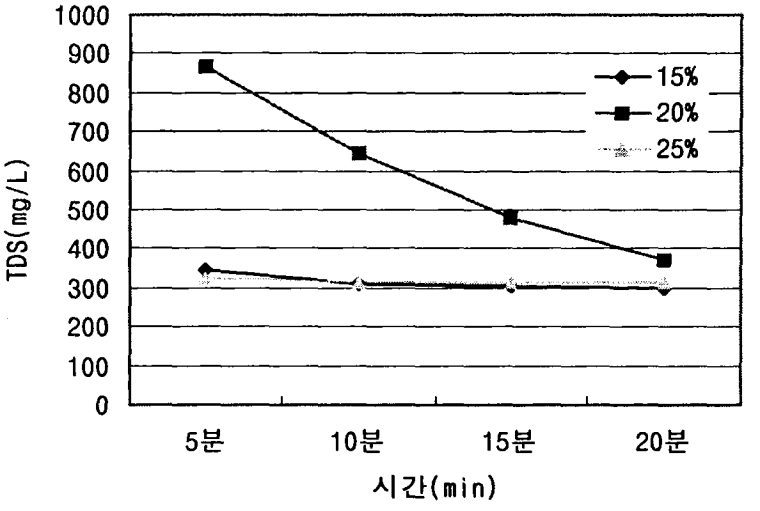


그림 3.125 농도에 따른 TDS 변화

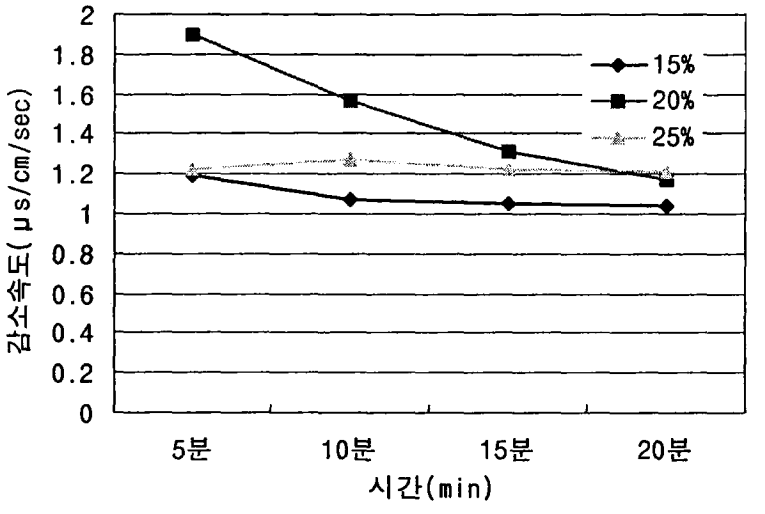


그림 3.126 농도에 따른 감소 속도 변화

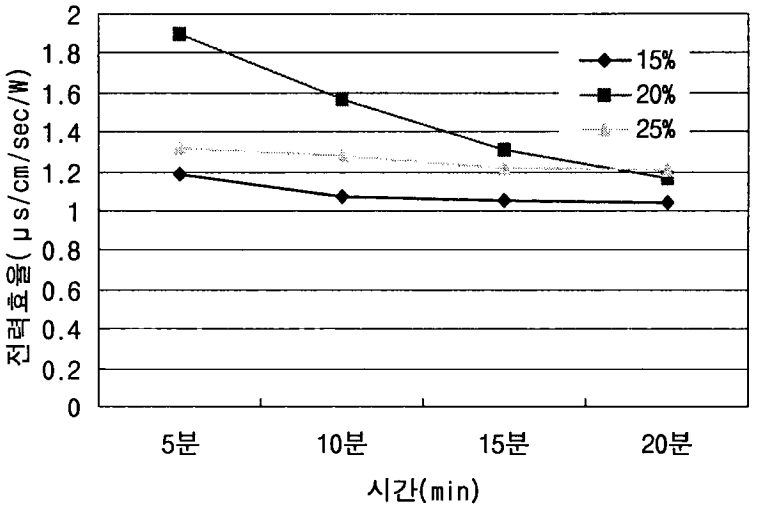


그림 3.127 농도에 따른 전력 효율 변화

pH와 TDS 및 전기전도도는 모두 초기에 약간 급하게 감소하다가 차츰 완만해져서 최종값들은 안정적인 값들을 보여주었다. 위 그림에서와 같이 고농도에서 전력효율의 기울기가 더 경사가 급했다. 이것은 전류가 흐르게 되면 이온이 희석액에서 농축액으로 이동하게 되는데, 이때 이온의 이동이 많아지면 저항은 작아지고 전류는 커지기 때문에 전력효율은 감소하게 된다. 따라서 희석액의 농도가 높을수록 이온의 이동이 활발해져서 전류값이 증가하고 반대로 저항은 작아지게 되므로 효율감소가 빠르게 진행되게 된다.

(3) 유량변화에 따른 회수 특성

본 실험에서는 희석액/탈염액 농도는 1.0%로 동일하게 하고 유량을 각각 0.5L/min, 1.0L/min, 1.5L/min, 2.0L/min로 변화시켜서 측정값들을 비교하였으며 운전 시간은 각 30분씩으로 하고 5분마다 값을 측정하였다. 시료채수를 통하여 pH, 전류, 전기전도도등을 측정하였고 이를 바탕으로 감소속도 및 전력효율을 계산하여 나타내었다.

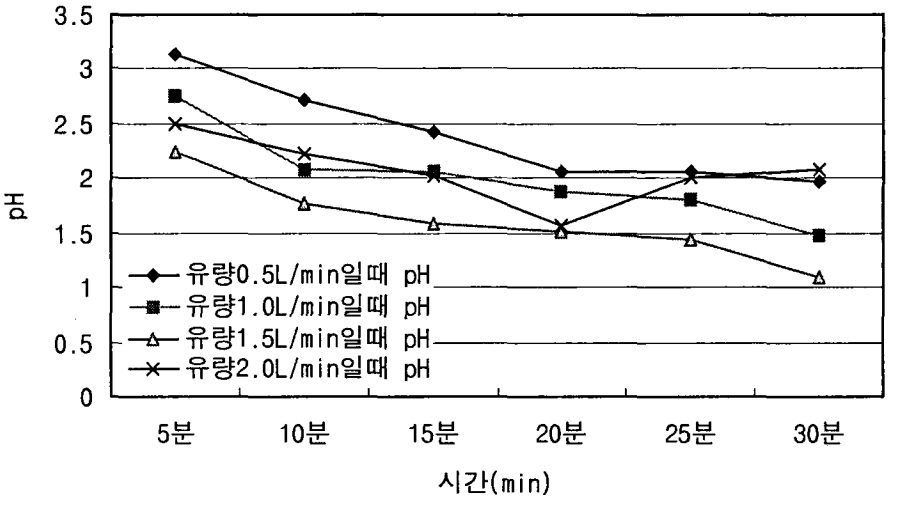


그림 3.128 유량에 따른 pH

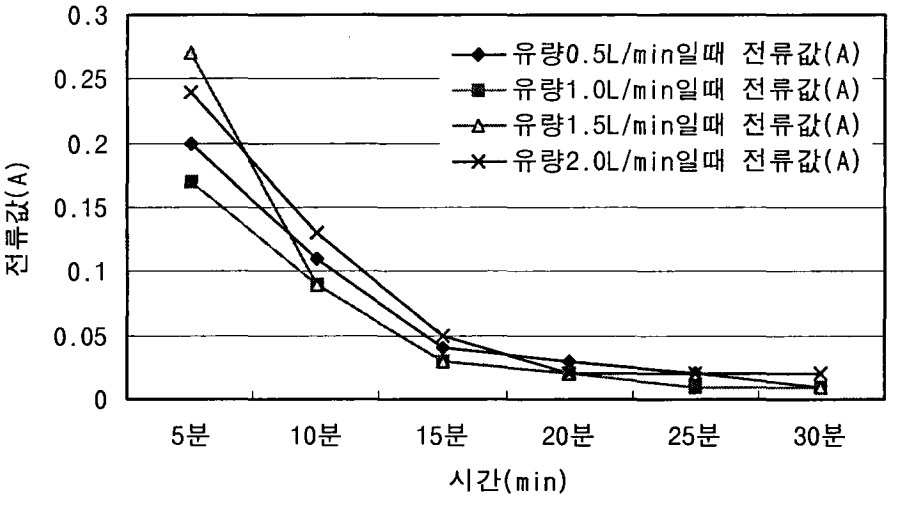


그림 3.199 유량에 따른 전류

유량 변화에 따른 실험결과 각 인자들의 값들이 동일한 패턴을 보여주었으며 변화에 따른 차이가 크게 발생하지 않았다. 실험값 중에서 2.0L/min 일때 25분경의 반전은 장시간 운전에 따른 실험 오차로 생각된다.

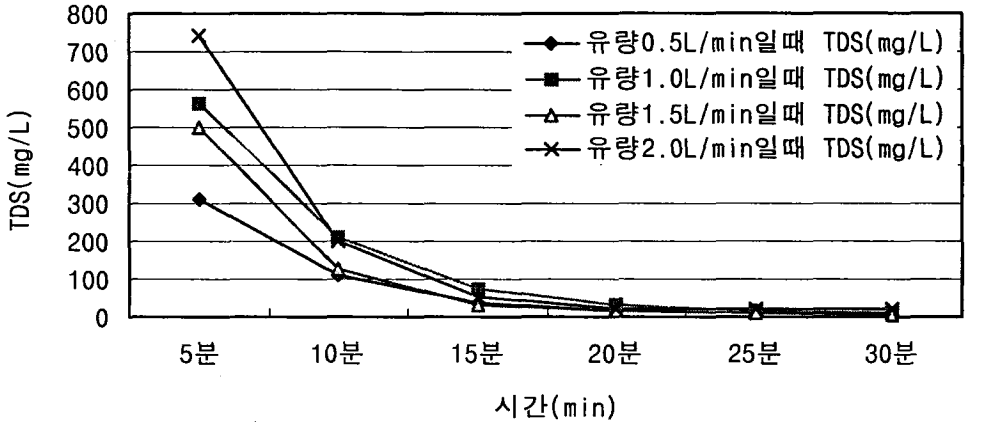


그림 3.130 유량에 따른 TDS

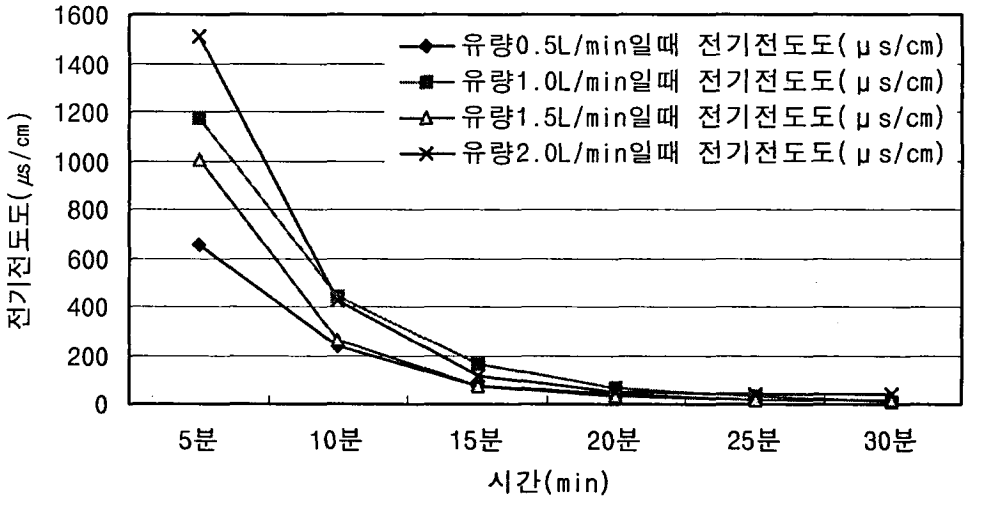


그림 3.131 유량에 따른 전기전도도

측정한 인자들에서 유량에 따른 큰 차이가 발견되지 않았다. 이와 같은 결과들로 미루어 볼 때 유량의 변화는 전기투석공정으로 아세트산을 회수하는 본 실험에 있어서는 거의 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있었다.

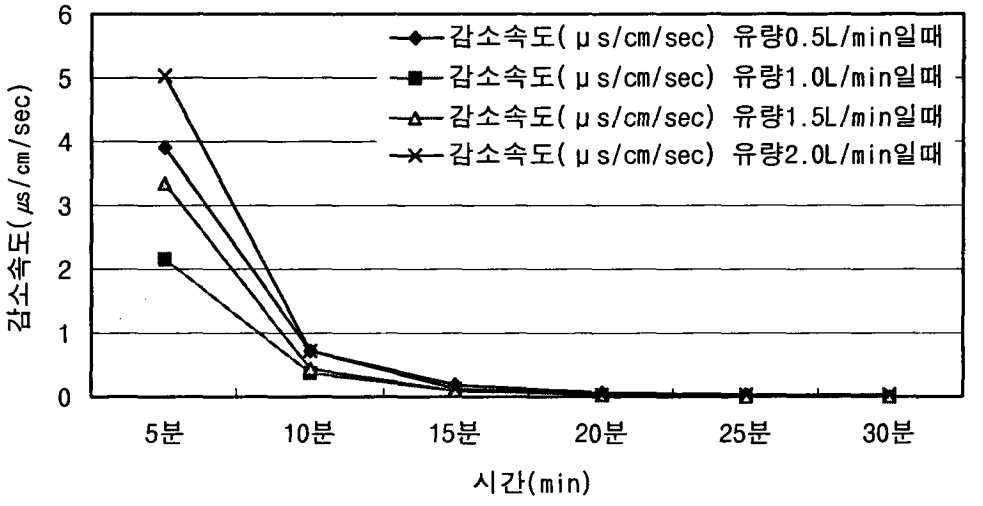


그림 3.132 유량에 따른 감소속도

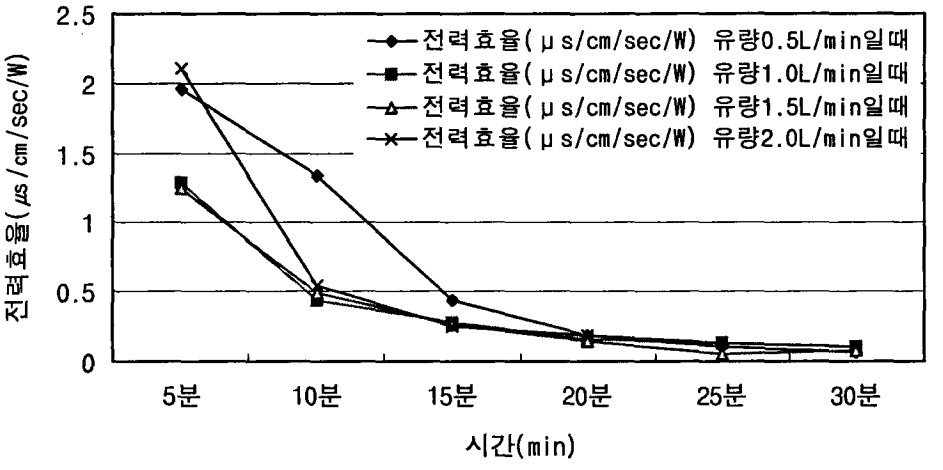


그림 3.133 유량에 따른 전력효율

희석액/농축액 의 농도를 1.0%로 동일하게 한 후 실험 하였을때 전압에 따른 물입자의 이동을 나타내는 물이동 지수값과 이론상 가능한 최대 농축 값을 그림 3.134과 3.135에 나타내었다. 전압이 높아질수록 이온과 함께 이동하는 물입자의 이동지수가 상승하는 것이 관찰되었으며 이에 대한 역수가 이론상 가능한 최대 농축 농도값이므로 1.0% 표준조건하에서 전기투석 공정으로 가능한 농축농도가 10V에서 60%, 20V에서 50%이상, 30V에서 약 20%에 달한다는 것을 알 수 있었다.

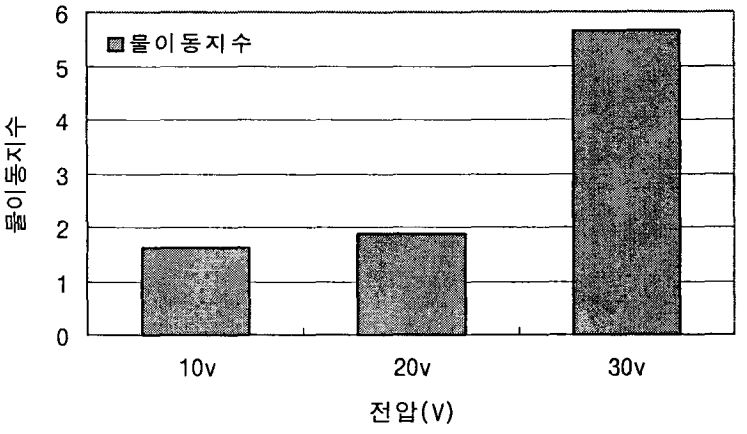


그림 3.134 전압에 따른 물이동지수

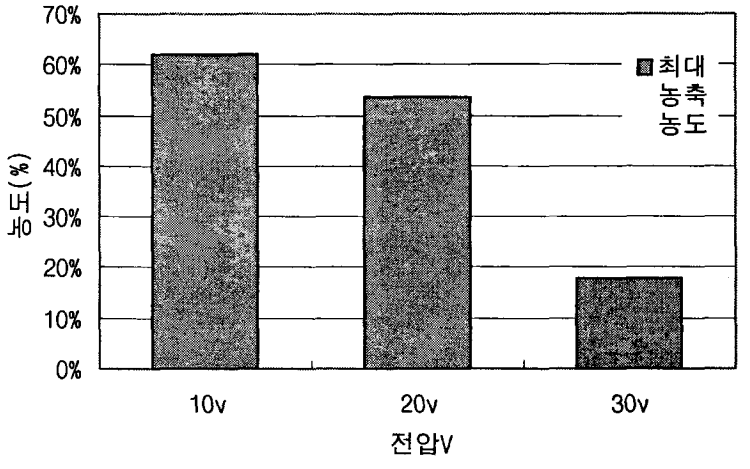


그림 3.135 전압에 따른 최대 농축농도

선행적인 연구들을 참조하여 실제 CMO를 제작하여 유관 연구실과 공동 실험을 진행 중에 있다.

표 3.78 실제 제설제 샘플 제작

CMO	Ca(g)	Mg(g)	H_2O(g)	초산(g)	프로피온산(g)	최종생성물(g)
(5:5)2:1	74.1	58.3	80	160	80	315
1.1	74.1	58.3	80	120	120	314
1.2	74.1	58.3	80	80	160	316
(6:4)8:2	88.9	46.6	81	208	52	319
2.1	88.9	46.6	81	173	87	318
6.4	88.9	46.6	81	156	104	321
5.5	88.9	46.6	81	130	130	322
(8:2)8.2	118.6	23.3	84	237	60	320
2.1	118.6	23.3	84	197	99	320
6.4	118.6	23.3	84	178	118	321
5.5	118.6	23.3	84	148	148	321

3.3.2. 분리막을 이용한 발효 슬러지의 정밀여과 특성

가. 분리막공경에 따른 막투과유속

막자체의 저항 (R_m)은 0.1>0.2>0.5>1>2>5㎛의 순으로 막공경이 클수록 작은 값을 보였다. 또한 R_m/R_t 의 비율이 모놀리스 형의 분리막이 관형막보다 큰 것으로 나타났다. 균체나 콜로이드 물질등에 의한 내부 막저항 (R_p)은 막공경 5㎛의 경우가 가장 큰 것으로 나타났으며 동일한 여과압력에서 막공경이 클수록 증가하는 것으로 나타났다. 이것은 공경이 클수록 그만큼 막 내부에서의 fouling이 쉽게 일어날 수 있다는 것을 의미한다.

표 3.79 막공경에 따른 저항값

단위: ($*10^{11}$, 1/m)

Type	Pore size (μm)	R_m (%)	R_p (%)	R_c (%)	R_t (%)
Monolith	0.1	51.3 (25.3)	0.4 (0.2)	151.1 (74.5)	202.6 (100)
	0.2	50.8 (27.5)	0.3 (0. 2)	133.5 (72.3)	184.6 (100)
	0.5	50.3 (30.9)	0.6 (0.4)	112.0 (68.7)	162.9 (100)
Tubular	1.0	15.8 (10.8)	0.8 (0.6)	129.1 (88.6)	145.7 (100)
	2.0	15.3 (11.6)	1.3 (1.0)	115.4 (87.4)	131.9 (100)
	5.0	14.0 (10.8)	1.6 (1.2)	114.2 (88.0)	129.8 (100)

(ΔP:75 kPa, SS: 18 g/L, Crossflow velocity : 0.4 m/s,

Temp erature : pure water 25°C , fermented suspension 35 °C

Viscosity: pure water 0.73 cP, fermented suspension 0.78cP)

여과에 따른 막표면 부착층의 저항 (R_c)은 0.1㎛의 막이 5㎛의 공경을 가지는 분리막보다 1.3배 정도 높은 저항값을 나타냈다. 막투과유속에 영향을 미치는 막전체의 저항(R_t)은 공경이 작을수록 큰 값을 나타냈으며 부착층의 저항(R_c)이 전체 저항 중 68-88%정도를 차지하는 것으로 나타났다. 반면 내부 막저항(R_p)은 전체 막투과유속에 미치는 절대기여율이 적고 막공경에 따른 차이도 적었다. 결과로부터 막투과유속은 막표면의 부착층 형성에 의한 저항에 좌우된다는 것을 알았으며 막투과유속을 회복시키기 위해서는 표면의 부착층에 의한 저항을 효과적으로 저감시키는 것이 중요하다고 할 수 있다.

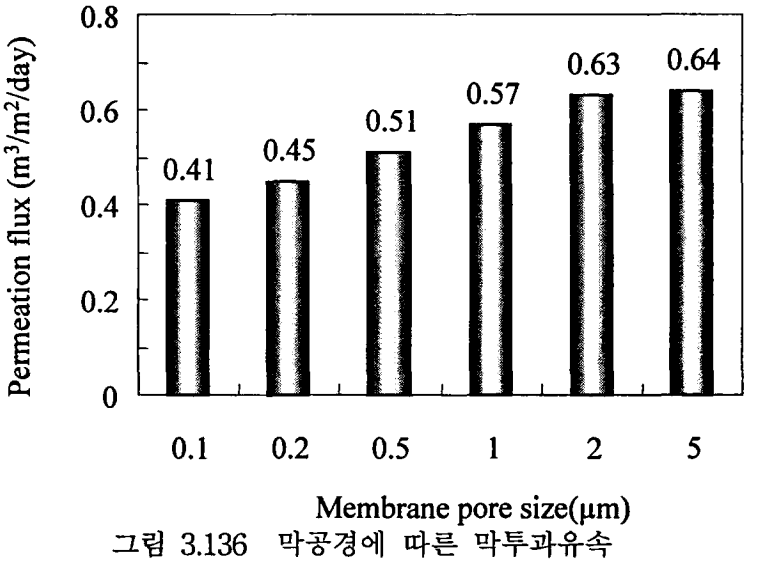


그림 3.136 막공경에 따른 막투과유속

나. 막간차압과 막면유속이 막투과유속에 미치는 영향

공경 1㎛의 모놀리스 막을 이용하여 막간차압의 변화에 따른 막투과유속과 단위압력당 막투과유속의 비를 그림 3.137에 나타내었다. 결과로서 막간차압의 증가에 따라 막투과유속도 증가하는 경향을 보였으나 단위압력당 막투과유속의 비는 반대로 감소한 결과를 보였다. 이는 막투과유속은 압력의 증가에 따라 큰 값을 보였지만 여과에 소요된 단위압력당 얻어진 막투과유속은 압력이 증가할수록 감소함을 의미하는 것이다. 따라서 에너지의 절감이라는 관점에서 볼 때 한계막투과유속이 얻어지는 범위내에서는 가능한 한 최소의 압력으로 운전하는 것이 유리함을 알 수 있다. 이러한 경향은 막투과유속이 일정한 값에 도달하였을 경우, 운전압력이 저압일 경우에는 막투과유속이 저하하고 그 결과 막표면의 부착층의 부착물은 그 두께가 줄어들고 따라서 케익층에 의한 저항은 작은 값을 나타내게 된다. 반면 운전압력이 고압일 경우 막투과유속은 큰 값을 나타내지만 부착층이 두터워져 투과저항이 증가하여 전체적으로 유효압력이 감소하여 저압운전시와 같은 결과가 되어버린다고 해석할 수 있다.

십자형 (Corssflow) 여과는 막여과 표면과 평행한 발효액의 흐름에 의해 여과시 생성되는 케익층의 형성을 제어하는 방법이다. 막 공급수를 막면과 평행하게 흐르게 함으로써 막 공급수중의 현탁물질이나 콜로이드 등이 막면에 퇴적, 부착하는 것을 제어하는 것을 목적으로 한다. 반대로 전량 (Dead end) 여과는 막 공급수를 순환시키는 조작이 없이 전량을 여과하는 방식이다. 전량여과의 경우 여과에 따른 막힘이 빠르게 진행되지만 십자형 여과의 경우 막면유속의 크기에 따라 막힘현상을 조절할 수 있는 특징이 있다.

그림 3.138에는 막면유속의 증가에 따른 막투과유속의 변화를 나타내었다. 결과에서 알 수 있듯이 막면유속이 증가할 수 록 막투과유속이 증가한 경향을 보였다. 이는 막면유속증가에 따라 막표면에 형성되어 막투과유속 저하의 원인이 되는 케익층의 형성이 유속증가에 따라 저해되었기 때문이라 판단된다. 표 3.80에 나타난 것처럼 막면유속이 작을 수록 케익층에 의한 저항이 증가되었음을 보였다. 그러나 변화의 정도는 크지 않지만 막 내부의 막힘에 의한 저항은 막면유속이 증가됨에 따라 동시에 증가하였음을 나타내었다.

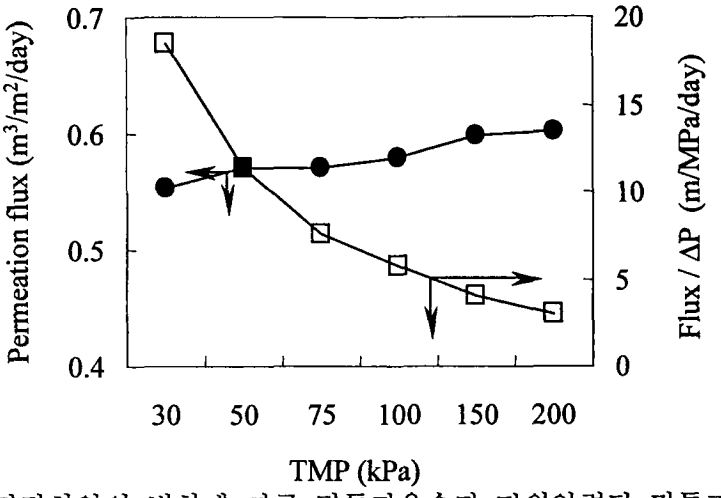


그림 3.137 막간차압의 변화에 따른 막투과유속과 단위압력당 막투과유속의 비

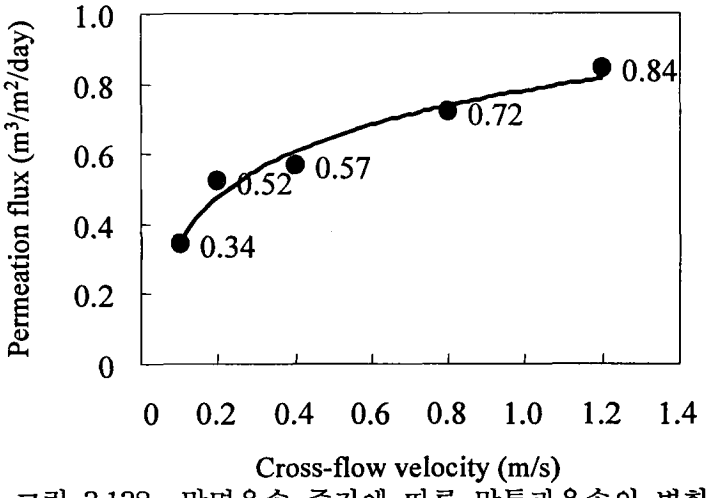


그림 3.138 막면유속 증가에 따른 막투과유속의 변화

표 3.80 막면유속과 투과저항

Pore size (μm)	Cross-flow velocity (m/s)	Flux ($m^3/m^2/day$)	Permeation resistance (*10^{11}, m^{-1})			
			R_m	R_p	R_c	R_t
1	0.1	0.3	15.8	0.6	227.6	244.0
	0.2	0.5	15.8	0.6	146.2	162.6
	0.4	0.6	15.8	0.8	129.1	145.7
	0.8	0.7	15.8	1.0	100.2	117.0
	1.2	0.8	15.8	1.3	82.0	99.1

(△P:75 kPa)

다. 발효액의 부유고형물 농도와 pH에 따른 막투과유속의 변화

그림 3.139에는 발효액의 부유고형물 농도에 따른 막투과유속의 변화를 나타내었다. 발효액의 부유고형물 농도가 증가하면 막투과유속은 감소하는 경향을 나타내었다. 일반적으로 슬러지의 산발효에 있어 발효의 효율을 증가시키기 위해서는 분리막등의 물리적 고액분리장치에 의해 발효조 내의 산생성균의 농도를 증가시킬 필요가 있으나 막투과유속이라는 다른 측면을 고려할 경우 적정여과압력 및 적정 발효조의 부유고형물 농도등을 검토할 필요가 있다고 하겠다.

그림 3.140는 pH 변화에 따른 막투과유속의 변화를 나타낸 것이다. 결과적으로 발효액의 pH가 5.5 - 7.5범위에서 가장 높은 막투과유속이 얻어졌다. 이것은 강산과 강알칼리의 영역에서는 막표면으로의 입자의 침전이 빠르기 때문이라 생각된다. 또한 입자의 등전위점의 측면에서 이 pH영역에서 등전위점을 형성하는 입자가 차지하는 부분이 크기 때문이라 판단된다. 그러나 이러한 결과는 최초침전지 슬러지의 산발효 이외의 여과대상에서는 본 실험과 다른 결과가 나올 가능성이 있고 pH변화에 따른 막투과유속에의 차이가 존재하지 않을 수도 있다. 또한 본 실험에서는 약품의 첨가에 의한 pH조정을 행하였지만 인위적인 pH조정이 없는 동일한 pH의 산 발효액을 이용한 경우는 막투과유속의 변화가 다른 경향을 나타낼 가능성도 있다.

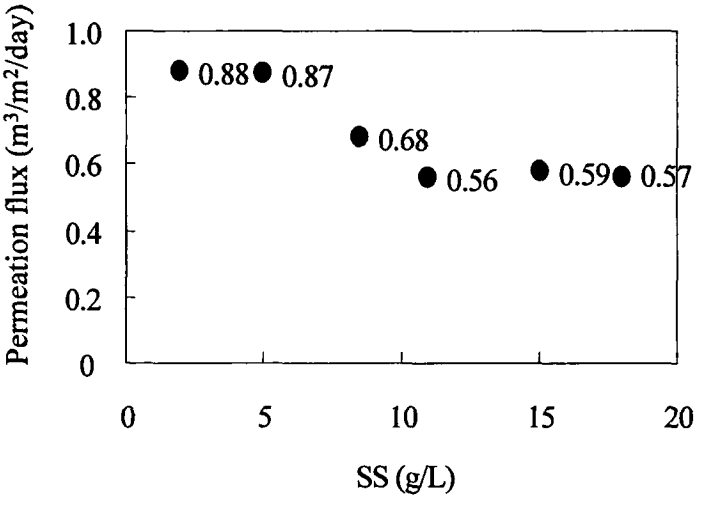


그림 3.139 발효액의 부유고형물 농도에 따른 막투과유속의 변화

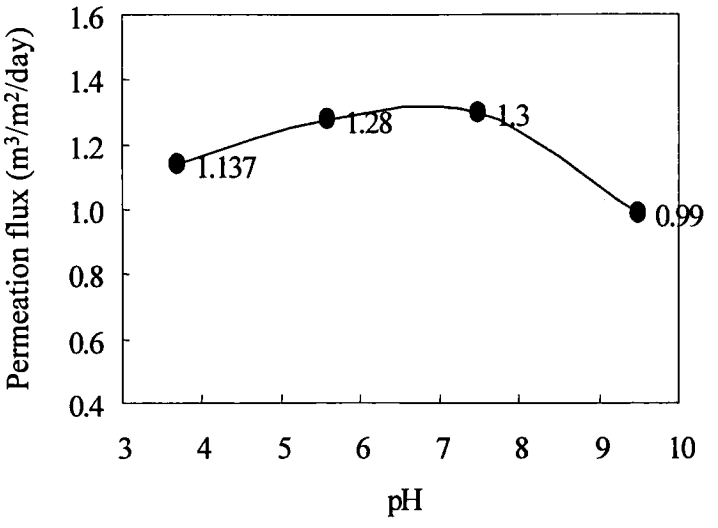


그림 3.140 pH에 따른 막투과유속의 변화

라. 막공경에 따른 여과수질

각 막공경에 따른 여과액의 부유고형물, 탁도 및 일반세균의 제거율을 그림 3.141과 표 3.81에 나타내었고 발효액과 여과액의 유기산 농도비를 그림 3.61에 나타내었다. 막공경 0.1㎛, 0.2㎛의 경우는 100%의 부유고형물 제거율을 나타내었지만 5㎛의 경우는 부유고형물의 농도가 11.6 mg/L로 부유고형물의 유출을 확인할 수 있었다. 여과액의 탁도는 부유고형물과 비례관계를 나타내어 공경이 클 수록 높은 값을 보였다. 여과액에서의 균체의 유출에서는 0.1, 0.2㎛의 막공경에서는 일반세균의 완전분리를 확인할 수 있었지만 5㎛의 경우는 여과개시 5분간의 저지율이 95%이었지만 한계 막투과유속이 도달한 후에는 99.9%까지 상승한 결과를 보였다. 이것은 막내부 혹은 표면에 형성된 부착층이 균체의 저지에 기여하여 초기단계보다 정상상태에 도달하였을 때 보다 높은 저지율을 나타낸 것으로 해석할 수 있다.

한편 발효액과 여과액의 유기산 농도비의 결과에서 막공경이 클수록 농도비가 높은 값을 나타내었다. 1㎛, 2㎛, 5㎛의 막공경에서는 80%이상의 값을 나타내어 0.1㎛, 0.2㎛ 및 0.5㎛의 1.1-1.5배 정도의 농도비를 보였다. 막공경에 따른 투과유속 및 여과수질의 실험 결과로부터 본 연구에서 제시한 적정 분리막공경의 선정기준을 근거로 판단할 때 1㎛의 공경의 막을 슬러지 산발효의 고액분리 막공경으로 선정하는 것이 적당

할 것으로 사료된다.

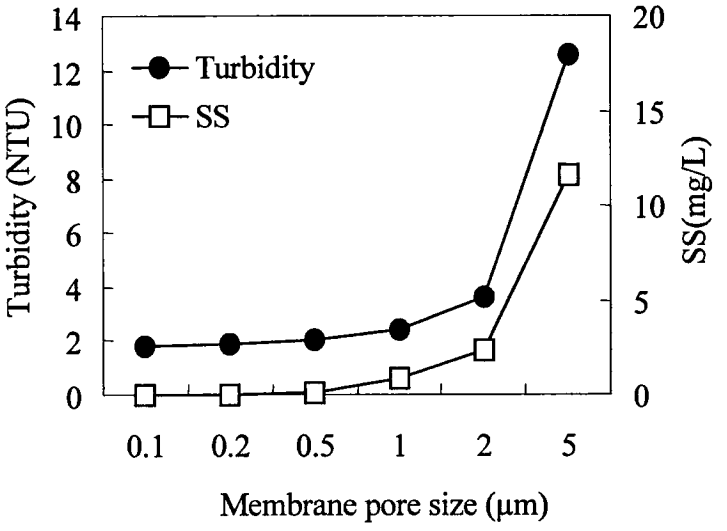


그림 3.141 막공경에 따른 여과액의 부유고형물 농도 및 탁도

표 3.81 막공경에 따른 균체 제거율

Permeate	Bacteria (cells/mL)	Rejection (%)
Feed suspension	$7*10^7$	
0.1 μm	0	100
0.2 μm	0	100
0.5 μm	$1*10^1$	99.9999 (6 log)
1 μm	$4*10^1$	99.9999 (6 log)
2 μm	$7*10^2$	99.999 (5 log)
5 μm	$3*10^4$	99.9 (3 log)
5 μm[a]	$3*10^6$	95 (1.3 log)

5m[a]: filtration during 5min after initiation

Filtration conditions

[P: 75(kPa), Feed velocity: 0.4(m/s), Suspension temperature: 35(℃), SS:18(g/L)]

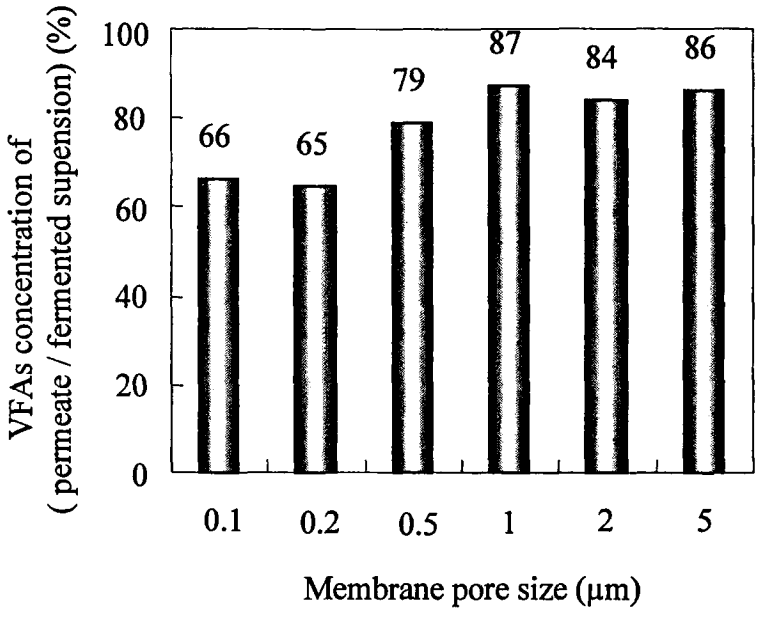


그림 3.142 막공경에 따른 발효액과 여과액의 유기산 농도비

3.3.3. 분리막 결합 유기산 발효조의 성능평가를 위한 수학적 모델 개발

정상상태 및 비정상상태 값의 변화에 대한 검증을 위하여 시뮬레이션을 행하였다. 각각의 수리학적 체류시간에 대한 시뮬레이션 결과를 그림 3.63에 나타내었다. 유출 유기산 농도에 대한 실측치와 계산치를 비교하였고, 결과적으로 작성된 수학적 모델은 실측결과를 잘 반영하는 것으로 나타났고, 작성한 모델식을 이용하여 운전인자에 따른 시스템의 효율을 예측해 보았다.

가. 가수분해 상수 (k)와 유기물 부하율 (OLR)의 영향

실제 하수슬러지에는 다양한 종류의 유기물이 포함되어 있기 때문에 가수분해 상수는 그 성분 및 성상의 변화에 따라 바뀌어 진다. 그림 3.64에는 가수분해 상수와 유기물 부하율의 변동에 따른 유기산의 회수율의 변화를 나타내었다.

가수분해 상수의 범위가 0.001-0.1(1/hr), 수리학적 체류시간은 24hr, 분리막 여과율은 90%로 할 경우, 유기물 부하율이 일정 이하로 낮아질 경우, 유기물 회수율이 급격히 저하됨을 알 수 있다. 가수분해 상수가 크면 클수록 유기물 부하율

0.1-1(kgC/m^3)의 범위에서 유기산 회수율은 증가하였다. 결과로부터 가수분해 상수가 0.01 (1/hr)일 경우, 분리막 결합 유기산 발효 시스템에서 유기산 회수율을 40% 이상을 만족시키기 위해서는 유기물 부하율을 1.0(kgC/m^3)으로 유지하여야만 한다.

나. 분리막 여과율과 난분해성 물질 비의 영향

유기산 회수율에 대한 분리막의 여과율의 영향을 그림 3.145에 나타내었다. 여과율이 증가할수록 높은 유기산 회수율을 보였다. 유기산의 회수율은 일정한 고형물 체류시간일 경우, 수리학적 체류시간 12hr 및 여과율 95%로 운전할 경우, 가장 높은 회수율을 보이는 것으로 예측되었다.

그림 3.146에는 난분해성 물질비에 따른 유기산 회수율을 나타내었다. 결과로부터 유입 유기물의 농도 중 난분해성 물질비가 증가할수록 유기산 회수율이 낮아지는 결과를 보였다. 난분해성 유기물의 비율이 10%이며, 분리막 여과율이 60%와 90%일 경우 유기산 회수율이 25%와 44%로 예측되었다. 예측결과로부터 난분해성 물질비가 30% 미만일 경우 30% 이상의 유기산 회수율을 얻기 위해서는 분리막 여과율을 90% 이상 유지시켜야만 하는 것으로 나타났다.

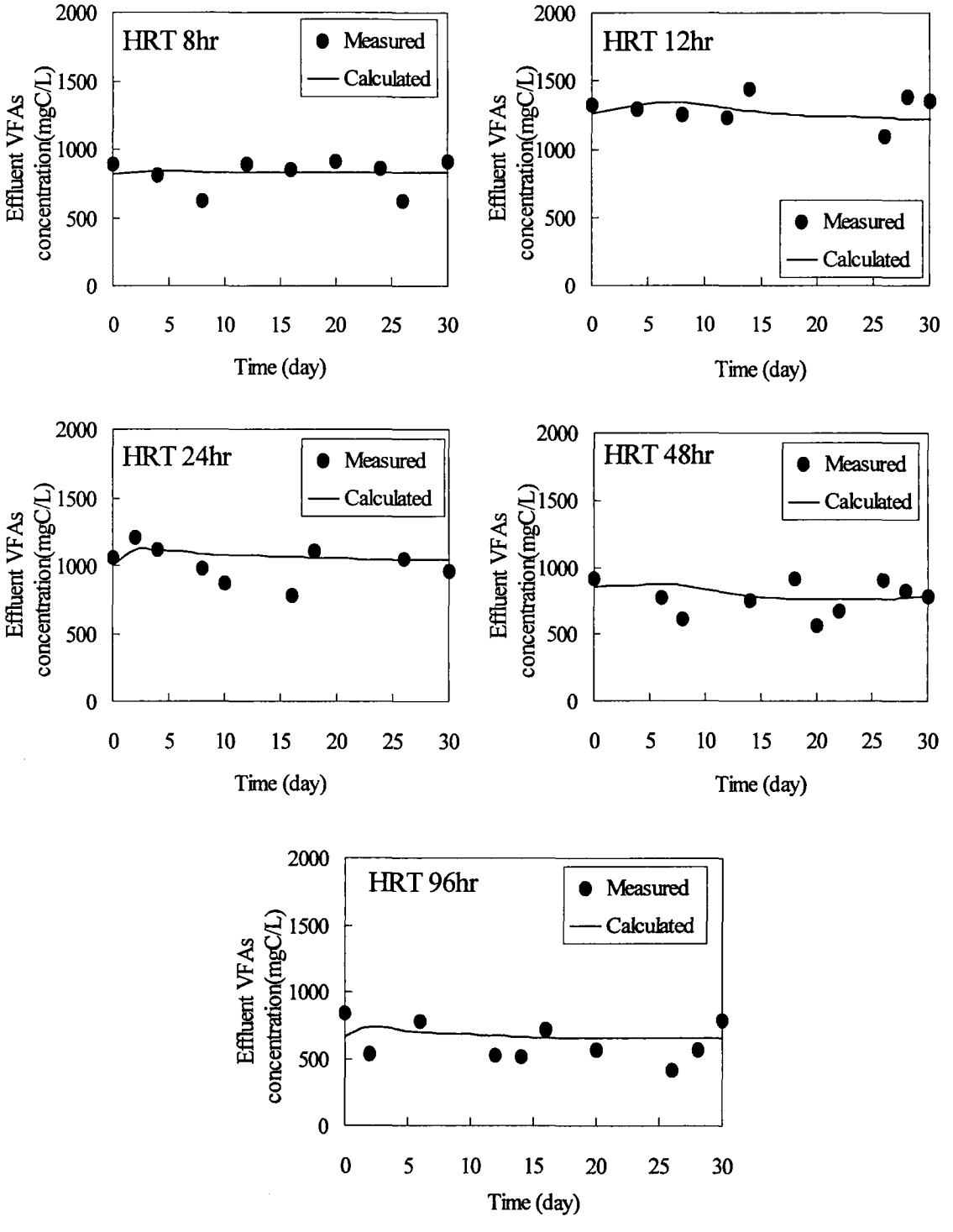


그림 3.143 각각의 HRT에 있어서의 시간의 경과에 따른 유출 유기산 농도에 대한 실측치와 계산치의 비교

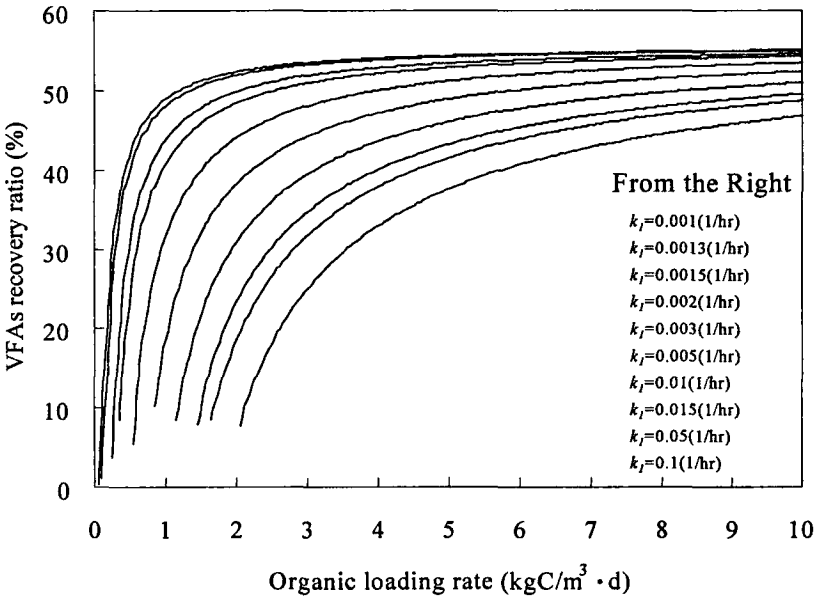


그림 3.144 유기산 회수율에 대한 유기물 부하와 가수분해 상수의 영향

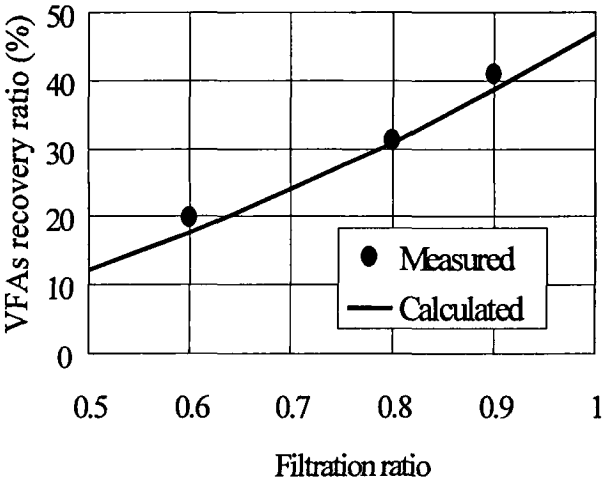


그림 3.145 유기산 회수율에 대한 분리막 여과율의 영향

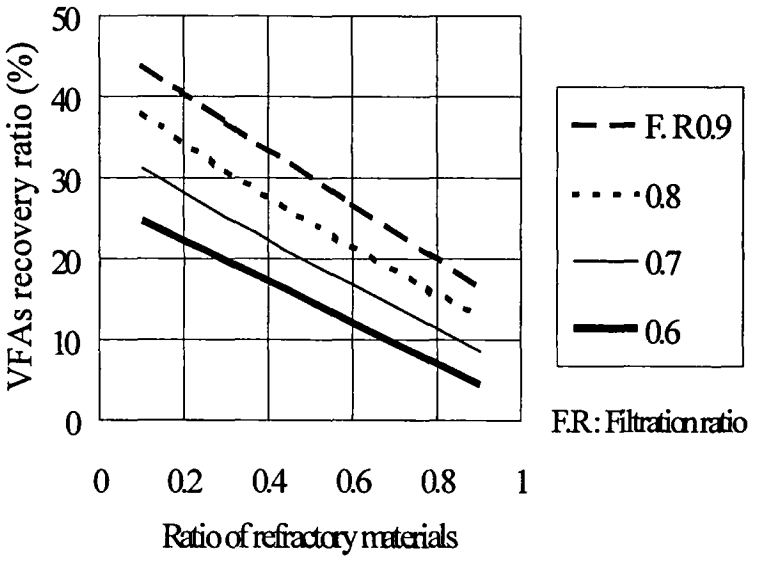


그림 3.146 난분해성 물질비에 따른 유기산 회수율 변화

다. 수리학적 체류시간 (HRT)의 영향

산 생성균에 의한 유기물의 변환은 대상 폐수의 특성, 수리학적 체류시간, 고형물 체류시간과 같은 운전인자 및 pH, 온도, 반응조 형상, 산화-환원 전위 (ORP) 및 미네랄 성분 등에 의해 크게 영향을 받는다. 그 가운데서도 수리학적 체류시간은 산 생성에 영향을 미치는 중요한 운전인자라 할 수 있으며 적절한 수리학적 체류시간의 조절을 통하여 메탄 생성균의 활성을 억제함과 동시에 산 생성균의 활성을 최대한 장려할 수 있다. 본 실험에서는 고형물 체류시간을 10hr로 고정시킨 조건하에서 수리학적 체류시간의 변화에 따른 유기산의 회수효율을 검토하였다. 대상으로 한 수리학적 체류시간은 8hr, 12hr, 24hr, 48hr and 96hr으로 하였다.

각각의 수리학적 체류시간에 따른 유기산 회수율을 그림 3.147에 나타내었고 수리학적 체류시간과 광물화 (Mineralization) 및 가스화 (Gasification)의 관계를 그림 3.148에 각각 나타내었다. 결과로부터 수리학적 체류시간이 길어질수록 유기산 회수율은 감소하였고 반면에 광물화 및 가스화의 비율은 증가한 것으로 나타났다. 대상으로 한 운전조건 중에서 수리학적 체류시간이 8hr과 12hr일 경우 가장 높은 유기산 회수율을 보였다.

고형물 체류시간을 10일로 설정할 경우, 40%이상의 유기산 회수율을 얻기 위

해서는 수리학적 체류시간을 24hr 이하로 설정해야 하는 것으로 예측되었다.

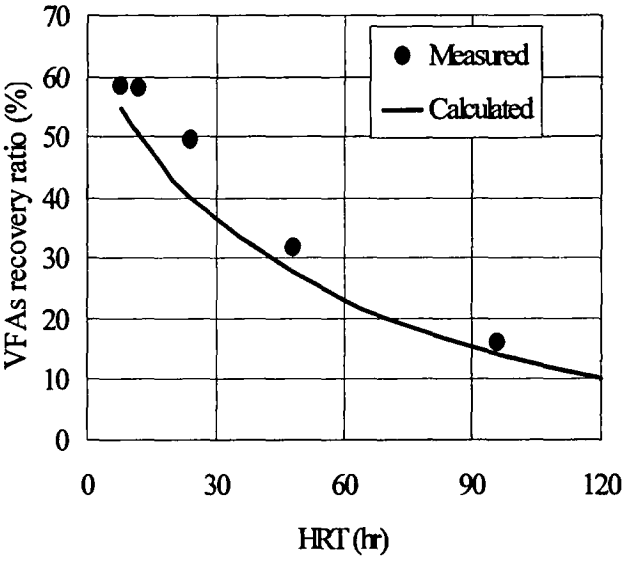


그림 3.147 수리학적 체류시간과 유기산 회수율과의 관계

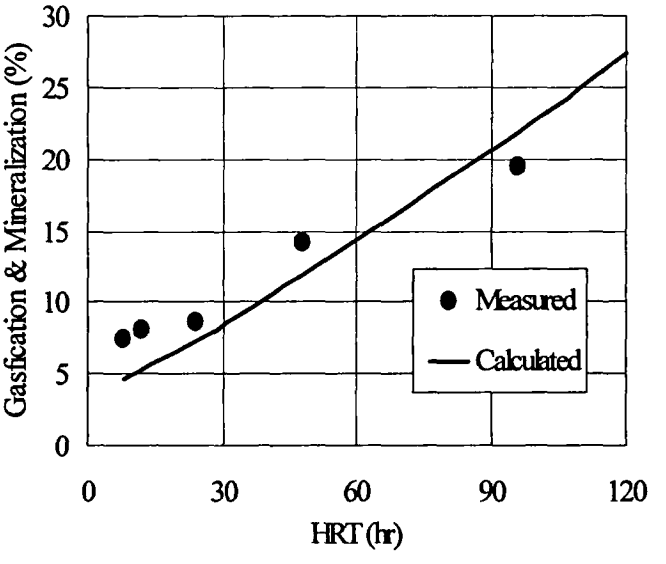


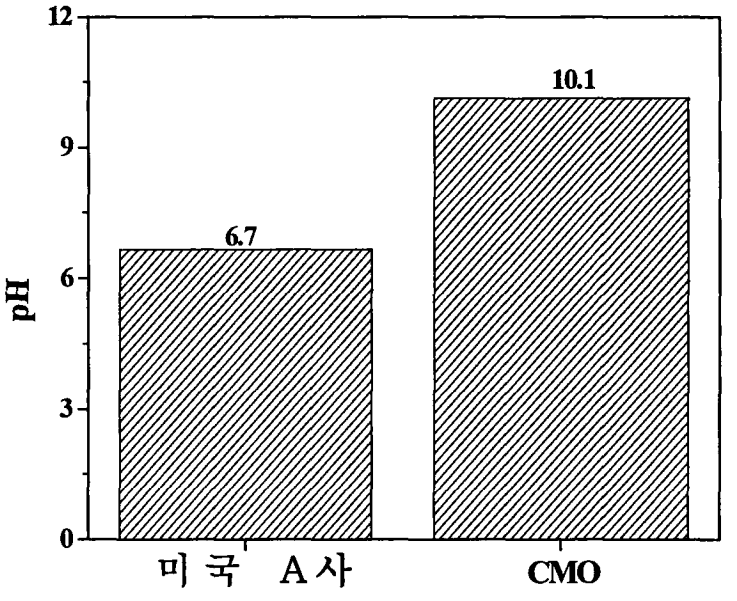
그림 3.148 수리학적 체류시간과 광물화 및 가스화와의 관계

3.3.4. 생성 유기산 염의 이화학적 특성

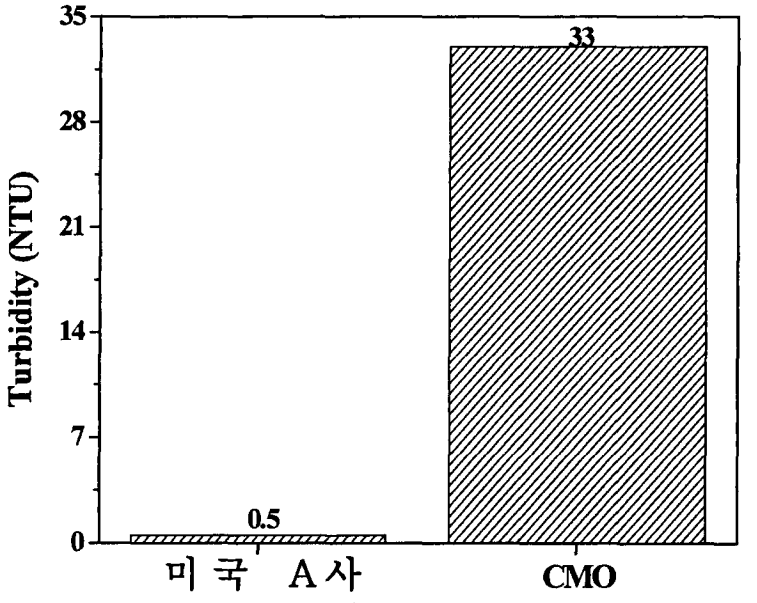
현재 국내에서 저부식성, 친환경성 제설제로 많이 쓰이고 있는 미국 A사 제설

제와 본 연구에서 개발하고자 하는 친환경성 제설제인 CMO와의 제설제 수질성상을 비교한 분석 결과를 그림 3.149에 나타내었다. 각각의 제설제 1g을 증류수에 녹여 1000mg/L의 표준용액을 조제한 후 비교 수질실험인자에 대한 수질성상 분석 결과를 그림 149에 나타내었다. CMO에서 pH가 높은 이유는 칼슘과 마그네슘원으로 사용된 시약에서의 OH 양 증가 때문이다. 따라서 향후 CMO 제작시 칼슘과 마그네슘원으로서 pH의 영향을 줄일 수 있는 시약을 결정해서 COM 제조시 첨가해야 할 것으로 판단된다. 그리고 COD_{Cr}를 분석한 결과, 미국 A사 제설제와 CMO는 각각 3.9와 43.8 mg/L로 CMO가 훨씬 높은 값을 보여주었으며 이는 CMO의 유기산 성분인 초산과 프로피온산 때문인 것으로 판단된다. 탁도 분석 결과, 미국 A사 제설제는 빙점강화 방식이 아닌 발열방식으로 수용액상에서 손쉽게 99% 분해되며 찌거기를 남기지 않아 탁도가 CMO보다 현저하게 낮은 것으로 나타났다. 또한 미국 A사 제설제와 CMO 모두 염소 농도가 관찰되었으며 이는 제설제 효율을 높이기 위해 첨가된 것으로 판단된다. 그림 3.150는 원자흡수분광광도계를 이용하여 칼륨, 마그네슘 그리고 칼슘의 농도를 분석한 실험결과이다. 분석 결과, CMO 제설제에서 마그네슘의 농도가 미국 A사 제설제보다 상당히 높은 값을 보여주었으며, 그 농도는 각각 934 mg/L와 0.5 mg/L였다. 반면에 미국 A사 제설제는 CMO보다 칼륨과 칼슘의 농도가 상당히 높은 것으로 나타났다. 그림 3.151은 ICPS-7510을 이용하여 샘플에 존재하는 금속성분들을 조사한 실험결과 이다. 그림 3.151 (a)에서 미국 A사 제설제의 칼슘은 CMO보다 높았으며 이것은 그림 3.150의 원자흡수분광광도계에서 분석한 결과와 동일한 양상을 보여주었다. 그림 3.151 (b)의 마그네슘 역시 그림 3.150에서 보여준 결과와 동일하게 CMO 제설제가 미국 A사 제설제보다 높게 나타났다. 그림 3.151 (c)의 브롬, 루비지움 그리고 세슘은 미국 A사 제설제와 CMO 모두 제설제 제조시 증류수 상에 공통적으로 존재하는 성분인 것으로 판단된다. 그림 3.152은 핵자기공명분광기를 이용하여 제설제 내에 존재하는 유기 성분들의 구조를 분석한 실험결과 이다. 원리는 자기장 내에서 원자핵의 방향성을 갖게 되는데 두 배향을 공명할 때 라디오주파수 범위의 에너지를 흡수 혹은 방출하여 유기분자의 구조를 분석한다. 분석 결과, 그림 3.152 (a)의 미국 A사 제설제는 유기분자 구조를 가지는 성분들이 존재하지 않는 것으로 나타났으며 그림 3.152 (b)의 CMO는 유기분자 구조를 가지는 성분들이 존재하는 것으로 나타났으며 그 구조는 초산과 프로피온산인 것으로 나타났다. 그림 3.153은 미국 A사 제설제와 CMO의

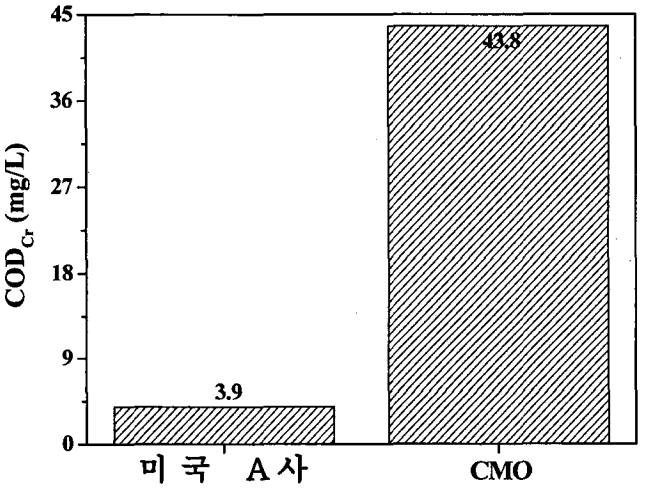
XRD 분석 결과를 나타낸 실험결과이며 그림 3.154에 제설제의 실사진을 나타내었다. 결과에서 볼 수 있듯이 두 제설제의 공통적인 XRD 패턴을 찾을 수가 없었다. 이는 두 제설제를 이루고 있는 성분상의 차이와 미국 A사 제설제의 경우 조해성이 너무 강해 XRD 분석하기가 상당히 어려운 단점 때문이다.



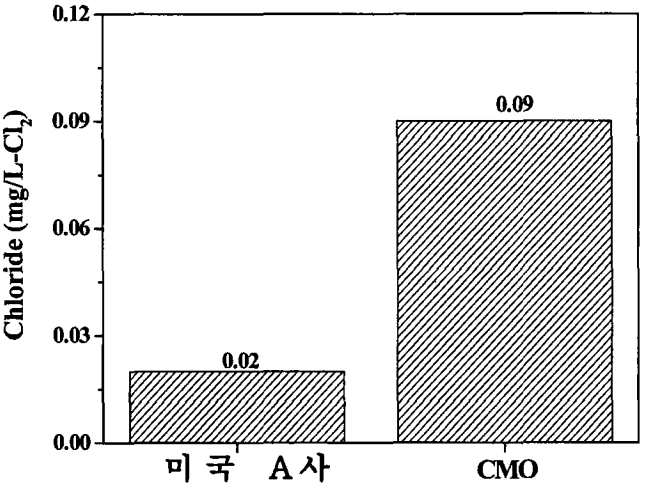
(a)



(b)



(c)



(d)

그림 3.149 각각의 제설제에 대한 수질분석

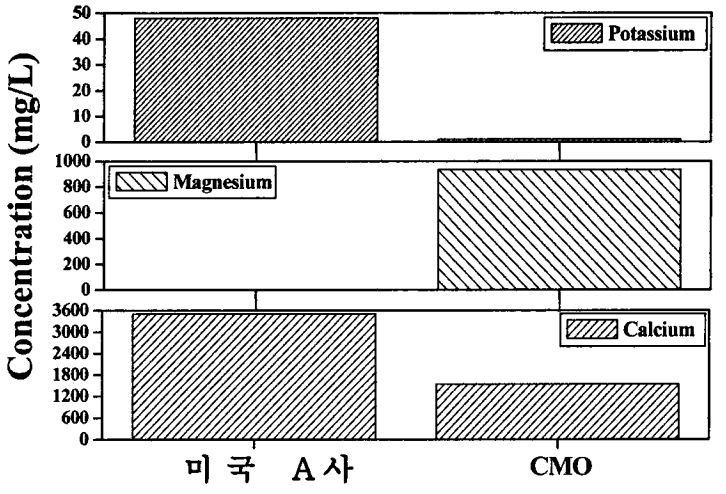
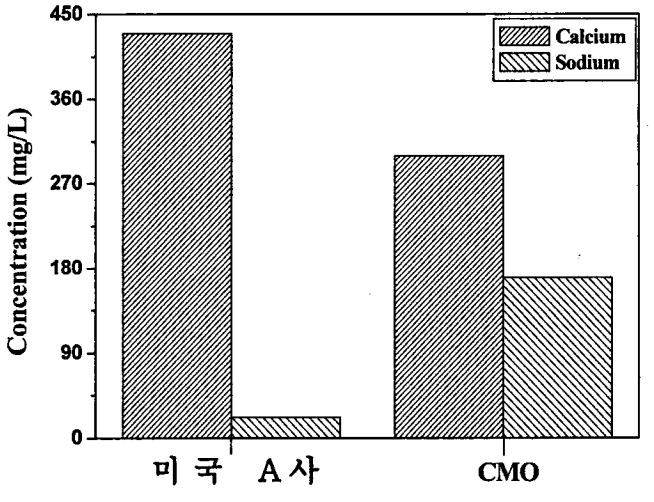
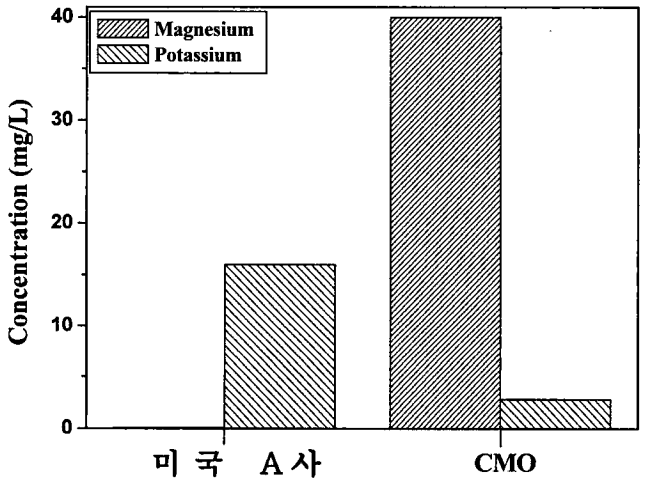


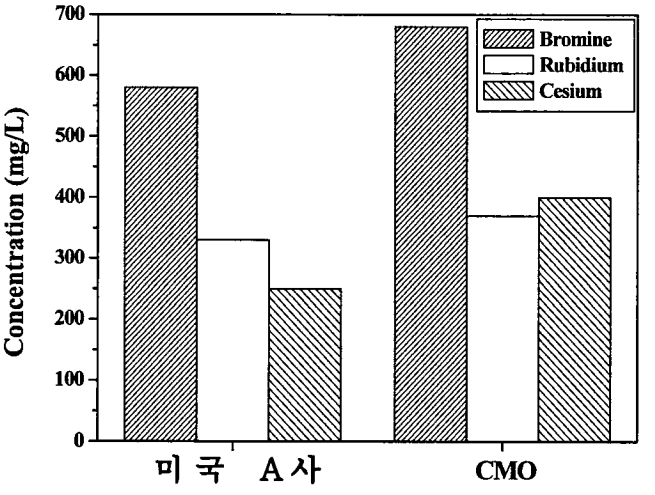
그림 3.150 원자흡수분광광도계를 이용한 칼슘, 마그네슘 그리고 칼륨 분석



(a)

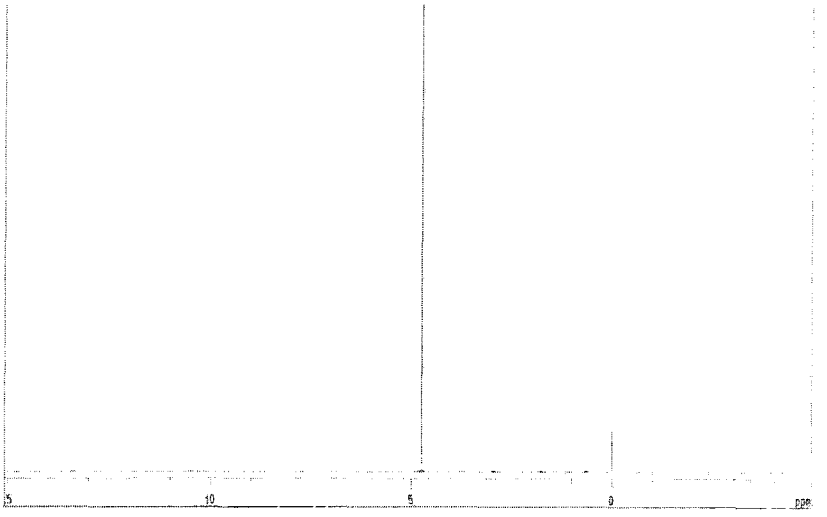


(b)

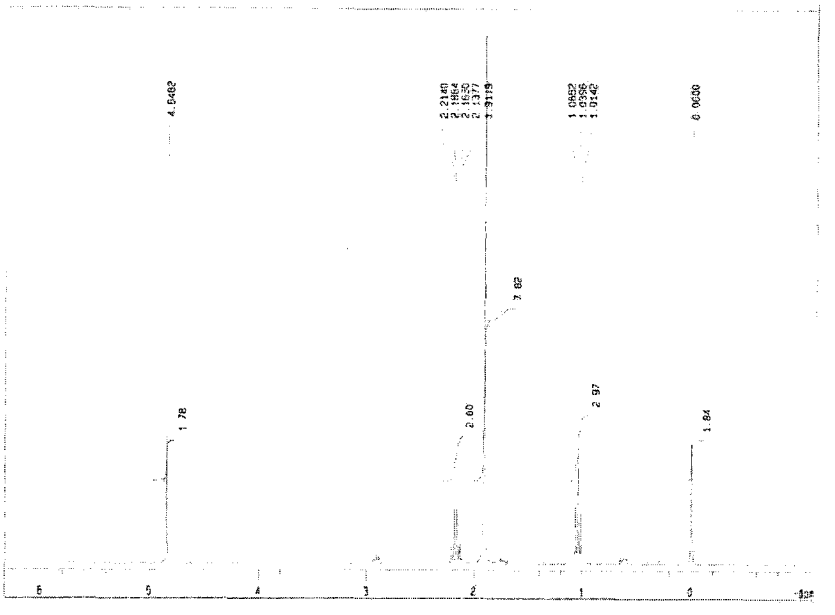


(c)

그림 3.151 ICPS-7510을 이용한 금속 성분 분석



(a) 미국 A사 제설제



(b) CMO

그림 3.152 NMR(핵자기공명분광기)을 이용한 유기분자의 구조분석

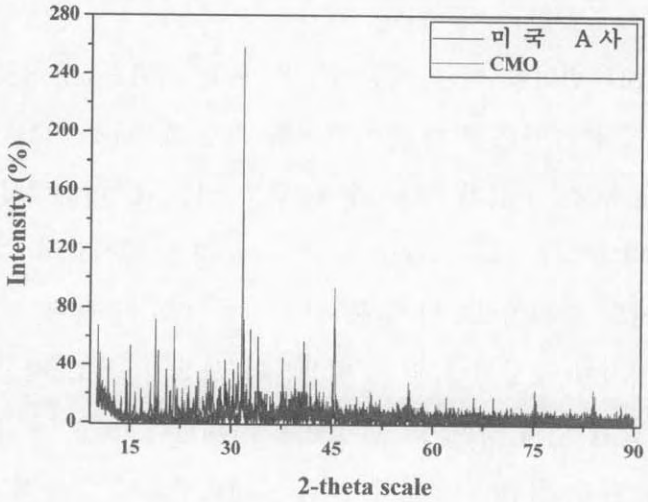
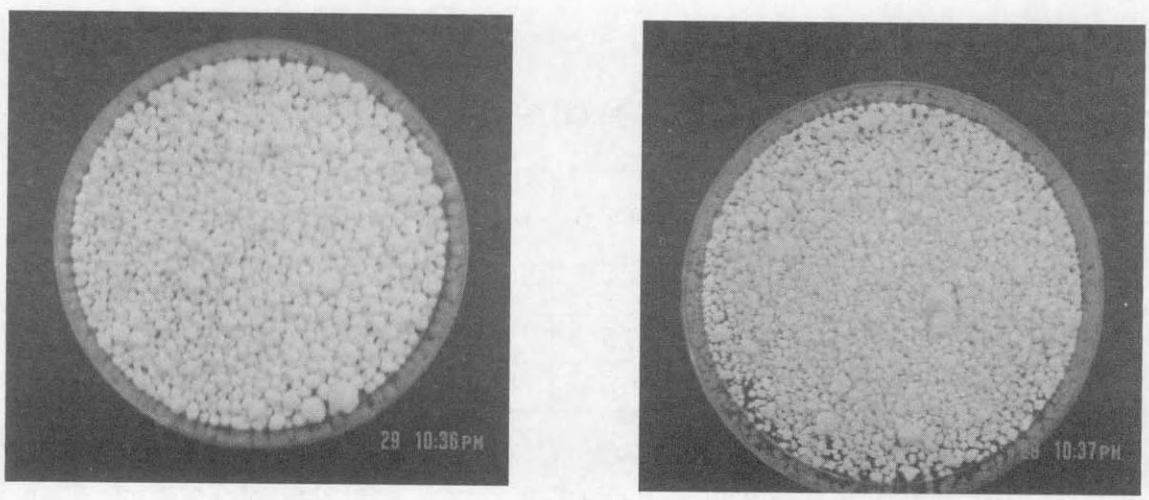


그림 3.153 미국 A사 제설제와 CMO의 XRD 분석



(a) 미국 A사 제설제 (b) CMO

그림 3.154 각 제설제의 실사진

3.3.5. 슬러지 성상 및 pH 변화에 따른 질소, 인 용출 특성

대상 슬러지의 pH 변화에 따른 영양염류의 용출 결과를 표 3.82 - 표 3.84에 나타내었고 슬러지의 성상에 따른 인의 용출관계를 그림 3.155에 나타내었다. 결과적으로 인은 대상 슬러지 공통으로 pH가 낮을 수록 특히 pH 5.0 이하에서 급격히 용출되어 농도가 증가함을 나타내었다. 대상 슬러지의 성상에 따른 차이로서 최초 침전지의 슬러지 보다 최종 침전지의 슬러지로부터 용출되는 인의 농도가 높은 것으로 나타났고 이는 최종 침전지 슬러지에 포함되어 있는 미생물의 농도가 최초 침전지보다 높기 때문에 미생물로부터 용출된 인의 농도가 큰 것으로 사료된다. 또한 응집 슬러지의 경우는 최초 침전 슬러지나 최종 침전 슬러지와는 달리 pH 변화에 상등액에서의 인 농도 변화가 가장 적은 것으로 나타났고 이는 응집에 의한 인 성분의 용출 저감에 기인한 것으로 판단된다.

한편 질소와 총 유기물의 경우에는 슬러지의 성상변화나 pH의 변화에 대해 인 용출의 농도에 큰 변화를 보이지는 않았다. 따라서 액상 유기성 슬러지로부터 유기산 발효에 있어 슬러지로부터의 영양염류 용출저감을 위한 pH 의 적정 범위는 5 이상으로 운전하는 것이 바람직한 것으로 판단된다.

표 3.82 pH 변화에 따른 영양염류 용출 (최초 침전지 슬러지를 대상으로 한 경우)

pH / 항목	pH 4.5	pH 5.0	pH 5.5	pH 6.0	pH 6.5	pH 7.0	pH 7.5
T-N (mg/L)	38	37	32	40	33	35	41
T-P (mg/L)	16	10.1	9.5	5.5	5.0	3.1	1.3
TOC (mg/L)	144	141	137	98	151	134	120

표 3.83 pH 변화에 따른 영양염류 용출 (최종 침전지 슬러지를 대상으로 한 경우)

pH / 항목	pH 4.5	pH 5.0	pH 5.5	pH 6.0	pH 6.5	pH 7.0	pH 7.5
T-N (mg/L)	42	45	45	48	38	38	39
T-P (mg/L)	29	20	22	12	10	6.3	5.2
TOC (mg/L)	128	112	132	101	119	132	115

표 3.84 pH 변화에 따른 영양염류 용출 (응집 슬러지를 대상으로 한 경우)

항목 \ pH	pH 4.5	pH 5.0	pH 5.5	pH 6.0	pH 6.5	pH 7.0	pH 7.5
T-N (mg/L)	33	34	25	33	33	30	30
T-P (mg/L)	8	8.1	5	2.1	1.2	0.9	0.8
TOC (mg/L)	155	134	119	123	144	123	122

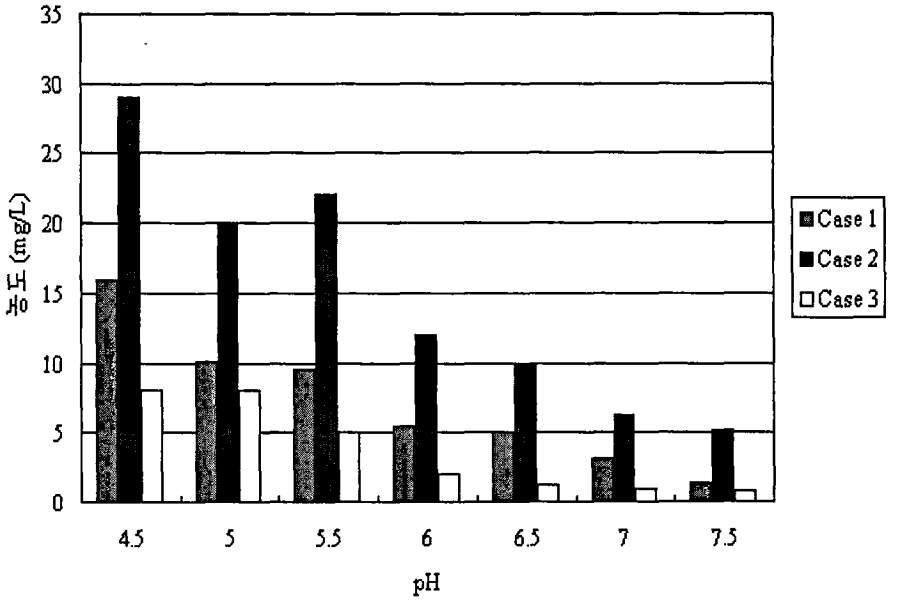


그림 3.155 슬러지 성상에 따른 pH 변화와 인의 용출 관계

3.3.6. MAP 에 의한 혐기성 발효액 중의 질소·인 제거 특성

가. 마그네슘 및 인산염 인의 최적 주입량

합성폐수에 마그네슘 및 인산염 인의 주입원으로써 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 및 KH_2PO_4를 주입한 후 pH 10으로 조절하여 최적의 마그네슘 및 인산염 인의 주입량 결정 실험을 수행하였다. 이때 이용된 합성폐수의 성상은 초기 pH가 6.26, NH_4^+-N 및 PO_4^{3-}-P의 농도는 355 ㎎/ℓ 및 69 ㎎/ℓ 이었다. 이론적인 Struvite 결정화 반응시

Mg : N : P의 몰 비가 1 : 1 : 1로 알려져 있는데, 혐기성 소화조 상등액에 충분히 녹아 있는 질소 및 인의 제거를 위해서 마그네슘 및 인산염 인의 추가적인 주입이 필요함을 알 수 있고, 결정화 효율을 최적화 하기위한 주입 몰 비를 찾기 위해 NH_4^+ 이온의 이론적인 양을 1로 하여 마그네슘 및 인산염 인의 주입 몰 비를 결정하였다.

먼저, 인산염 인의 주입량 결정 실험은 마그네슘을 몰 비로써 N의 1.2배 주입한 후 인산염 인의 주입량을 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4로 증가시켜 Mg : N : P = 1.2 : 1.0 : 0.6~1.4로 하였다. PO_4^{3-}-P 및 NH_4^+-N의 제거율은 인산염 인의 주입량이 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4일 때 각각 95.8, 94.3, 98.1, 95.7, 82.1% 및 30, 56.9, 66, 78.3, 69%를 보였다. PO_4^{3-}-P의 제거율은 인산염 인이 마그네슘의 주입비와 같을 때까지 높은 제거율을 보였으나 그 보다 많은 1.4배 주입한 경우에는 감소하였다. NH_4^+-N의 제거율은 PO_4^{3-}의 주입비가 1.2일 때 78.3%까지 증가하였으나 1.4배 주입할 경우 69%로 감소하였다. 마그네슘보다 인산염 인이 과량 주입되었을 경우 NH_4^+-N의 제거율이 감소하는 경향을 보였다 이것은 반응에 참여하지 못하고 잔류된 PO_4^{3-} 이온이 폐수 중에 용존되어 있는 칼슘 등과 반응하여 struvite의 생성에 영향을 미친 것으로 사료된다.

두 번째로 NH_4^+ 이온의 이론적인 양을 1로 하여 인산염 인을 1.2배 (몰비) 주입한 후 마그네슘의 주입량을 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4로 증가시켜 Mg : N : P = 0.6~1.4 : 1.0 : 1.2로 하였을 경우의 NH_4^+-N 와 PO_4^{3-}-P의 제거율을 나타내었다. PO_4^{3-}-P 및 NH_4^+-N의 제거율은 마그네슘의 주입량이 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4일 때 각각 50.1, 67.4, 83.0, 96.8, 97.3% 및 58.5, 53.5, 71.5, 79.2, 79.8%를 보였다. PO_4^{3-}-P의 제거율은 마그네슘의 주입비가 증가할수록 제거율이 증가하였고, 마그네슘을 N의 1.2배 주입했을 경우 PO_4^{3-}-P의 제거율은 96.81%였으며, 1.4배 주입했을 경우 97.28%로 마그네슘의 증가된 주입량에 비해 제거율은 크게 증가하지 않았다. NH_4^+-N의 경우에 있어서도 마그네슘의 주입비 증가에 따른 제거율이 마그네슘의 주입 몰 비가 1.2, 1.4의 경우 그 제거율이 각각 79.22, 79.82%였다. 이것은 마그네슘의 주입 몰 비를 증가시킴에 따라 반응 초기에 형성된 struvite가 재용해되고, struvite의 반응속도보다 빠르게 형성되는 $Mg(OH)_2$ 등이 생성되어 무정형 형태의 침전이 진행되기 때문인 것으로 판단되며, 또한 마그네슘이 과량 주입되었을 때 폐수 중의 OH^-가 Mg^{2+}과 결합하여 OH^-를 감소시키기 때문인 것으로 사료된다. 위 실험 결과에서

볼 수 있듯이 이론적인 Struvite 결정화 반응시 Mg : N : P의 몰 비인 1 : 1 : 1에서 보다 마그네슘 및 인산염 인의 주입 몰 비가 높은 경우가 낮은 주입 몰 비를 갖는 경우에 비해 NH_4^+-N의 제거율이 높게 나타났다. 이는 폐수 안에 용존되어 있는 칼슘 및 칼륨 등의 물질과 인이 반응하여 hydroxyapatite 형태로 결정화 되어 Ca^{2+}과 공침되며, 또한 magnesium hydroxide, magnesium hydrogen phosphate, magnesium hydroxyphosphate 등 무정형의 침전물에 의하여 공침 또는 착화물 형태로 마그네슘과 인산염의 소비가 증가되었기 때문인 것으로 사료된다. 이와 비슷한 연구결과가 Schulze-Rettmer (1991)에 의해서도 보고되고 있다.

실험결과 합성폐수에 있어 NH_4^+-N와 PO_4^{3-}-P의 동시제거를 위한 Mg : N : P의 최적주입 몰 비를 1.2 : 1.0 : 1.2로 하는 것이 가장 바람직한 것으로 사료된다.

나. pH의 영향

본 실험에서는 앞선 주입 몰 비에 따른 Struvite 최적 결정화 실험에서 NH_4^+-N와 PO_4^{3-}-P의 동시제거를 위한 최적 몰 비 즉, Mg : N : P = 1.2 : 1.0 : 1.2에서 pH를 5N NaOH용액을 이용하여 7, 8, 9, 9.5, 10, 10.5, 11, 11.5, 12로 조절, Jar-tester를 이용하여 200 rpm으로 10분 교반시킨 후 30분 침전시켜 상등액을 여과하여 NH_4^+-N 및 PO_4^3-P의 농도를 측정하였다.

몰 비로 N의 각 1.2배의 마그네슘과 인산염 인을 주입한 폐수의 초기 pH는 6.57이였다. pH가 8이상 되었을 경우 NH_4^+-N 와 PO_4^{3-}-P의 제거율이 pH 7에서 보다 크게 증가하였고 pH가 10일 경우 각각 82.4, 92.6%의 제거율을 보였고, pH가 11일 경우 NH_4^+-N와 PO_4^{3-}-P의 제거율은 84.3%와 98.4%로 가장 큰 제거율을 보였다.

다. 반응시간의 영향

Mg : N : P = 1.2 : 1.0 : 1.2인 경우에 대하여 반응시간을 5분에서 10, 20, 30, 50, 100, 300 분까지 변화시켜 NH_4^+-N과 PO_4^{3-}-P의 농도를 측정하였다. 결정화 반응시 pH 10, 교반강도 200rpm으로 실험이 이루어졌다. 5분의 반응시간으로 NH_4^+-N 및 PO_4^{3-}-P의 제거율이 75% 와 89%를 보였으며 10분의 반응시간에서는 각각 82.1%

와 96.8%의 제거율을 보였다. 반응시간을 10분에서 20분으로 증가 시켰을 경우 NH_4^+-N와 PO_4^{3-}-P의 제거율은 거의 변하지 않았다. 이로부터 Struvite 결정화 반응시 혐기성 소화조 상등액을 바탕으로 제조된 합성폐수에서의 반응은 5 - 10분 사이에서 충분히 이루어지는 것을 확인 할 수 있었다.

본 연구에서는 혐기성 소화조 상등액의 성상에 맞도록 인공적으로 합성한 폐수를 실험의 원수로 사용하였고 마그네슘 및 인산염 인의 주입원으로써 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 및 KH_2PO_4를 주입한 후 최적의 마그네슘 및 인산염 인의 주입량을 결정하였다. pH와 반응시간을 변하시켜 NH_4^+-N와 PO_4^{3-}-P의 제거에 있어 최적 조건을 찾았다. 이러한 Struvite 결정화를 이용한 질소 및 인의 제거 특성에 대해 검토결과를 다음과 같이 요약할 수 있다.

(1) Struvite 결정화 반응시 마그네슘의 주입 몰 비를 N의 1.2배 주입하고, 인산염 인 또한 N의 1.2배를 주입하였을 경우 NH_4^+-N와 PO_4^{3-}-P의 제거율이 가장 높았다. 즉, Mg : N : P = 1.2 : 1.0 : 1.2에서 NH_4^+-N의 제거율은 최고 84.3%, PO_4^{3-}-P의 경우 최고 98.4%의 제거율을 나타내었다.

(2) Struvite 결정화 반응시 5N NaOH용액을 이용하여 pH의 변화에 따른 NH_4^+-N와 PO_4^{3-}-P의 제거율을 살펴보았다. pH의 영향이 크다는 것이 실험 결과로 확인되었으며, pH 11에서 NH_4^+-N와 PO_4^{3-}-P의 최대 제거효율을 보였다.

(3) Struvite 결정화 반응시 5분에서 300분까지 시간의 변화를 두고 실험한 결과 반응 10분 후 제거율에 큰 변화가 없었으며 반응은 5분에서 10분 사이에 충분히 이루어지는 것으로 관찰되었다.

Struvite 결정화를 이용하면 질소 및 인을 동시에 제거할 수 있다는 장점에도 불구하고 응집제로 사용되는 마그네슘 비용이 사용에 제한 요인으로 작용한다. 그러므로 이를 대치할 수 있는 저렴한 대체 마그네슘원에 대한 평가가 이루어져야 한다.

3.3.7. 정밀여과(MF) 및 역삼투(RO)를 이용한 산발효액으로부터의 유기산 농축

전단의 정밀여과 산발효 공정을 이용하여 유기물의 산발효 효율을 증대시킴과 동시에 발효고형물을 제거하고 후단의 역삼투 공정에 의하여 유기산을 고농축할 수 있는 2단 유기산 발효/농축 시스템을 개발함을 목적으로 한다. 본 연구에서 제시한 기술은 오·폐수 슬러지, 음식물 쓰레기와 같은 액상 유기성 폐기물의 산(acid) 발효액의 효율적 농축회수를 위하여 고액분리가 가능한 분리막을 전처리 공정으로 적용하고 후단에는 전처리 공정에서 발생한 여과액을 원수(Feed)로 역삼투 공정을 적용하여 슬러지로부터 발생한 유기산(저급지방산)을 고농도로 농축하고자 하는 것이다. 본 연구와 관련된 종래기술로서 슬러지로부터 산발효를 위해 정밀여과 분리막을 도입하고 또한 분리막의 여과성능을 개선하고 향상시키기 위하여 공기 혹은 오존가스 주입 등을 통한 여과성능의 향상을 도모한 경우가 보고되어 있다. 또한 역삼투막의 적용은 주로 청정한 처리수의 확보를 위하여 적용되어 왔으며 본 연구에서 제시한 2단 여과 공정을 통한 유기산의 발효/농축 시스템에 관련된 연구개발은 아직 초보적인 단계라 할 수 있다.

기타 다른 적용기술로 혼합된 유기산 가운데 특정 성분을 분리하기 위하여 전기투석을 이용하여 아세트산과 숙신산등을 분리한 경우는 보고되어 있다. 오·폐수 슬러지, 음식물 쓰레기와 같은 액상 유기성 슬러지로부터 산발효를 통하여 생성되는 용해성 유기물(유기산 혹은 저급지방산이라고 함)은 생물학적 질소제거과정의 외부탄소원으로 유용하게 사용될 수 있고 고분자 물질의 기초재료로서도 그 이용범위가 확대되고 있는 실정이다.

또한 현재 기존에 사용되고 있는 제설제는 염화물의 농도가 높아 제설제 살포 후 주변 구조물의 부식을 초래하고 그에 따른 구조물 수명 단축과 주변 환경에 미치는 악영향등 염화물계 제설제의 사용에 따른 문제점이 지속적으로 제기되고 있는 실정이다. 따라서 보다 친환경적인 제설제의 개발에 대한 필요성으로부터 아세트산과 같은 저급지방산을 주원료로 하는 친환경성 제설제의 개발이 진행되고 있으며 실용화에 대한 관심이 급속히 증가하고 있다. 친환경성 제설제의 주원료인 아세트산은 음식물 쓰레기나 오·폐수의 액상 슬러지의 발효과정에서 생산되는 부산물이며 제설제로 사용되기 위해서는 아세트산과 같은 유기산의 농도를 고농도로 농축할 필요가 있다. 따라서 본 연구에서는 유기산의 발효효율을 높이기 위한 공정(정밀여과 산발효)과 생산된 유기산을 고농도로 농축하기 위한 공정(역삼투를 이용한 농

축)의 2단 공정을 개발한 것이며 그림 3.156에 개요도를 나타내었다. 슬러지로부터의 산생성은 미생물에 의한 유기물의 발효산물로서 궁극적으로 발효조내에서 산을 생성하는 유기물의 농도를 높게 유지시키는 것이 유기산의 회수 효율을 높이는 데에 중요한 환경인자라 할 수 있다. 따라서 발효조내의 산생성균의 농도를 높이기 위하여 미생물이 통과하지 못하는 공경을 가지는 분리막을 적용함으로써 발효조의 산생성균의 농도를 높일 수 있는 이점이 있다.

전단의 정밀여과 산발효조에서 발효 슬러지의 고형물 및 산 발효 미생물은 분리막을 통과하지 못하여 발효조내에 그대로 잔존하게 되며 분리막의 여과액에는 용해성 저급지방산만이 분리막을 통과하여 여과액 저장조에 저장된다. 이어 후단의 역삼투 농축공정에서는 정밀여과 산발효 여과액을 역삼투 분리막에 적용하게 되면 역삼투 공정은 매우 작은 분자량을 가지는 화합물도 99%이상 제거할 수 있는 특징을 가지므로 유기산이 포함된 발효액을 고농도로 농축하는 것이 가능하게 된다.

이상과 같이 본 연구는 액상 유기성 슬러지의 발효산물로 발생되는 유기산을 고농도로 농축하기 위하여 고형물과 발효액을 분리하는 전처리 공정과 분리된 발효액을 농축하는 후처리 공정으로 구성되어 있다. 이는 최종 목표인 유기산의 고농축을 위하여 전단에서는 발효 슬러지에 포함되어 있는 고형물만을 주로 분리하고 동시에 발효에 관련된 유기산 생성 미생물도 농축하여 발효 효율을 향상시키고, 후단의 역삼투 공정에서는 저비용으로 유기산과 물을 효과적으로 분리하는 공정으로 하나의 시스템을 구성하였다. 2단 공정에 의한 유기산 농축은 산의 발효 효율 및 농축 효율을 동시에 향상시킬 수 있어 여타 공정에 비해 저비용/고효율의 경제적인 시스템으로 판단된다. 또한 오수 및 폐수처리 과정에서 필연적으로 발생되는 슬러지로부터 유용한 물질을 회수하여 재이용할 수 있는 장점과 최종적으로 처분해야할 슬러지의 양을 줄일 수 있는 장점을 지닌다. 발효산물인 유기산은 여러 가지 기초재료의 합성에 사용될 수 있고 특히 주변 환경에 악영향을 미치는 염분성분을 없앤 친환경성 제설제의 원료로 사용될 수 있는 장점이 있다.

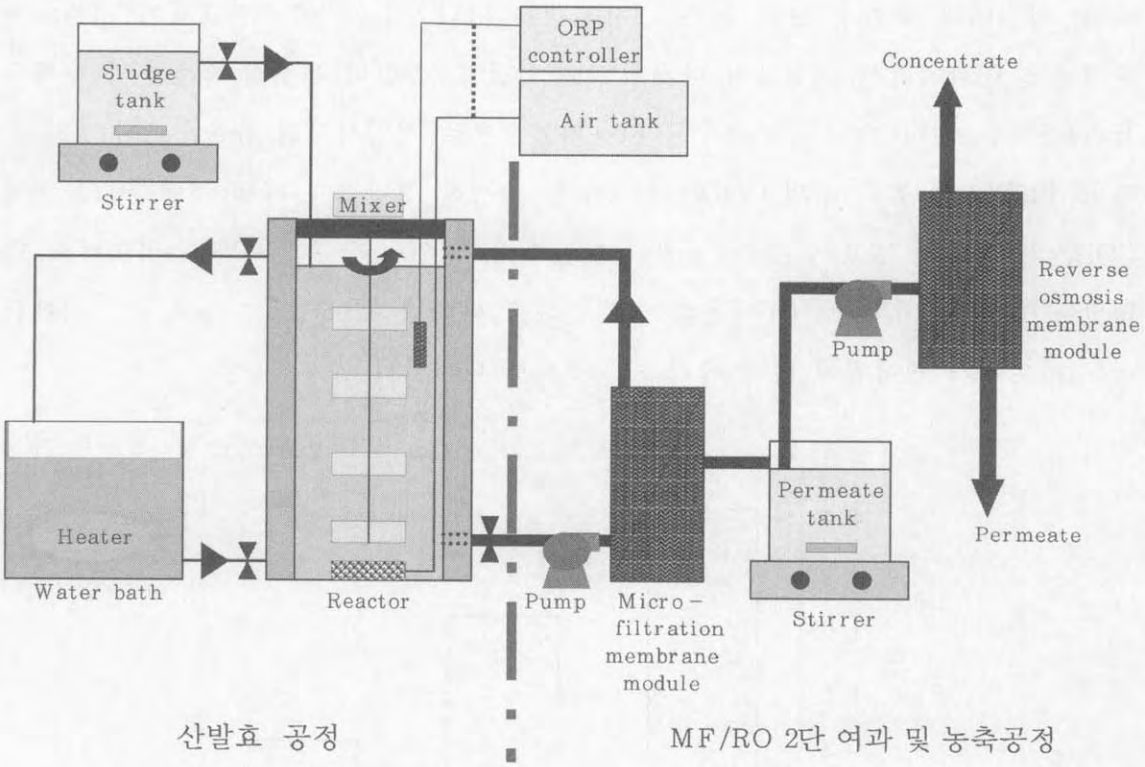


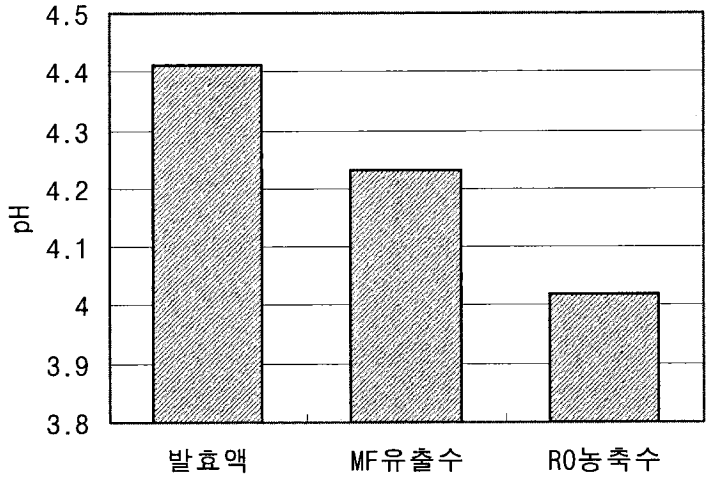
그림 3.156 산발효 공정 및 MF/RO 시스템의 2단 여과 공정 개요도

3.1.8. 정밀여과 및 역삼투를 이용한 산발효액으로부터의 유기산 농축 특성

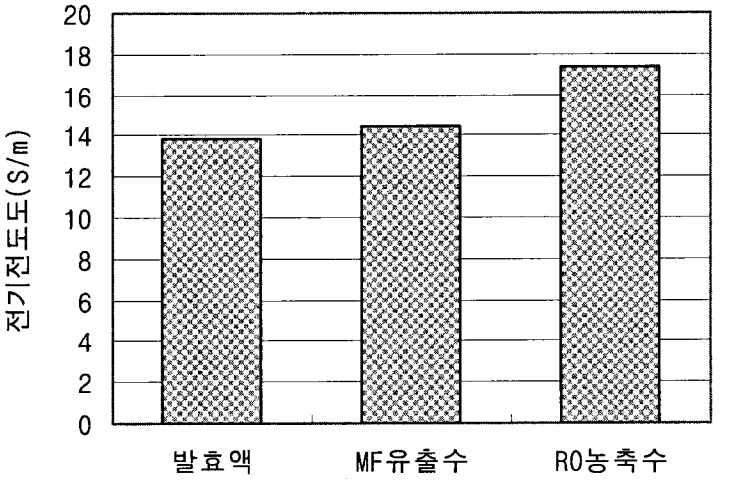
가. 발효액, 정밀여과 여과액, 역삼투 농축액의 비교

본 연구에서 운전인자에 따른 산발효 효율 실험을 통해 도출된 운전인자를 토대로 산발효 실험을 행하고 정밀여과 분리막 장치와 역삼투 분리막 장치의 2단 여과 농축공정 실험을 행하여 유기산 농축 후 그 농축액의 수질을 분석하는 실험을 행하였다. 또한 실험결과는 그림 3.157에 나타내었다. 실험결과 농축수의 수질분석 항목에서 그림 3.157(a)는 농축 후의 pH의 변화를 나타낸 것이다. 발효액의 pH 4.4에서 pH 4로 낮아진 것으로 나타났다. 그림 3.157(b)는 농축 후 전기전도도의 변화를 나타낸 것으로 농축 후의 전기전도도가 높아진 것을 알 수 있다. 그림 3.157(c)는 농축 후 TS(Total solids, 총 고형물)과 TDS (Total dissolved solids, 총 용존고형물)의 농도 변화를 나타낸 것이다. 그 결과 농축 후의 고형물 농도가 발효액 보다는

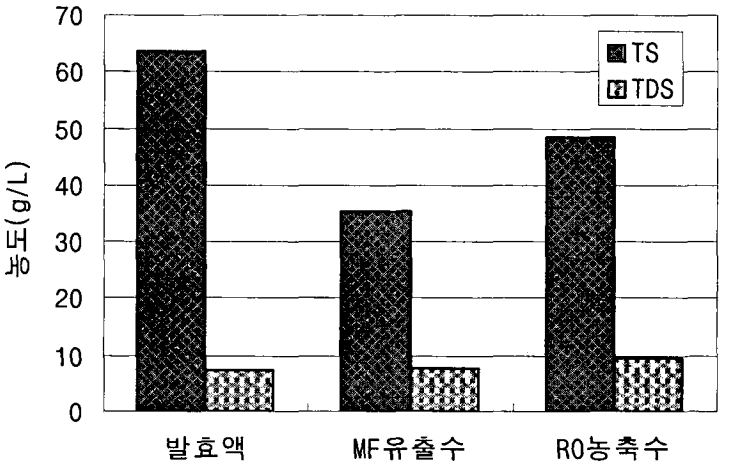
낮고, 정밀여과 유출수 보다 높은 것으로 나타났다. 그 이유는 발효액이 정밀여과 분리막을 통과하면서 고형물의 배제가 이루어졌고, 실험의 목적상 역삼투의 투과수를 사용하는 것이 아니라 농축수를 사용하였으므로 정밀여과의 유출수보다는 높다. 그림 3.157(d)는 농축 후의 CODcr의 농도를 측정한 결과를 나타낸 것이다. 그 결과 CODcr의 농도는 발효액 보다 높게 나타났으며, 정밀여과 유출수와는 비슷하게 나타났다. 그림 3.157(e)는 Cl^-이온의 농도변화를 나타낸 것이다. 그 결과 Cl^-이온의 농도는 여과가 진행됨에 따라 증가하는 것으로 나타났다.



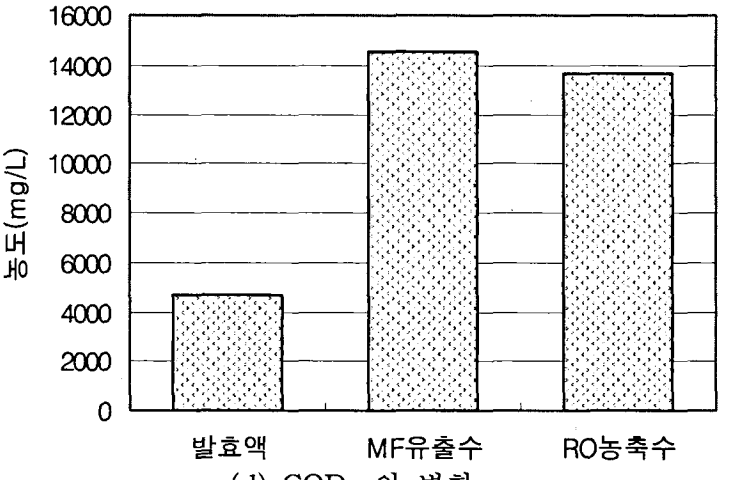
(a) pH의 변화



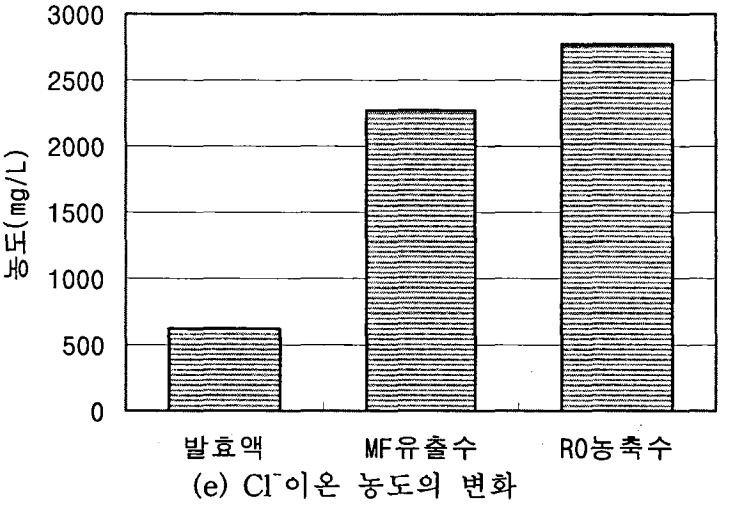
(b) 전기전도도의 변화



(c) TS와 TDS의 변화



(d) CODcr의 변화



(e) Cl^-이온 농도의 변화

그림 3.157 농축 후 수질 비교분석

나. 역삼투 농축액의 수질분석

역삼투 농축액의 수질분석 결과는 표 3.85에 나타내었다.

표 3.85 ICP-OES을 이용한 수질분석

존재 물질	농도(mg/L)
Na	3,754.27
K	3,161.60
Mg	170.596
Ca	735.79
Mn	ND
Fe	2.759
Al	0.419
Pb	0.050
Cu	ND
Cd	ND
Zn	9.768
Ni	0.633
Cr	ND

*ND : Not detetcted (<0.05 mg/L)

3.3.9. 제설제 비용 산출

(1) 음식물 쓰레기의 수거 및 운송

음식물 쓰레기 하루 발생량은 15톤으로 하면 16톤의 수거트럭 1대와 수거인원 2명이 필요하다.

(2) 액상형 친환경 제설제 생산공정

수거된 음식물 쓰레기는 가수분해반응기 → 연속발효조 → 정밀여과장치 → 역삼투장치의 공정과정을 거친다. 이 과정에서 발효조내의 pH조정을 위한 황산과 생산된 제설제의 중화를 위한 pH조정 약품으로 KOH(공업용)을 사용한다.

(3) 고정비용

고정비용에는 수거차량 구입비와 시설설비비용이다. 수거차량은 16톤 트럭한대로하고 기계설비비로서 가수분해반응기와 정밀여과 장치비, 역삼투 장치비, 연속 발효 장치비가 든다. 전기설비비 및 액상형 제설제의 보관할 수 있는 특정 보관장비비 등의 기타비용을 정한다.

(4) 운영비용

액상형 친환경 제설제 연간운영비용은 수거운반비, 인건비, 전기료, 시설유기보수비, 전화요금, 유류비 및 시약재료비로 구성된다.

위 단계에 따른 액상형 친환경 제설제의 생산비용을 산출하면 표 3.85과 같다.

표 3.86 제설제 생산비용

구 분		산 출 내 역
인건비	수거운반인건비	● 150만원/인*월×2인(운전원, 운반원)×12월/년=3,600만원/년
	시설운영인건비	● 150만원/인*월×2인(운전요원)×12월/년=3,600만원/년
동력 연료비	전기료	● 기본요금 : (4,190원/kW×100kW/월) +사용요금 : 55.8원/kW×100kW×10hr/일×26일/월 = (41.9+ 145.08)만원/월×12월/년 = 2,244만원 (2007년 기준 요금)
	연료비(경유)	● 800ℓ/월×550원/ℓ×12월/년 = 528만원/년
재료비	시약	● 황산(순도95%) : 60kg/일×634원/kg = 38,040원/일×26일/월×12월/년 = 1,187만원/년 ● 수산화칼륨(순도95%) : 0.21kg/kg×2160원/kg = 453.6원/kg×500kg/일×26일/월×12월/년 = 7,077만원
기계설비비 (기본투자비용)		● 가수분해반응기 10,000만원+정밀여과장치 2000만원+연속발효장치 10,000만원+역삼투장치 2000만원 = 24,000만원
수거차량 구입비		● 16톤 수거차량 10,000만원/대 (2007년 현재)
기타설비비(기본투자비용)		● 전기시설비 및 제설제 보관비용 등 10,000만원
기타 운영비		● 시설유기보수비 및 전기료 등 1,000만원/년
합 계		● 기본투자비용 44,000만원을 포함한 63,236만원 ● 향후 생산비용으로 지출되는 금액은 기본투자비용을 제외한 19,236만원/년

3.3.10. 실용화 검토

(1) 경제성 평가

표 3.87에서 현재 사용되고 있는 제설제, 미국의 CMA사의 제설제와의 비교 검토를 통하여 경제성을 평가하였다.

표 3.87 제설제 종류별 단가 비교

종 류	주 성 분	단 가(원/kg)	비 고
기존 제설제	염화 칼슘(CaCl2·H2O)	250	
미국 CMA社	Ca, Mg의 혼합	3,500	
본 연구	유기산 함유 EFD	≤ 1,000	실험 재료비 기준

본 연구에서 개발한 액상형 유기산 제설제의 단가는 생산시설을 기존의 음식물쓰레기 재활용 공공시설에 설치함으로 하여 시설비에 드는 투자비용을 절감하고 기존 시설의 설비를 이용함으로 하여 제설제의 생산 단가를 낮출 수 있다.

또한, 표 3.88와 표 3.89에 음식물쓰레기의 발생현황과 음식물쓰레기의 재활용 현황을 각각 나타내었다(환경부). 그 결과로 음식물쓰레기는 분리수거율이 증가할수록 발생량 역시 증가하는 것으로 나타났다. 또한 재활용율도 증가하였다.

표 3.88 음식물쓰레기 발생현황

구분	분리수거율 (%)	음식물쓰레기 발생량 (ton/일)
'04	81	11,464
'05	97	13,028

표 3.89 음식물쓰레기 재활용 현황

(ton/일)

구 분	민간시설		공공시설		합 계	
	시설	생산량	시설	생산량	시설	생산량
사 료 화	107	1453.8	16	234.7	123	1688.5
퇴 비 화	44	768.5	50	205.1	94	973.6
기 타	21	356.8	23	151.6	44	508.4
합 계	172	2,579.1	89	591.4	261	3,170.5

표 3.89은 '06년도 하반기까지의 재활용량을 나타내고 있다. 현재 음식물쓰레기의 재활용율은 약 23%정도에 그치고 있다. 여기서 음식물쓰레기를 이용한 제설제의 생산으로 재활용율을 더 높이는 효과를 기대할 수 있다.

또한, 기타 재활용 상품을 생산하는 시설에서는 음식물쓰레기의 중간원료를 무상으로 공급하는 업체도 있어 제설제 생산비용은 감소시킬 수 있다.

(2) 악취제어

친환경성 액상형 제설제의 사용성을 높이기 위해서는 악취를 제거하거나 제어할 수 있어야 한다. 그러나 MF/RO 공정을 이용한 발효액 농축에서 MF공정 단계에서 100%의 균체 및 콜로이드의 제거도 가능하여 악취의 희석이 가능하다. 그리고 차아염소산나트륨과 같은 미생물 생장을 방해하는 약품을 첨가하여 농축액에서 미생물이 생장하여 발생할 수 있는 악취를 예방하고 도보통행이 많은 도심지의 살포시 방향성분이 있는 약품을 혼합 살포함으로서 악취를 제어할 수 있다.

(3) 보관성과 사용성 향상

액상형 제설제의 특징은 슬러시 형태로 개발된 것으로 보관성을 높이기 위해 농축단계에서 고농도로 농축하고 여기에 미생물의 생장을 억제하는 차아염소산나트륨과 같은 약품을 첨가하여 농축액의 성상변화도 방지하면서 슬러시 형태를 그대로 유지하고 보관할 수 있게 보관탱크를 만들어 보관하여야 한다. 보관성을 높이기 위해 고체화를 할 경우 pH조정제로 사용된 수산화칼륨(KOH) 대신에 수산화칼슘(CaOH)를 사용하면 고체도 가능하다. 하지만 고체화를 할 경우 건조공정이 새로 들어가야 하고 건조공정에 들어가는 비용으로 제설제 생산비의 상승도 고려하여야 한다. 또한 고체화에 따른 용해성의 저해가 우려되며 기존의 습식살포방식의 제설작업에서 제설이 끝나고 제설제의 성분이 도로위에 남아 미끄럼저항을 떨어뜨리는 문제가 있었으나 슬러시 형태의 액상형 제설제는 용해성이 높아 제설작업 후에 도로에 남는 물질이 없어 미끄럼저항 향상을 보였다.

악취나 보관등의 문제로 실제 사용하기 힘들 것으로 보이나 현재 도로에 제설역할을 위해 구비하는 모래나 염화칼슘 박스를 대신하여 액상형 제설제를 닫은 제설제 탱크를 구비해 놓으면 사용할 수 있을 것으로 보인다.

(4) 공정의 실질적 적용

음식물쓰레기 재활용이라는 측면에서 볼 때, 제설제 생산시설은 기존의 음식물쓰레기를 처리하는 업체에 설치하는 것이 경제적으로 효율적이다. 표 3.89에서 보듯이 사료화나 퇴비화 등의 재활용 생산업체들이 많이 존재하며 사료화나 퇴비화의 공정중 제설제 생산에 필요한 공정은 같이 사용함으로 하여 시설비를 줄이고 계속적을 음식물쓰레기를 처리하고 있었기 때문에 음식물쓰레기 수거에 드는 비용 역시 줄일 수 있다. 또한, 기존의 시설을 가추고 있는 업체에 생산시설을 설치함으로 인해 적은 시간에 실용화할 수 있을 것이다. 따라서 입지적 여건과 경제적 여건으로 판단하였을 때 제설제 생산시설을 따로 분리하여 설치하기 보다는 기존 업체에 설치하는 것이 나을 것으로 판단된다.

(5) 생산 후 남은 슬러지 및 RO투과수의 처리

제설제를 생산시 발효액을 MF공정을 이용하여 고액분리하고 남은 슬러지의 일부는 발효조로 반송하고 남은 슬러지는 퇴비화공정으로 보내 퇴비화할 수 있을 것으로 보인다. 또한 RO투과수의 경우 하수처리장으로 보내 처리한다.

3.3.11 제설제의 성능 평가 실험

가. 용해열 및 어는점 측정결과

기존 제설제인 염화칼슘, 염화나트륨, 염화칼슘과 염화나트륨의 혼합염(3:7), 염화마그네슘과 환경 친화 제설제인 CMA(미국)와 유기산과 Ca, Mg의 혼합염인 CMO의 어는점 및 공융점 측정결과를 표 3.91에 나타내었다.

실험에 사용한 희석률은 융빙재료 1mole과 반응하여 완전 가수분해 될 때 필요한 물의 mole 수의 200배가 되도록 정하였으며 물 2mole과 반응할 경우 400배로 희석하였다. 실험결과 염화칼슘과 CMA의 용해열이 0.315kJ/g, 0.444kJ/g로 가장 많은 열이 발생 하는 발열 반응을 보여 초기 융빙 효과가 우수 할 것이라 생각되지만 CMA의 경우 콘크리트의 열화를 촉진시킬 수 있다. 염화나트륨의 경우 -0.074kJ/g로 열을 흡수하는 흡열 반응을 보였다. CMO의 경우는 0.165~0.181로 유기산염의 비율에 상관없이 비슷한 열을 방출하였다.

어는점 실험결과는 표 3.90에 나타나 있으며 공융점은 대부분 측정되지 않았고

제설제별로 어는점을 비교하였다.

표 3.90 용해열 측정 결과

화합물	화학식	희석률	용해열	
			kJ/mol	kJ/g
염화칼슘 (2수화물)	$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	400배	46.35	0.315
염화나트륨	NaCl	200배	-4.34	-0.074
염화칼슘:염화나트륨 (3:7)	-	200배 (염화칼슘400배)	11.27	0.055
염화마그네슘 (6수화물)	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	400배	13.02	0.064
CMA	$CaMg_2(CH_3CO_2)_6$	400배	196.83	0.444
CMO(1:1)	-	400배	48.384	0.17
CMO(1:2)	-	400배	51.408	0.181
CMO(2:1)	-	400배	46.872	0.165

표 3.91 어는점 및 공융점 측정결과

화 합 물	어는점(℃)		공융점(℃)		
	10%	20%	10%	20%	문헌보고[1]
염화칼슘 (2수화물)	-4.6	-13.9	-	-	-51.1(29.8%)
염화나트륨	-6.9	-17.5	-23.1	-24.4	-21.1(23.3%)
염화칼슘:염화나트륨 (3:7)	-6.9	-17.7	-27.7	-27.9	-
염화마그네슘 (6수화물)	-3.5	-8.5	-45	-38.6	-33(21.65%)
CMA	-6	-18.9	-	-	-27.8(32.5%)
CMO(1:1)	-3.5	-11.5	-	-	-
CMO(1:2)	-3.2	-9.3	-	-	-
CMO(2:1)	-3.8	-9.4	-	-	-

측정결과 CMA가 -18.9℃로 가장 우수한 효과를 보였으며 기존 제설제의 경우 20% 수용액에서 염화칼슘은 -13.9℃, 염화나트륨의 경우 -17.5℃ 염화칼슘과 염화나트륨의 혼합염은 -17.7℃로 모두 우수한 효과를 보였고 CMO의 경우 유기산염의 비율에 따라서 거의 차이가 보이지 않았으며 어는점은 -9.3~-11.5℃로 염화칼슘과 비교해보면 약 70%정도의 효과를 보여 우리나라와 같이 겨울철 온도가 따뜻한 곳에서 사용하기에는 적절할 것이라 판단된다.

나. 용융실험 및 침투실험 결과

얼음용융실험은 -7℃, -12℃에서 각 제설제별로 얼음에 살포한 후 얼음의 녹는양을 누적하여 측정하였으며 실험결과는 그림 3.158과 3.159에 나타내었다. 그림 3.158에서 얼음용융실험 결과를 보면 용해열이 높은 CMA(미국)와 염화칼슘(2수화물)의 경우 10분이 경과 하였을 경우 초기 융빙효과가 가장 뛰어났으며 염화나트륨, 염화칼슘과 염화나트륨의 혼합염(3:7), 염화마그네슘의 경우도 우수한 융빙효과를 보였다. 60분이 경과하였을 때는 염화칼슘과 염화나트륨 혼합염이 가장 우수한 융빙효과를 보였다. 이것은 염화칼슘의 속효성과 염화나트륨의 지속성에 의한 효과로 볼 수 있다. 기존 제설제와 CMO간의 융빙특성을 비교해 보면 CMO의 경우는 프로피온산보다 초산의 함량이 높은 경우 약간 우수한 효과를 보였으며, 60분 경과 후 염화칼슘과 비교해보면 약 60~70%정도의 융빙효과를 보였다.

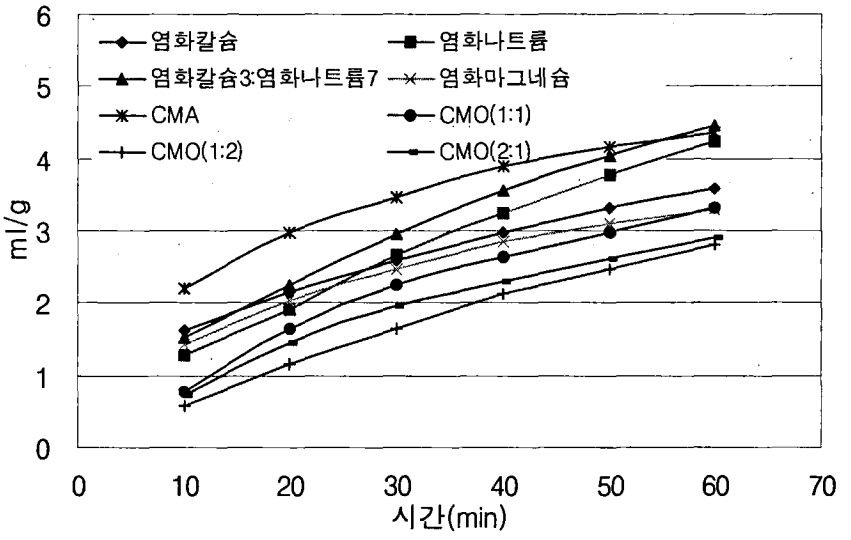


그림 3.158 -7℃에서의 융빙량 실험 결과

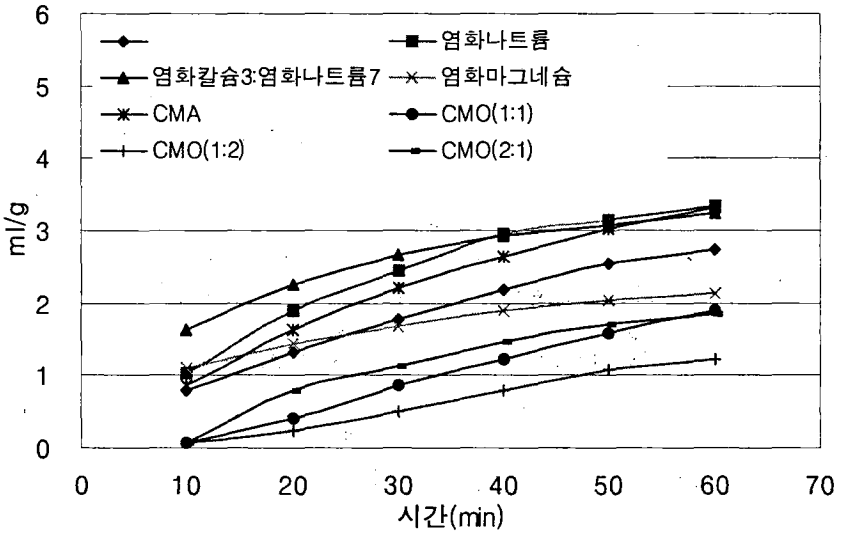


그림 3.159 -12℃에서의 융빙량 실험 결과

그림 3.159의 융빙량 실험 결과를 보면 기존제설제의 경우 -12℃에서의 융빙량 효과는 전체적으로 좋았으나 기존제설제와 CMO를 비교해 보면 10분이 지나도 거의 융빙효과가 없었으며 60분이 지난 후에는 염화칼슘에 비해 융빙효과는 약 40~60%정도에 불과해 -10℃ 이하 에서는 융빙 효과가 떨어짐을 알 수 있다. 따라서 겨울철 기온이 많이 떨어지는 강원도 일부 산간지방을 제외한 지역에서는 사용가능할 것으로 판단된다.

얼음침투실험은 얼음용융실험과는 달리 융빙제가 수직방향으로 얼음을 녹이는 정

도를 측정하기 위한 것이며 얼음-포장을 분리하는 것으로 융빙제의 중요한 특성이라 할 수 있다. 온도는 -7℃에서 실험하였으며 실험결과는 그림 3.160에 나타내었다. 침투율 면에서는 기존 제설제가 대부분 우수한 침투 효과를 보였으며 CMO의 경우는 초산의 함량이 높은 경우가 프로피온산 함량이 높은 경우보다 약간 침투효과가 우수하였고 30분이 지난 후 침투효과는 기존 제설제에 비해 약 40%정도에 불과해 침투효과가 상당히 떨어지는 것을 알 수 있다. 그러나 침투율은 융빙제의 밀도차에 의해 영향을 많이 받으므로 침투율이 좋다고 해서 반드시 융빙효과가 좋은 것은 아니며 Nixon 등(2005)은 얼음침투실험은 융빙 특성을 평가하기에는 적절하지 않다고 하였다.

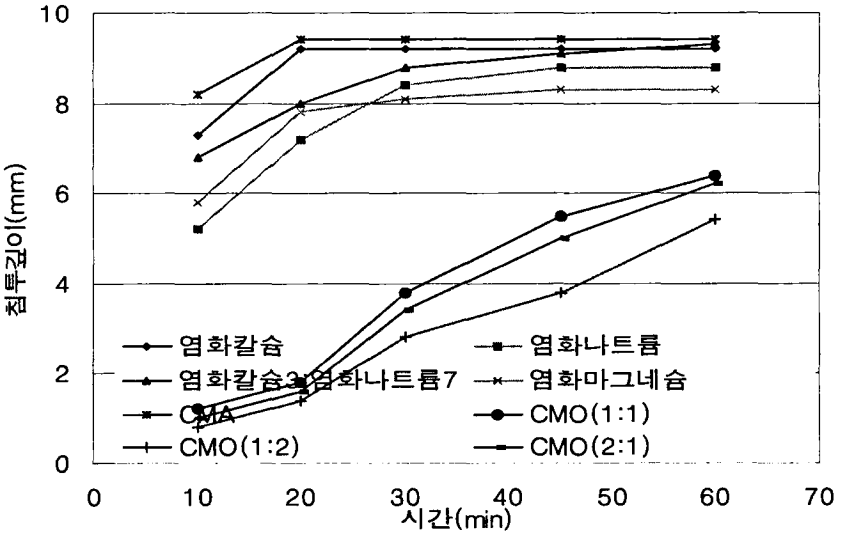


그림 3.160 -7℃에서의 얼음 침투 실험 결과

3.3.12 미끄럼저항 측정

가. 노면 결빙 후 제설제 사용에 따른 미끄럼 저항 측정결과

(1) 고체염 살포

그림 3.161와 3.162는 실내에서 제작한 밀입도 아스팔트 시편과 타이닝 콘크리트 시편에서 영하 5℃에서 노면 결빙시 제설제 살포 후 시간경과에 따른 미끄럼저항 변화를 나타내고 있다. 그림 3.161의 아스팔트 시편보다 그림 3.162의 콘크리트 시

편에서 미끄럼저항 값이 습윤 상태로 회복되는 시간이 약 10분 이상 빠르게 나타났다. 콘크리트 표면에서 더 빨리 녹는 이유는 주변의 온도가 콘크리트 표면으로 더 빨리 전달되기 때문이다. 아스팔트 시편과 콘크리트 시편 모두 염화물 제설제인 염화칼슘, 염화나트륨, 3:7 혼합염이 미끄럼저항 값이 습윤 상태 까지 도달하는데 걸리는 시간이 저염화물 제설제인 X-73, 환경친화제설제인 CMO보다 빠름을 알 수 있다. 염화물 제설제 중에는 염화나트륨이 초기 미끄럼저항 값이 가장 높게 나타났고 아스팔트 시편에서 약 70분 경과 후, 콘크리트 시편에서 약 60분 경과 후 습윤 상태의 미끄럼저항 값을 보여 미끄럼저항 값이 습윤 상태로 회복되는 시간이 가장 빠름을 알 수 있다. 염화나트륨의 경우 입경이 다른 제설제 보다 작아 골고루 살포되어 얼음 입자표면을 매끄럽게 만들어 미끄럼저항성을 향상 시킨 것으로 판단된다. 이승우 등(2005) 연구에 의하면 용해열이 높은 X-73, 염화칼슘 순서로 초기 융빙 효과가 가장 우수한 것으로 나타났으나 미끄럼저항 회복 시간은 입경이 가장 크고 모양이 원형인 X-73이 염화물 제설제에 비해 약 10~20분 정도 느림을 알 수 있다. 따라서 미끄럼저항성에는 융빙 성능 뿐만 아니라 입자크기와 모양도 영향을 미침을 알 수 있다. 그림 3.163과 3.164은 영하 10℃에서 아스팔트와 콘크리트시편의 미끄럼저항회복 시간을 나타내고 있다. 전체적으로 -5℃보다 습윤상태로 미끄럼저항값이 회복되는 시간이 약 20분 정도 느리게 나타났다.

1)습윤상태:얼음이 제설제에 녹아 포장노면에 용액이 고여 있는 상태(단위:BPN)

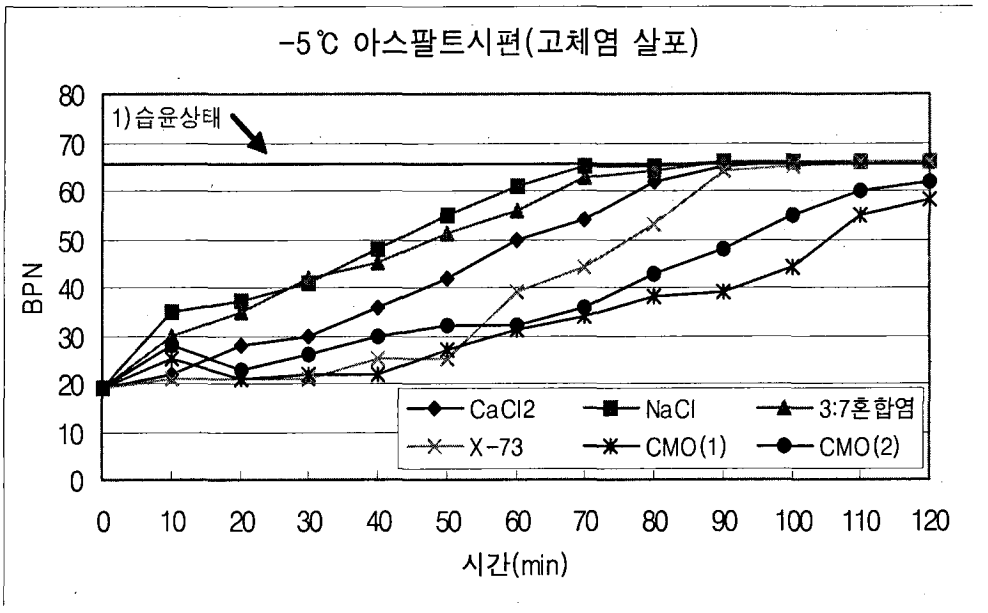


그림 3.161 노면 결빙시 제설제 살포 후
시간경과에 따른 미끄럼저항 변화

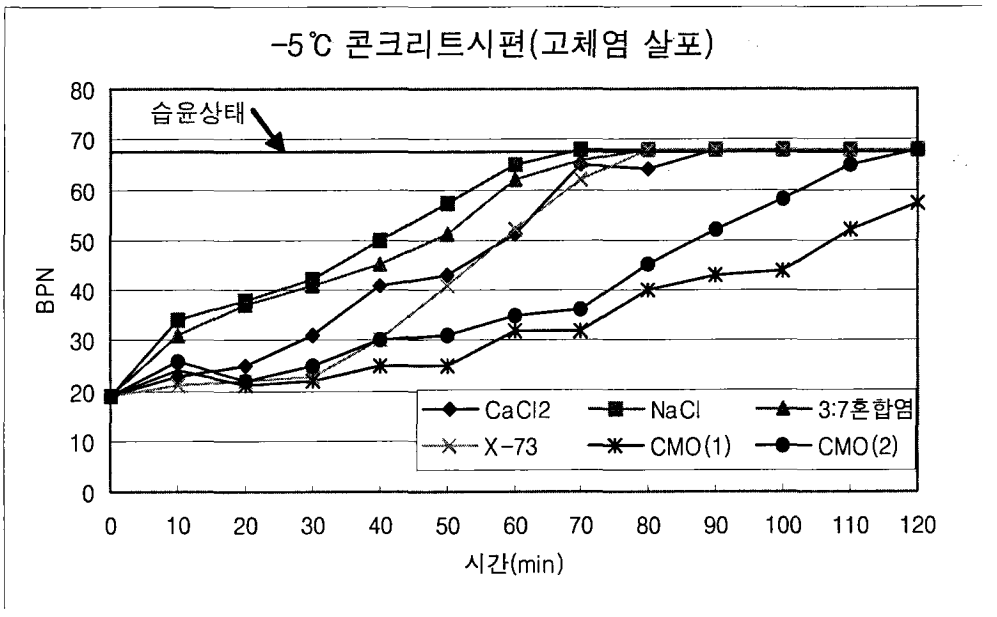


그림 3.162 노면 결빙시 제설제 살포 후
시간경과에 따른 미끄럼저항 변화

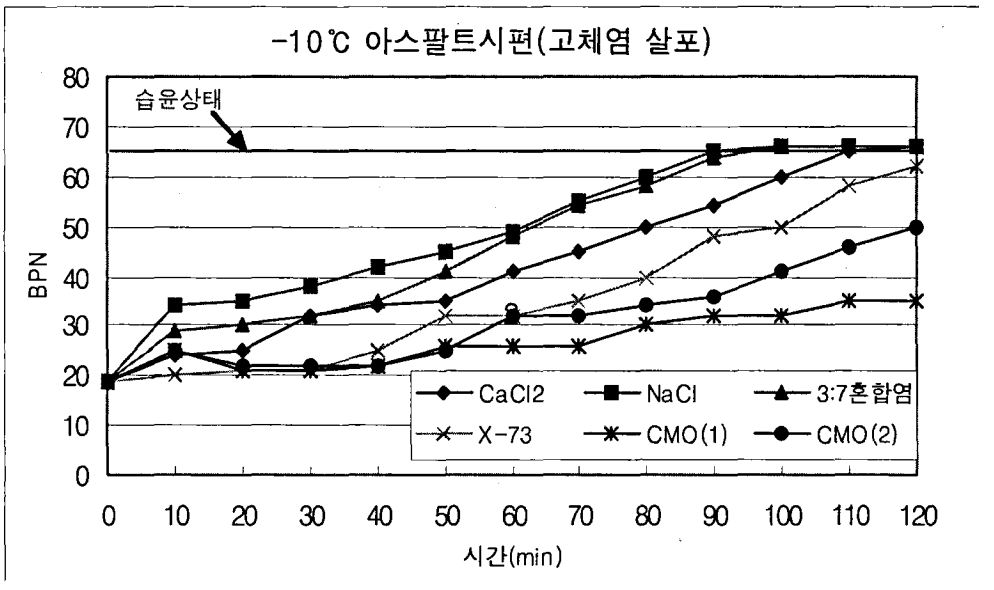


그림 3.163 노면 결빙시 제설제 살포 후
시간경과에 따른 미끄럼저항 변화

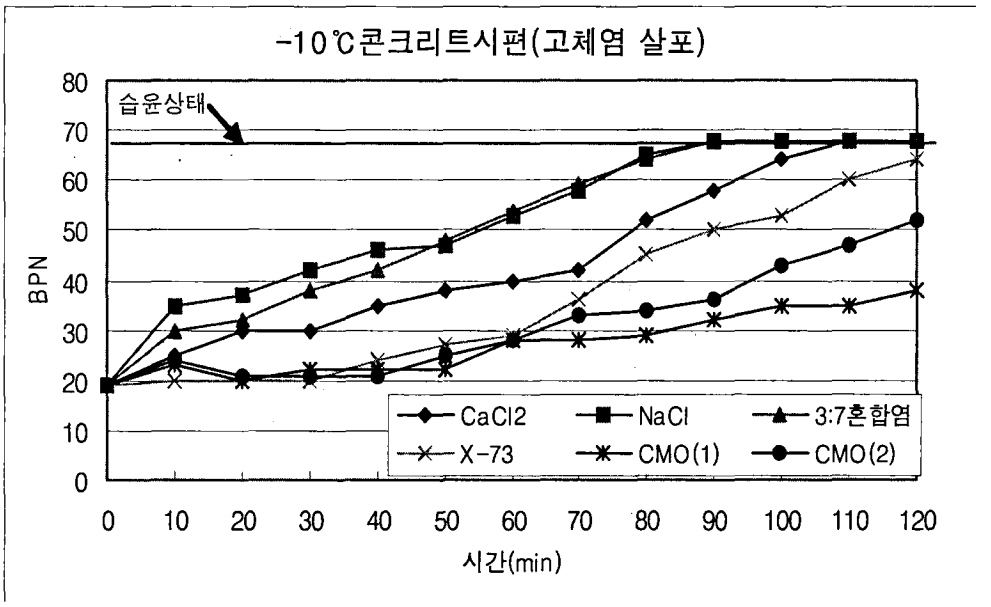


그림 3.164 노면 결빙시 제설제 살포 후
시간경과에 따른 미끄럼저항 변화

(2) 수용액 살포

현재 한국도로공사에서 사용하고 있는 제설방법인 염화칼슘(30%수용액)과 염화나트륨의 3:7혼합염과 환경 친화 제설제인 CMO(1), CMO(2)를 수용액으로 제조하여 -5℃에서 살포한 후 아스팔트 시편과 콘크리트 시편에서의 미끄럼저항 변화는 그림 3.165과 3.166에 나타내었다. 3:7 혼합염의 경우 습윤상태로 미끄럼저항 값이 회복되는데 걸리는 시간은 50분으로 나타났다. CMO(1)의 경우 습윤상태로 회복되는데 걸리는 시간은 70분으로 3:7 혼합염보다 20분 늦게 습윤상태로 회복되었다. CMO(2)는 3:7 혼합염에 비해 5~10분 정도 늦게 습윤상태로 회복되어 고체염 살포방법에 비하여 우수한 살포효과가 우수함을 알 수 있다. -10℃에서 수용액으로 살포한 후 아스팔트 시편과 콘크리트 시편에서의 미끄럼저항 변화는 그림 3.167과 3.168에 나타내었다. 고체염 살포방법은 CMO의 경우 습윤상태로 회복되는데 걸리는 시간은 기존 제설제에 비하여 40분 이상 차이가 났으나 수용액으로 제조하여 살포한 방법은 10~20분 정도밖에 차이가 나지 않았다. 이는 수용액 살포방법이 고체염 살포방법보다 융빙효과가 우수하기 때문이다. 기존제설제의 경우 수용액으로 살포할 경우 고체염 살포방법보다 융빙효과가 우수해 습윤상태로 도달하는 시간이 10분 이상 빠르게 나타났다.

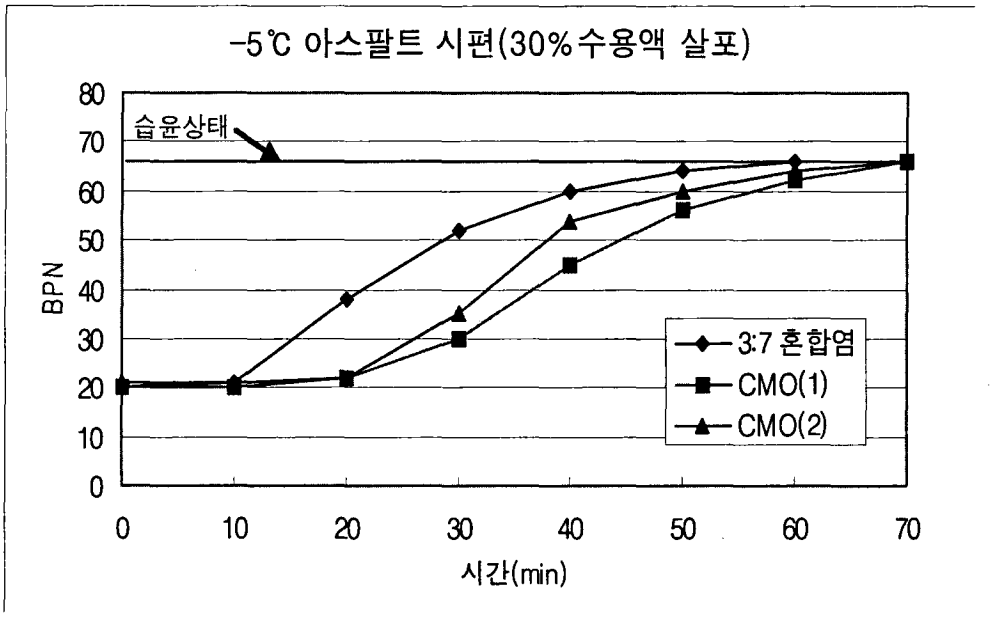


그림 3.165 노면 결빙시 제설제 살포 후
시간경과에 따른 미끄럼저항 변화

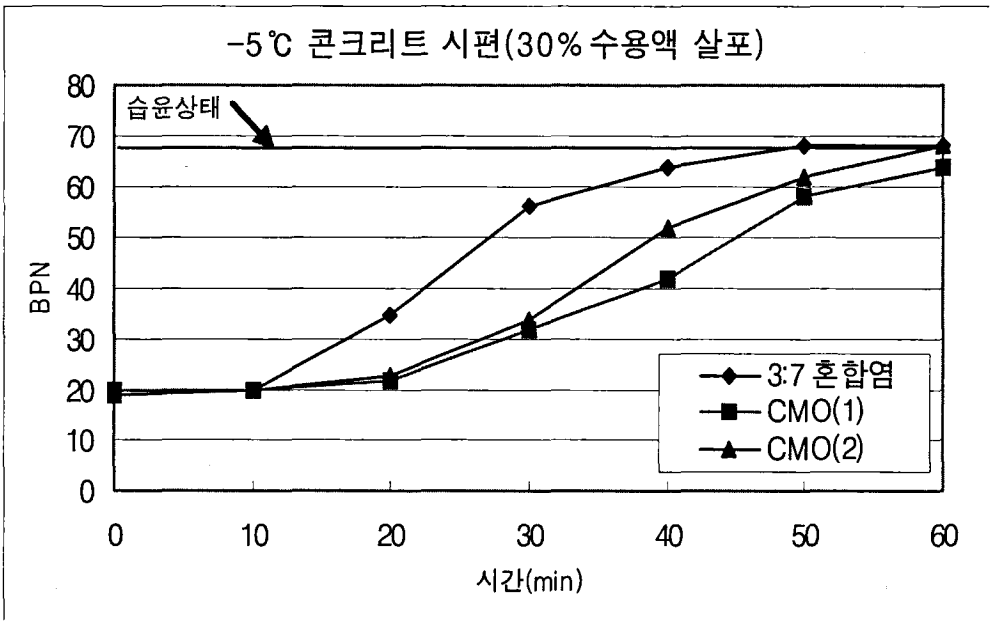


그림 3.166 노면 결빙시 제설제 살포 후
시간경과에 따른 미끄럼저항 변화

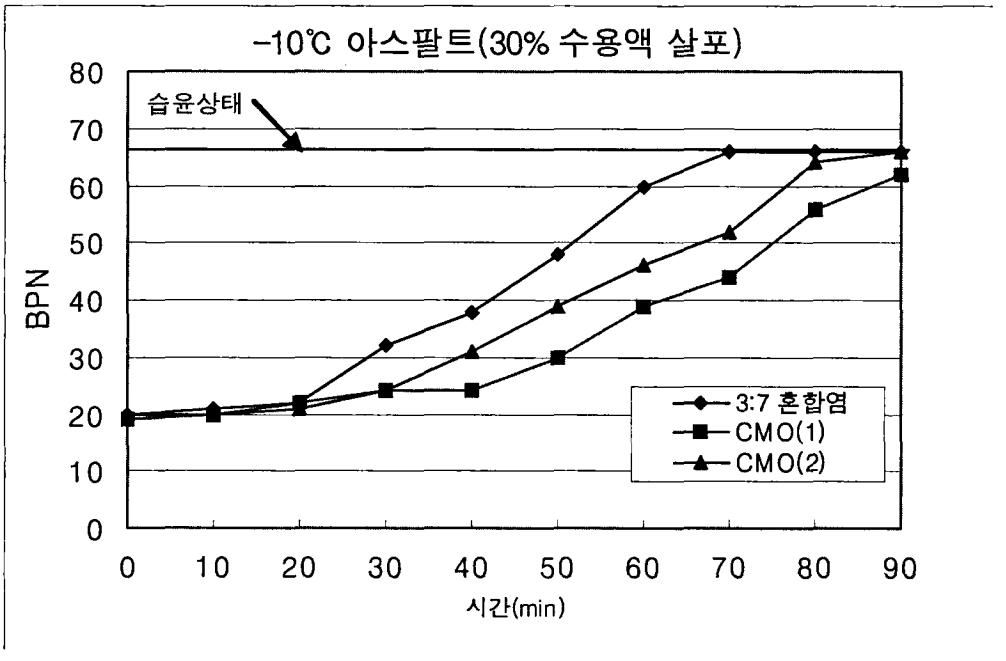


그림 3.167 노면 결빙시 제설제 살포 후
시간경과에 따른 미끄럼저항 변화

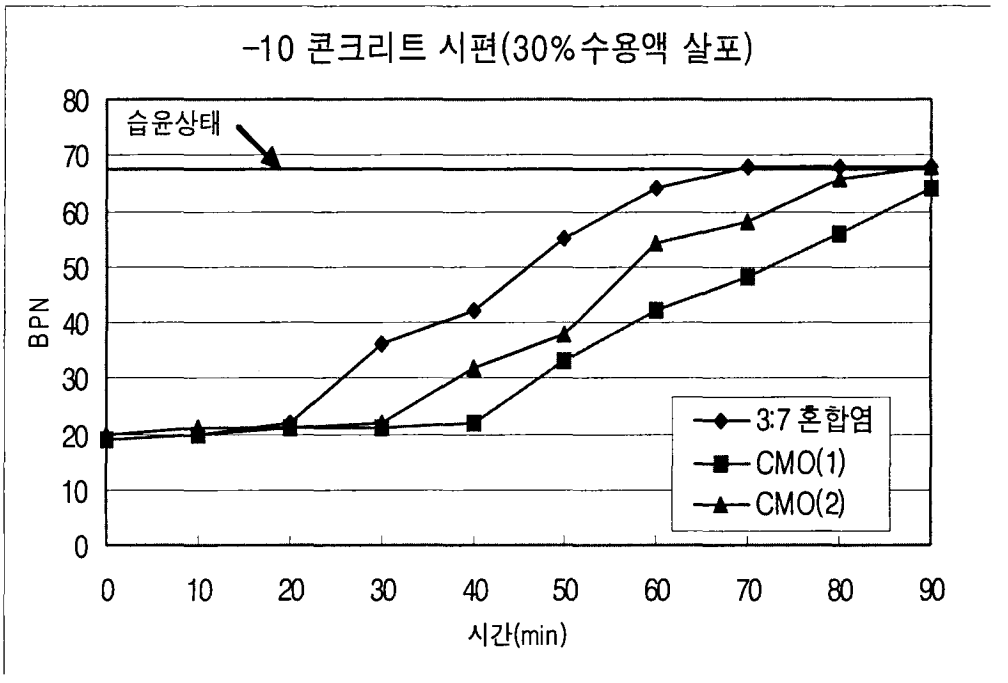


그림 3.168 노면 결빙시 제설제 살포 후
시간경과에 따른 미끄럼저항 변화

나. 제설제 사용 후 잔류 제설제에 의한 미끄럼저항 측정

아스팔트와 콘크리트 포장시편에서 제설제 살포 후 노면상에 제설제가 잔류 하였을 경우 건조 상태와 습윤 상태에서 제설제 종류별 미끄럼 저항 측정결과는 그림 3.169와 3.170에 나타내었다. 아스팔트 시편에 비하여 콘크리트 시편에서 미끄럼저항 값이 높게 측정되었으며 제설제 종류별로는 X-73를 제외하고 미끄럼저항 값이 크게 차이가 나지 않았다. 콘크리트 시편에서 미끄럼저항 값이 높게 측정된 이유는 타이닝 공법을 사용하였기 때문에 타이닝 홈 속으로 제설제가 들어가 콘크리트 표면에 고무슬라이더와 제설제에 의한 롤링현상으로 미끄럼 저항성이 향상되었고 X-73의 경우 미끄럼저항 값이 가장 작게 나타났는데 이는 입경 크기가 가장 크고 모양이 원형이므로 고무슬라이더와 X-73과의 롤링 현상으로 인해 미끄럼저항성을 감소시킨 것으로 판단된다. 노면 조건이 건조 상태일 경우 습윤 상태 보다 전체적으로 약간 높은 미끄럼 저항 값을 나타내고 있다.

1)습윤상태 : 용액이 포장 노면에 고여 있지 않으나 젖어있는 상태

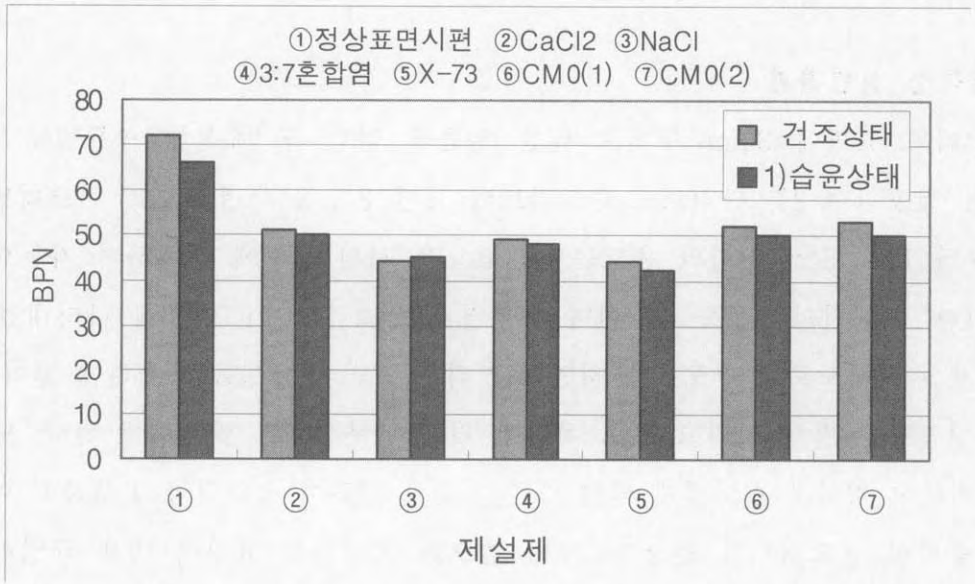


그림 3.169 노면 잔류 제설제의 BPT측정결과(아스팔트시편)

1)습윤상태 : 용액이 포장 노면에 고여 있지 않으나 젖어있는 상태

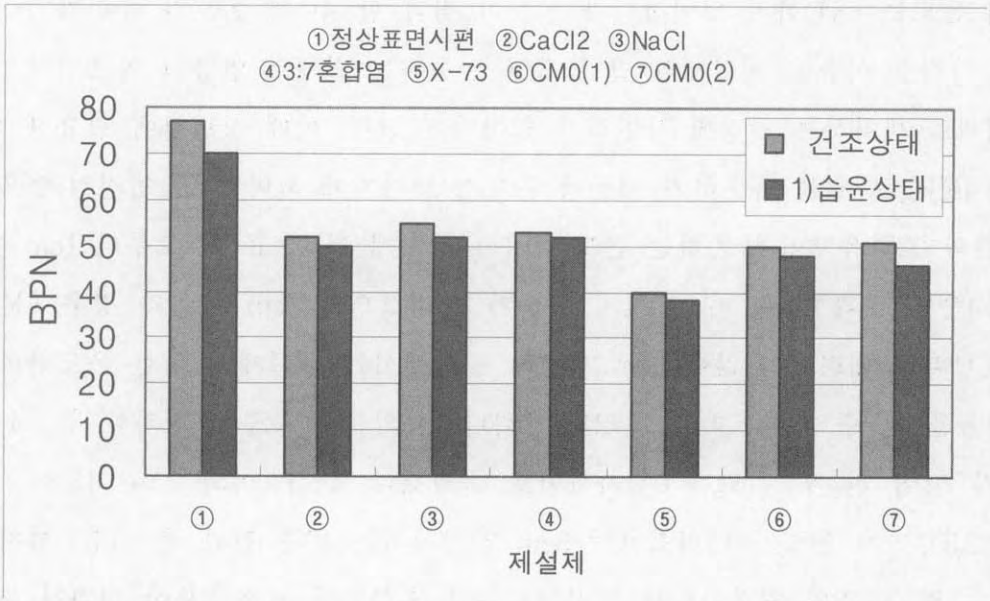


그림 3.170 노면 잔류 제설제의 BPT측정결과(콘크리트시편)

3.3.13 제설제가 콘크리트에 미치는 영향

가. 열특성 실험결과

콘크리트 표면에 3mm 두께로 얇은 얼음을 얼린 후 제설제 종류별로 고체염 3kg/m^2 살포하여 2분 간격으로 콘크리트의 표면 온도를 측정하였고, 콘크리트 표면으로부터 1cm, 3cm 깊이의 온도는 I-button을 시편 내부에 설치하여 자동으로 계측하였다. 시험시의 온도는 0℃이며 실험결과는 그림 3.171~3.176에 나타내었다. 염화물 제설제를 도로에 살포하게 되면 콘크리트 표면의 온도를 급격하게 떨어뜨리게 되어 열충격을 발생 시키고 온도 차이에 의해 내부응력이 발생하게 된다. 또한 겨울철 기온이 영하로 떨어지게 되면 층간 동결로 인하여 응력차가 발생하고 이때 발생한 응력이 콘크리트의 인장강도보다 높으면 콘크리트 표면에 미세 균열이 발생할 수 있다

그림 3.171은 제설제를 얇은 얼음층에 살포한 후 염화칼슘의 온도변화를 나타내고 있다. 일반적으로 얼음에 염화칼슘을 뿌릴 경우 발열반응을 보이기 때문에 표면의 온도가 올라갈 것으로 예상했으나 이와는 반대로 표면의 경우 2분이 경과 하였을 때 온도는 -8℃까지 떨어졌다가 시간이 경과 할 수 록 온도가 올라가기 시작하였다. 이러한 이유는 제설제의 발열 흡열 반응과는 별개로 얼음이 녹으면서 고체에서 액체로 변화하는 과정에 상변화가 일어나게 된다. 이때 상변화에 필요한 에너지는 33.4KJ/g로 열을 흡수하기 때문에 온도가 낮아지게 되며 보통 빙정점(얼음과 고체염류의 포화용액이 공존하는 온도)까지 내려가게 된다. 표면으로부터 1cm 깊이의 경우 4분이 경과한 후 -2.5℃까지 온도가 내려갔으며 3cm 깊이의 경우 4분 경과 후 -1℃바께 내려가지 않아 3cm 이하의 깊이에서는 제설제에 의한 온도변화가 거의 없음을 알 수 있다. 그림 3.172의 염화나트륨의 경우 2분이 경과한 후 -4℃까지 온도가 떨어 진 후 온도가 0℃가까이로 올라갔다. 1cm깊이의 경우 4분이 지났을 때 - 2.5℃까지 온도가 내려갔으며 3cm 깊이에서는 12분 경과 후 -1.5℃까지 내려갔다. 그림 3.173의 염화칼슘과 염화나트륨의 혼합염의 경우 2분이 경과한 후 -10.5℃로 가장 크게 표면의 온도 변화가 발생하였으며 1cm 깊이에서는 8분경과 후 -4℃, 3cm 깊이에서는 12분 경과 후 -1.5℃까지 온도가 내려갔다. X-73의 경우 2분 경과 후 표면온도는 약 -8℃까지 내려갔으며 1cm 깊이에서는 4분 경과 후 -2.5℃, 3cm 깊이에서는 10분 경과 후 -2℃까지 내려갔다. CMO(1)의 경우 2분 경과 후 -

4℃까지 내려갔으며 1cm, 3cm의 깊이에서는 각각 -1℃, -0.5℃로 온도가 내려가 포장 내부의 온도에는 거의 영향을 미치지 않음을 알 수 있다. CMO(2)의 경우는 2분이 지난 후-7℃까지 내려갔으며 1cm, 3cm의 깊이에서는 각각 6분 후 -4℃, 12분 후 -1℃로 온도가 내려갔다.

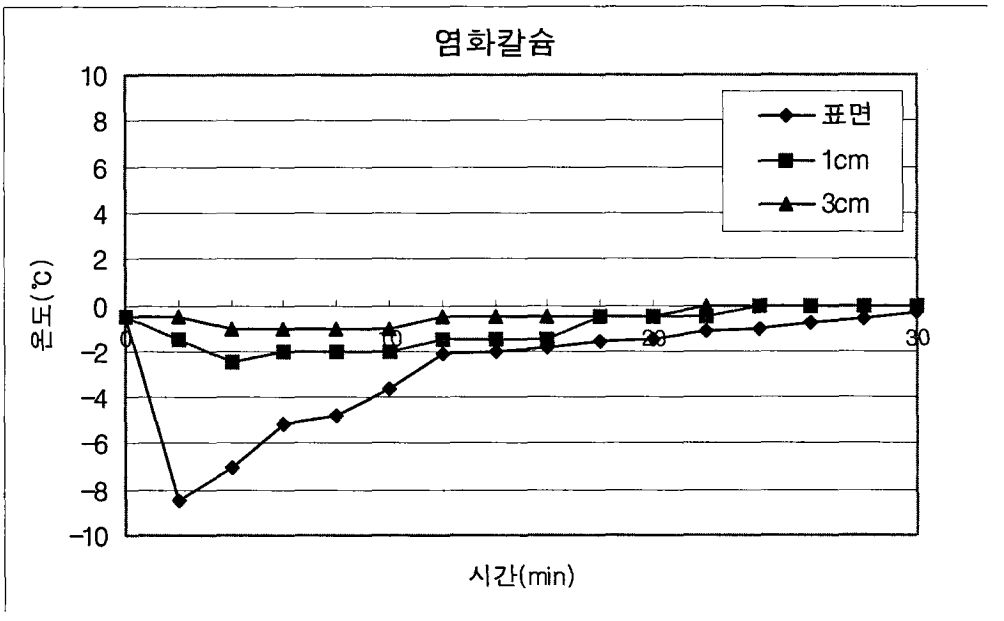


그림 3.171 염화칼슘 살포 후 콘트리트의 온도변화

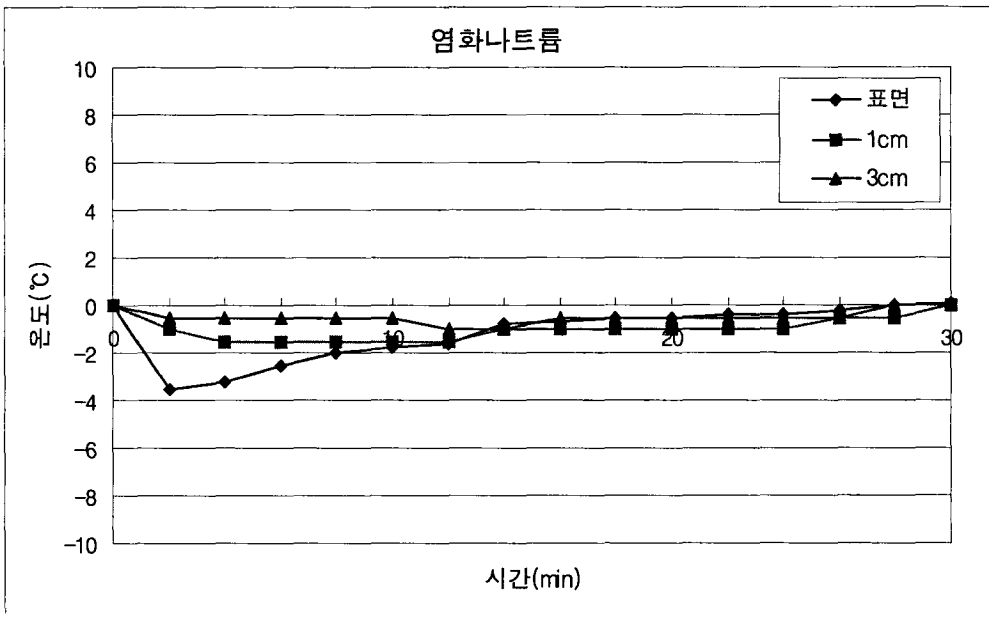


그림 3.172 염화나트륨 살포 후 콘트리트의 온도변화

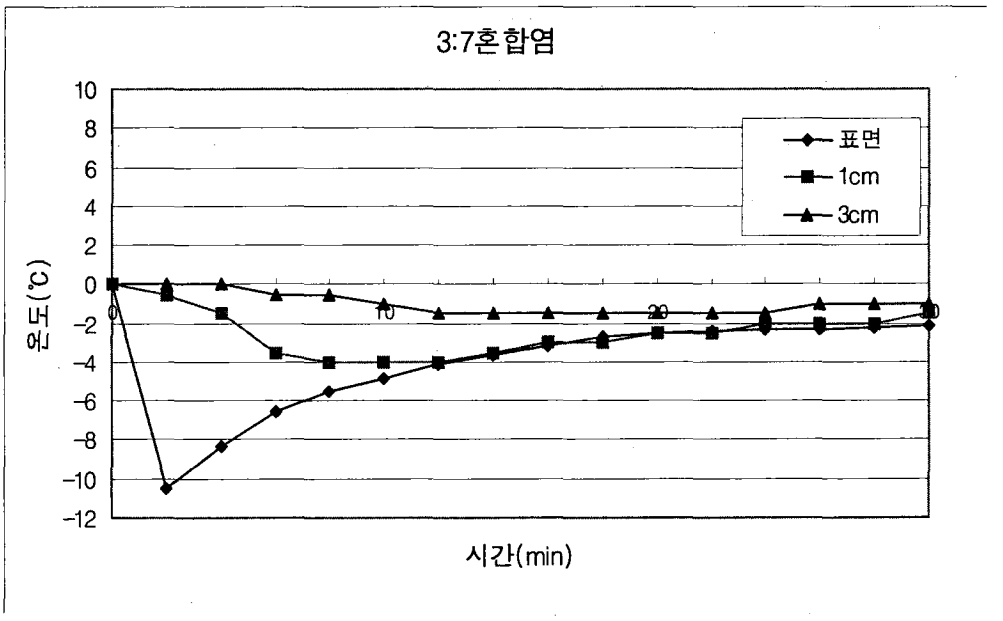


그림 3.173 3:7 혼합염 살포 후 콘트리트의 온도변화

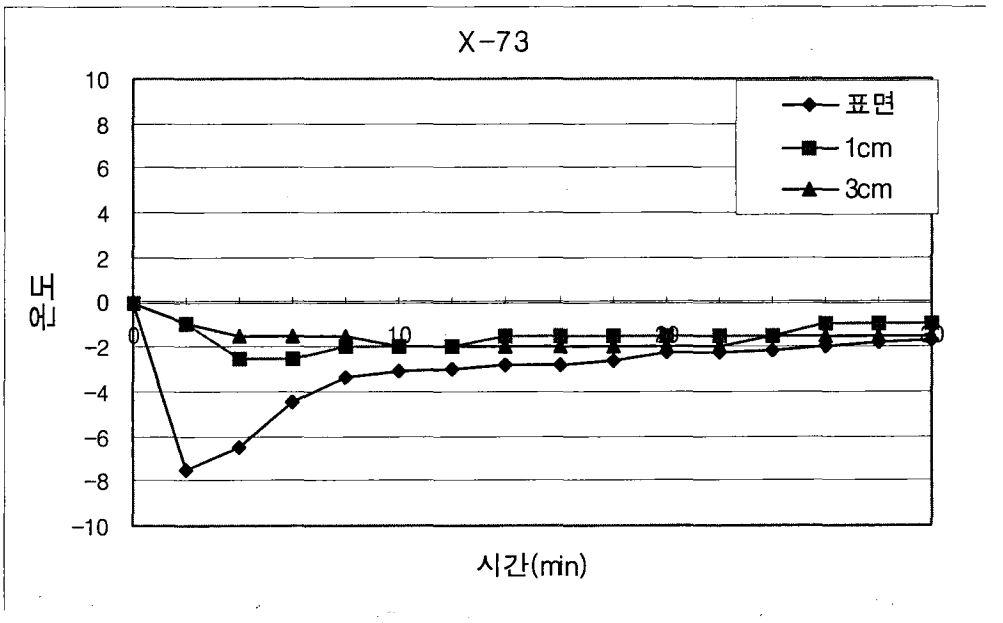


그림 3.174 X-73 살포 후 콘트리트의 온도변화

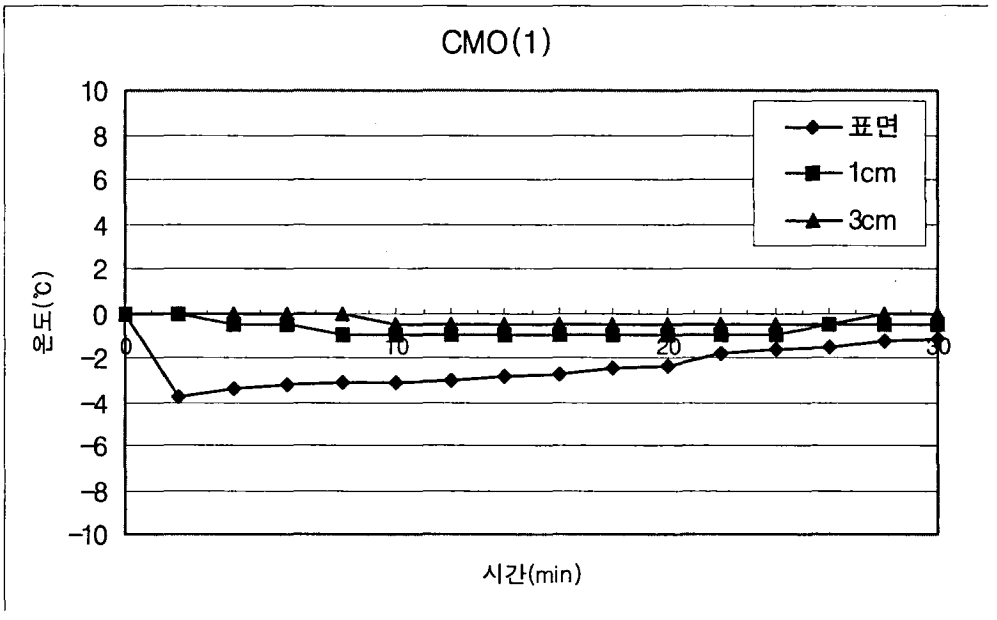


그림 3.175 CMO(1) 살포 후 콘트리트의 온도변화

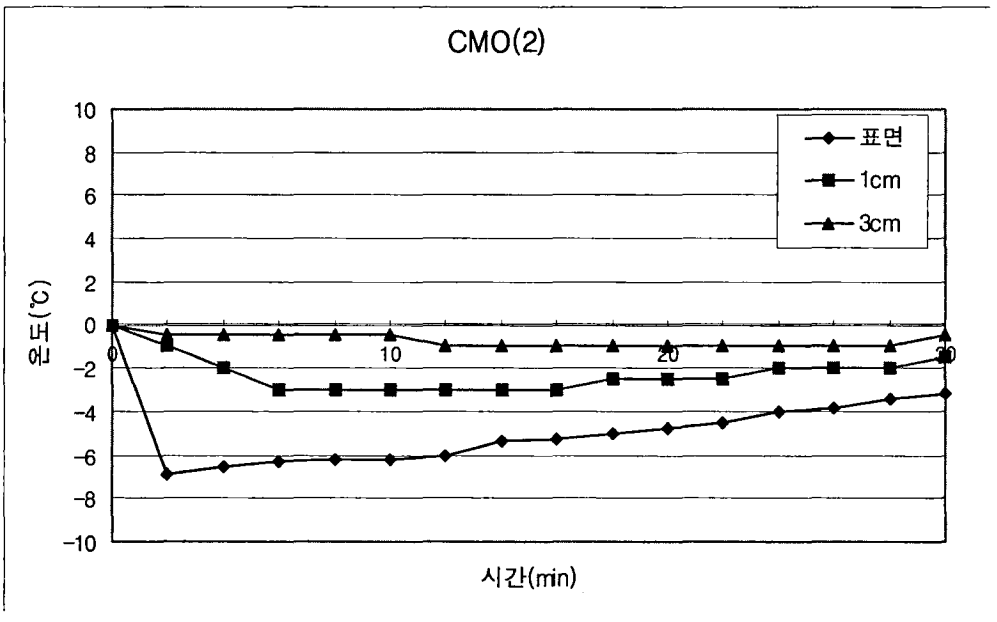
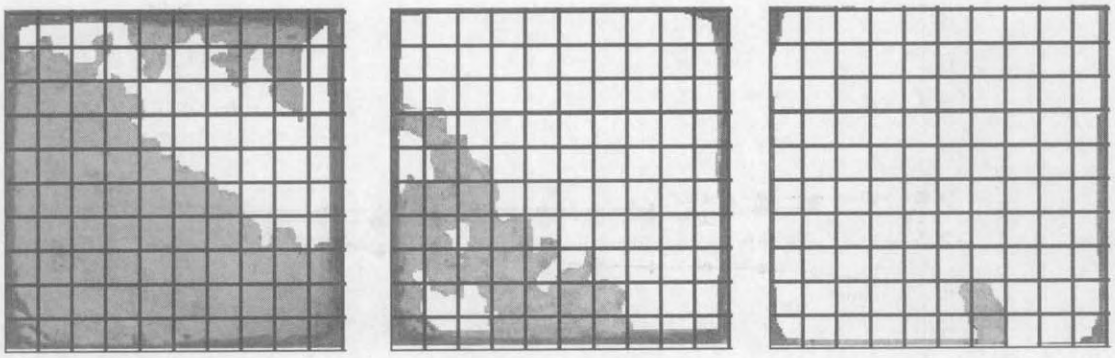


그림 3.176 CMO(2) 살포 후 콘트리트의 온도변화

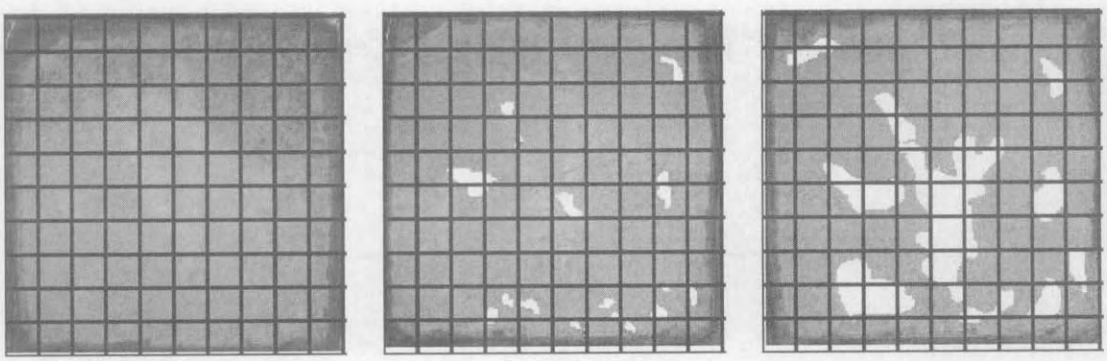
나. 표면박리 실험결과

콘크리트 표면에 발생한 scaling의 면적은 융빙액에 장시간 노출되어 있고 동결융해 반복횟수가 증가할수록 넓게 나타났다. 육안 관측 결과 NaCl 용액에 노출된 시편의 scaling이 가장 심하게 나타났고 친환경 제설제인 CMO와 증류수를 이용한

시편은 scaling이 거의 발생하지 않았다.



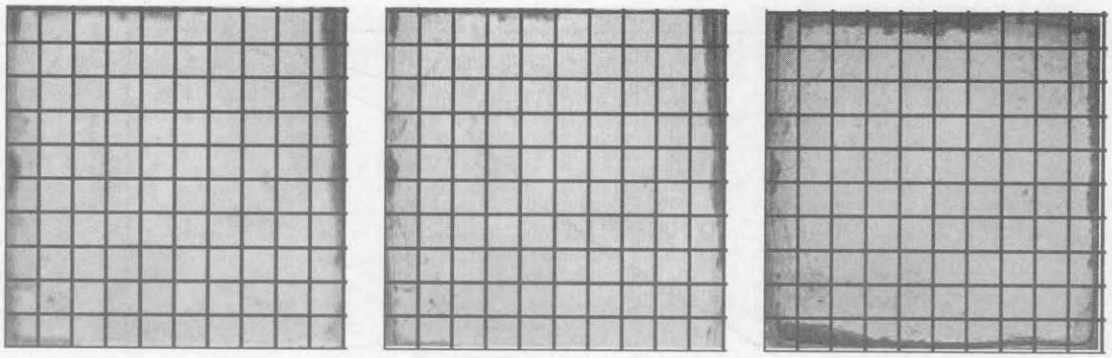
(a) NaCl(좌측부터 10cycle, 20cycle, 30cycle)



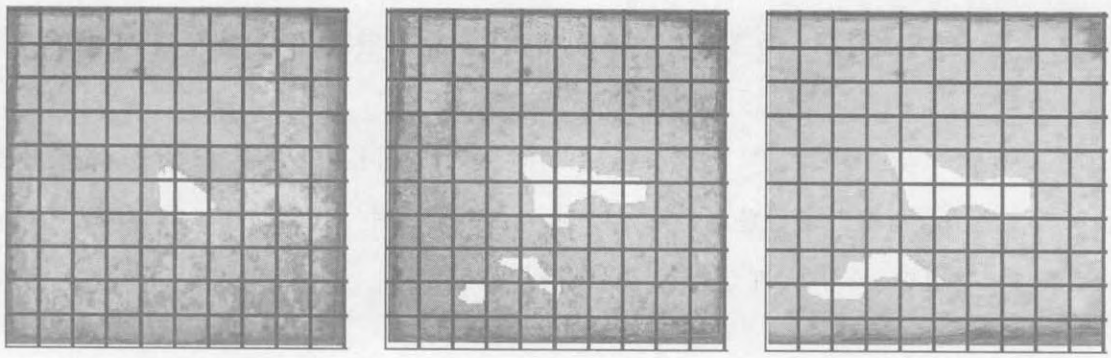
(b) $CaCl_2$(좌측부터 10cycle, 20cycle, 30cycle)



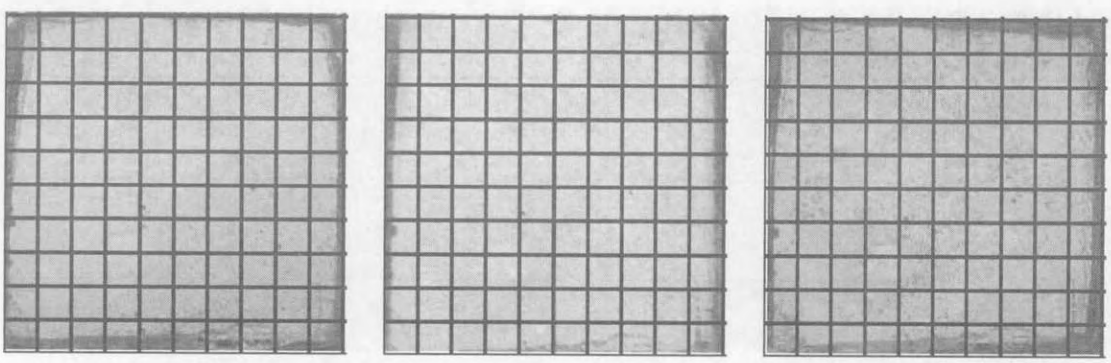
(c) X-73(좌측부터 10cycle, 20cycle, 30cycle)



(d) CMO(1)(좌측부터 10cycle, 20cycle, 30cycle)



(e) CMO(2)(좌측부터 10cycle, 20cycle, 30cycle)



(f) 증류수(좌측부터 10cycle, 20cycle, 30cycle)

그림 3.177 제설제 종류별 발생한 표면박리 면적

전체 면적 중 scaling이 발생한 면적을 그래프로 도시하면 다음과 같다.

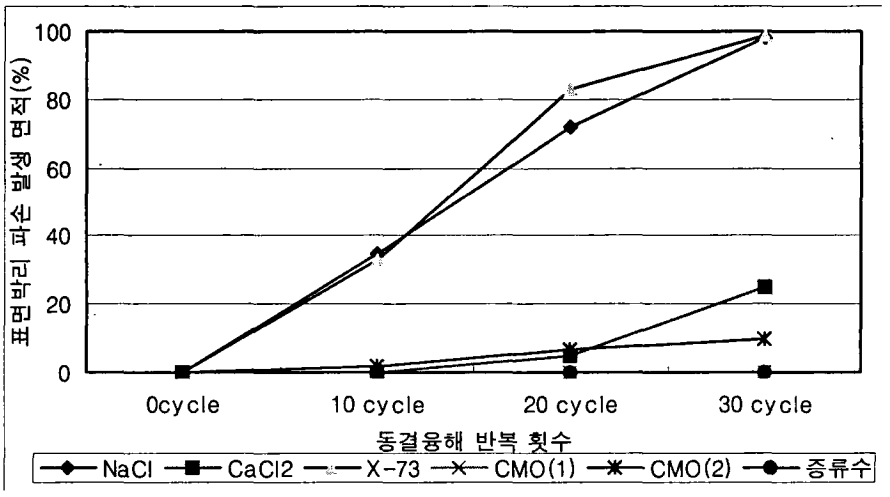


그림 3.178 동결융해 반복횟수에 따른 표면박리 면적 변화

각 융빙액의 조건에 따른 박리량을 수치적으로 알아보기 위해 실험에 사용한 표준사의 단위중량을 측정한 결과 1.35g/cm^{3}이었으며 들밀도 실험을 응용하여 scaling이 발생한 체적을 계산한 결과는 다음과 같다.

표 3.92 제설제 종류별 발생한 표면박리 체적(30cycle 후)

제설제 종류	$CaCl_2$	NaCl	X-73	CMO(1)	CMO(2)	증류수
표준사 중량 (g)	13.76	43.32	34.05	10.24	13.33	9.67
Scaling 체적 (cm^3)	10.19	32.09	25.22	7.59	9.87	7.16

표면박리가 발생한 체적은 증류수, CMO(1)이 가장 낮은 값을 보였으며 NaCl과 저염화계 제설제에서 큰 값을 나타냈다. 결과 값을 그래프로 도시하면 다음과 같다.

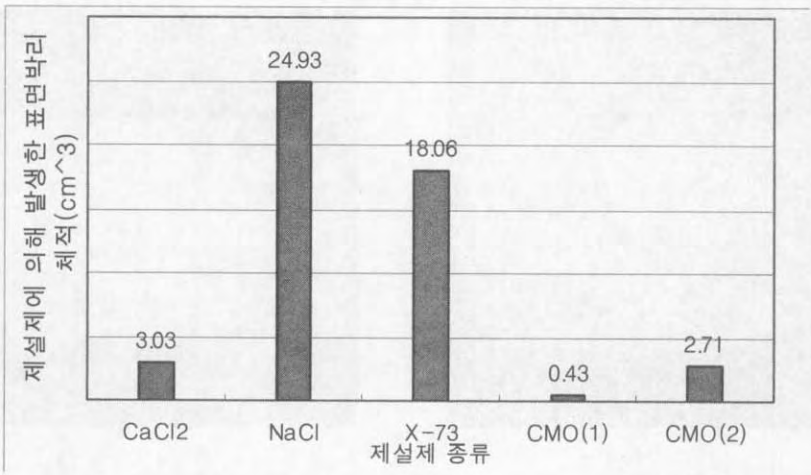
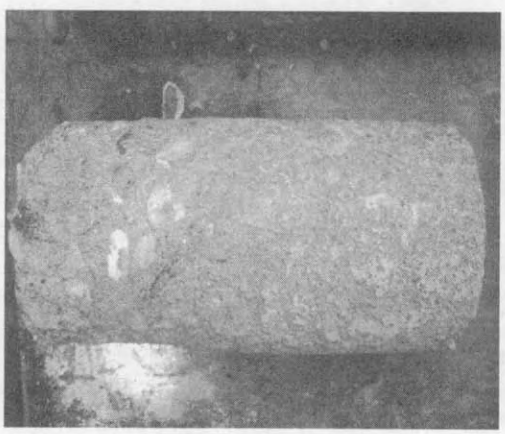


그림 3.179 제설제 종류별 발생한 scaling 체적(30cycle 후)

다. 압축강도 실험결과

30cycle의 동결융해 과정을 반복한 압축강도 공시체는 실험에 사용한 제설제의 종류에 따라 표면이 부식된 정도가 달랐으며 염화물계 제설제인 NaCl, $CaCl_2$을 사용한 시험체에서 부식이 두드러지게 나타났다. 또한 미국에서 개발되어 소수지역에서 사용 중인 저염화계 제설제 또한 심한 표면 파손 정도를 나타내었다.



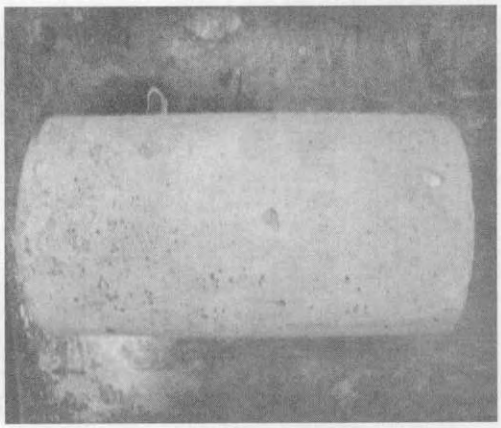
$CaCl_2$,



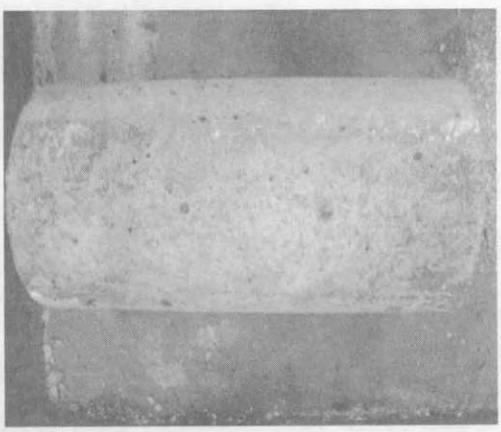
NaCl



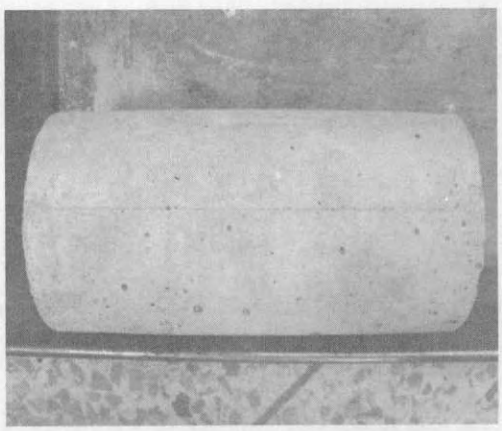
저염화물 제설제



CMO(1)



CMO(2)



증류수

그림 3.180 각 제설제로 인한 부식 정도(30 cycle 동결융해)

친환경 제설제로서 개발한 CMO와 증류수를 이용하여 동결융해를 반복시킨 공시체에서는 부식에 의한 파손이 염화물계 제설제에 비해 상대적으로 적었다. 염화물에 의해 콘크리트의 부식이 발생하기 시작하면 동결융해 작용에 의해 수분의 동결과정 중 발생하는 팽창력에 의한 물리적인 파손이 증가하여 결과적으로 콘크리트의 파손이 증가되었다. 콘크리트 구조물의 중량과 체적이 감소하게 되면 내구성에 문제가 발생할 수 있으며 압축강도 실험을 통해 이를 수치적으로 확인하였다.

실험 결과에 따른 압축강도는 다음 식에 의해 계산된다.

$$\text{압축강도}(MPa) = \frac{\text{최대하중}(N)}{\text{시험체의 단면적}(mm^2)}$$

공시체의 단면적은 7854mm^{2}이며 실험 결과는 다음과 같다.

표 3.93 압축강도 실험 결과

제설제 종류	$CaCl_2$		NaCl		X-73		CMO(1)		CMO(2)		증류수	
파괴 하중 P(N)	260190	252840	293755	243040	248822	329868	322616	313600	361816	320999	379603	372253
압축강도 f_{cu}(MPa)	33.13	32.19	37.40	30.94	31.68	42	41.08	39.93	46.07	40.87	48.33	47.40
평균압축강도 (MPa)	32.66		34.17		36.84		40.51		43.47		47.87	
강도감소율 (%)	32		29		23		15		9		-	
시험체 직경 d(mm)	100											
단면적 A(mm^2)	7854											
재령(일)	90일 이상											
양생 방법	수중 양생											
양생 온도(℃)	20 ± 3											

증류수를 동결융해시킨 공시체의 압축강도를 기준으로 한 제설제 별 공시체의 강도감소율을 살펴보면 9 ~ 32%의 값을 보이고 있으며 염화물계 제설제인 $CaCl_2$와 NaCl의 강도감소율이 가장 크게 나타났다. 그에 비해 CMO의 강도감소율은 상대적으로 작은 값을 나타내며 이는 콘크리트의 내구성에 미치는 영향이 더 작다고 판단할 수 있다.

3.3.14 현장 기초 성능 평가 실험결과

가. 실험 1(다져진 눈높이 0.4cm, 제설제 17g살포)

실험시의 대기온도는 평균 7℃였으며 다져진 눈 높이 0.4cm, 제설제 17g을 살포한 후 시간 경과에 따른 융빙 성능 결과는 그림 3.181에 나타내었다. 국내외 가장 많이 쓰이는 염화물제설제가 X-73, CMO보다 전체적으로 우수한 성능을 나타냈었

다. 실내에서 수행한 얼음용융실험에서는 용해열이 높은 X-73, 염화칼슘이 초기 융빙효과가 높게 나타났으나 실제 현장에서는 3:7 혼합염과 염화나트륨의 융빙성능이 우수하게 나타났다. CMO의 경우 융빙성능이 가장 낮게 나타났으며 그림 3.182과 3.183에서 보듯이 눈과 잘 섞이지 않아 흰색의 고체가루가 남아있다. 향후 CMO를 검증하기 위해서는 실내에서 실시한 융빙성능평가에서 나타났듯이 수용액으로 제조하여 살포할 경우 CMO(2)의 성능이 염화칼슘과 대등하게 나타나 향후 수용액으로 살포하여 현장 융빙성능 평가를 실시해야 할 것이다.

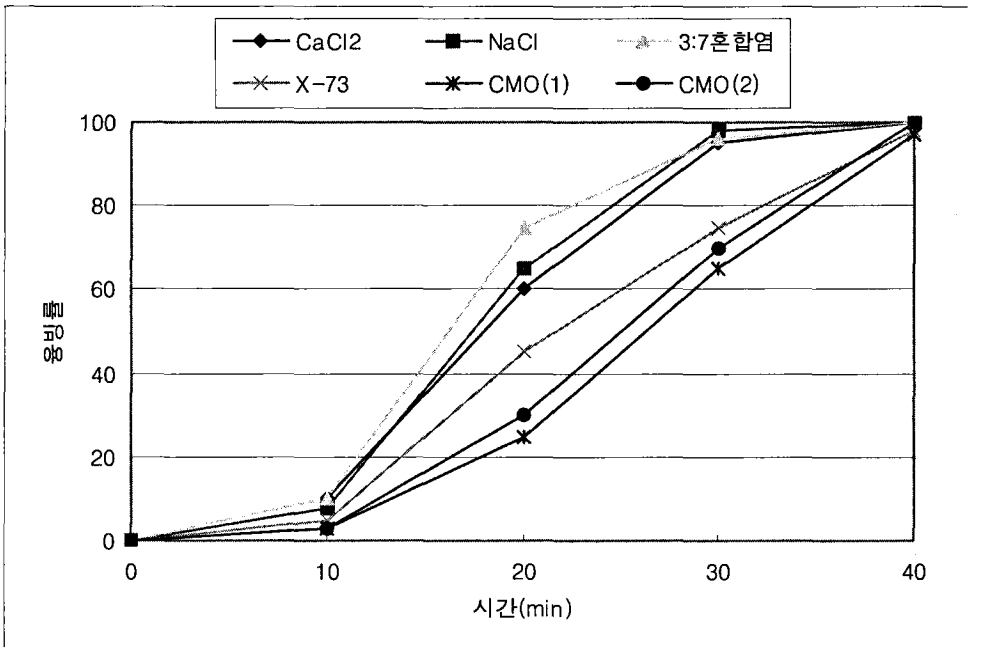
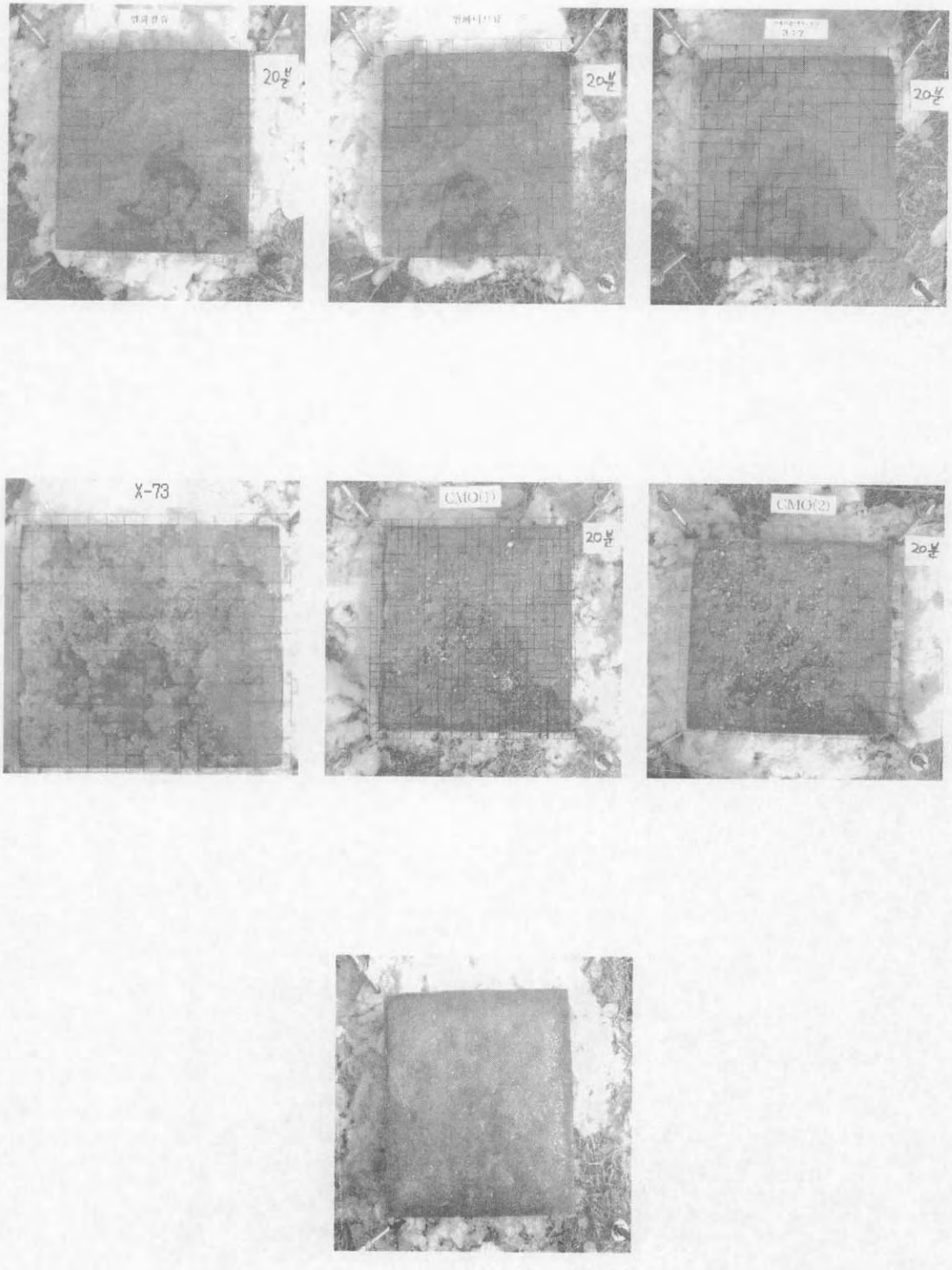
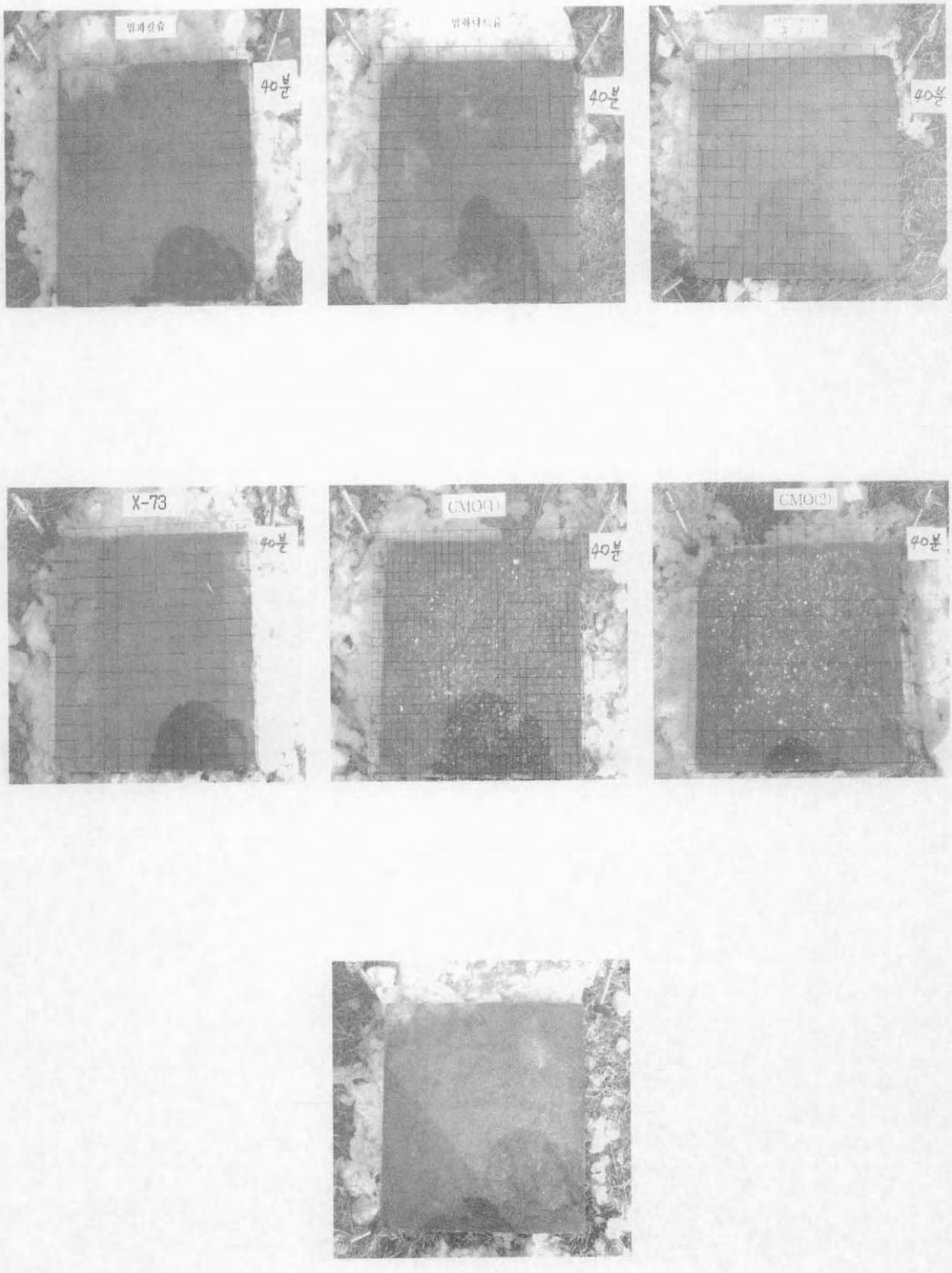


그림 3.181 시간경과에 따른 융빙률



(비교시편)

그림 3.182 20분 경과 후 융빙률 실험결과



(비교시편)

그림 3.183 40분 경과 후 융빙률 실험결과

나. 실험 2(다져진 눈높이 1.2cm, 제설제 35g살포)

실험시의 대기온도는 평균 7℃였으며 다져진 눈 높이 1.2cm, 제설제 35g을 살포한 후 시간 경과에 따른 융빙 성능 결과는 그림 3.184에 나타내었다. 실험 1의 결과와 마찬가지로 국내에서 가장 많이 쓰이는 염화물제설제가 X-73, CMO보다 초기부터 눈을 다 녹일 때 까지 우수한 성능을 나타내었다. 실내에서 수행한 얼음용융실험에서는 용해열이 높은 X-73, 염화칼슘이 초기 융빙 효과가 높게 나타났으나 실제 현장에서는 염화칼슘, 염화나트륨, 3:7 혼합염은 융빙효과가 거의 등등하게 나타났고 저염화물 제설제인 X-73도 우수한 융빙 효과를 보였다. 환경친화 제설제인 CMO의 경우 실험 1과 마찬가지로 융빙 성능이 가장 낮게 나타났다 그림 3.187에서 보듯이 60분 경과 후 눈을 다 녹이더라도 눈과 잘 섞이지 않아 흰색의 고체가루가 남아있음을 알 수 있다. 향후 CMO를 제설제로 사용하기 위해서는 물과 희석이 잘되어야 하며 실내에서 수용액으로 살포하는 방법이 고체염만을 살포하는 방법보다 융빙 성능이 우수하게 나왔으므로 현장 성능 검증시에도 농도별 수용액으로 제조하여 현장에서 검증하는 작업을 실시하여야 할 것이다.

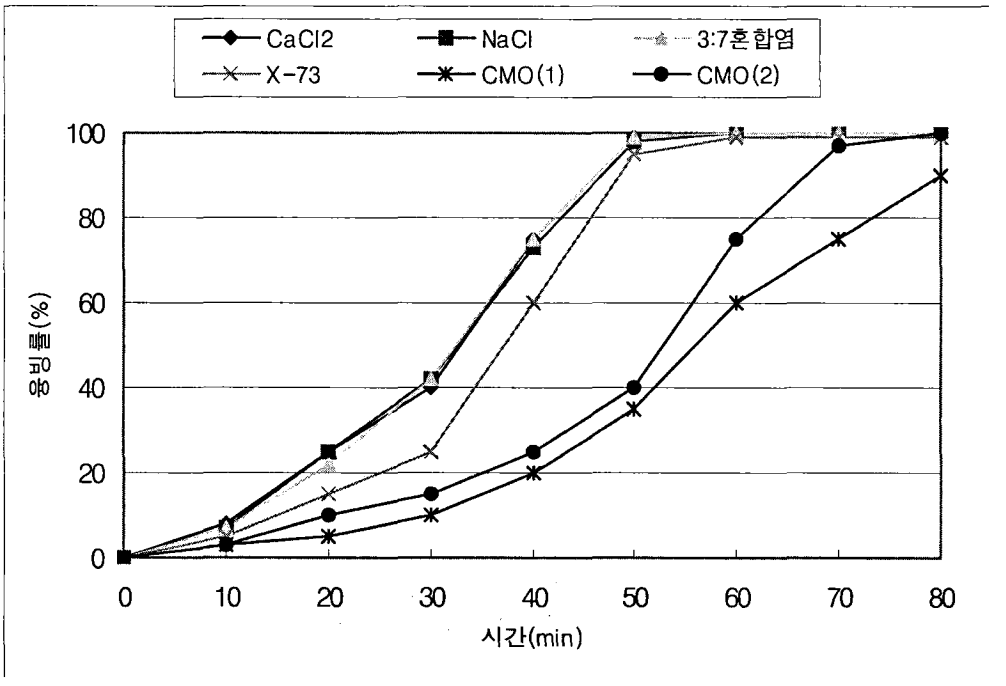
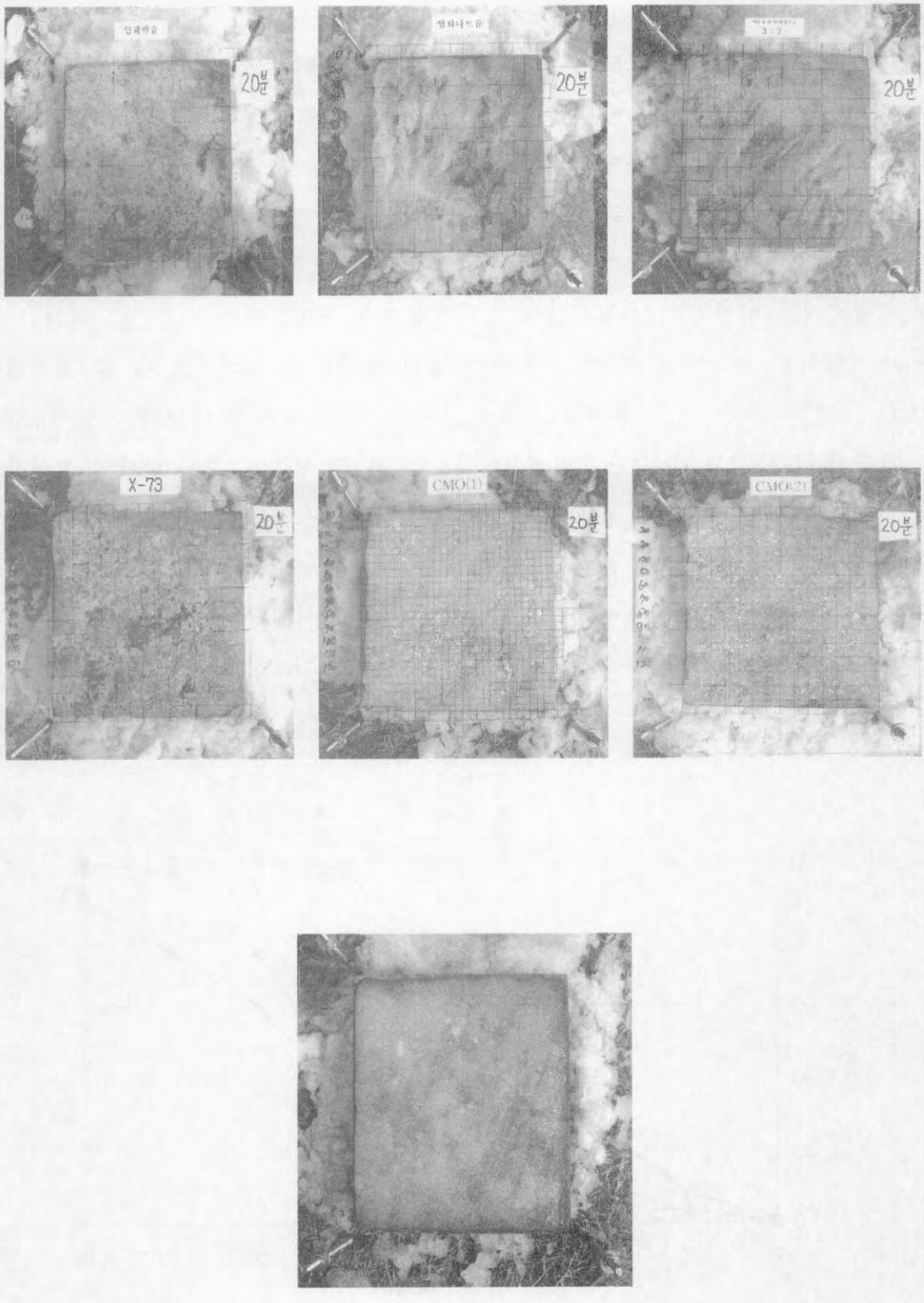
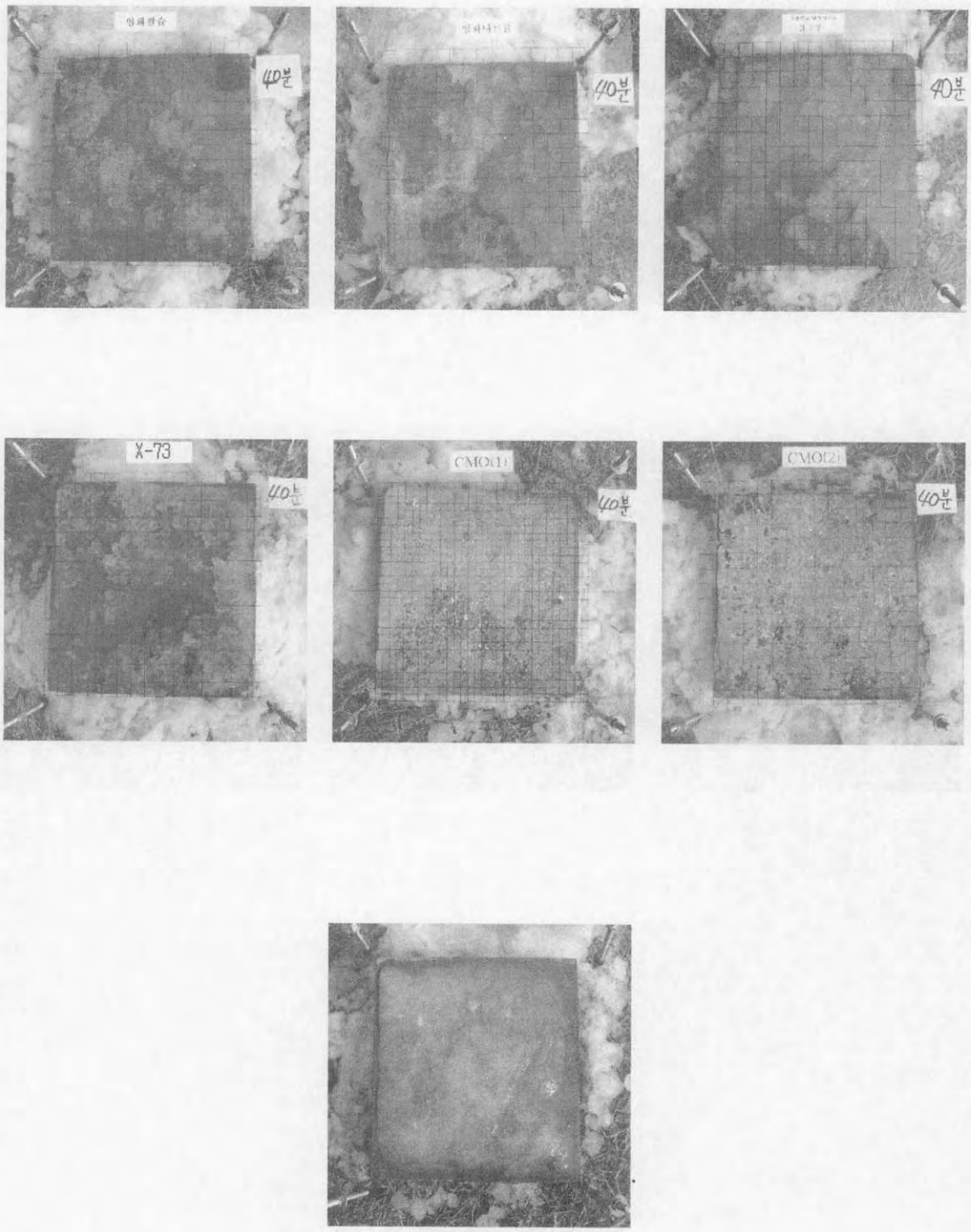


그림 3.184 시간경과에 따른 융빙률



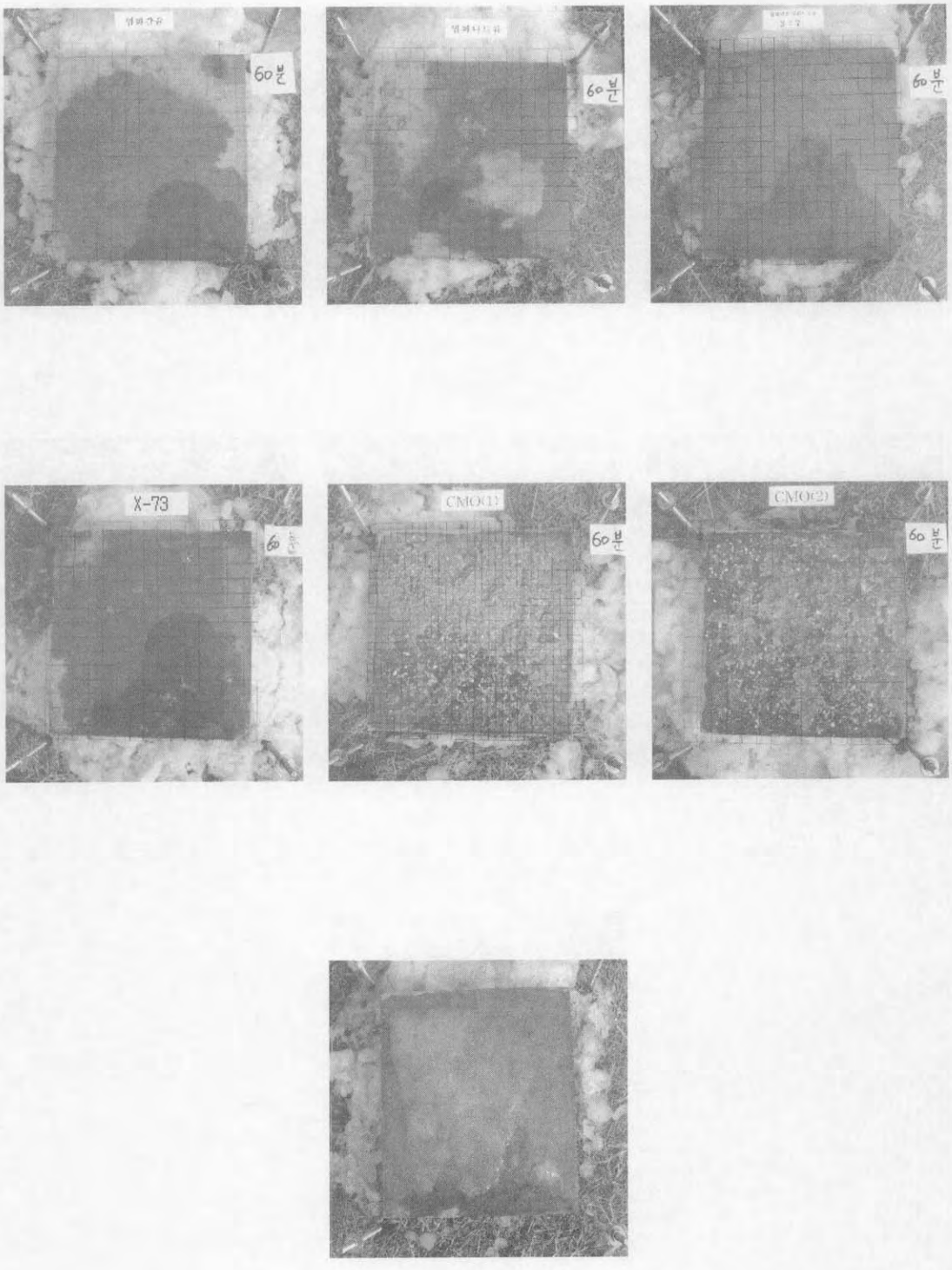
(비교시편)

그림 3.185 20분 경과 후 융빙률 실험결과



(비교시편)

그림 3.186 40분 경과 후 융빙률 실험결과



(비교시편)

그림 3.187 60분 경과 후 융빙률 실험결과

3.3.14 친환경제설제의 성능향상을 위한 배합성분 변경

기존 CMO의 단점으로 지적되었던 용해도를 높이기 위해 반응성이 성분을 사용하여 친환경제설제를 제조하였다. 우선 농축하지 않은 CKA, CKO, KO와 습염살포 제설제에 대하여 얼음용융실험을 수행하였으며 그 결과를 그림 3.188~3.190에 나타냈다. 칼슘 성분이 첨가되어 있는 CKA, CKO는 용해도가 30%미만이었으며 KO는 15℃ 실온에서 약 60%에 가까운 용해도를 나타냈다. 각 제설제 샘플의 농도를 25%, 45%, 60%(불포화)로 변화시켜 얼음용융실험을 진행하였다.

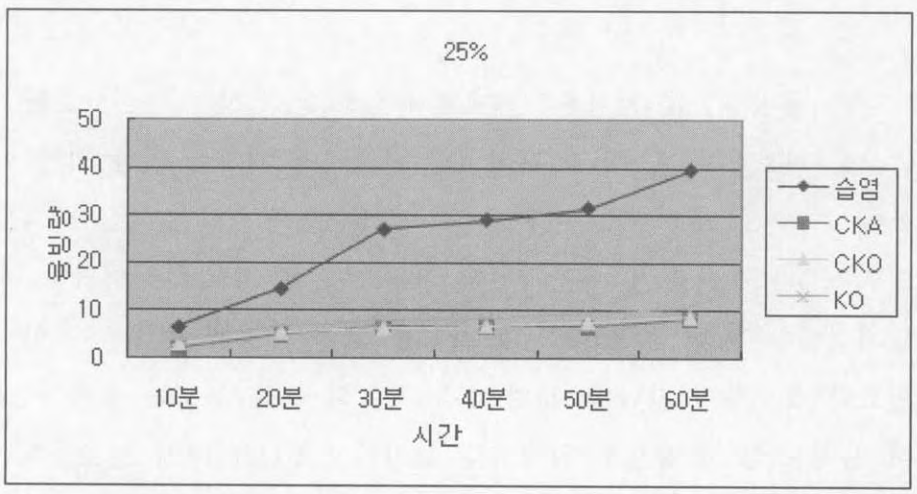


그림 3.188 25%농도의 얼음용융실험 결과

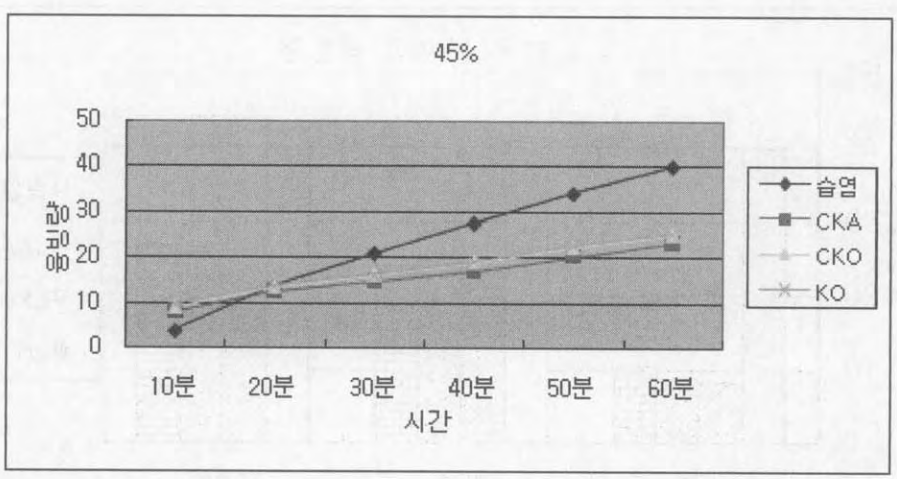


그림 3.189 45%농도의 얼음용융실험 결과

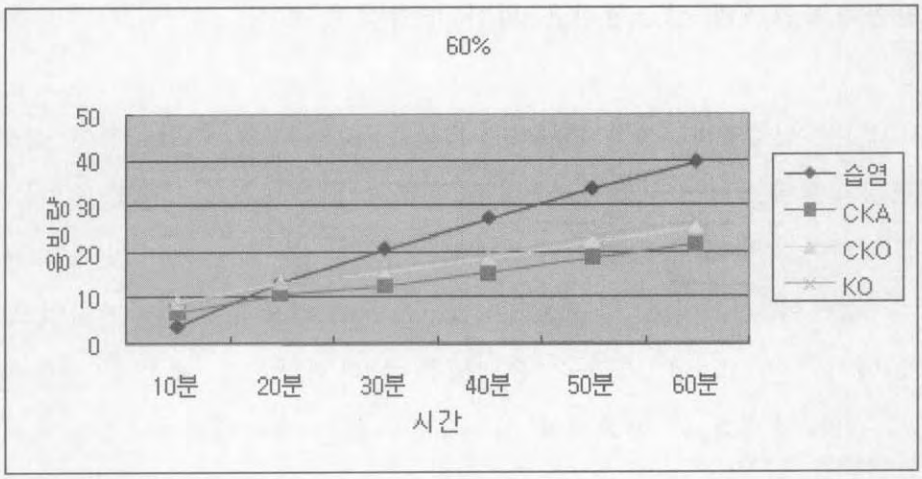


그림 3.190 60%농도의 얼음용융실험 결과

농도에 따른 융빙성능을 알아본 이유는 제설제 살포 시의 과다살포를 방지하여 경제적 손실을 최소화하고 친환경 제설제의 사용지침 제시를 위한 최적 살포 농도 결정에 있다. 그림 3.191에 60분 이후 농도 별 얼음용융실험 결과를 나타냈으며 이를 바탕으로 KO가 용해도 및 융빙성능이 가장 우수한 것으로 나타났다. 하지만 기존의 습염제설제에 비해 약 60~70%의 성능을 보여 제설제 농축을 통한 융빙성능 향상이 필요한 것으로 나타났다. 또한 45% 농도와 60% 농도는 융빙성능의 큰 차이가 없어 용해도 및 융빙성능 최적화를 고려하여 KO의 최적 살포농도는 45%로 결정하였다.

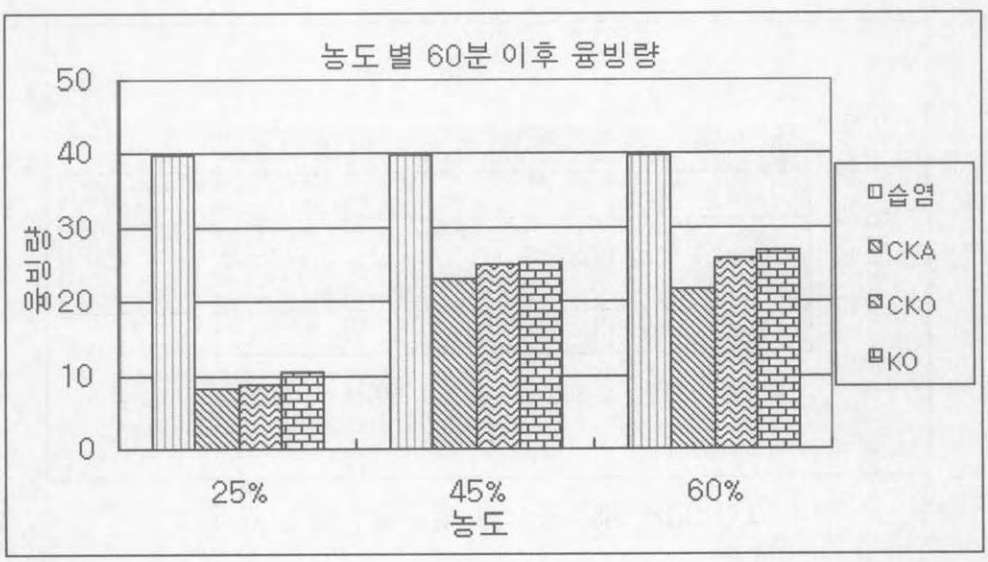


그림 3.191 샘플 및 농도 별 얼음용융실험 결과

그림 3.192는 영하 5℃에서의 제설제 샘플 별 얼음용융실험 결과를 나타내고 있다. KO(4배 농축)과 NO(2배 농축), NO(4배 농축) 및 CMO는 융빙성능의 큰 차이가 없는 것으로 나타났으나 CMO는 용해도가 매우 낮아 노면에 고른 살포가 불가능한 반면 KO(4배 농축)는 50% 농도 이상 완전포화 수용액을 제조할 수 있고 다른 샘플에 비해 근소하게 융빙성능이 뛰어남을 알 수 있다. 그림 3.193은 영하 10℃에서의 얼음용융실험 결과이며 두 실험 자료를 바탕으로 용해도 및 융빙성능을 고려하였을 때 KO(4배 농축)의 성능이 가장 우수한 것으로 나타났다. 따라서 KO(4배 농축)를 EFD(Eco-Friendly Deicer)로 선정하였으며 기존 실험을 바탕으로 EFD의 최적 살포 농도는 45%로 결정하였다.

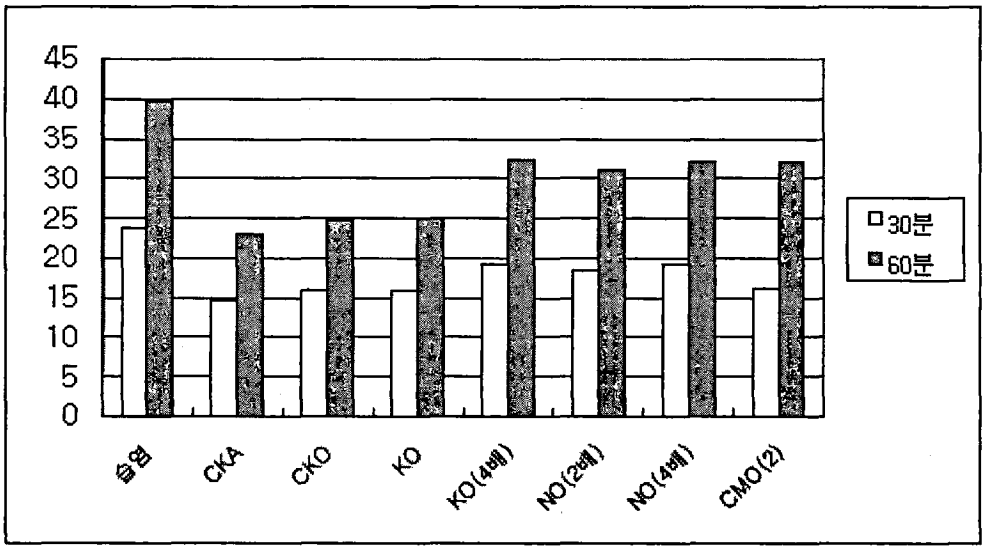


그림 3.192 샘플 별 얼음용융실험 결과(-5℃)

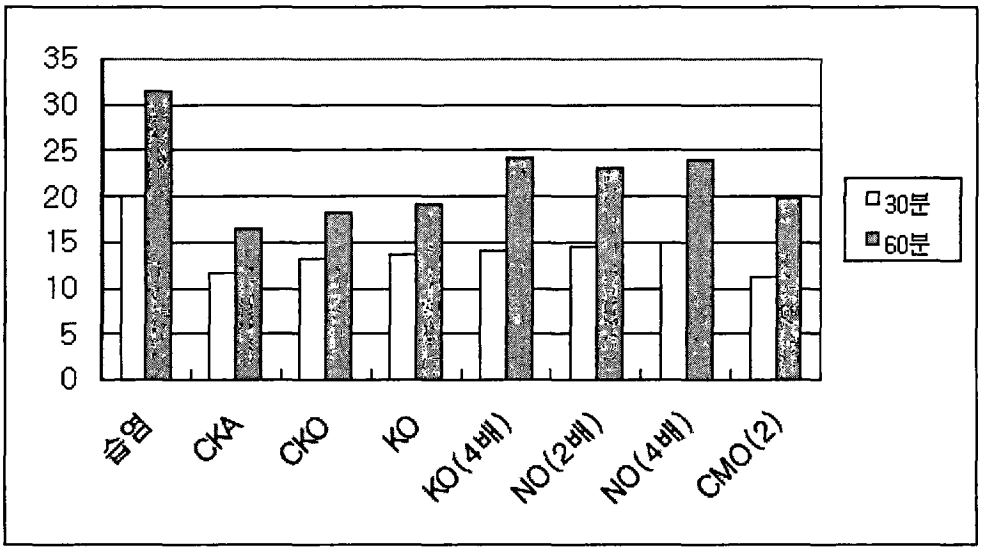
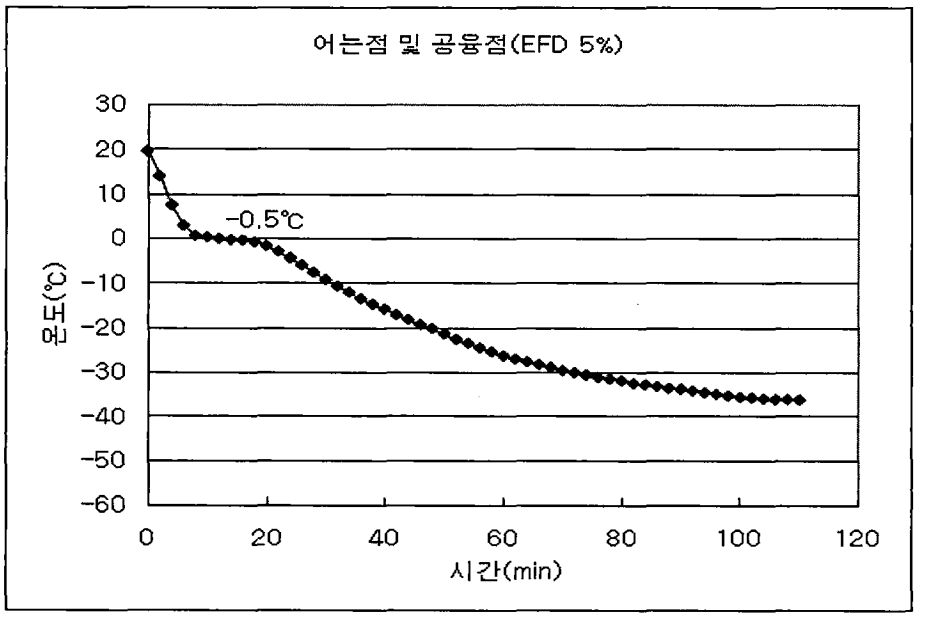


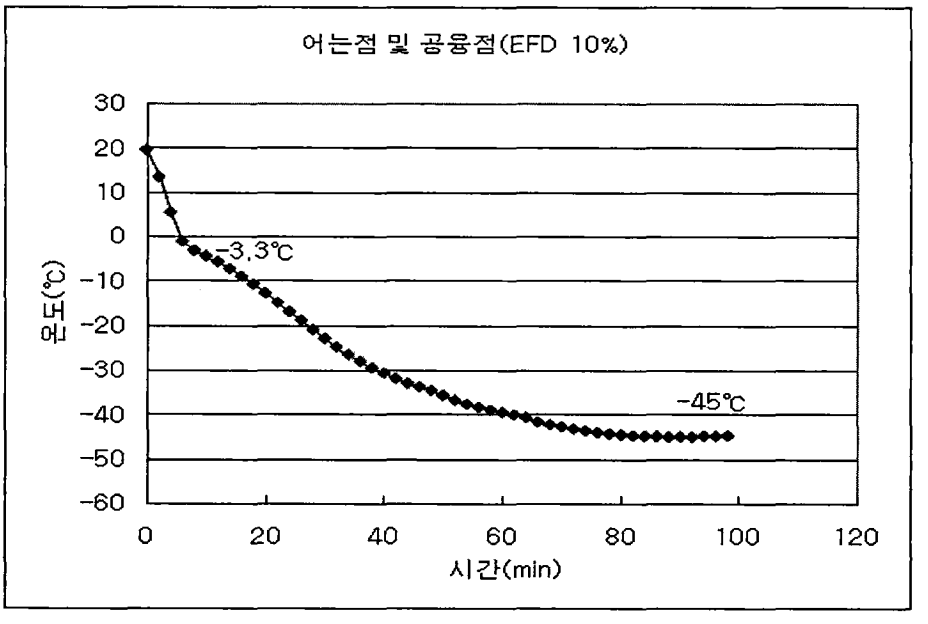
그림 3.193 샘플 별 얼음용융실험 결과(-10℃)

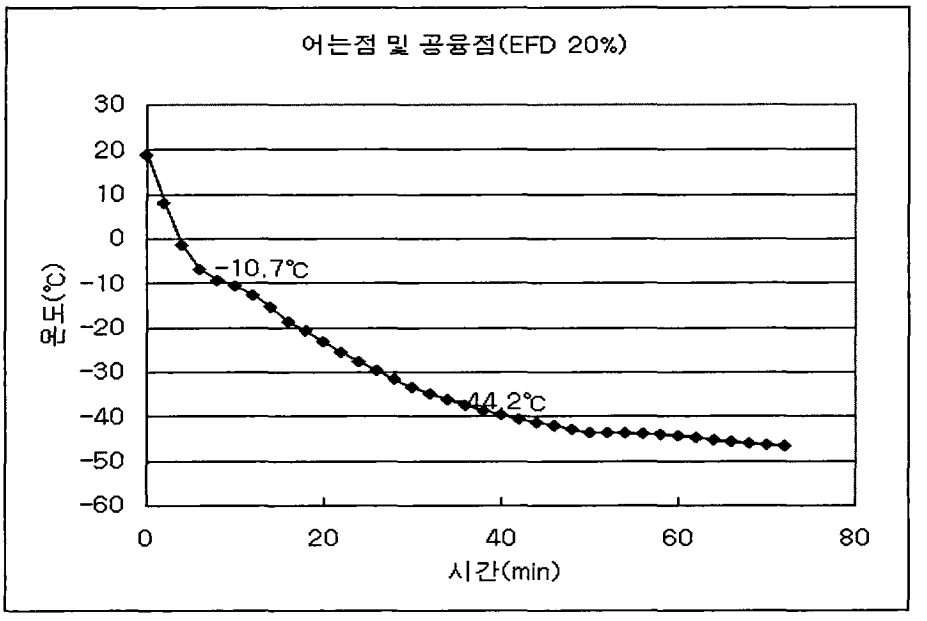
3.3.16 친환경제설제의 사용지침 제시를 위한 실내 실험

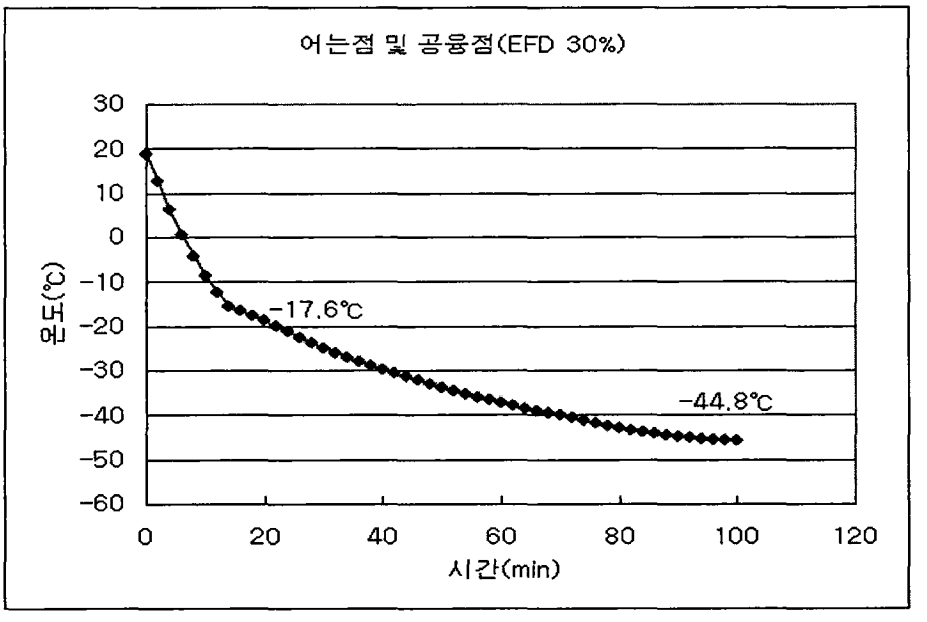
가. 어는점 및 공융점 실험

어는점 및 공융점 측정은 EFD와 습염식 제설제(PWS)에 대하여 수행하였으며 어는점 곡선을 바탕으로 한 살포 가능 온도범위를 결정하기 위하여 다양한 농도에서 어는점을 측정하였다. 드라이아이스를 이용하여 제설제 수용액의 온도를 점차 하강시키면 온도 변화곡선에서 변곡점이 생기며 처음 생기는 변곡점이 어는점, 두 번째 생기는 변곡점이 공융점으로 공융점 특성 상 농도에 따른 공융점의 변화는 크게 나타나지 않아 실험이 유효함을 알 수 있었다. 그림 3.194에 EFD의 농도에 따른 어는점 및 공융점을 도시하였다.


어는점 및 공융점(EFD 5%)
30
20
10
0
-10
-20
-30
-40
-50
-60
온도(℃)
-0.5℃
0
20
40
60
80
100
120
시간(min)


어는점 및 공융점(EFD 10%)
30
20
10
0
-10
-20
-30
-40
-50
-60
온도(℃)
-3.3℃
-45℃
0
20
40
60
80
100
120
시간(min)


어는점 및 공융점(EFD 20%)
30
20
10
0
-10
-20
-30
-40
-50
-60
온도(℃)
-10.7℃
-44.2℃
0
20
40
60
80
시간(min)


어는점 및 공융점(EFD 30%)
30
20
10
0
-10
-20
-30
-40
-50
-60
온도(℃)
-17.6℃
-44.8℃
0
20
40
60
80
100
120
시간(min)

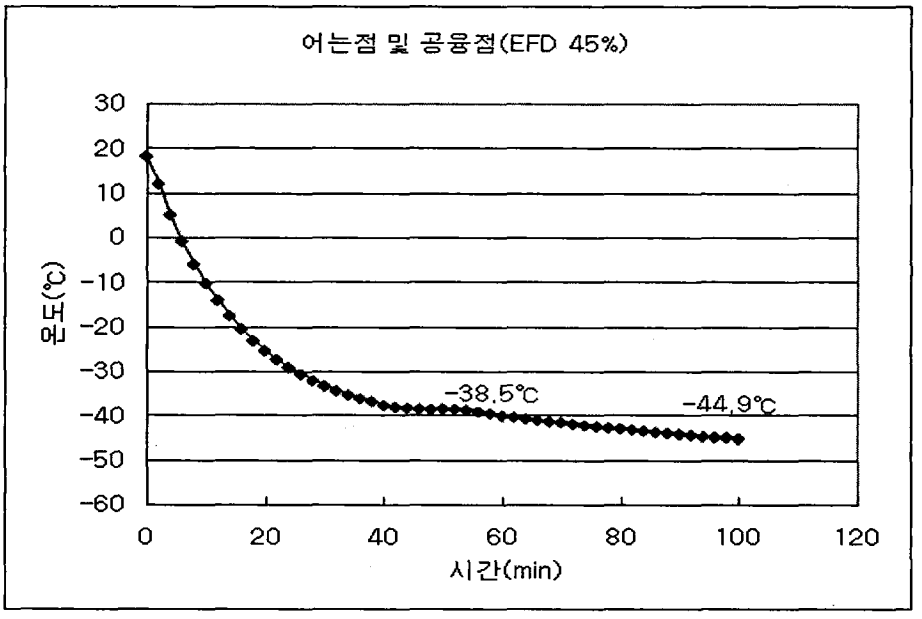
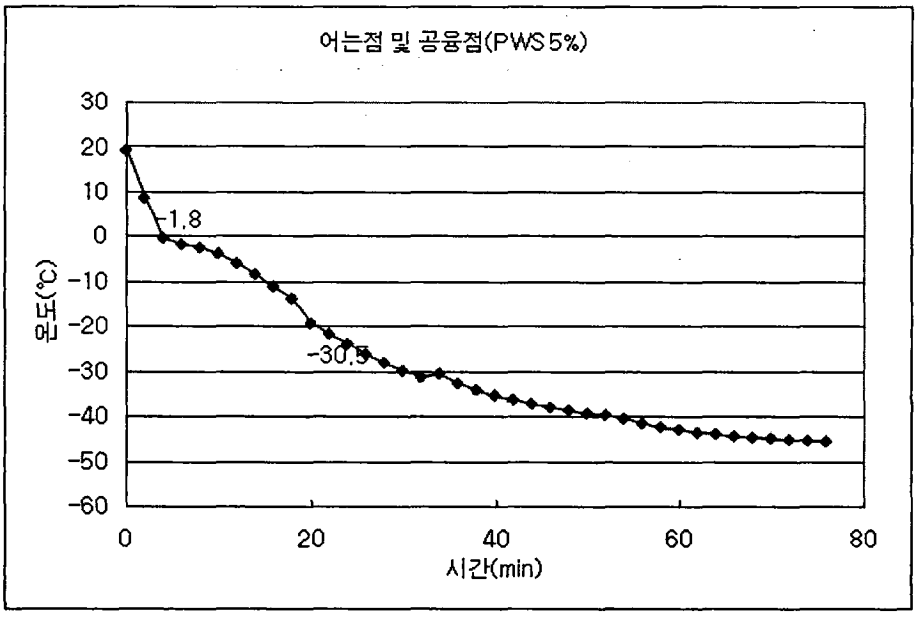
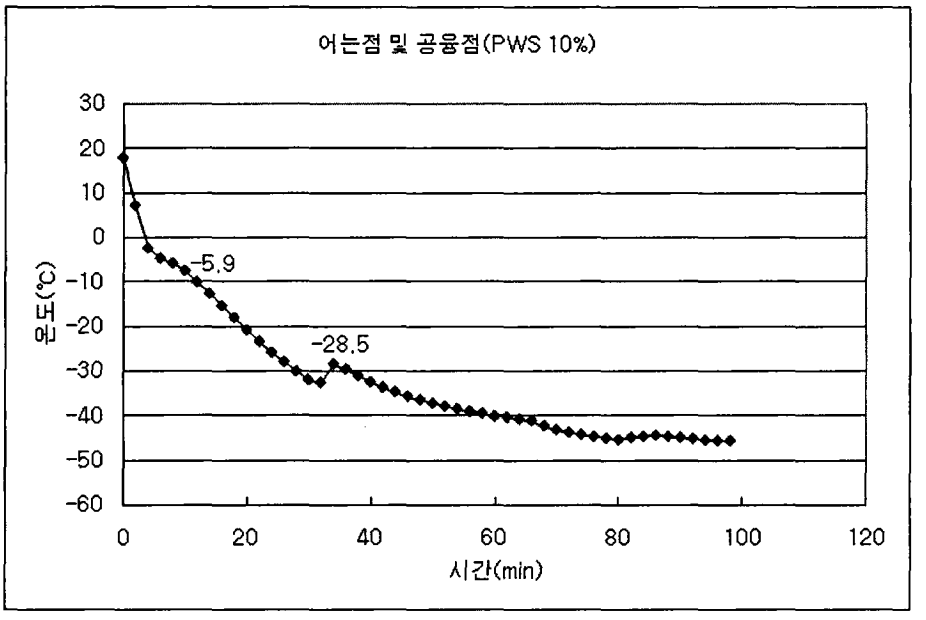
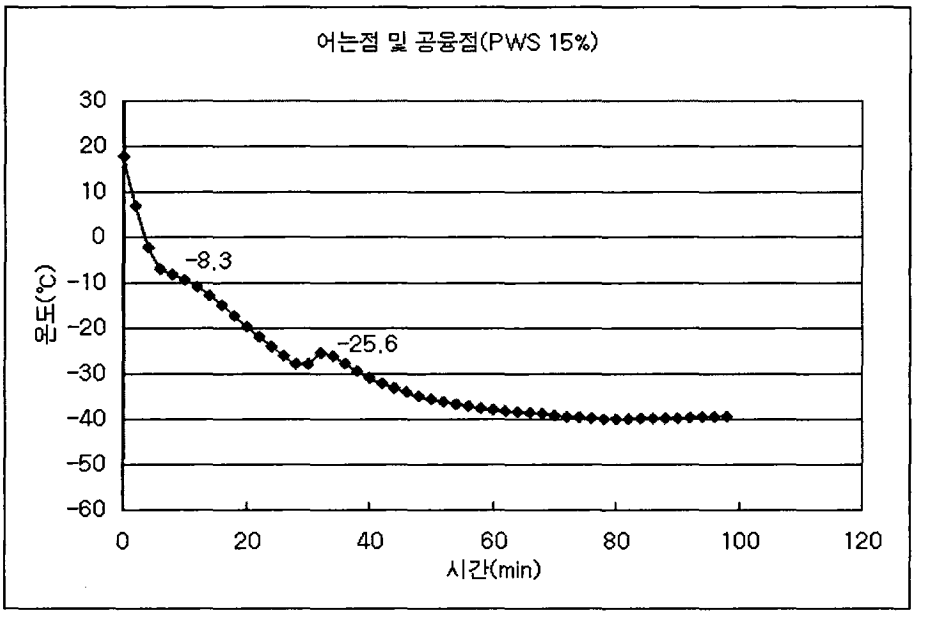


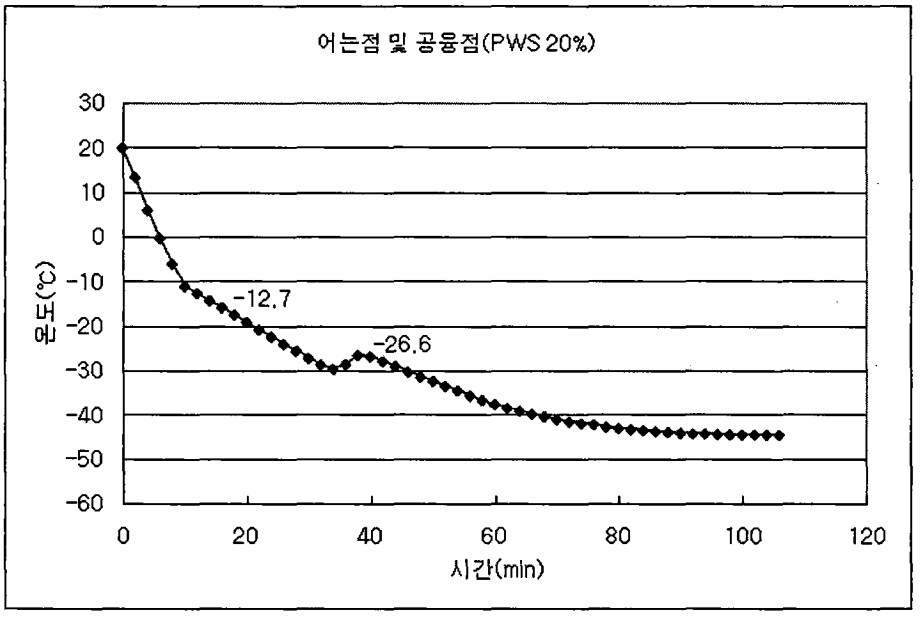
그림 3.194 EFD의 농도에 따른 어는점 및 공융점

한 편 PWS는 염화칼슘 30%수용액과 고체 염화나트륨의 비율을 3:7로 교반하여 제조하였으며 마찬가지로 농도를 변화시켜 가며 어는점 및 공융점을 측정하였다. EFD는 실온에서 50%이상의 용해도를 나타내지만 PWS는 고체에 가까운 제설제로 용해도가 30% 미만으로 나타났다. PWS의 측정 결과를 그림 3.195에 나타냈다.




어는점 및 공융점(PWS 10%)
30
20
10
0
-10
-20
-30
-40
-50
-60
온도(℃)
-5.9
-28.5
0
20
40
60
80
100
120
시간(min)


어는점 및 공융점(PWS 15%)
30
20
10
0
-10
-20
-30
-40
-50
-60
온도(℃)
-8.3
-25.6
0
20
40
60
80
100
120
시간(min)



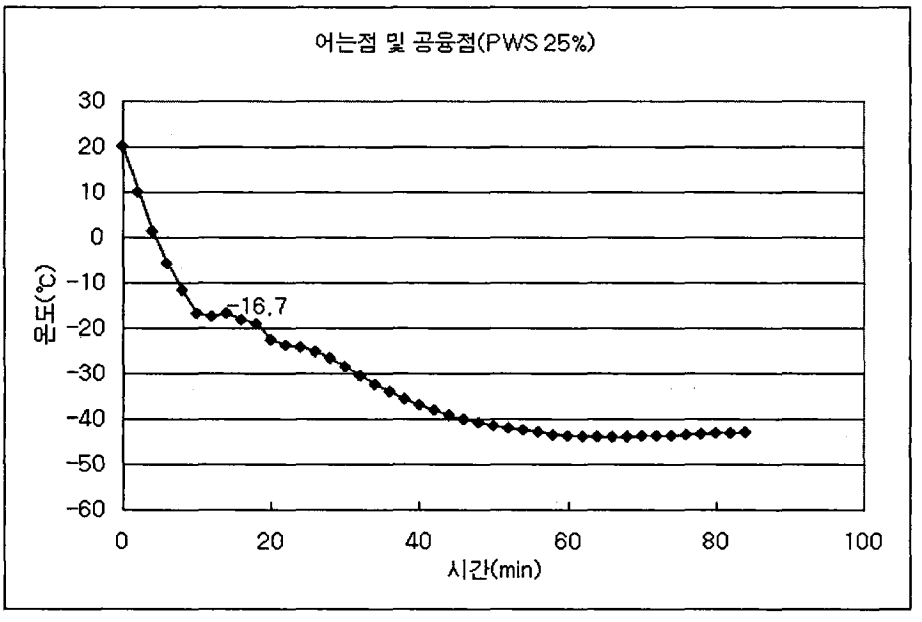


그림 3.195 PWS의 농도에 따른 어는점 및 공융점

각 실험 결과를 바탕으로 EFD와 PWS의 어는점 및 공융점을 정리하여 그림 3.196에 도시하였다. 실험 결과, EFD와 PWS 모두 농도가 높아질수록 수용액의 어는점이 낮아지는 것을 확인하였다. PWS의 공융점은 -25.6℃~-30.5℃범위를 보인 반면 EFD의 공융점은 약 -44.7℃로 측정되어, 두 제설제 모두 국내 겨울철 기후 조건에서는 사용이 가능하지만 EFD는 약 -40℃에서도 살포가 가능하기 때문에 극

한지역에서도 사용이 가능할 것으로 나타났다.

액상 제설제인 EFD를 살포할 경우 그림 3.196의 ④영역은 존재하지 않는다. 온도가 공융점 아래로 내려가는 ②영역에서는 액상 제설제 자체가 동결되어 살포가 불가능하기 때문에 제설효과를 얻기 위해서는 ③영역의 온도-농도 조건을 만족시켜야 한다. 강우나 녹은 물로 인해 수용액의 농도가 점점 낮아져 ①영역에 도달하면 노면에 재결빙이 발생하기 때문에 지속적인 제설효과를 얻기 위해서는 제설제의 추가 살포를 통해 수용액의 농도를 높여야 함을 의미한다.

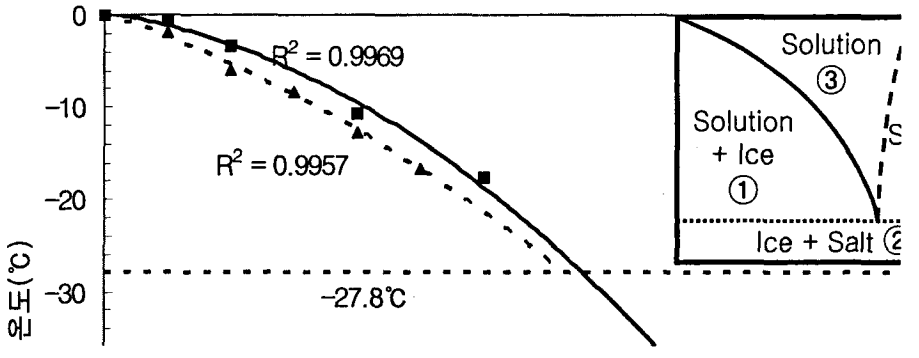


그림 3.196 EFD와 PWS의 어는점 곡선 비교

나. 얼음 용융 실험

EFD와 PWS에 대하여 얼음용융실험을 실시하여 결과를 비교, 검토하였다. 융빙량은 제설제 1g이 녹인 얼음의 중량으로 나타냈으며 시간 경과에 따른 융빙량의 변화를 그림 3.197, 3.198에 나타냈다. EFD는 PWS에 비해 전체적인 얼음 용융 성능이 떨어지는 것을 알 수 있으며, 농도가 낮아질수록 얼음 용융 성능이 급격히 감소하였다. -10℃에서의 EFD 20% 수용액은 어는점이 낮아 실험항목에서 제외하였다. EFD 45% 수용액의 경우, 살포 직후~10분까지의 초기 융빙 성능은 PWS와 대등한 수준을 보였으나 시간이 지날수록 융빙량이 감소하는 경향을 보였다. 이는

EFD 수용액이 고체 상태에 가까운 PWS에 비해 초기 살포면적이 넓기 때문에 초기 융빙 속도의 향상이 크지만, 일정 시간이 경과하면 살포면적에 의한 융빙효과의 향상은 점차 감소하는 것으로 판단된다. 하지만 살포면적에 의한 융빙효과는 재동결이 발생하지 않는 한도 내에서 시간경과에 따라 누적되기 때문에 제설제의 초기 살포면적은 전체적인 제설제의 융빙성능에 영향을 미치게 된다.

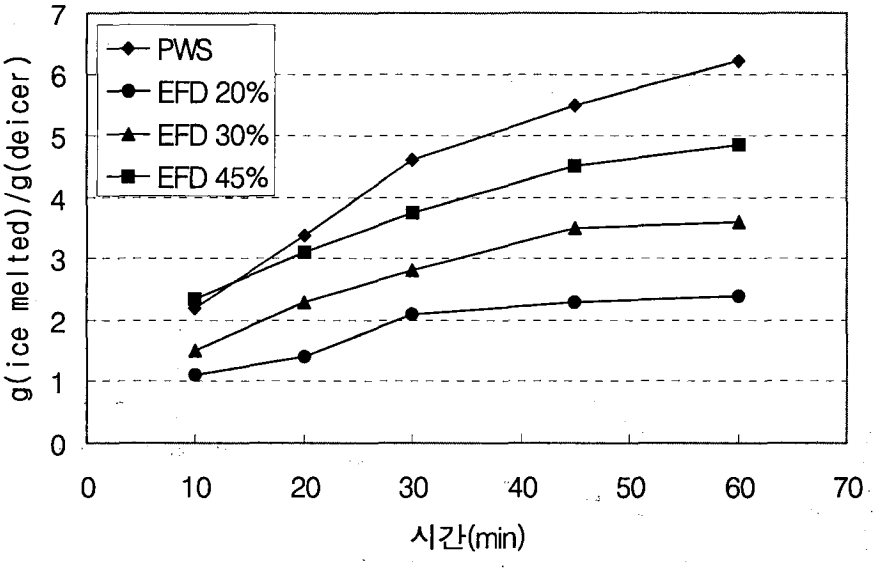


그림 3.197 얼음용융실험 결과(-5℃)

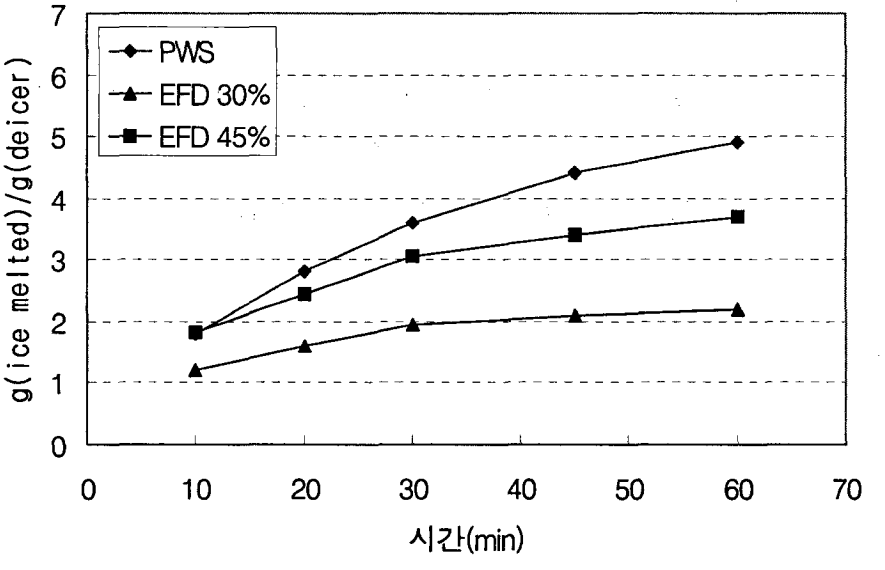


그림 3.198 얼음용융실험 결과(-10℃)

다. 얼음 침투깊이 실험

-5℃ 및 -10℃에서의 얼음 침투깊이 실험 결과를 그림 3.199, 3.200에 나타냈다. -5℃에서 45% EFD 수용액은 PWS의 70~80%의 침투성능을 보였으며 얼음 용융 실험 결과와 마찬가지로 초기 약 10분간 침투성능은 PWS와 차이가 대동소이하였다. 20%의 EFD 수용액의 경우, 20분 경과후에는 침투깊이가 증가하지 않았으며, 확인한 결과, 재동결이 발생한 것으로 관측되었다. -10℃에서의 얼음 침투깊이 실험 결과, -5℃의 실험 결과에 비해 두 제설제 모두 침투성능이 감소하였으며 약 20분 경과 후에는 침투성능의 향상이 거의 없는 것을 알 수 있다. 20% EFD 수용액은 실험에서 제외하였으며 30% 수용액은 침투깊이가 1mm 이하로 관측되어 침투성능이 거의 없는 것으로 조사되었다.

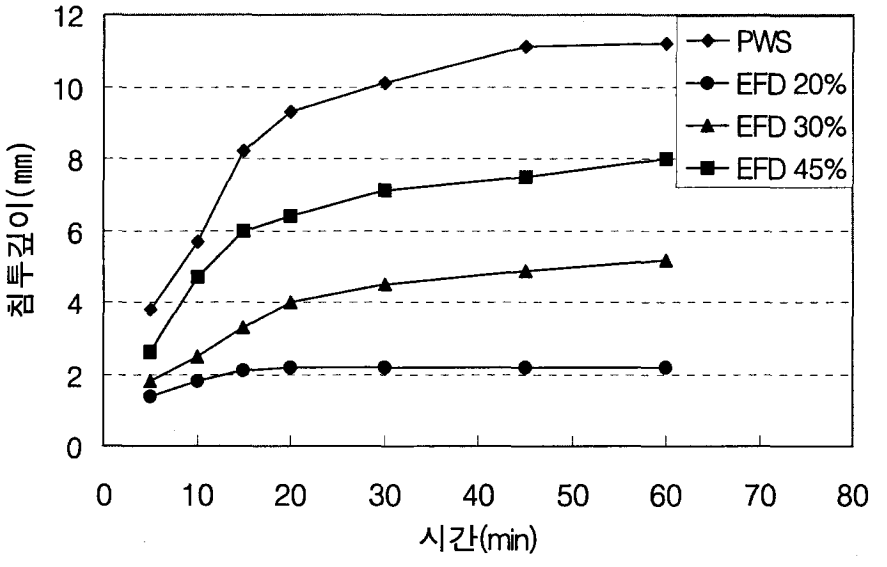


그림 3.199 얼음 침투깊이 실험결과(-5℃)

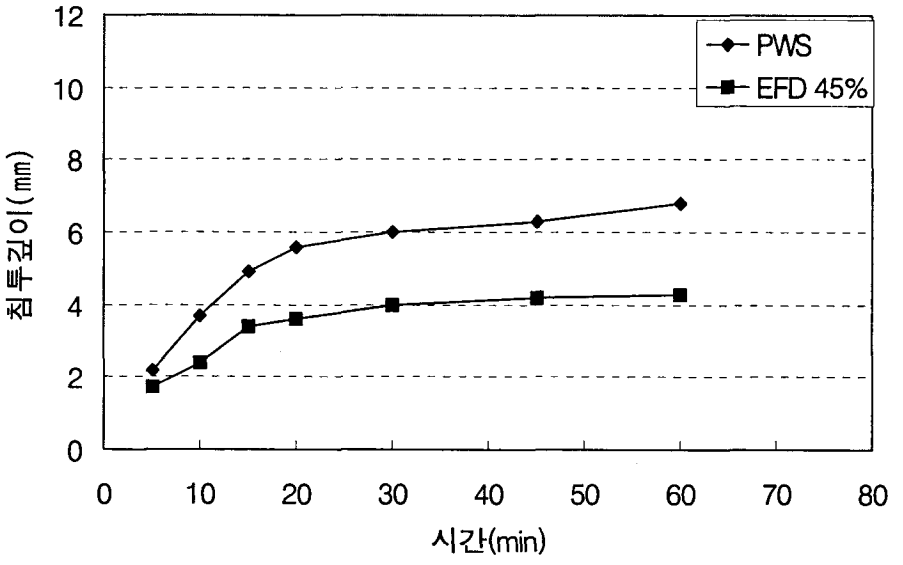


그림 3.200 얼음 침투깊이 실험결과(-10℃)

라. 현장 살포를 위한 EFD의 사용지침 제시

국내 중부산간지역 일부를 제외한 나머지 지역의 1월 평균 기온은 -6~7℃의 범위를 보이기 때문에(기상청, 2007) 약 -45℃의 공융점을 갖는 EFD를 적용하는 데 무리가 없을 것으로 판단된다. 공융점은 기존 PWS에 비해 더 낮은 것으로 나타나 EFD는 극한지에서도 사용이 가능할 것으로 예상된다. 그림 3.196에서 나타낸 어는점 곡선은 액상살포가 가능한 EFD의 최소 농도 및 살포 후 재결빙이 시작되는 농도를 의미한다. EFD를 살포한 후 온도에 따른 농도의 변화범위가 ③영역과 ④영역에 존재할 경우에 한해 어는점 강하에 의한 융빙효과를 얻을 수 있기 때문에 액상살포가 가능한 범위 내에서 가장 높은 농도를 살포하는 것이 유리하다. 얼음 용융실험과 얼음 침투깊이 실험에서도 가장 높은 농도인 45% 수용액 살포 시 가장 우수한 결과를 보였으며, 30%수용액과 성능 차이가 확연하므로 최대 용해도 범위 내에서 융빙효과를 최대한 향상시키기 위하여 EFD의 최적 살포농도를 45wt%로 결정하였다.

3.3.17 친환경 제설제의 현장 융빙성능 검증

가. 1차 현장 실험(빙결 노면)

PFT를 이용하여 측정된 SN값 및 데이터 보정 후 평균 SN값을 표 3.94에 정리하였다. ASTM E 274에 의거하여 다른 값들과 평균 5SN 이상 차이나는 값은 평균값 계산에서 제외하였고 측정 속도는 40mph를 기준으로 ± 2.0mph의 오차까지 허용하였다. 표에서 어둡게 표시된 측정값은 유효하지 않은 데이터를 나타낸다.

표 3.94 미끄럼지수(SN) 측정 결과(1차)

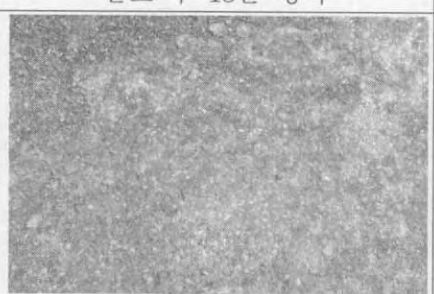
구분	습염 살포 구간			EFD 살포 구간		
	측정 결과 (SN)	측정 속도 (mph)	평균 (SN40)	측정 결과 (SN)	측정 속도 (mph)	평균 (SN40)
살포 전	16.1	40	15	-	-	-
	14.4	41				
	15.2	41				
	32.4	41				
	12.7	41				
	16.7	40				
15분 경과 후	47.9	40	48	44.7	38	42
	42.8	42		38.0	41	
	56.3	39		39.2	41	
	25.9	42		34.1	40	
	53.0	39		42.5	40	
	41.8	41		44.4	39	
	52.4	41		51.9	41	
30분 경과 후	56.4	42	57	54.9	40	58
	58.2	39		46.8	42	
	57.4	39		60.8	40	
	58.7	42		57.1	41	
	56.4	39		60.0	39	
				59.7	42	
60분 경과 후	60.8	40	60	62.9	39	61
	59.6	41		59.3	42	
	59.9	40		55.2	40	
	57.1	43				

시간 경과에 따른 평균 SN40값의 변화를 살펴보면 제설제 살포 후 급격히 미끄럼 저항성을 회복하는 것을 알 수 있다. 살포 후 30분 이내에 두 제설제 모두 일반적인 습윤 상태의 미끄럼 저항값에 도달하였으며 30분 이후에는 두 지역의 미끄럼

저항이 모두 회복된 것을 알 수 있다.

제설제 별 미끄럼저항 회복 속도를 비교한 결과, 초기 회복속도는 습염 살포 구간이 EFD구간에 비해 다소 높게 나타났으며 30분 이후부터는 구간 별 차이가 없는 것으로 나타났다. 실내 얼음용융실험 결과에 나타난 바와 같이, EFD는 습염살포에 비해 60~70%수준의 융빙성능을 보였으나 현장실험 결과 습염살포와 거의 대등한 융빙성능을 나타냈다. 이는 EFD살포 방법에 따른 차이로 볼 수 있으며 살포 시 초기 접촉면적이 상대적으로 높은 분사식 살포방법이 EFD의 초기 융빙성능 및 전제적인 융빙성능의 향상에 영향을 미친 것으로 판단된다. 시간대 별 노면 확대 모습을 표 104에 나타냈다. 30분 경과 후의 노면 모습을 관측한 결과 슬러리 상태의 얼음을 제외한 대부분의 노면이 습윤상태의 모습을 보였으며 실험 시 현장 기온이 높아 재동결은 관측되지 않았다.

표 3.95 살포 후 시간대 별 노면 확대 모습

살포 구간	살포 후 15분 경과	살포 후 30분 경과
습염 살포 구간		
EFD 살포 구간		

나. 2차 현장 실험(압설 노면)

평균 두께 2~3cm의 압설노면을 모사한 2차 현장실험의 미끄럼저항 측정 결과값의 보정값을 표 3.96에 나타냈다. EFD는 PWS에 비해 미끄럼 저항 회복속도가 다소 느리게 나타났으나 살포 초기(살포 후 15분 이내)에는 대등한 융빙성능을 타나

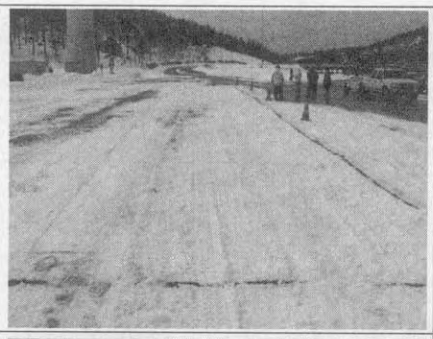
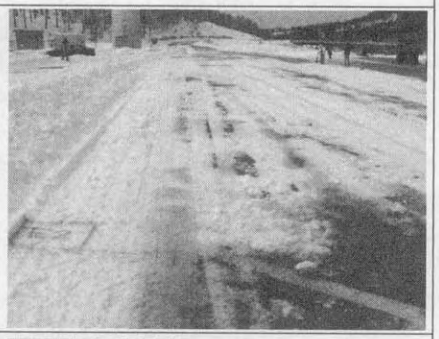
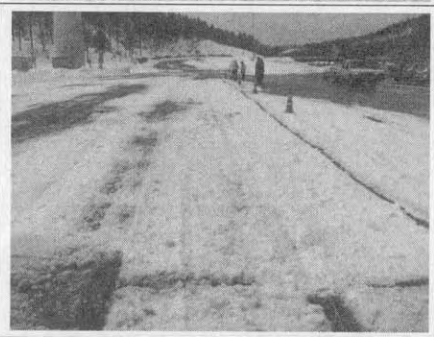
냈다. 또한 60분 경과 후 습염살포와 유사한 미끄럼저항값을 보여 EFD의 융빙성능이 만족할 만한 성능을 보이는 것으로 나타났다. 마찬가지로 실내 융빙성능 실험과 다른 양상의 결과값을 보이는 원인은 분사식 살포 방법에 의한 초기 융빙효과의 향상이 전체적인 EFD의 융빙성능 향상에 영향을 미치는 것으로 볼 수 있다.

표 3.96 미끄럼지수(SN) 측정 결과(2차)

구분	습염 살포 구간			EFD 살포 구간		
	측정 결과 (SN)	측정 속도 (mph)	평균 (SN30)	측정 결과 (SN)	측정 속도 (mph)	평균 (SN30)
살포 직후	18.2	41	17	14.3	42	15
	17.1	40		14.7	42	
	16.2	41		15.3	42	
15분 경과 후	20.9	39	18	19.4	42	19
	16.2	40		18.7	42	
	17.3	40		18.6	41	
30분 경과 후	26.4	39	34	31	41	29
	34.9	41		27.3	41	
	32.7	40		30.1	38	
45분 경과 후	49.3	40	51	38.4	40	46
	49.8	38		44.7	40	
	53.1	42		48.1	41	
60분 경과 후	57.8	38	58	59.9	41	57
	53.1	38		40.9	40	
	58.9	40		53.6	42	

살포 후 시간 경과에 따른 노면 모습을 표 3.97에 나타냈다. 노면 모습과 실제 미끄럼저항값과의 상관관계는 크게 없는 것으로 나타나 실제적으로 주행 도로의 안정성을 평가하기 위해서는 미끄럼 저항값을 이용해야 정량적이고 합리적인 결과를 도출할 수 있음을 확인하였다.

표 3.97 살포 후 시간대 별 노면 모습

	습염	EFD
15분 경과		
30분 경과		
60분 경과		

다. 현장실험 결과 분석

2회에 걸친 현장 실험의 미끄럼 저항 측정 결과와 환경 조건을 표 3.98에 정리하였다.

표 3.98 현장실험 결과 정리

측정 항목		1차 현장실험		2차 현장 실험	
		EFD	PWS	EFD	PWS
미끄럼 저항 (SN)	살포 전	15	15	15	17
	15분	42	48	19	18
	30분	58	57	29	34
	45분	-	-	46	51
	60분	61	60	57	58
PFT 운행속도		40mph			
노면 조건		빙판 2~4mm		압설 2~3cm	
기온		-2~-4℃		5~6℃	
상대습도		60%		77%	
노면 온도		0~-4℃		1~-3℃	
평균 풍속		7m/s		2.8m/s	

2~4mm의 얼음 두께를 인위적으로 형성시킨 1차 실험에서는 제설제 살포 후 30분 만에 일반적인 습윤 상태 아스팔트 포장의 미끄럼저항을 회복하였다. 형성된 얼음두께가 얇기 때문에 어는점 강하에 의한 제설효과보다는 제설제의 침투 후 노면-얼음 간 분리, 실험 차량의 통행으로 인한 물리적 제설효과에 의한 것으로 판단된다. 반면 압설 노면을 모사한 2차 현장실험에서는 살포 초기 소량의 융설 효과 및 어는점 강하에 의한 제설효과 확산에 의해 제설효과가 나타난 것으로 판단된다.

제설제 별 융빙, 융설 성능의 비교를 위해 시간대 별 미끄럼 지수를 그래프로 도식하여 그림 3.201에 나타냈다. 제설제가 미끄럼저항을 회복시키는 속도는 EFD에 비해 PWS가 다소 빠르게 나타났으나 성능차이는 크게 나타나지 않는 것을 알 수 있다. SN40값은 60을 전후하여 더 이상 증가하지 않는데 이는 실험이 수행된 포장이 습윤상태일 경우 약 60 정도의 SN40값을 갖는 것을 의미한다. 실험구역의 미끄럼저항을 습윤상태의 미끄럼저항까지 회복시키는데 걸리는 시간은 두 제설제 모두 1차 현장실험에서 약 30분, 2차 현장실험에서 약 60분으로 제설제 종류에 따른 융빙성능의 차이는 크게 나타나지 않았다. 이 포장이 50mph(80km/h)의 통행 속도를

갖는 도로일 경우, 표 3.96에 의한 최소 SN40값은 37이며 이를 기준으로 제설제의 융빙성능을 평가하면 미끄럼지수를 최소 요구값까지 회복시키는 데 걸리는 시간은 PWS가 EFD에 비해 3분 가량 빠른 것으로 나타났다.

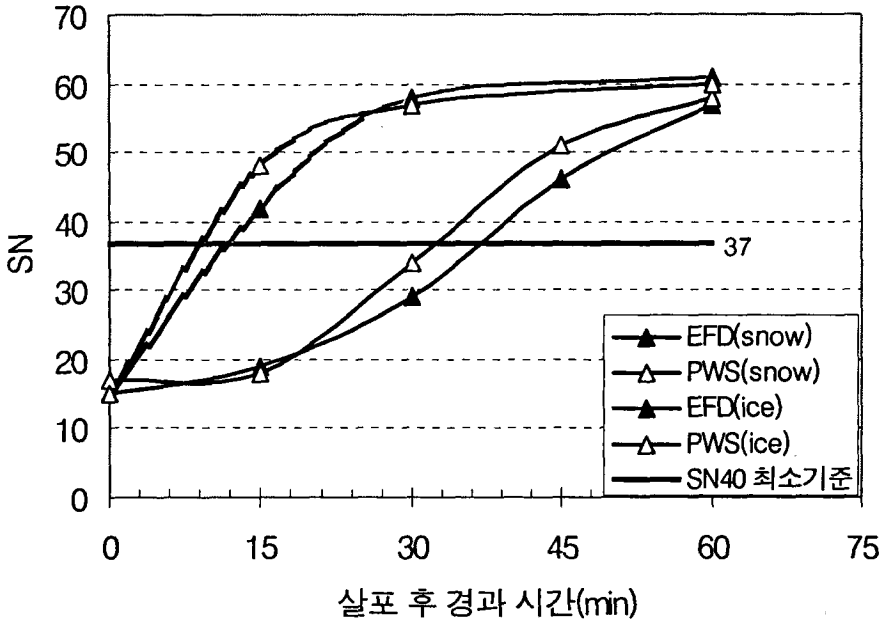


그림 3.201 시간 경과에 따른 미끄럼 지수 변화

3.3.18 제설제가 식물의 발아에 미치는 영향

가. 실험실내에서 제설제가 식물의 발아에 미치는 영향

(1) 제설제가 재배종인 열무의 발아에 미치는 영향

그림 3.202~204은 3종류의 제설제의 농도별 시간 경과에 따른 열무의 발아율을 측정한 결과이고, 표 3.99은 발아실험 후 10일이 경과한 시점에서 최종발아율, 발아한 개체의 줄기와 뿌리의 생장율 및 평균 개체 생중량을 정리한 것이다. 제설제가 처리되지 않은 대조구 열무의 경우 3~4일이 경과하면 95%이상의 발아율을 나타내었다.

제설제 NaCl의 경우, 1%이하의 농도에서는 최종발아율이 대조구와 큰 차이가 없었으나 대조구에 비해 발아시기가 다소 지연되는 경향을 나타내었다. 5% 처리구의

경우 10% 미만의 발아율을 나타내었다. 발아 실험 10일 후 발아한 개체를 수확하여 발아한 개체의 생장은 대조구에 비해 0.5%와 1% 처리구에서 다소 생장이 증가한 것을 확인할 수 있다(표 3.99). 이로 미루어보아 제설제 NaCl은 저농도일 경우 발아에 대한 영향이 크지 않고, 오히려 초기생장을 촉진시키는 효과가 있다고 할 수 있다. 그러나 고농도인 5%인 경우에는 발아자체에 매우 큰 저해효과를 나타낸다고 할 수 있다.

제설제 $CaCl_2$의 경우, 1%이하의 농도에서는 최종발아율 및 발아시기에 큰 차이가 없었다. 5% 처리구의 경우는 최종발아율이 10% 미만이었다. 제설제 $CaCl_2$의 경우에도 NaCl과 마찬가지로 저농도일 경우 0.5%와 1% 처리구에서 발아한 개체의 생장이 다소 증가한 것을 확인할 수 있었다. 따라서 제설제 $CaCl_2$도 NaCl과 마찬가지로 저농도일 경우 발아에 대한 영향이 크지 않고, 오히려 초기생장을 촉진시키는 효과가 있다고 할 수 있다. 그러나 고농도인 5%인 경우에는 발아자체에 매우 큰 저해효과를 나타낸다고 할 수 있다.

제설제 CMO의 경우 다른 두 종류의 제설제와 달리 저농도인 0.5% 처리구에서도 최종발아율이 50%이하로 발아가 저하되었고, 1%이상에서는 10%미만의 낮은 발아율을 나타내었다. 그러나 발아한 개체의 생장은 대조구와 비슷하거나 다소 생장이 증가하였다. 따라서 제설제 CMO는 열무의 발아에 매우 심한 저해효과를 나타낸다고 할 수 있다.

그림 3.205은 3종류의 제설제 농도에 따른 열무의 상대 발아율의 변화를 나타낸 것이다. CMO는 다른 두 종류의 제설제에 비해 열무의 발아를 현저히 억제한다는 사실을 확인할 수 있다.

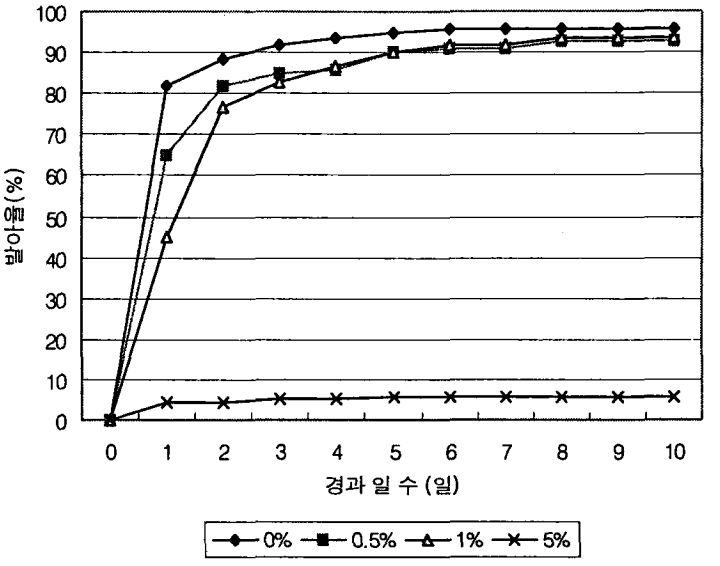


그림 3.202 제설제 NaCl의 농도 구배에 따른 열무 발아율의 변화

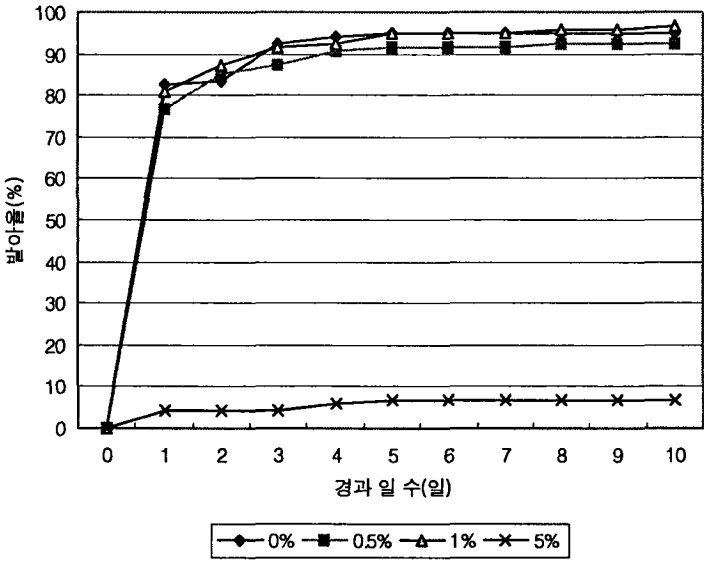


그림 3.203 제설제 $CaCl_2$의 농도 구배에 따른 열무 발아율의 변화

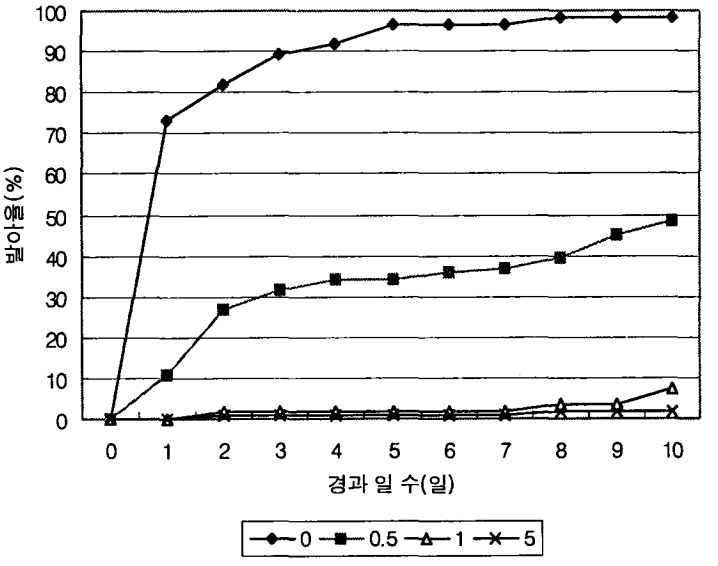


그림 3.204 제설제 CMO의 농도 구배에 따른 열무 발아율의 변화

표 3.99 제설제의 처리 10일이 경과한 시점에서의 열무의 발아율, 발아한 개체의 평균 뿌리와 줄기의 길이 및 평균 개체 생중량

제설제 종류	특성	제설제의 농도(%)			
		0	0.5	1.0	5.0
NaCl	발아율(%)	95.8±3.2	92.5±1.7	93.3±4.7	5.8±3.2
	줄기 길이(mm)	26.5±13.9	59.0±21.0	44.6±20.1	-
	뿌리 길이(mm)	22.7±14.6	34.9±23.5	15.7±7.3	-
	평균개체생중량(mg)	51.5±9.3	108.8±31.8	99.0±23.0	-
$CaCl_2$	발아율(%)	95.0±7.4	92.5±3.2	96.7±2.7	6.7±6.7
	줄기 길이(mm)	34.1±14.5	62.0±17.5	60.5±16.9	-
	뿌리 길이(mm)	26.6±17.9	71.3±32.5	65.0±27.3	-
	평균개체생중량(mg)	79.0±30.8	171.8±10.7	149.8±11.3	-
CMO	발아율(%)	98.3±3.3	48.3±7.9	7.5±12.9	1.7±1.9
	줄기 길이(mm)	38.1±18.0	46.1±24.1	60.2±12.0	-
	뿌리 길이(mm)	26.1±20.4	38.8±29.7	63.2±22.4	-
	평균개체생중량(mg)	75.8±15.0	72.5±20.4	-	-

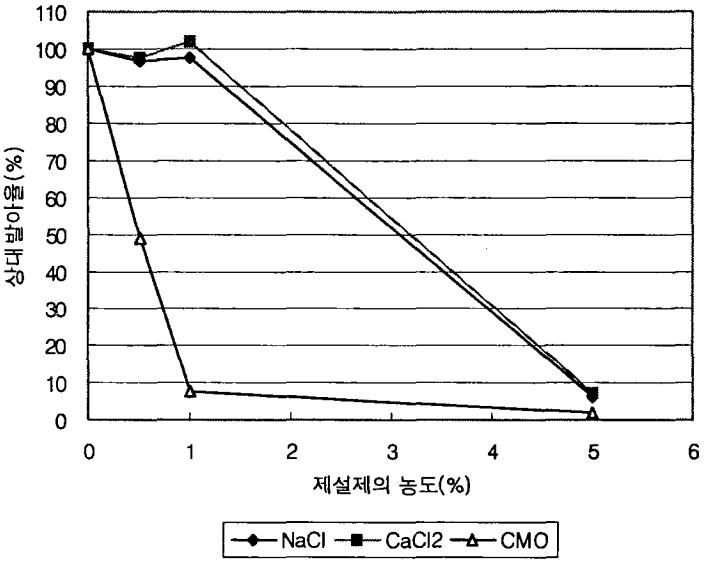


그림 3.205 3종류의 제설제에 의한 열무의 상대 발아 억제율 비교

(2) 제설제가 새콩의 발아에 미치는 영향

그림 3.206~208은 3종류의 제설제의 농도별 시간 경과에 따른 1년생 덩굴 초본 식물인 새콩의 발아율을 측정한 결과이고, 표 109는 발아실험 후 11일이 경과한 시점에서 최종발아율, 발아한 개체의 줄기와 뿌리의 생장율 및 평균 개체 생중량을 정리한 것이다. 제설제가 처리되지 않은 대조구 새콩의 경우, 재배종인 열무에 비해 발아율이 다소 낮아서 대조구의 최종발아율이 60~65%정도이었고, 발아시기도 열무보다 다소 늦어 발아율이 정체되는 시기에 걸리는 기간이 7~8일이 소요되었다.

제설제 NaCl의 경우, 0.5%와 1%의 농도에서는 최종발아율이 대조구와 큰 차이가 없었으나 5% 농도에서는 발아가 전혀 이루어지지 않았다. 발아 실험 11일 후 발아한 개체를 수확하여 발아한 개체의 생장은 대조구에 비해 생장이 농도에 따라 저하된 것을 확인할 수 있었다. 따라서 제설제 NaCl의 경우 저농도일 경우 새콩에 대한 발아에 큰 영향을 주지 않지만 고농도일 경우 발아에 대한 저해 효과가 커진다고 할 수 있다. 또한 발아한 개체의 생장에는 저농도일 경우라도 생장저해 효과가 있다고 할 수 있다.

제설제 $CaCl_2$의 경우, 0.5%의 농도에서는 최종발아율, 발아시기 및 발아한 개체

의 생장이 대조구와 큰 차이가 없었고, 1%농도에서는 최종발아율, 발아시기 및 생장이 다소 저하되었으며, 5% 처리구에서는 발아가 전혀 이루어지지 않았다.

제설제 CMO의 경우는 제설제 $CaCl_2$의 경우와 비슷하게 1%이하 농도 처리구에서는 발아율과 발아시기가 대조구와 큰 차이가 없었고, 5% 농도 처리구에서는 발아가 전혀 이루어지지 않았다. 최종적으로 발아한 개체의 생장도 $CaCl_2$와 비슷하게 0.5% 처리구에서는 대조구와 큰 차이가 없었고, 1% 처리구에서는 다소의 생장 저해 효과가 확인되었다.

그림 3.209는 3종류의 제설제 농도에 따른 1년생 덩굴 초본식물인 새콩의 상대발아율의 변화를 나타낸 것이다. 1년생 덩굴 초본 식물인 새콩의 경우에는 3종류의 제설제가 발아에 대한 영향이 비슷하다고 할 수 있다.

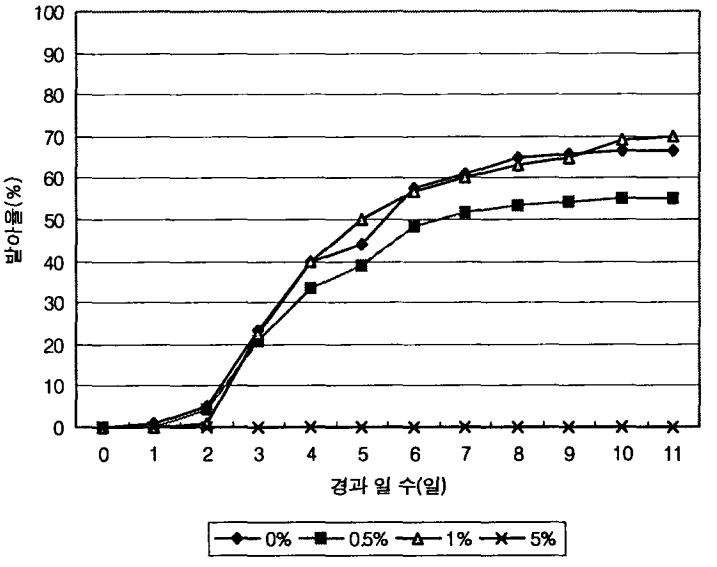


그림 3.206 제설제 NaCl의 농도 구배에 따른 새콩 발아율의 변화

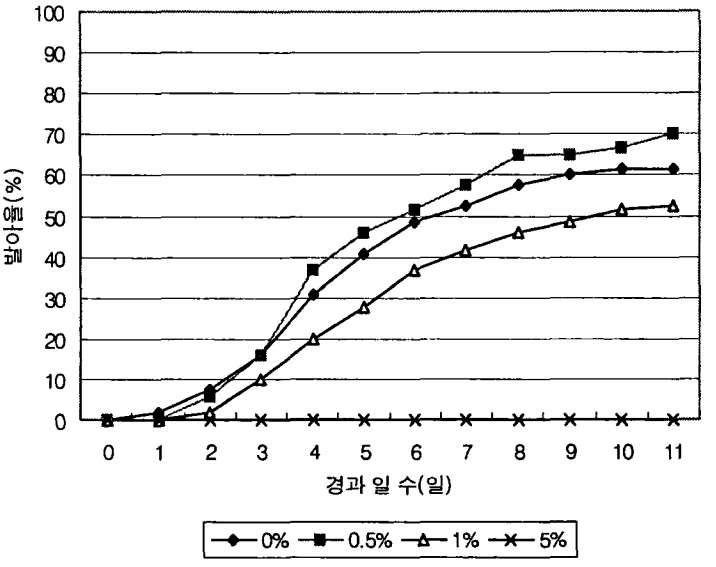


그림 3.207 제설제 $CaCl_2$의 농도 구배에 따른 새콩 발아율의 변화

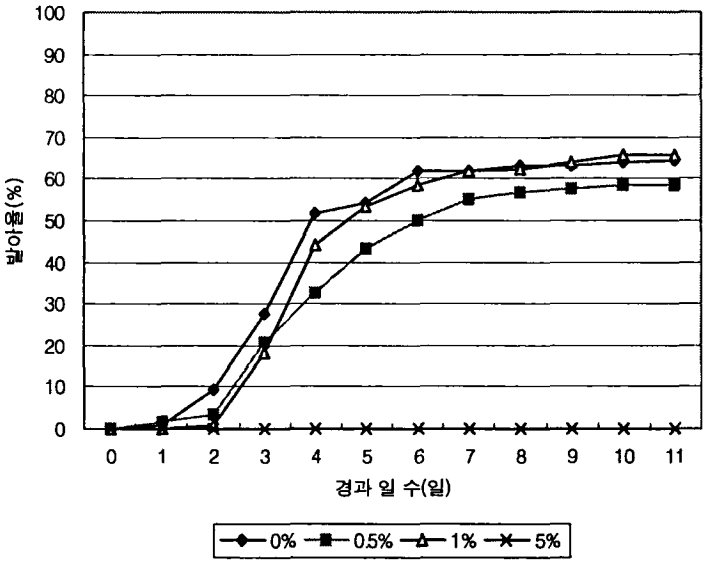


그림 3.208 제설제 CMO의 농도 구배에 따른 새콩 발아율의 변화

표 3.100 제설제의 처리 11일이 경과한 시점에서의 새콩의 발아율, 발아한 개체의 평균 뿌리와 줄기의 길이 및 평균개체중

제설제 종류	특성	제설제의 농도(%)			
		0	0.5	1.0	5.0
NaCl	발아율(%)	66.7±9.8	55.0±3.3	70.0±5.4	0
	줄기 길이(mm)	105.3±39.5	63.8±26.3	18.6±9.4	-
	뿌리 길이(mm)	46.4±18.6	23.7±8.2	8.2±3.5	-
	평균개체생중량(mg)	102.8±13.6	72.6±8.1	34.7±0.8	-
$CaCl_2$	발아율(%)	61.7±8.4	70.0±7.2	52.5±14.0	0
	줄기 길이(mm)	107.6±36.7	115.1±42.1	78.3±39.2	-
	뿌리 길이(mm)	46.9±14.7	53.5±14.3	29.8±11.8	-
	평균개체생중량(mg)	110.3±11.9	110.4±4.8	82.1±19.4	-
CMO	발아율(%)	64.2±3.2	58.3±5.8	65.8±8.8	0
	줄기 길이(mm)	75.5±26.8	63.8±28.6	38.4±15.0	-
	뿌리 길이(mm)	22.4±8.7	41.7±16.3	37.6±12.4	-
	평균개체생중량(mg)	80.1±14.0	73.8±7.9	47.3±7.7	-

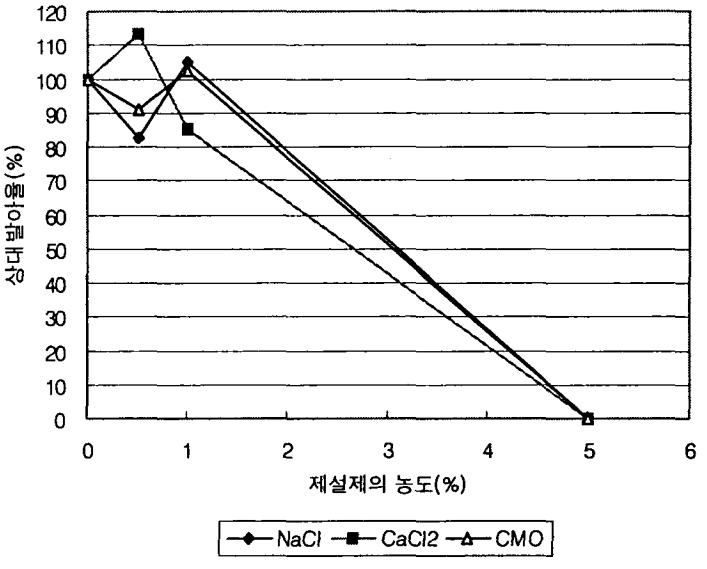


그림 3.209 3종류의 제설제에 의한 새콩의 상대 발아억제율 비교

(3) 제설제가 새의 발아에 미치는 영향

그림 3.210~212은 3종류의 제설제의 농도별 시간 경과에 따른 다년생 초본식물인 새의 발아율을 측정한 결과이고, 표 4은 발아실험 후 19일이 경과한 시점에서 최종발아율을 정리한 결과이다. 제설제가 처리되지 않은 대조구 새의 경우, 재배종인 열무와 1년생 덩굴 초본 식물인 새콩의 경우보다 발아율이 현저히 낮아서 대조구의 최종발아율이 20~30%에 불과하였다. 발아시기도 앞선 두종에 비해 늦어서 발아율이 정체되는 시기에 걸리는 기간이 10~12일이 소요되었다.

제설제 NaCl의 경우, 저농도인 0.5% 처리구에서도 최종발아율이 낮아져 대조구 27% 발아율에 비해 6.3%의 낮은 발아율을 나타내었고, 1%이상의 처리구에서는 발아가 전혀 이루어지지 않았다. 따라서 제설제 NaCl은 다년생 초본인 새에 대한 발아억제 효과가 매우 크다고 할 수 있다. 특히 새는 제설제가 많이 뿌려지는 도로변의 초지에서 많이 생육하고 있는 식물 종이므로 실제 현장에서 제설제로 인한 영향을 많이 받을 것으로 여겨지는 식물이다.

제설제 $CaCl_2$의 경우, 1% 이하의 농도에서는 최종발아율에 큰 차이가 없었지만 5% 처리구에서는 발아가 전혀 이루어지지 않았다. 즉, 새의 경우에는 제설제 NaCl보다는 $CaCl_2$에 대한 발아억제효과가 적다고 할 수 있다.

제설제 CMO의 경우는 저농도인 0.5% 처리구에서도 발아가 전혀 이루어지지 않아 새에 대한 발아억제효과가 매우 크다는 것을 확인하였다.

그림 3.213은 3종류의 제설제 농도에 따른 다년생 초본식물인 새의 상대 발아율의 변화를 나타낸 것이다. 새에 대한 발아억제효과는 CMO가 가장 크고 NaCl이 다음으로 크며, $CaCl_2$도 농도구배에 따른 억제효과가 나타난다는 것을 확인할 수 있다.

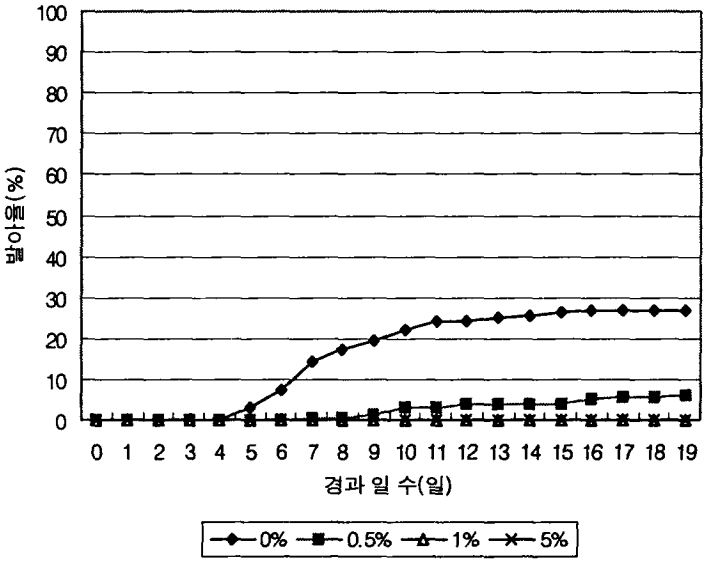


그림 3.210 제설제 NaCl의 농도 구배에 따른 새 발아율의 변화

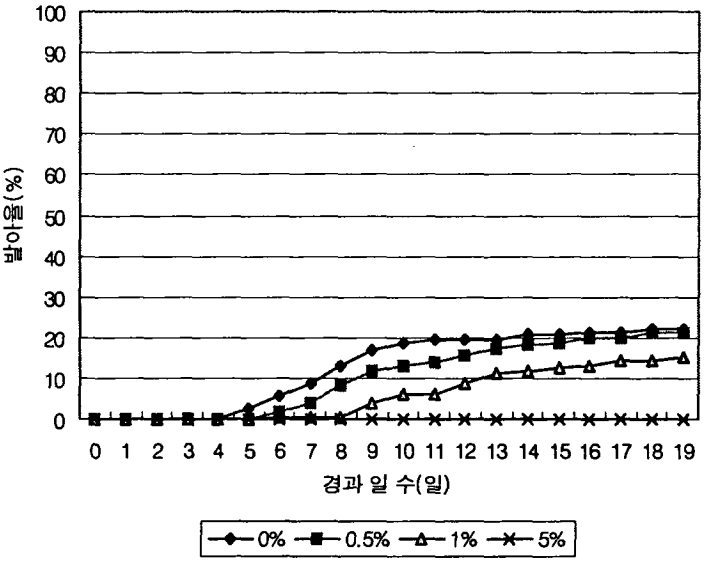


그림 3.211 제설제 $CaCl_2$의 농도 구배에 따른 새 발아율의 변화

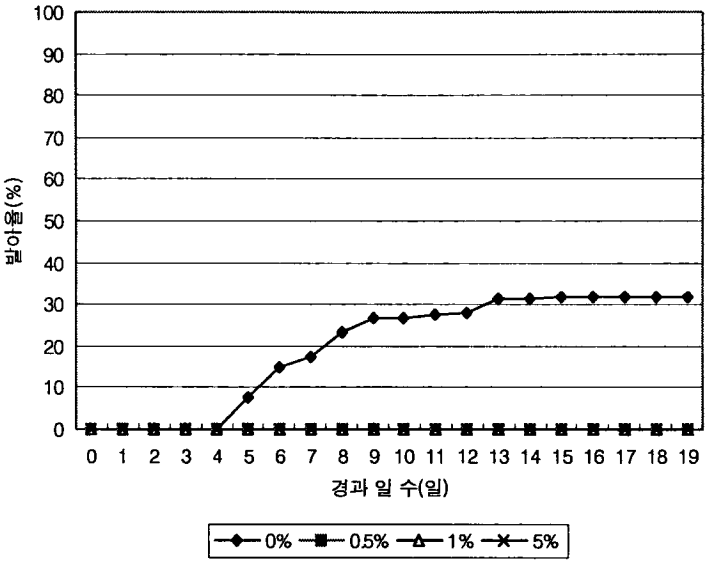


그림 3.212 제설제 CMO의 농도 구배에 따른 새 발아율의 변화

표 3.101 제설제의 처리 19일이 경과한 시점에서의 새의 최종발아율

제설제 종류	특성	제설제의 농도(%)			
		0	0.5	1	5
NaCl	발아율(%)	26.9±2.4	6.3±3.2	0	0
$CaCl_2$	발아율(%)	21.9±1.3	21.3±7.8	15.0±10.0	0
CMO	발아율(%)	31.9±6.3	0	0	0

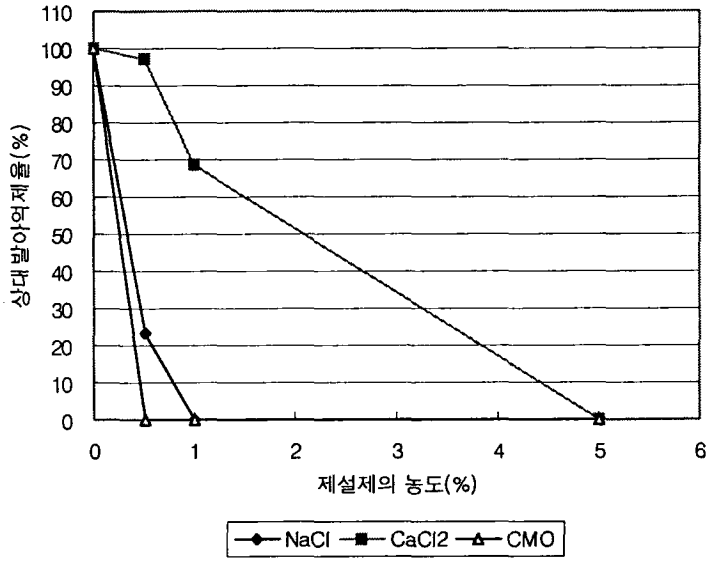


그림 3.213 3종류의 제설제에 의한 새의 상대 발아 억제율 비교

(4) 제설제가 참싸리의 발아에 미치는 영향

그림 3.213~216은 3종류의 제설제의 농도별 시간 경과에 따른 관목성 목본식물인 참싸리의 발아율을 측정한 결과이고, 표 3.102는 발아실험 후 17일이 경과한 시점에서 최종발아율, 발아한 개체의 줄기와 뿌리의 생장율 및 평균 개체 생중량을 정리한 것이다. 제설제가 처리되지 않은 대조구 참싸리의 경우, 발아율이 매우 높아서 대조구의 발아율이 90~95%정도이었다. 발아가 시작되어 발아율이 80%이상으로 안정화되는 시기에 걸리는 기간은 5~6일이 소요되었다.

제설제 NaCl의 경우, 0.5%와 1%의 농도에서는 최종발아율이 92~94%로 대조구와 큰 차이가 없었으나 5% 농도에서는 69%의 발아율을 나타내었다. 발아 실험 17일 후 발아한 개체를 수확하여 발아한 개체의 생장은 대조구에 비해 생장이 농도에 따라 저하된 것을 확인할 수 있었다. 따라서 제설제 NaCl의 경우 저농도일 경우 참싸리에 대한 발아에 큰 영향을 주지 않지만 고농도일 경우 발아에 대한 저해효과가 커진다고 할 수 있다. 또한 발아한 개체의 생장에는 저농도일 경우라도 생장저해 효과가 있다고 할 수 있다.

제설제 $CaCl_2$의 경우도 0.5%와 1% 처리구에서는 발아율이 대조구와 큰 차이가 없었다. 5% 처리구의 최종발아율은 3.8%로 매우 낮았다. 발아한 최종 개체의 생장

은 저농도일 경우 대조구보다 다소의 생장촉진이 확인되었다.

제설제 CMO의 경우, 0.5% 농도 처리구에서는 발아율, 발아시기 및 발아한 개체의 생장이 대조구와 큰 차이가 없었고, 1% 농도 처리구에서는 다소 발아율과 생장에 대한 저해효과가 확인되었다. 5% 농도 처리구에서는 발아가 전혀 이루어지지 않았다.

그림 3.217은 3종류의 제설제 농도에 따른 관목성 목본식물인 참싸리의 상대 발아율의 변화를 나타낸 것이다. 참싸리에 대한 발아억제효과가 가장 적은 제설제는 NaCl이었고, 다른 두 종류의 제설제의 효과는 비슷하였다.

표 3.102 제설제의 처리 17일이 경과한 시점에서의 참싸리의 발아율, 발아한 개체의 평균 뿌리와 줄기의 길이 및 평균개체중

제설제 종류	특성	제설제의 농도(%)			
		0	0.5	1	5
NaCl	발아율(%)	93.1±3.8	93.8±3.2	92.5±5.0	68.8±14.8
	줄기 길이(mm)	17.8±6.8	7.4±3.2	5.0±2.0	-
	뿌리 길이(mm)	14.9±7.8	10.6±3.9	3.5±1.4	-
	평균개체생중량(mg)	9.0±1.9	4.3±1.7	1.6±0.8	-
$CaCl_2$	발아율(%)	92.5±2.0	91.9±5.2	93.8±3.2	3.8±3.2
	줄기 길이(mm)	18.7±6.5	27.7±8.8	18.3±7.5	-
	뿌리 길이(mm)	13.6±7.1	26.5±11.9	15.2±8.1	-
	평균개체생중량(mg)	6.4±2.3	13.1±2.5	14.3±2.4	-
CMO	발아율(%)	90.0±4.6	92.0±5.9	83.8±17.4	0
	줄기 길이(mm)	23.3±8.5	19.4±6.6	17.2±6.1	-
	뿌리 길이(mm)	22.8±10.1	19.6±9.3	12.7±7.4	-
	평균개체생중량(mg)	10.5±2.6	15.7±3.6	10.9±3.2	-

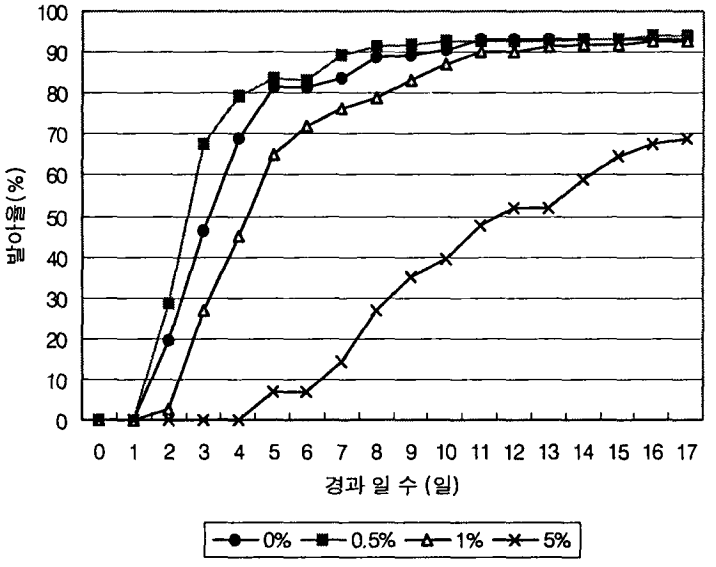


그림 3.213 제설제 NaCl의 농도 구배에 따른 참싸리 발아율의 변화

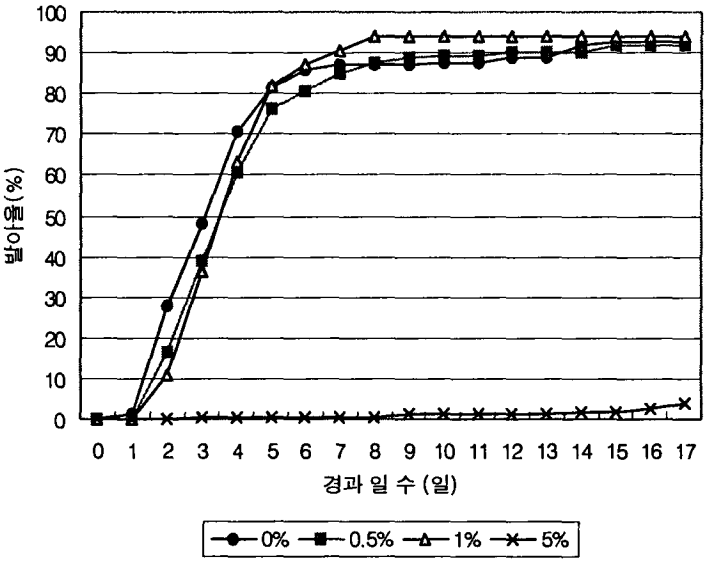


그림 3.214 제설제 CaCl2의 농도 구배에 따른 참싸리 발아율의 변화

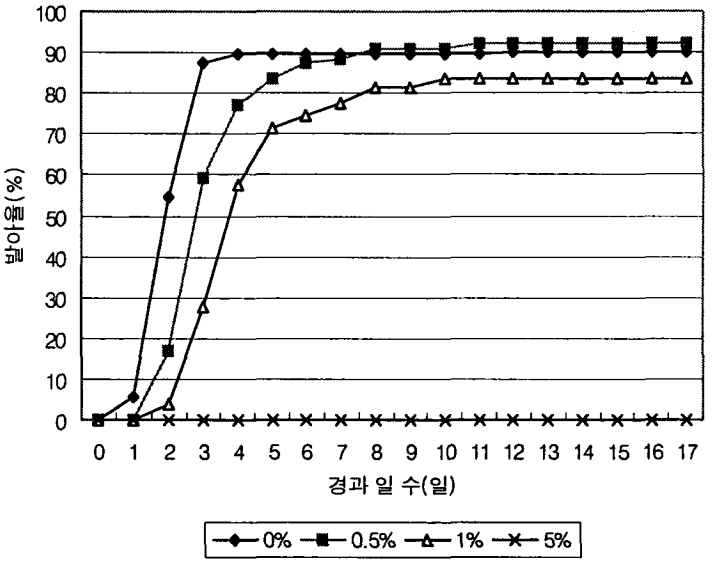


그림 3.216 제설제 CMO의 농도 구배에 따른 참싸리 발아율의 변화

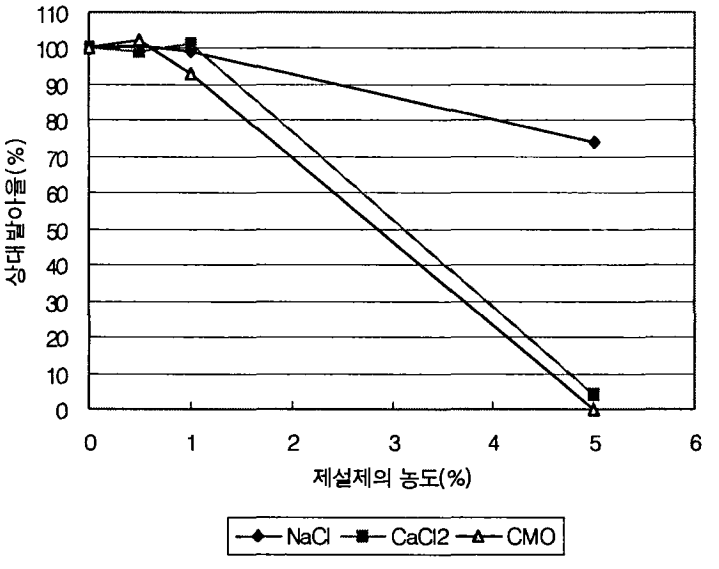


그림 3.217 3종류의 제설제에 의한 참싸리의 상대 발아 억제율 비교

(5) 제설제가 소나무의 발아에 미치는 영향

그림 3.218~220은 3종류의 제설제의 농도별 시간 경과에 따른 교목성 목본식물인 소나무의 발아율을 측정한 결과이고, 표 3.103는 발아실험 후 19일이 경과한 시

점에서 최종발아율을 정리한 결과이다. 제설제가 처리되지 않은 대조구 소나무의 최종발아율은 10%내외로 매우 낮았다. 발아가 더 이상 이루어지지 않아 발아율이 안정화되는 데까지 걸린 시간은 13~15일이었다.

3종류의 제설제 모두 1% 이하의 저농도에서는 소나무의 발아율을 다소 촉진시키는 효과가 있었지만 고농도 처리구인 5% 처리구에서는 모든 제설제에서 발아가 전혀 이루어지지 않았다.

그림 3.221은 3종류의 제설제 농도에 따른 교목성 목본식물인 소나무의 상대 발아율의 변화를 나타낸 것이다. 세 종류의 제설제 모두 저농도에서 발아 촉진효과가 확인되었는데, 발아촉진효과는 NaCl은 1% 처리구에서, $CaCl_2$는 0.5%처리구에서 높았다. CMO는 다른 제설제에 비해 저농도에서 발아촉진효과가 다소 낮았다.

표 3.103 제설제의 처리 19일이 경과한 시점에서의 소나무의 발아율

제설제 종류	특성	제설제의 농도(%)			
		0	0.5	1	5
NaCl	발아율(%)	8.3±6.9	12.5±7.4	15.8±3.2	0
$CaCl_2$	발아율(%)	10.8±9.2	23.3±9.8	17.5±13.7	0
CMO	발아율(%)	17.5±11.0	23.3±4.7	22.5±11.0	0

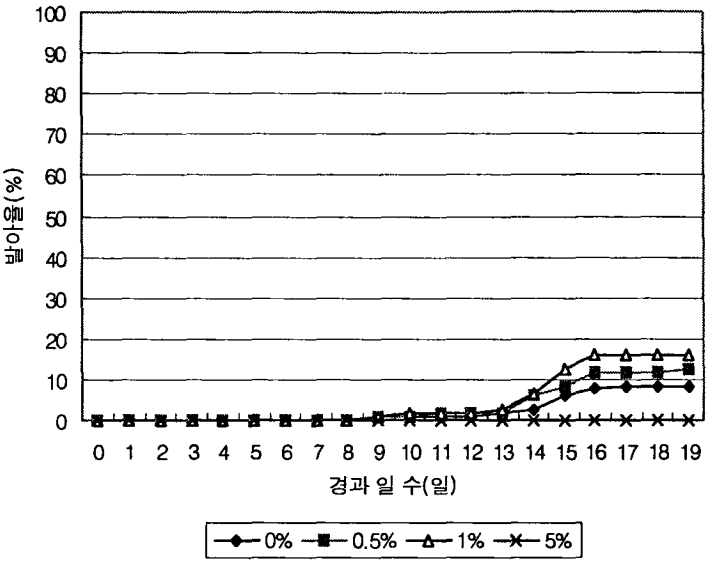


그림 3.218 제설제 NaCl의 농도 구배에 따른 소나무 발아율의 변화

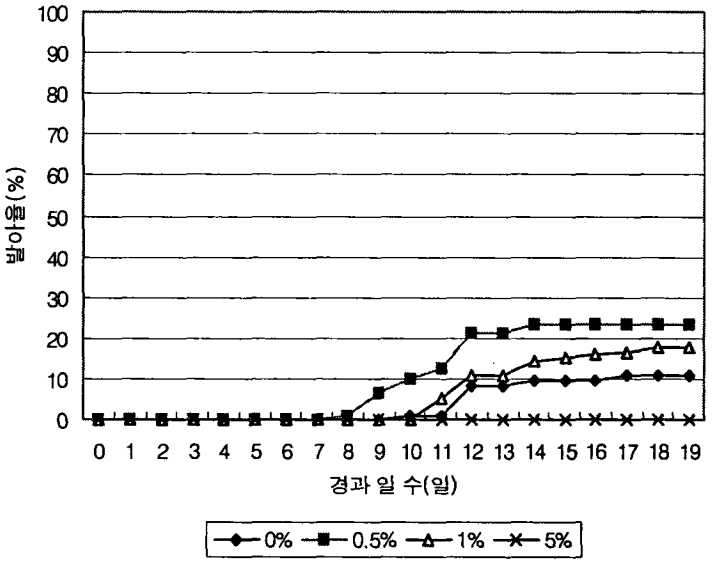


그림 3.219 제설제 $CaCl_2$의 농도 구배에 따른 소나무 발아율의 변화

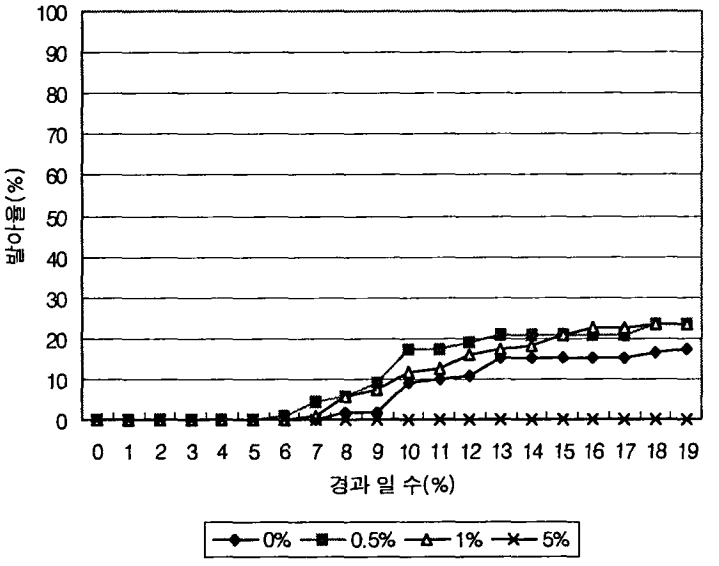


그림 3.220 제설제 CMO의 농도 구배에 따른 소나무 발아율의 변화

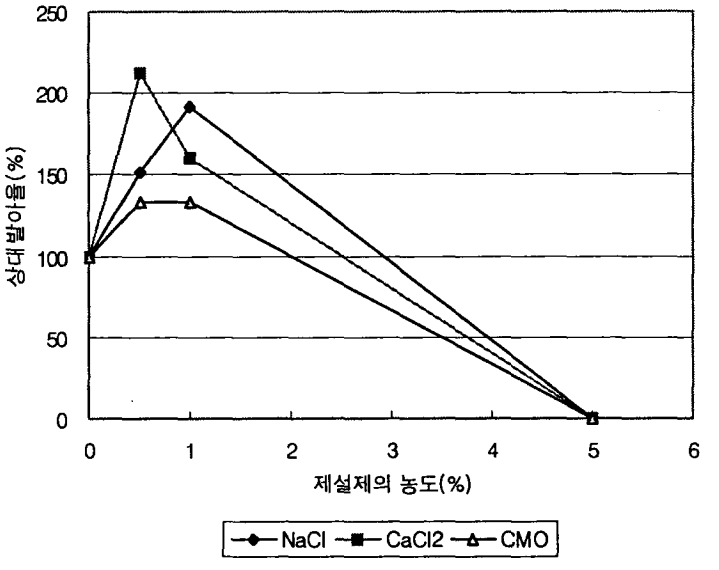


그림 3.221 3종류의 제설제에 의한 소나무의 상대 발아 억제율 비교

(6) 3종류의 제설제가 식물의 발아에 미치는 영향의 종간 비교

식물의 종류에 따라 제설제의 종류에 따른 내성의 정도가 다르고, 발아 및 생장 특성에 대한 내성의 정도가 다르다. 그림 3.222~224는 5종류의 식물종간 제설제의 농도구배에 따른 상대 발아율을 비교한 것이다. 그림 3.222는 제설제 NaCl의 처리구배에 따른 5종류 식물의 상대 발아율을 비교한 것이다. 저 농도 처리구에서 발아가 촉진되는 식물은 소나무이었고, 제설제 NaCl에 대한 발아 내성이 큰 식물은 참싸리이었으며, 가장 민감한 식물은 새이었다. 그림 3.223은 제설제 $CaCl_2$의 처리구배에 따른 5종류 식물의 상대 발아율을 비교한 것이다. 저 농도 처리구에서 발아가 촉진되는 식물은 소나무이었고, 나머지 식물들은 농도구배에 따른 완만한 감소를 나타내고 있다. 5종류 중 $CaCl_2$에 대한 발아 내성이 가장 작은 식물은 다년생 초본식물인 새이었다. 그림 3.224는 제설제 CMO의 처리구배에 따른 5종류 식물의 상대 발아율을 비교한 것이다. 저 농도 처리구에서 발아가 촉진되는 식물은 소나무이었고, 제설제 NaCl에 대한 발아 내성이 가장 작은 식물은 새와 열무였다. 따라서 실험에 사용한 식물 5종 중 제설제에 의해 발아가 많이 억제되는 민감식물은 새와 열무이고, 새콩과 참싸리는 제설제에 대한 발아 내성이 중간이었고, 상대적으로 내성이 있는 식물은 소나무이었다.

각각의 식물은 제설제의 종류에 따라 내성의 정도가 다르고, 발아에도 미치는 영향이 다르다는 것을 확인할 수 있었다. 현재까지의 실험된 5종의 연구결과로는 제설제 CMO가 특별히 식물의 발아에 다른 제설제에 비하여 좋다고 판단하기는 힘들다. 식물의 발아에 치명적인 것은 어떠한 제설제를 사용하느냐가 아니라 얼마의 농도로 제설제를 사용하느냐가 식생에 더 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 본 연구에서는 최대 5%의 제설제를 사용하였을 때 발아를 거의 하지 못하였다.

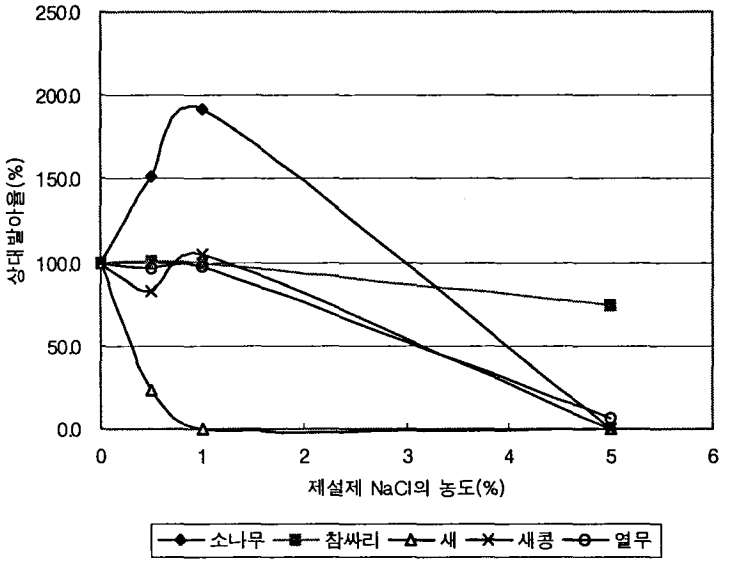


그림 3.222 제설제 NaCl에 대한 5종의 상대 발아율 비교

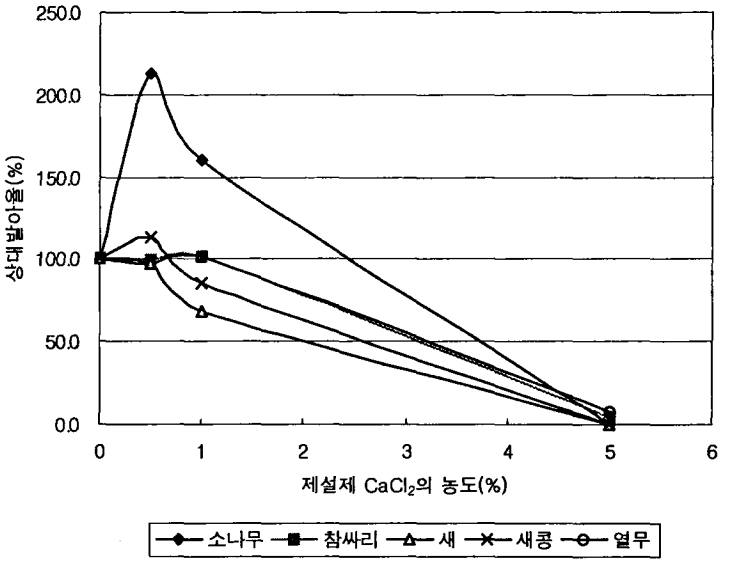


그림 3.223 제설제 $CaCl_2$에 대한 5종의 상대 발아율 비교

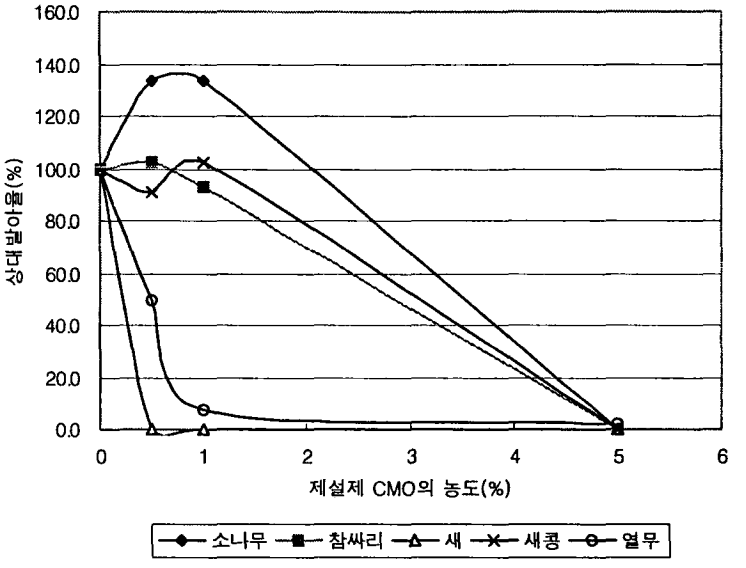


그림 3.224 제설제 CMO에 대한 5종의 상대 발아율 비교

나. 야외에서 제설제가 매토종자의 발아에 미치는 영향

(1) 제설제 처리 후 경과 일수에 따른 총 발아개체수의 변화

그림 3.225 ~ 227은 세 종류의 제설제의 처리 후 경과 일수에 따른 각 실험구당 평균 발아 개체수의 변화를 나타낸 것이다. 제설제를 처리하지 않은 실험구에서 발아 개체수는 시간 경과에 따라 증가하는 경향이 뚜렷하였으나 대체적으로 20일 이후에는 발아 개체수가 안정화하는 경향이 있었다. 이것은 시간경과에 따라 발아한 개체가 고사하거나 새로 발아하는 것이 균형을 맞추기 때문으로 생각된다. 20일 후에도 발아 개체수는 변동이 다소 있었는데, 이것은 실험 기간 중에 햇빛이 강열하고 대기가 건조하여 건조에 따른 발아한 개체의 사망 때문으로 생각된다.

그림 3.228 - 230은 세 종류의 제설제 처리 후 시간 경과에 따라 대조구를 100%로 하여 처리농도별 상대 발아 개체수 백분율을 구하여 비교한 것이다. 제설제 $CaCl_2$ 처리구에서는 처리 10일째부터 대조구에 비해 현저하게 발아 개체수가 줄어서 30일 이후에는 대조구에 비해 20% 미만의 상대 발아 개체수 백분율을 나타내었다. 제설제 EFD 1의 처리구에서는 처리 후 10일째부터 현저한 발아 억제 효과를 나타내어 전 처리기간 중 모든 처리 농도에서 대조구의 10% 미만을 나타내었다. 제설제 EFD 2의 처리구에서는 모든 처리 농도에서 대조구보다 높은 상대 발

아개체수 백분율을 나타내어 처리에 으한 발아 촉진 효과를 확인할 수 있었는데, 중간 정도의 처리 농도인 3%에서 가장 현저한 발아 촉진 효과를 확인할 수 있었다. 대체적으로 처리 후 20일이 경과한 시점에서 대조구에 비해 상대 발아율이 최고값을 도달한 후 다소 감소하는 경향이 있었다.

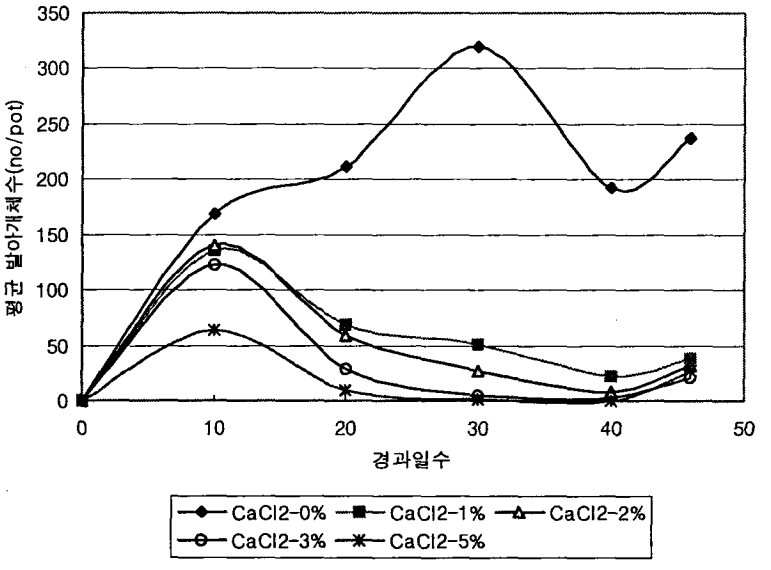


그림 3.225 제설제 $CaCl_2$ 처리에 따른 경과 일 수에 따른 발아 개체수의 변화

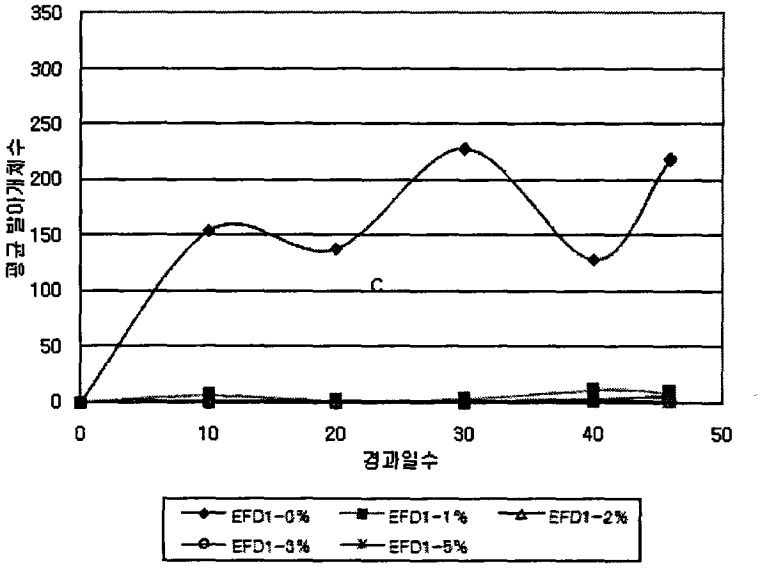


그림 3.226 제설제 EFD1 처리에 따른 경과 일 수에 따른 발아 개체수의 변화

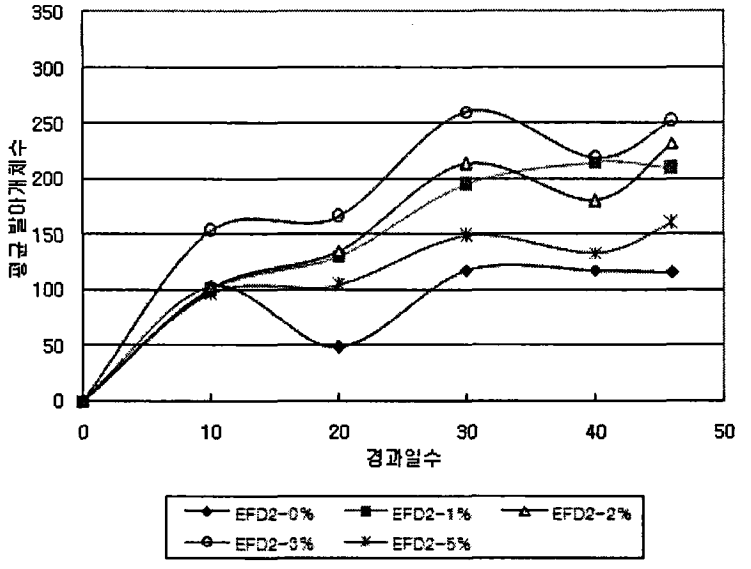


그림 3.227 제설제 EFD2 처리에 따른 경과 일 수에 따른 발아 개체수의 변화

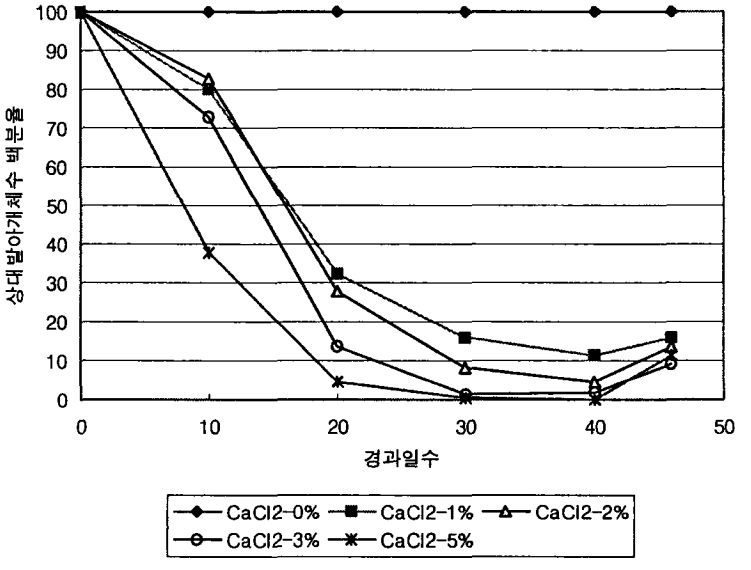


그림 3.228 제설제 $CaCl_2$ 처리에 따른 경과 일 수에 따른 상대 발아 개체수 백분율의 변화

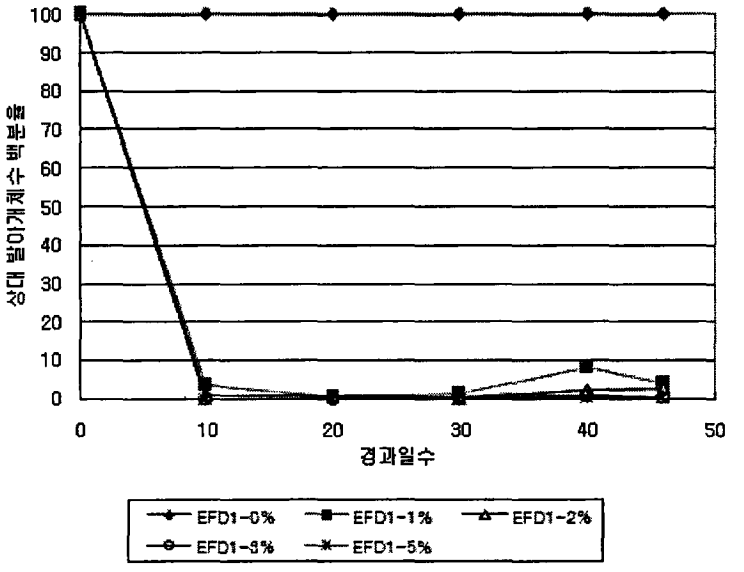


그림 3.229 제설제 EFD1 처리에 따른 경과 일 수에 따른 상대 발아 개체수 백분율의 변화

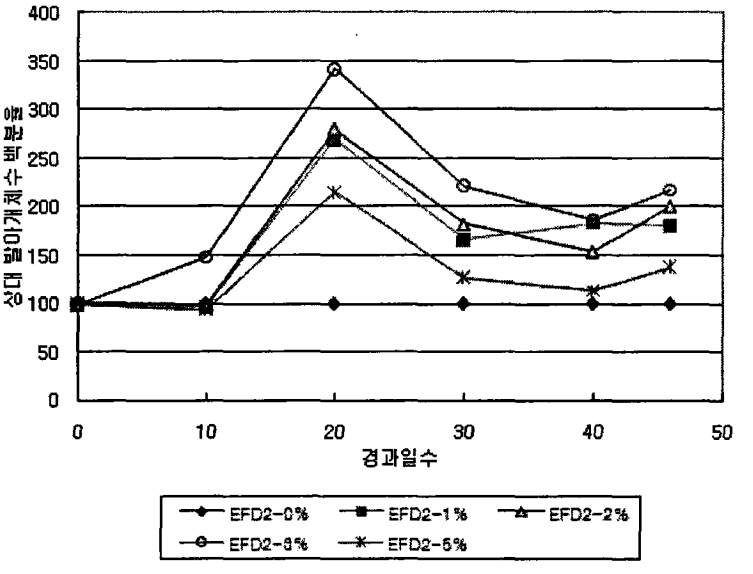


그림 3.230 제설제 EFD2 처리에 따른 경과 일 수에 따른 상대 발아 개체수 백분율의 변화

(2) 제설제 처리 45일 후 최종 발아 개체수의 비교

표 3.104 ~ 106는 세 종류의 제설제를 처리한 후 46일째에 측정한 처리 농도에 따른 주요 종별 발아 개체수를 나타낸 것이다. 그림 3.231 ~ 233은 주요 종별 세 종류의 처리 농도에 따른 상대발아율을 나타낸 것이다.

제설제 $CaCl_2$ 처리에 따라 대부분의 종이 발아가 억제되었는데, 처리 농도 3%와 5%에서 소나무는 대조구 대비 상대발아율 40% 전후를 나타내었고, 바랭이는 20% 전후를, 사초과 sp는 10% 미만을, 그리고 큰개여뀌와 닭의장풀은 1% 미만을 나타내었다.

제설제 EFD 1 처리는 제설제 $CaCl_2$ 처리 보다 모든 종에서 현저한 발아 억제 효과가 나타났다. 이에 비해 제설제 EFD 2의 처리는 모든 종의 상대발아율을 크게 증진시키는 효과가 있었다. 특히 교란지의 우점종인 바랭이와 큰개여뀌의 발아를 크게 증진시키는 효과가 있었다. 바랭이와 큰개여뀌는 모든 처리농도에서 대조구에 비해 큰 발아 촉진 효과가 있었지만, 소나무, 사초과 sp. 및 닭의장풀은 고농도 처리구인 5% 처리구에서는 대조구에 비해 발아가 다소 억제되는 효과가 있었다.

표 3.104 제설제 $CaCl_2$ 처리 후 45일이 경과한 시점의 최종 평균 발아개체수(No./pot)

제설제농도	0%	1%	2%	3%	5%
소나무	3.0±1.2	1.5±0.9	1.8±1.1	1.0±0.7	1.3±1.1
바랭이	124.5±38.9	20.8±13.7	24.5±13.7	18.3±12.0	25.3±8.7
사초과 sp.	37.5±11.6	12.8±12.3	5.3±9.1	2.0±1.2	0.3±0.4
큰개여뀌	22.3±13.0	0.3±0.4	0.0±0.0	0.0±0.0	0.0±0.0
닭의장풀	4.3±0.8	1.3±1.6	0.0±0.0	0.0±0.0	0.0±0.0
기타	46.0±25.1	1.3±0.8	1.0±1.0	0.0±0.0	0.0±0.0
총 발아개체수	237.5±83.1	37.8±25.9	32.5±23.6	21.3±12.9	26.8±9.3

표 3.105 제설제 EFD 1 처리 후 45일이 경과한 시점의 최종 평균 발아개체수(No./pot)

제설제농도	0%	1%	2%	3%	5%
소나무	3.3±1.1	1.0±1.2	0.5±0.5	0.3±0.4	0.0±0.0
바랭이	122.3±39.6	2.3±0.8	1.3±0.8	0.5±0.9	0.0±0.0
사초과 sp.	46.8±9.8	3.5±2.2	1.5±1.5	0.0±0.0	0.0±0.0
큰개여뀌	19.5±10.9	0.5±0.9	0.3±0.4	0.0±0.0	0.3±0.4
닭의장풀	9.0±3.7	0.3±0.4	1.0±0.0	0.3±0.4	0.0±0.0
기타	18.3±4.0	0.8±0.4	1.0±1.2	0.0±0.0	0.0±0.0
총 발아개체수	219.0±57.6	8.3±3.3	5.5±3.6	1.0±1.2	0.3±0.4

표 3.106 제설제 EFD 2 처리 후 45일이 경과한 시점의 최종 평균 발아개체수(No./pot)

제설제농도	0%	1%	2%	3%	5%
소나무	3.3±1.8	3.8±1.5	4.5±1.1	4.0±2.2	1.8±0.8
바랭이	62.3±9.1	132.5±18.2	147.0±50.0	157.3±47.1	97.0±13.0
사초과 sp.	31.5±1.1	41.34.4	41.8±10.6	46.8±13.0	21.3±6.8
큰개여뀌	1.5±0.9	9.5±8.0	9.8±11.5	14.5±7.9	15.8±13.1
닭의장풀	8.3±4.7	6.8±1.1	13.0±3.3	6.8±1.6	7.0±2.1
기타	9.0±6.9	14.8±6.4	16.0±12.1	23.0±9.8	17.0±14.3
총 발아개체수	115.8±16.4	208.5±24.7	232.0±80.9	252.3±70.3	160.0±37.9

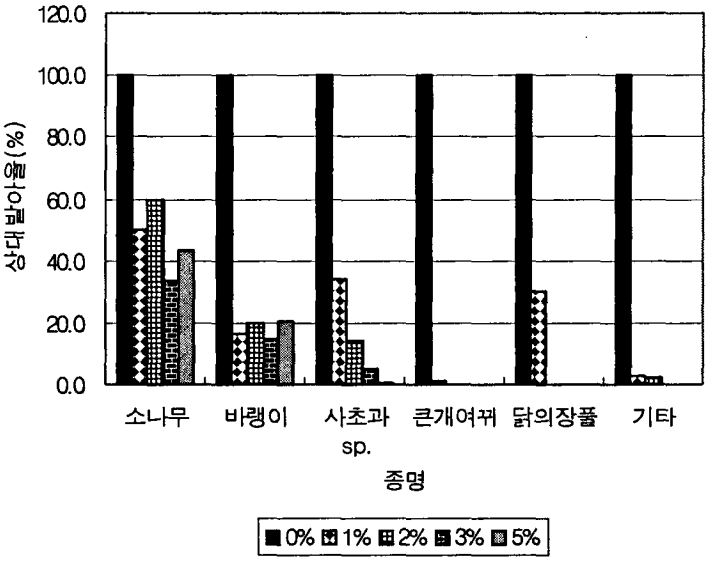


그림 3.231 제설제 $CaCl_2$ 처리에 따른 주요 종의 상대발아율 비교

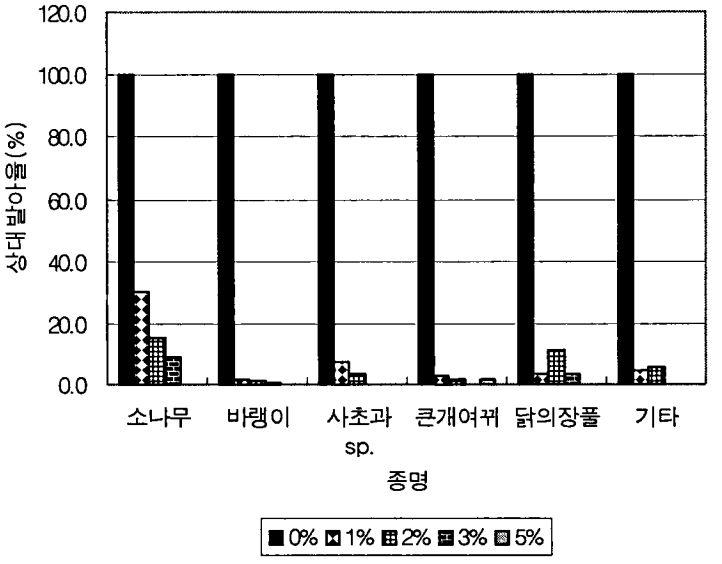


그림 3.232 제설제 EFD 1 처리에 따른 주요 종별 상대발아율 비교

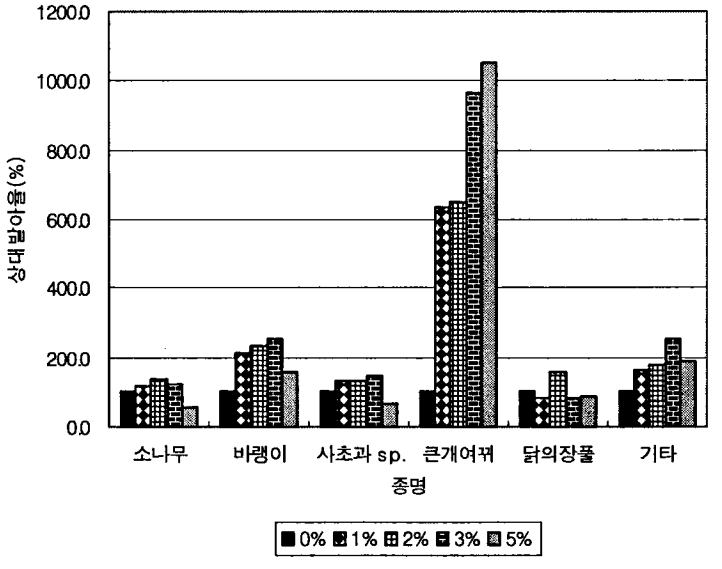


그림 3.233 제설제 EFD 2 처리에 따른 주요 종별 상대발아율 비교

(3) 제설제 처리 45일 후 발아 종수 및 건중량 비교

제설제를 처리한 후 46일째에는 모든 처리구의 발아개체를 수확하였다. 표 3.107~109는 세 종류의 제설제를 처리한 후 46일째 발아한 평균 종수 및 평균 식물 건중량을 비교한 것이다. 제설제 CaCl2와 EFD 1은 처리농도에 따른 발아한 종수 및 식물 건중량이 현저하게 감소한 것을 확인할 수 있었는데 반하여 EFD 2는 처리에 의하여 발아종수와 식물 건중량이 증가하는 경향이 뚜렷하였다. 특히 발아한 식물의 생장효과라고 할 수 있는 식물 건중량의 증가가 뚜렷하였다. 본 보고서에서는 식물 건중량을 지상부와 지하부를 구분하지 않았는데, 대부분의 식물은 발아 초기에 지상부보다 지하부에 에너지를 많이 투자하기 때문에 지하부 뿌리의 생장이 뚜렷하다. 본 실험에서도 모든 처리구에서 지상부 식물량보다는 지하부 식물량이 현저히 많은 것이 관찰되었다. 이로 미루어보아 EFD 2는 발아 초기 식물의 식물의 지상부와 지하부 모두의 생장을 촉진하지만 뿌리의 생장을 보다 촉진하는 것으로 보인다.

그림 3.234는 각 처리구별 4개 실험구에서 발아한 모든 종수를 나타낸 것이다. 각 처리구의 대조구에서도 발아한 종수는 다소 상이하였다. EFD 2 처리구에서는 대조구에 비해 발아종수가 다소 많았지만 $CaCl_2$ 처리의 대조구와 비슷한 발아 종수를 나타내었다. 이 결과로 볼 때, 제설제 EFD 2 처리는 특별한 종을 발아시키는 효과가 있다기 보다는 매토종자에 출현하는 모든 종에 대하여 발아억제 효과가 없다고 판단된다.

표 3.107 제설제 $CaCl_2$ 처리 후 45일이 경과한 시점의 최종 평균 발아종수 및 식물 건중량

제설제농도	0%	1%	2%	3%	5%
발아종수(No./Pot)	12.8±2.9	4.3±1.3	3.0±1.6	2.5±0.9	2.0±0.0
식물 건중량(g/pot)	3.7±2.3	0.3±0.2	0.1±0.1	0.1±0.1	0.1±0.0

표 3.108제설제 EFD 1 처리 후 45일이 경과한 시점의 최종 평균 발아종수 및 식물 건중량

제설제농도	0%	1%	2%	3%	5%
발아종수(No./Pot)	9.5±1.1	3.8±1.1	4.0±1.9	0.8±0.8	0.3±0.4
식물 건중량(g/pot)	2.9±0.4	0.0±0.0	0.0±0.0	0.0±0.0	0.0±0.0

표 3.109 제설제 EFD 2 처리 후 45일이 경과한 시점의 최종 평균 발아종수 및 식물 건중량

제설제농도	0%	1%	2%	3%	5%
발아종수(No./Pot)	9.8±3.1	11.5±2.9	9.8±3.1	13.0±1.7	12.0±1.9
식물 건중량(g/pot)	1.8±0.8	3.7±0.8	3.3±1.9	5.2±1.9	3.5±2.1

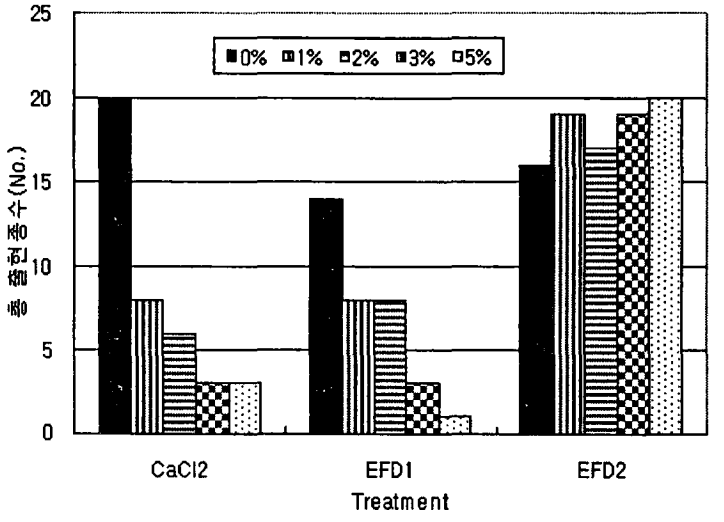


그림 3.234 제설제의 종류별 농도에 따른 총 출현종수 비교(모든 4개 실험구 출현종수를 합한 자료임)

(4) 세 종류의 제설제 처리에 따른 매토종자의 반응 비교

그림 3.235는 세 종류의 제설제 처리에 따른 매토종자의 상대발아율을 비교한 것이다. 현재 사용 중인 제설제 $CaCl_2$는 저 농도의 처리구에서도 상대 발아율이 큰 폭으로 감소하였다. EFD 1은 제설제 $CaCl_2$ 보다도 현저한 발아개체수 감소를 가져왔다. 이에 비해 EFD 2는 처리농도에 따라 매토종자의 상대 발아율이 크게 증가하여 3%에 최고값을 나타낸 후 고농도에서 다소 감소하는 경향을 나타내었다. 그러나 고농도에서도 대조구에 비해서는 높은 상대 발아율을 나타내었다.

그림 3.236은 세 종류의 제설제 처리에 따른 발아한 매토종자의 상대종수 백분율을 나타낸 것이다. 제설제 $CaCl_2$와 EFD 1은 저농도 처리에서부터 현저한 종수 감소를 보였고 처리농도의 증가에 따라 점차 발아종수가 감소하는 경향이었다. 제설제 $CaCl_2$와 EFD 1 두 종류는 매토 종자의 출현 종수에 차이가 없는 것으로 보인다. 이에 비해 제설제 EFD 2는 모든 처리농도에서 대조구와 비슷하거나 다소 많은 상대 종수 백분율을 나타내었다.

그림 3.237은 세 종류의 제설제 처리에 따라 발아한 모든 식물의 상대 건중량을 비교한 것이다. 제설제 $CaCl_2$와 EFD 1은 저농도 처리에서부터 현저한 종수 감

소를 보였고 처리농도의 증가에 따라 점차 발아종수가 감소하는 경향이었다. 이에 비해 제설제 EFD 2는 모든 처리농도에서 상대건중량이 현저히 증가하여 대조구 대비 2배 이상을 나타내었다. 현장에서 관찰한 바에 따르면 특히 지하부 뿌리의 생장이 많이 촉진된 것을 확인할 수 있었다.

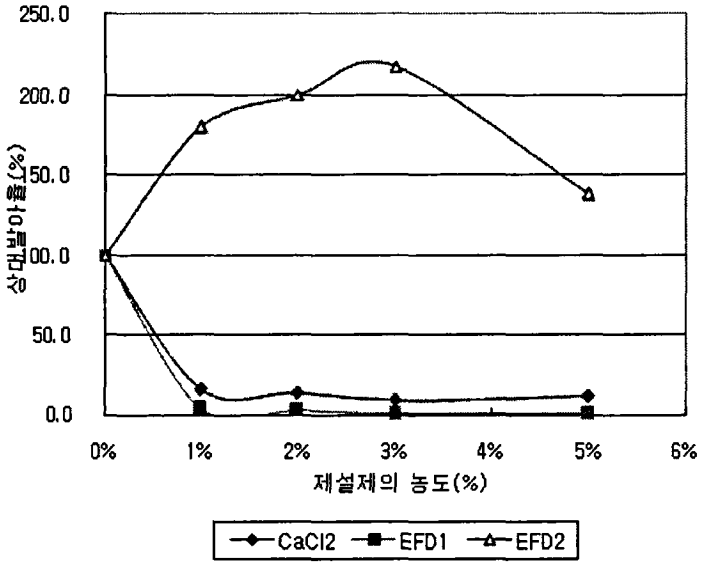


그림 3.235 세 종류의 제설제 처리에 따른 매토종자의 상대발아율 비교

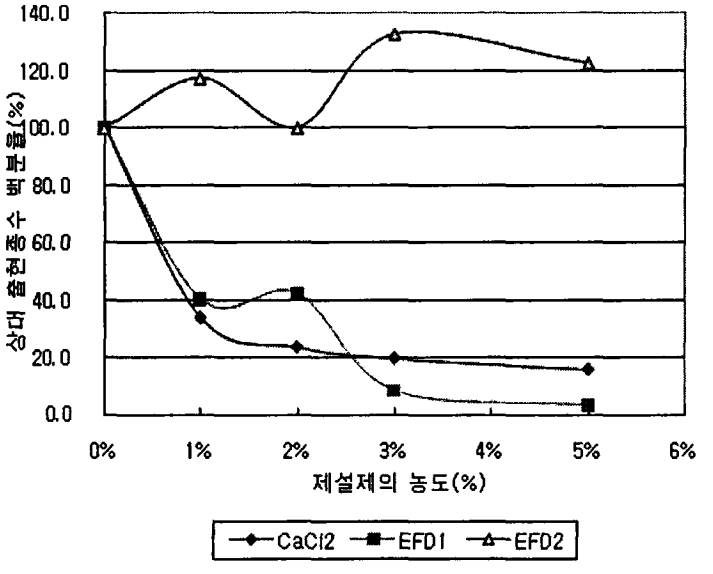


그림 3.236 세 종류의 제설제 처리에 따른 발아한 매토종자의 상대 종수 백분율 비교

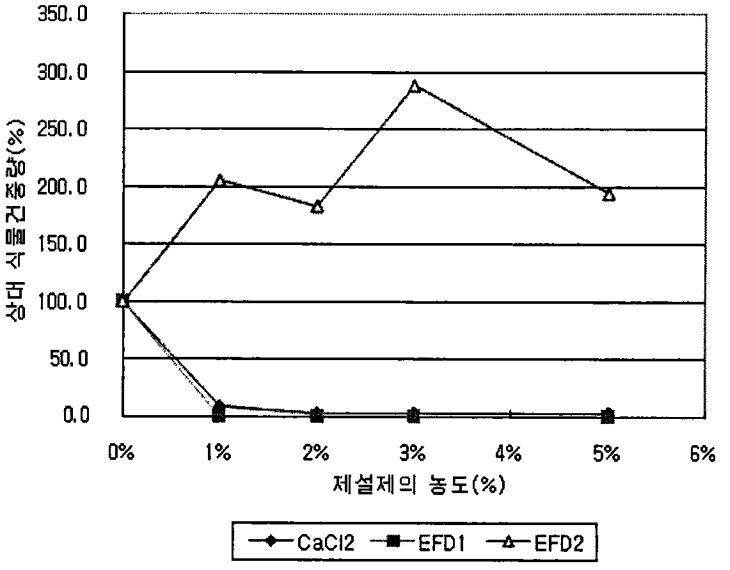


그림 3.237 세 종류의 제설제 처리에 따른 발아한 식물의 상대 건중량 비교

3.3.19 제설제가 식물 생장에 미치는 영향

가. 야외 자생 소나무의 생장

야외 현장에서 자라고 있는 2~3년생의 소나무를 대상으로 제설제를 한달 간격으로 두차례에 거쳐 처리하였으며, 시간경과에 따른 소나무의 생존 상태를 조사하였다. 제설제 1차 처리 후 5%의 제설제를 사용한 방형구의 소나무 잎이 갈색으로 변해가면서 고사하기 시작했다. 특히 NaCl과 CMO의 경우 소나무가 점차적으로 말라가기 시작하였으며, 제설제 2차 처리 시점인 30일 경에 5%의 NaCl 소나무 생존율은 50%, $CaCl_2$ 소나무 생존율은 97%, CMO 소나무 생존율은 70%였다. 31일 2차 처리 이후에는 급속도로 소나무가 고사하여, NaCl의 경우 모두 고사하였고, $CaCl_2$와 CMO는 현재 10~13%의 생존율을 보인다. 1%에 대한 제설제는 제설제 종류별로 큰 차이는 없었으나, 소나무 생존에 10%안팎의 영향을 주었다.

각 방형구별 소나무의 키를 제설제 처리 전, 처리 후 1개월 간격으로 생장하는 키를 측정하였으나, 소나무는 단기간에 키가 빠르게 성장하는 식물이 아니므로 3개월 동안 생장 경향을 파악하기는 아직 미흡하므로 지속적인 측정이 필요하다.

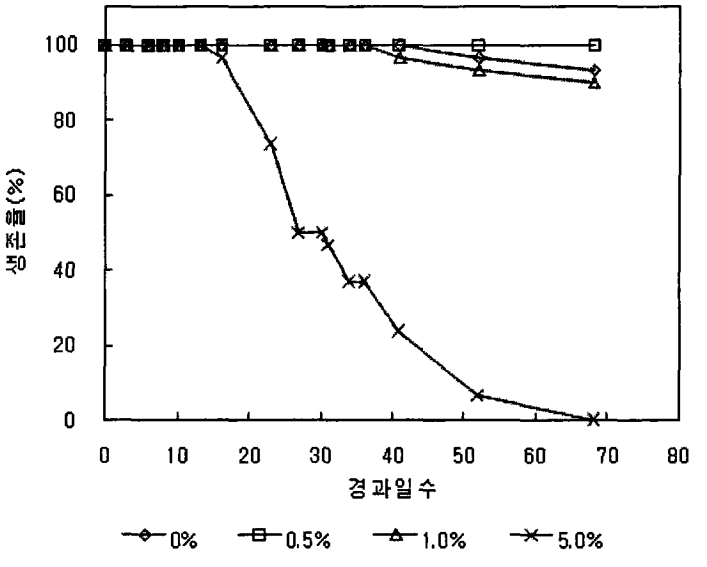


그림 3.238 제설제 NaCl에 대한 소나무 생존율

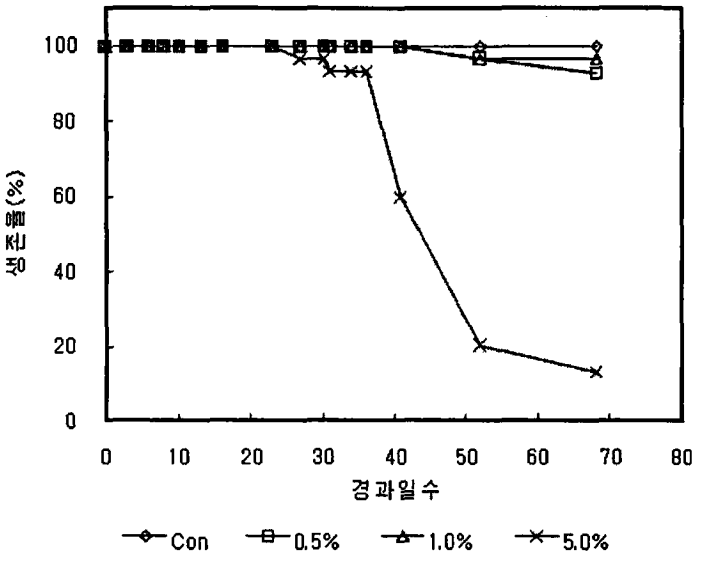


그림 3.239 제설제 $CaCl_2$에 대한 소나무 생존율

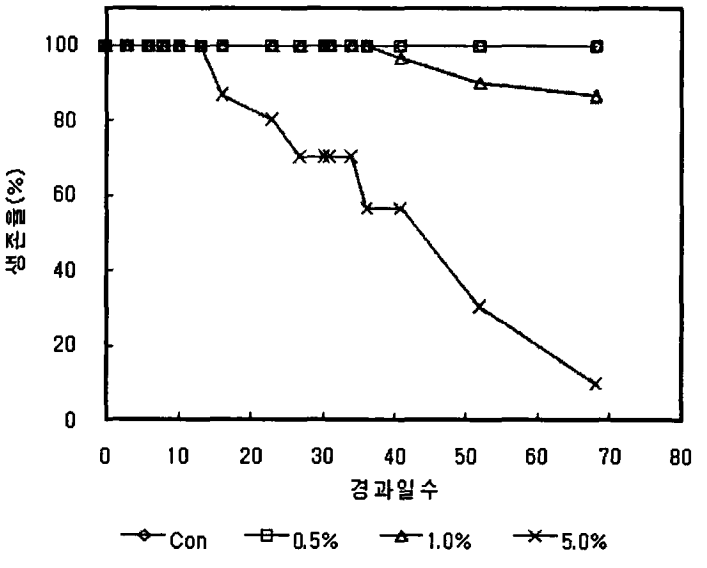


그림 3.240 제설제 CMO에 대한 소나무 생존율



그림 3.241 야외 자생 소나무 생장 실험

그림 3.41는 각 제설제 처리에 따른 방형구의 모습을 보여주는 자료로 야외 실험이니 만큼 위치에 따라 일조량이나, 강수량이 달라지는 등 외적이 요인에 의해 소나무 생장이나 생존에 영향을 끼친다.

나. 실내 재배 열무 및 참싸리의 생장

열무와 참싸리를 pot에 파종하여 식물이 발아한 3일 이후 각각의 제설제를 농도별로 처리하였는데 그림 3.242~247에서처럼 제설제의 종류에는 상관없이 5% 제설제에 대해서는 대부분의 열무와 참싸리가 고사하는 결과를 보였다. 열무는 1%이하의 제설제 농도에 대해서는 NaCl에 대한 내성이 비교적 컸고, 참싸리의 경우는 CMO에 대한 내성이 비교적 큰 것을 알 수 있었다. 조금 더 생장 상태를 지켜본 후에 모두 수확하여 각각의 뿌리와 줄기의 무게, 길이 등을 측정하여 각 제설제가 열무와 참싸리 생장에 미치는 영향을 조사해야한다.

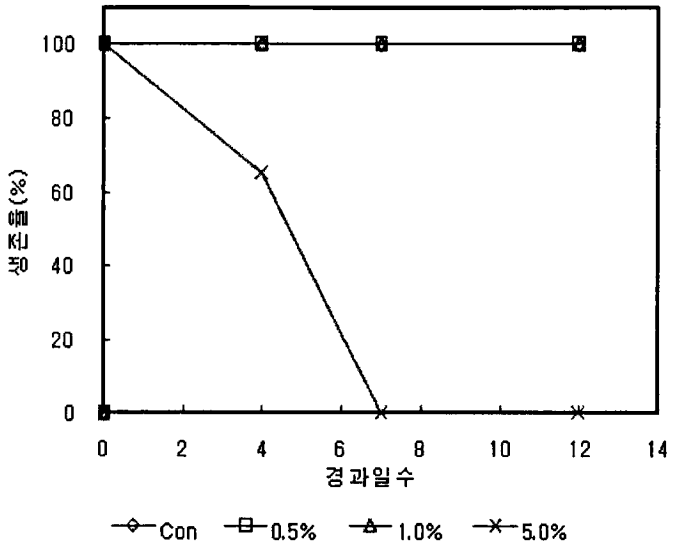


그림 3.242 제설제 NaCl에 대한 열무 생존율

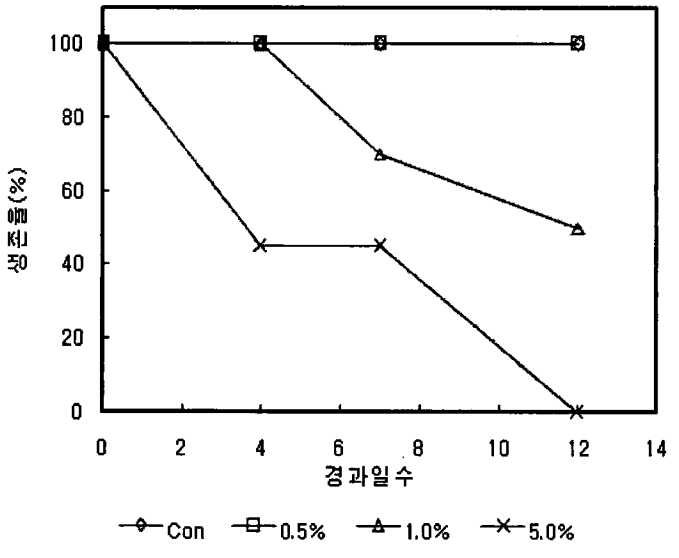


그림 3.243 제설제 $CaCl_2$에 대한 열무 생존율

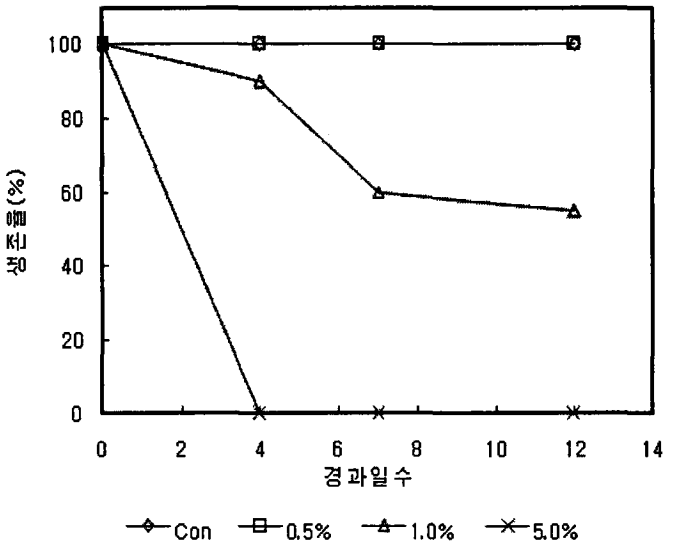


그림 3.244 제설제 CMO에 대한 열무 생존율

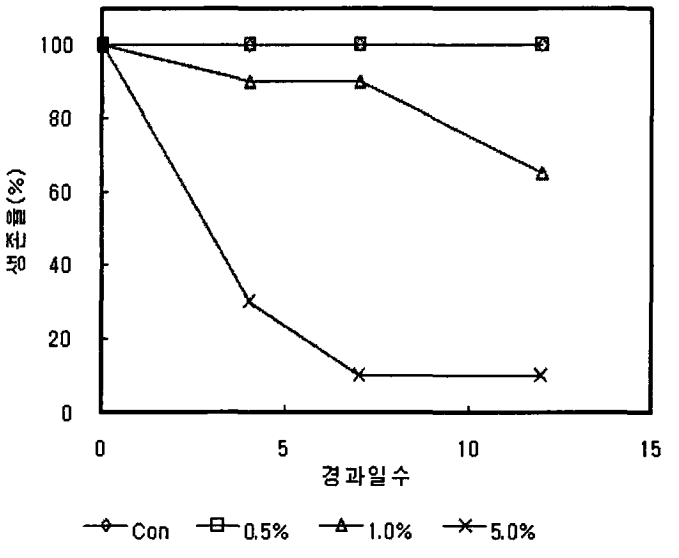


그림 3.245 제설제 NaCl에 대한 참싸리 생존율

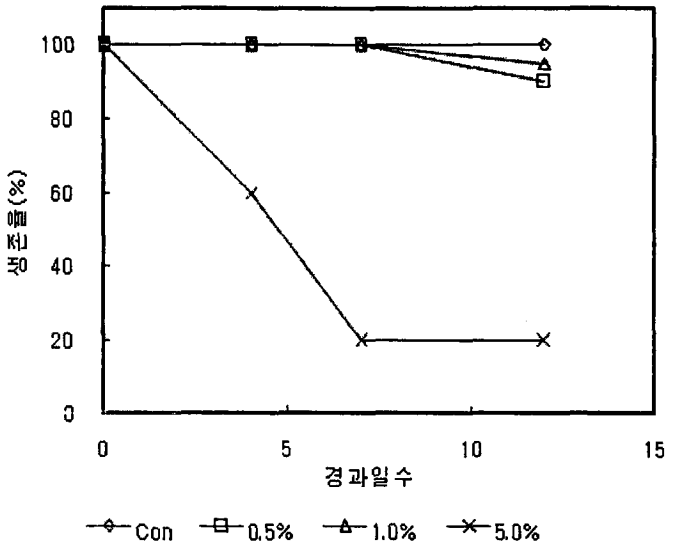


그림 3.246 제설제 $CaCl_2$에 대한 참싸리 생존율

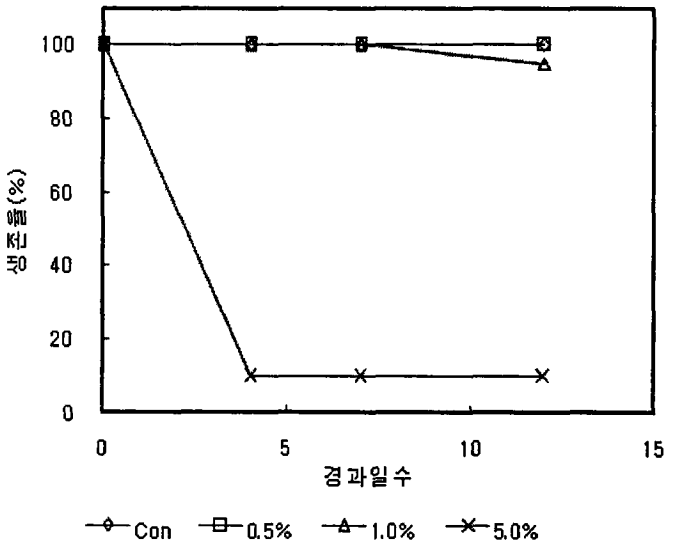


그림 3.247 제설제 CMO에 대한 참싸리 생존율

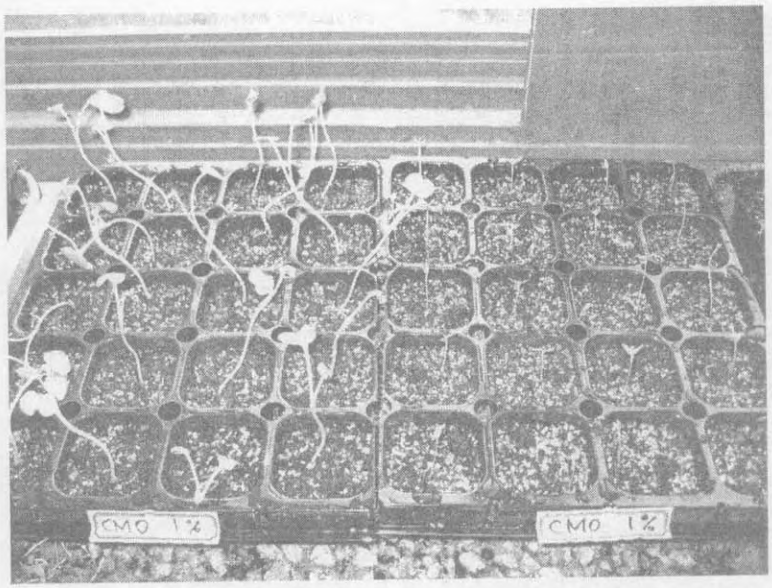


그림 3.248 열무(왼쪽)와 참싸리(오른쪽)에 1% CMO 처리(06. 5. 20)



그림 3.249 열무(왼쪽)와 참싸리(오른쪽)에 5% $CaCl_2$ 처리(06. 5. 20)

실내 재배의 열무 및 참싸리가 제설제 종류별 생존율 및 성장 상태를 비교하기 위해 그림 3.250~253에 나타내었다. 제설제 종류 및 농도별 열무의 생존을 비교해

보면 제설제 1% 이상의 NaCl에 대해 생존율이 가장 높으며, CMO가 그 다음으로 높았다. 성장길이 측면에서도 같은 결과를 보였다. 참싸리의 생존 및 성장 길이에 있어서는 0.5%의 농도에서는 CMO의 생존율과 성장길이가 가장 높았고, 1%의 농도에서는 $CaCl_2$의 제설제가 생존율과 성장에 가장 내성이 있는 결과를 보였다.

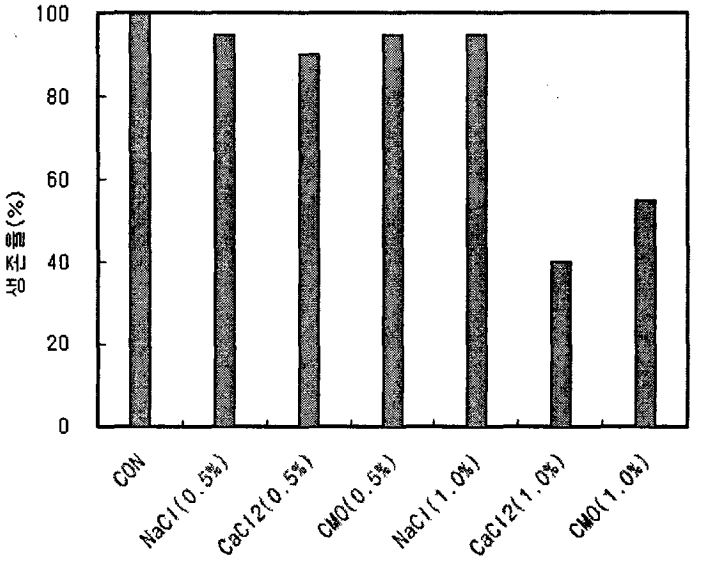


그림 3.250 제설제 종류 및 농도별 열무 생존율 비교

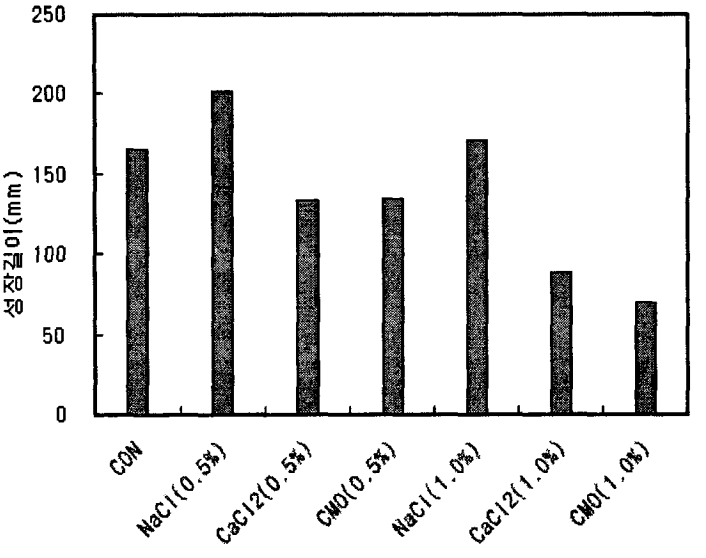


그림 3.251 제설제 종류 및 농도별 열무 성장길이 비교

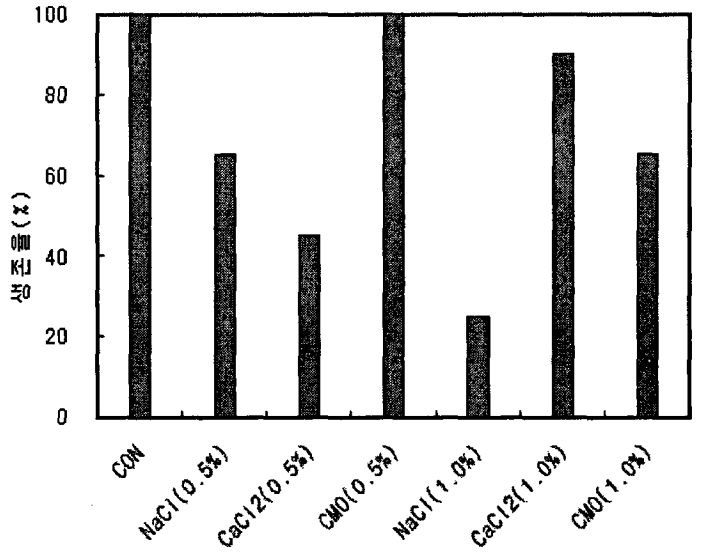


그림 3.252 제설제 종류 및 농도별 참싸리 생존율 비교

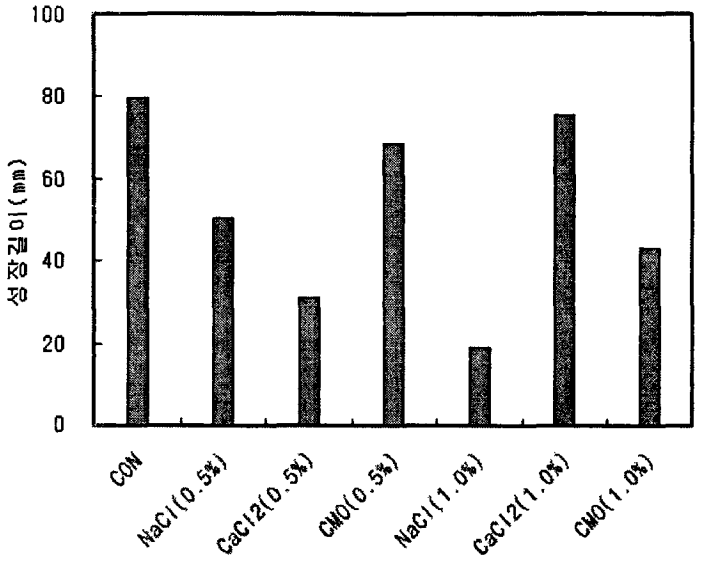


그림 3.253 제설제 종류 및 농도별 참싸리 성장길이 비교

다. 야외 재배 소나무의 생장

실외의 pot에 재배한 소나무에 $CaCl_2$, EFD 1, EFD 2의 제설제를 농도별로 3차 처리를 거쳐 소나무의 생존 및 생장 상태를 조사하였다. 그림 3.254~256는 제설제 종류별 시간경과에 따른 농도별 소나무의 생존율을 나타낸 것이다. 제설제의 종류 및 농도에 민감하게 반응하지 않고, 여러 주변 요인에 영향을 받으면서 고사하는 경향을 보여 뚜렷한 경향을 보이지는 않았으나, 농도가 5%이상인 경우에 고사율이 다른 농도에 비해 큼을 알 수 있다. 그림 3.257~260는 제설제 종류별 농도에 따른 소나무의 개체별 평균 줄기, 뿌리 길이 및 줄기, 뿌리 건중량을 나타낸 결과로 제설제의 농도가 커짐에 따라 소나무의 생장이 적음을 보이며, 제설제의 종류에 따라 뚜렷한 경향은 보이지 않았다.

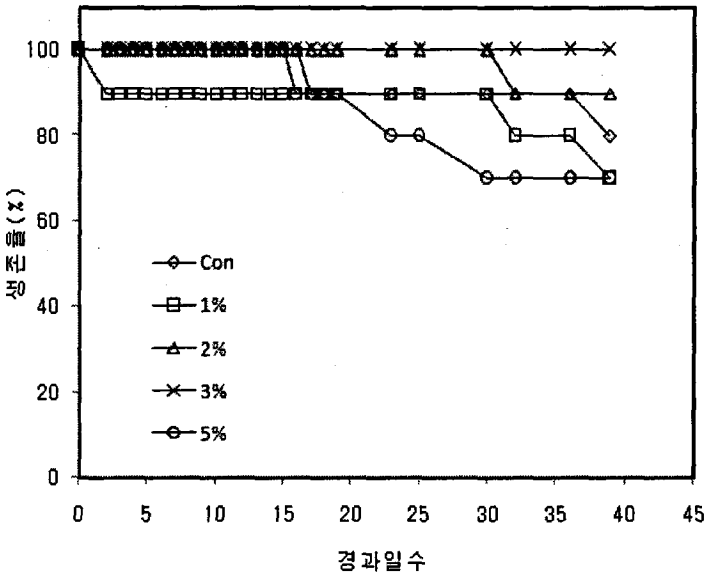


그림 3.254 제설제 $CaCl_2$에 처리에 의한 시간 경과에 따른 농도별 재배 소나무의 생존율

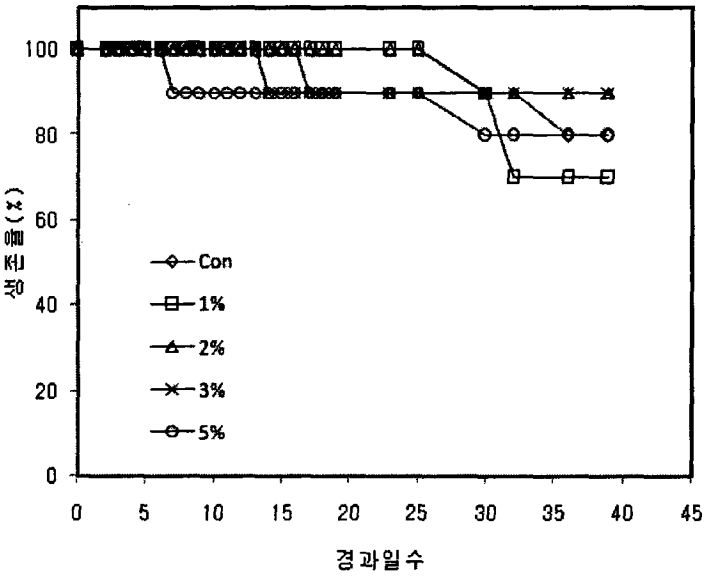


그림 3.255 제설제 EFD 1에 처리에 의한 시간 경과에 따른 농도별 재배 소나무의 생존율

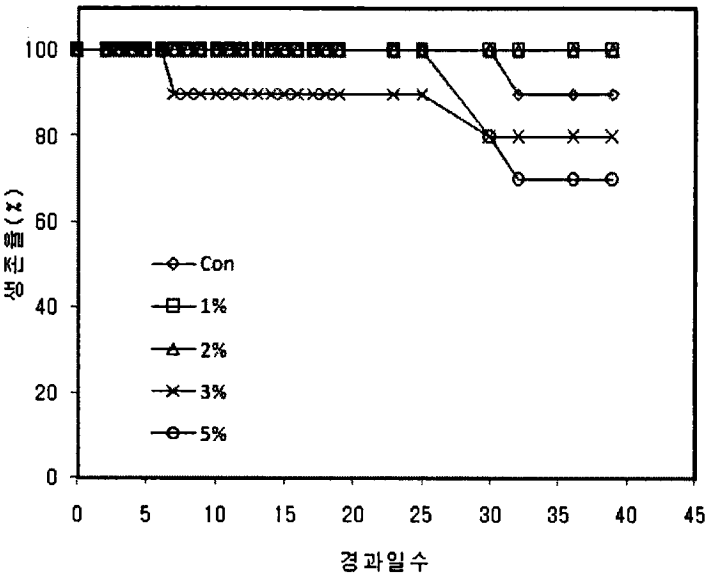


그림 3.256 제설제 EFD 2에 처리에 의한 시간 경과에 따른 농도별 재배 소나무의 생존율

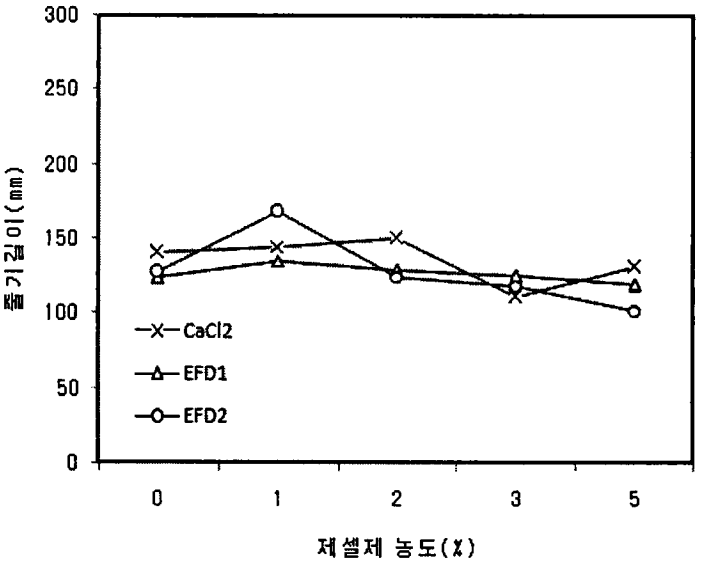


그림 3.257 제설제 종류별 농도에 따른 재배 소나무의 개체별 평균 줄기길이

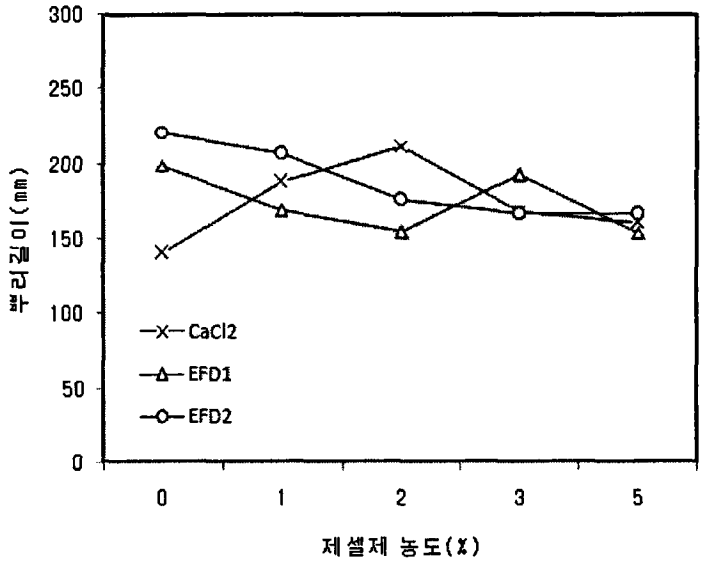


그림 3.258 제설제 종류별 농도에 따른 재배 소나무의
개체별 평균 뿌리길이

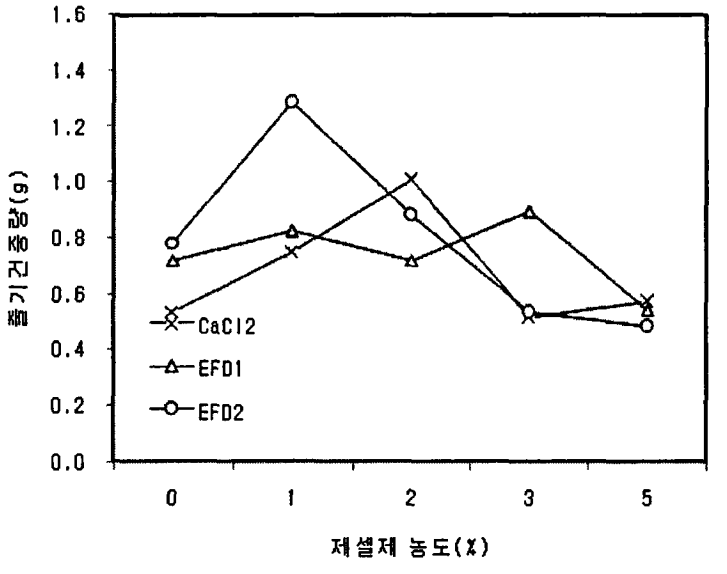


그림 3.259 제설제 종류별 농도에 따른 재배 소나무의
개체별 평균 줄기건중량

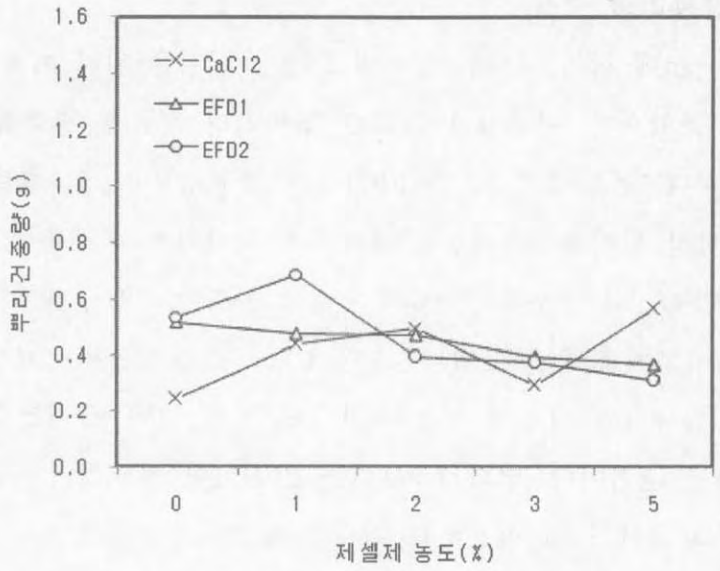


그림 3.260 제설제 종류별 농도에 따른 재배 소나무의
개체별 평균 뿌리건중량



그림 3.261 제설제에 처리를 위한 야외 재배 소나무의
묘종(07. 4. 23)

라. 야외 재배 참싸리의 생장

참싸리 종자를 pot에 심어 재배한 참싸리의 생장 실험을 위해 제설제를 실험기간 동안 세 번 처리하였으며, 시간경과에 따른 참싸리의 생존율 변화를 나타낸 것이 그림 3.262~264이다. 제설제 CaCl2와 EFD 1의 경우 2%이상의 제설제 농도에 대해 생존율이 전혀히 낮아졌음을 보여, 참싸리에 치명적인 피해를 입힐 수 있음을 보였다. 그러나 EFD 2의 경우에는 5%의 제설제 농도에도 불구하고 참싸리의 생존에 크게 영향을 미치지 않음을 보였다. 그림 3.265~그림 3.268는 제설제 종류별 농도에 따른 재배 참싸리의 개체별 평균 줄기길이, 뿌리 길이, 줄기건중량 그리고 뿌리건중량을 나타낸 결과이다. 염화칼슘보다는 EFD 1이 참싸리의 뿌리 및 줄기 성장에 있어 저해 요인이 크게 작용하는 결과을 보였다. 그림 3.269는 제설제 $CaCl_2$를 1% 처리한 참싸리의 생장 상태(07. 5. 6)를 보여주는 자료이다.

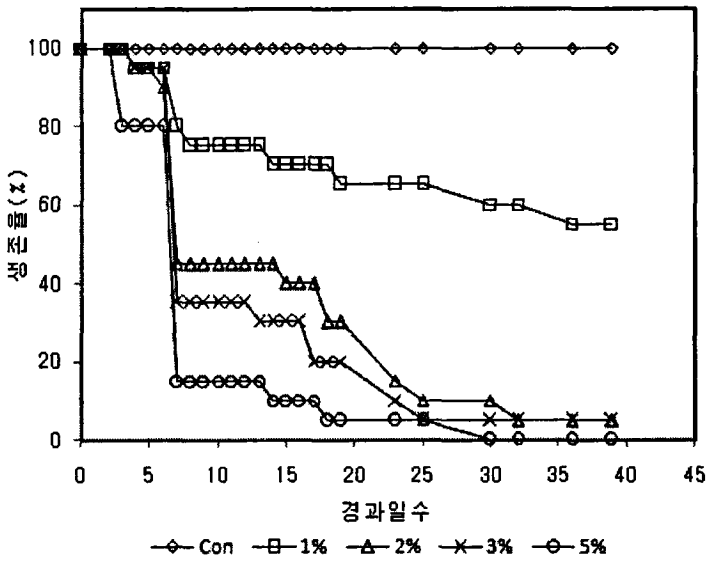


그림 3.262 제설제 $CaCl_2$에 처리에 의한 시간 경과에 따른 농도별 재배 참싸리의 생존율

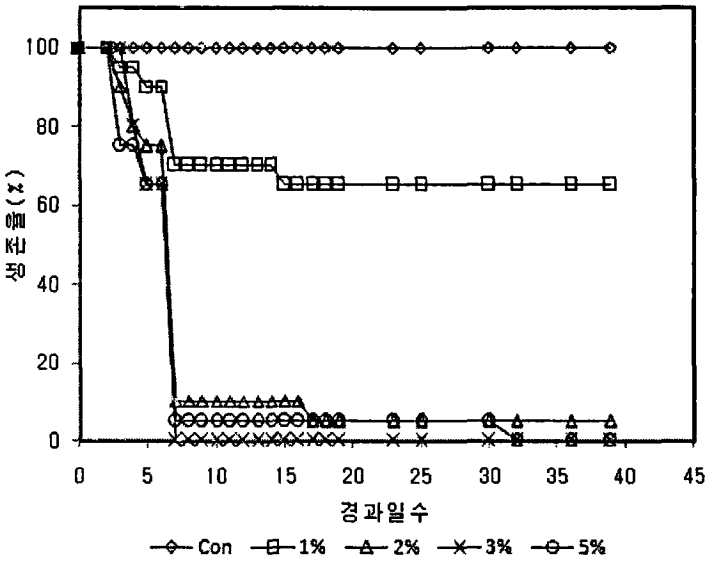


그림 3.263 제설제 EFD 1에 처리에 의한 시간 경과에 따른 농도별 재배 참싸리의 생존율

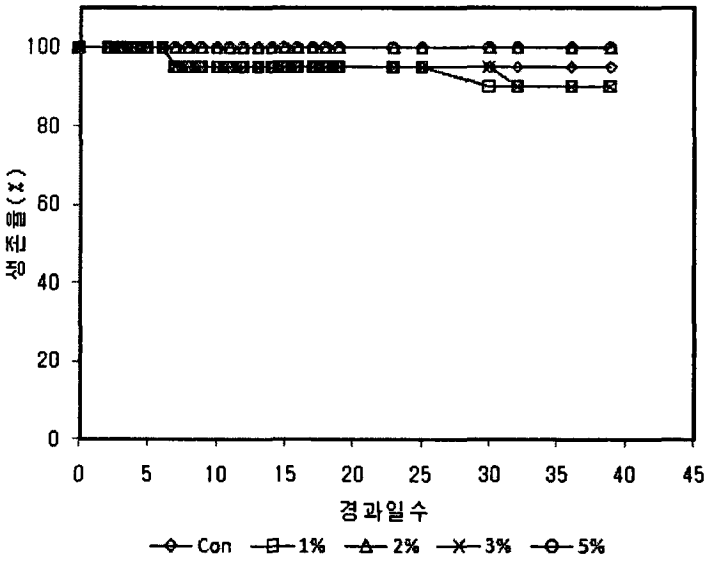


그림 3.264 제설제 EFD 2에 처리에 의한 시간 경과에 따른 농도별 재배 참싸리의 생존율

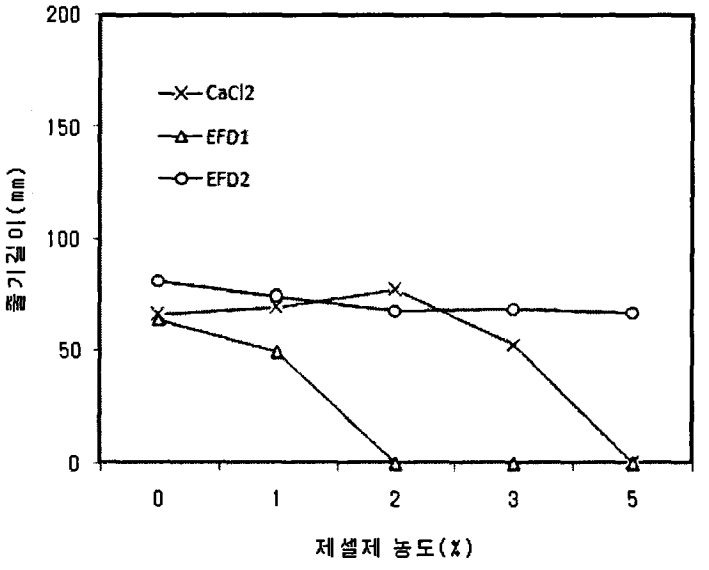


그림 3.265 제설제 종류별 농도에 따른 재배 참싸리의
개체별 평균 줄기길이

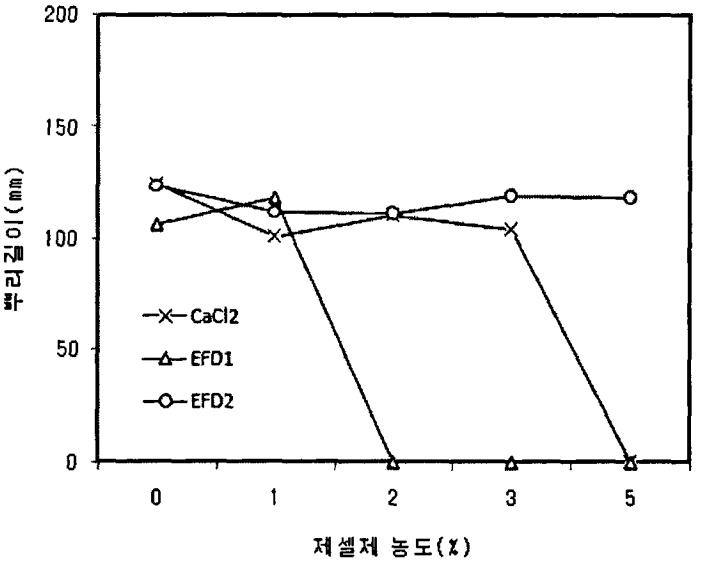


그림 3.266 제설제 종류별 농도에 따른 재배 참싸리의
개체별 평균 뿌리길이

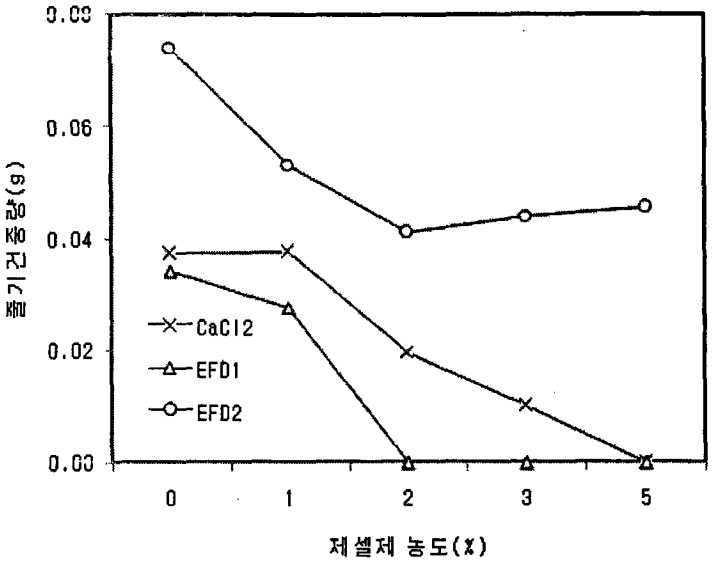


그림 3.267 제설제 종류별 농도에 따른 재배 참싸리의 개체별 평균 줄기건중량

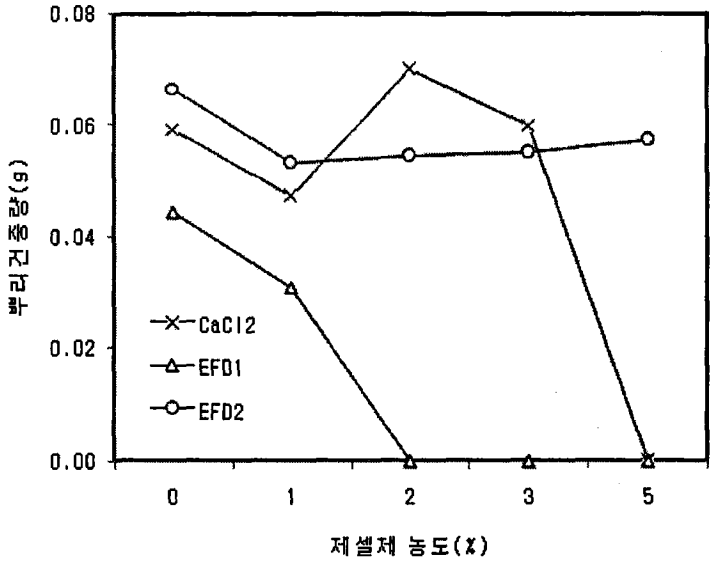


그림 3.268 제설제 종류별 농도에 따른 재배 참싸리의 개체별 평균 뿌리건중량



그림 3.269 제설제 $CaCl_2$를 1% 처리한 참싸리의 생장 상태(07. 5. 6)

마. 야외 재배 열무의 생장

참싸리와 마찬가지로 열무 종자를 pot에 심어 재배한 열무의 생장 실험에 있어서는 열무의 왕성한 성장으로 인해 2회 제설제 처리 후 수확하여 생장에 미치는 영향에 분석하였다. 그림 3.270~272는 제설제 종류별로 시간 경과에 따른 농도별 재배 열무의 생존율을 보여주는 자료로서 EFD 1을 제외한 나머지 제설제에 대해 고사하는 개체수가 없었다. 그림 3.273~그림 276에서 보여주는 생장 길이 및 무게의 결과을 보면 알 수 있듯이 EFD 2가 생장에 있어 저해효과가 가장 낮게 나와 열무의 생장에 있어서 EFD 2가 가장 유리한 제설제임을 보였다. 그림 3.277는 제설제 EFD 2를 3% 처리한 열무의 생장 상태(07. 5. 9)를 보여주는 자료로 3%의 농도임에도 불구하고 열무의 성장상태가 양호함을 보여준다.

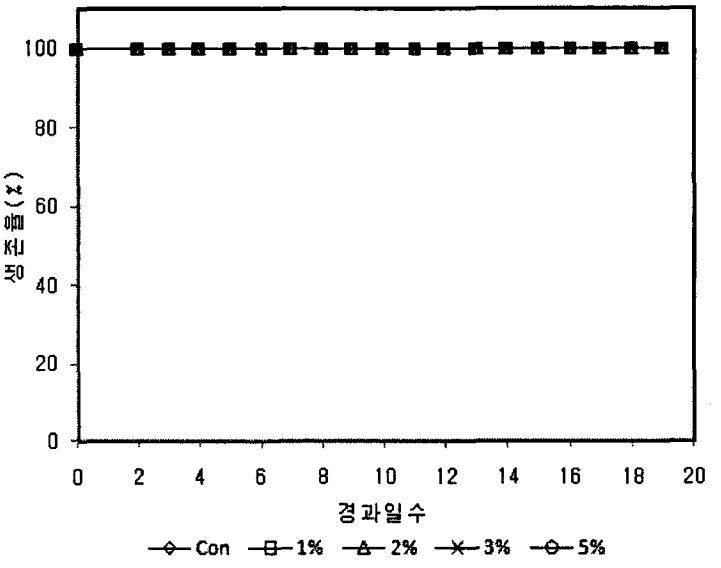


그림 3.270 제설제 $CaCl_2$에 처리에 의한 시간 경과에 따른 농도별 재배 열무의 생존율

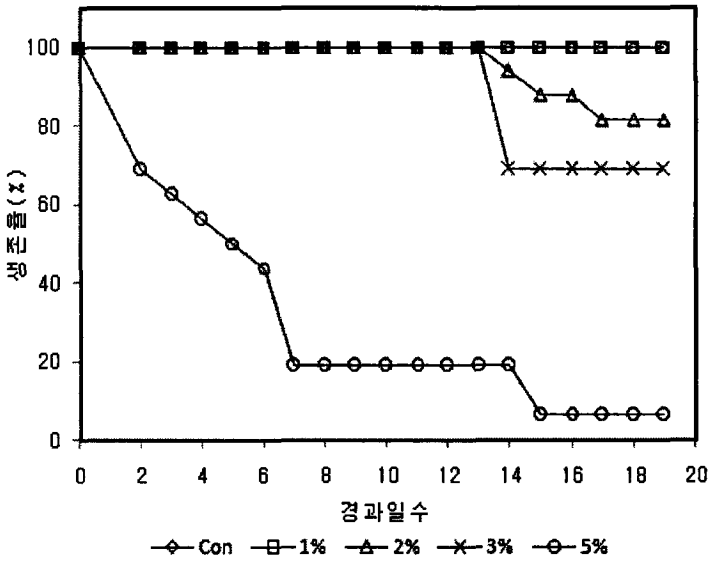


그림 3.271 제설제 EFD 1에 처리에 의한 시간 경과에 따른 농도별 재배 열무의 생존율

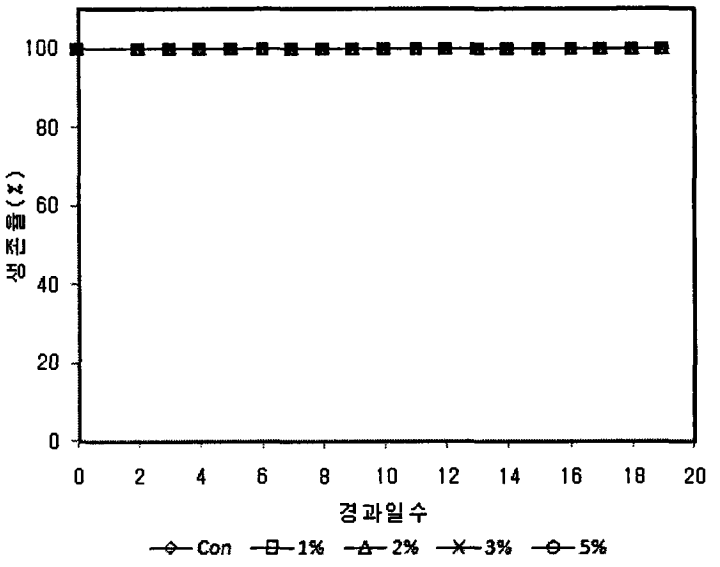


그림 3.272 제설제 EFD 2에 처리에 의한 시간 경과에 따른 농도별 재배 열무의 생존율

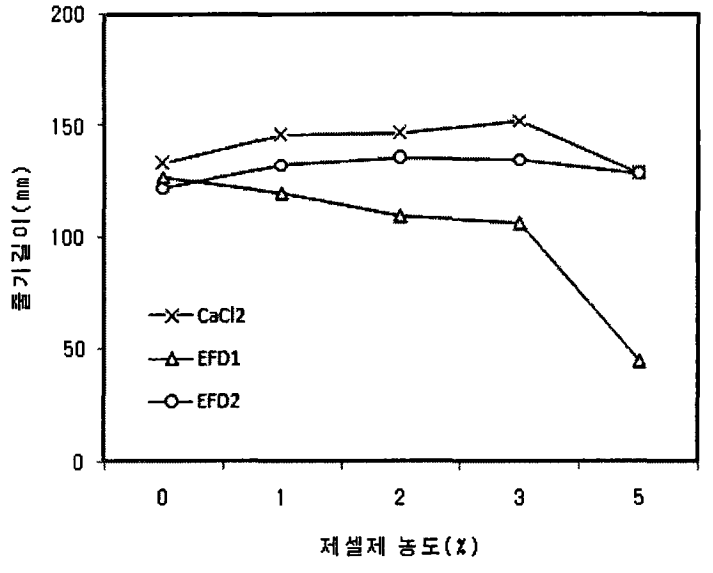


그림 3.273 제설제 종류별 농도에 따른 재배 열무의 개체별 평균 줄기길이

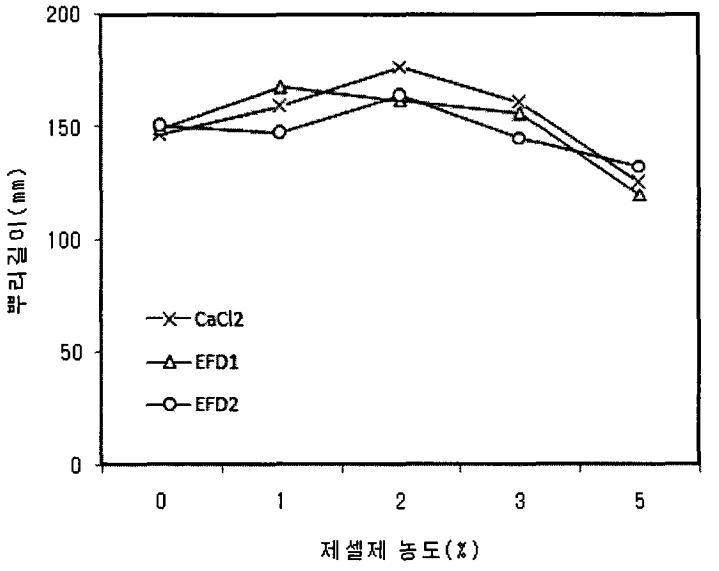


그림 3.274 제설제 종류별 농도에 따른 재배 열무의 개체별 평균 뿌리길이

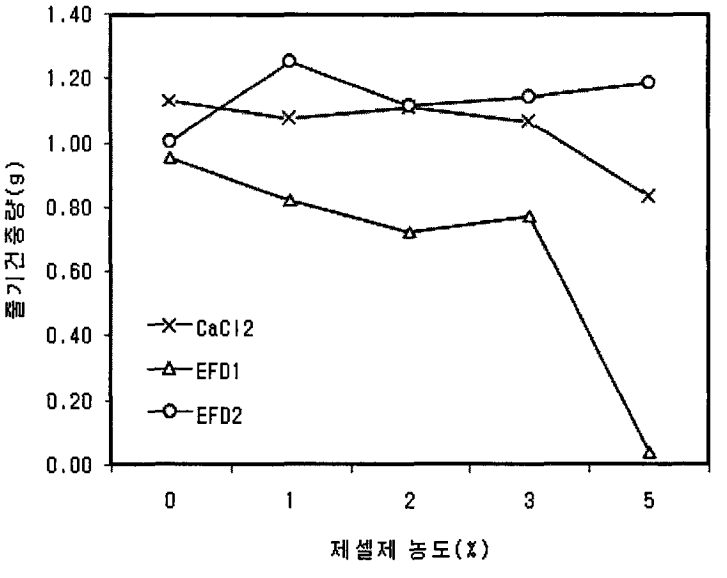


그림 3.275 제설제 종류별 농도에 따른 재배 열무의 개체별 평균 줄기건중량

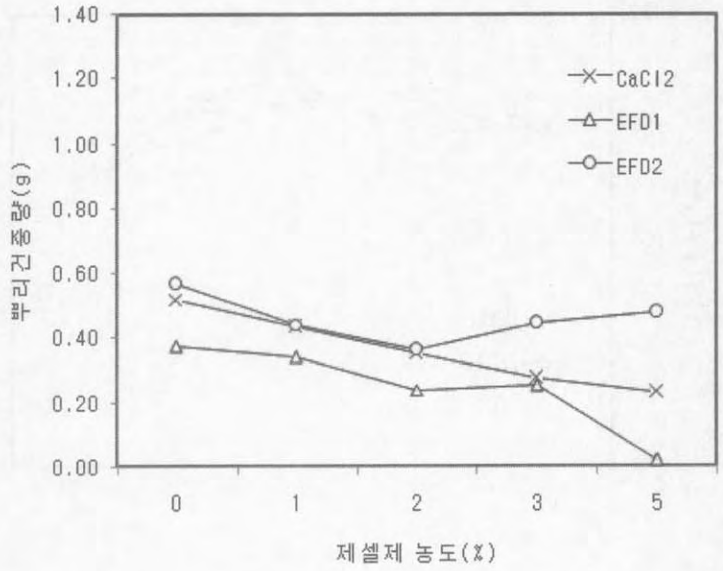


그림 3.276 제설제 종류별 농도에 따른 재배 열무의 개체별 평균 뿌리건중량



그림 3.277 제설제 EFD 2를 3% 처리한 열무의 생장 상태(07. 5. 9)

바. 야외 재배 강낭콩의 생장

강낭콩의 생장 실험에 있어서도 그림 3.278~279에서 알 수 있듯이 열무의 경우와 마찬가지로 제설제 EFD 2에 대한 생장 상태가 가장 양호하였다. 다른 제설제의 경우 5%이상의 농도에 대해 생장에 저해 영향을 미쳤으나, EFD 2는 크게 저해 요인으로 작용하지 않았으며, 특히 뿌리의 길이나 중량에 있어서는 크게 변화가 없어 뿌리 성장에 도움을 주는 것을 알 수 있었다(그림 3.281~284) 다른 식생 생장 실험에서도 마찬가지의 결과를 얻었듯이 이번 강낭콩 생장 실험에서도 EFD 1의 제설제가 가장 생장 저해효과가 크게 작용하였다. 그림 3.285은 제설제 $CaCl_2$를 3% 처리한 강낭콩의 생장 상태(07. 4. 29)를 보여주고, 그림 3.286는 제설제 EFD 2를 3% 처리한 강낭콩의 수확(07. 5. 9)한 상태를 보여주는 사진 자료이다.

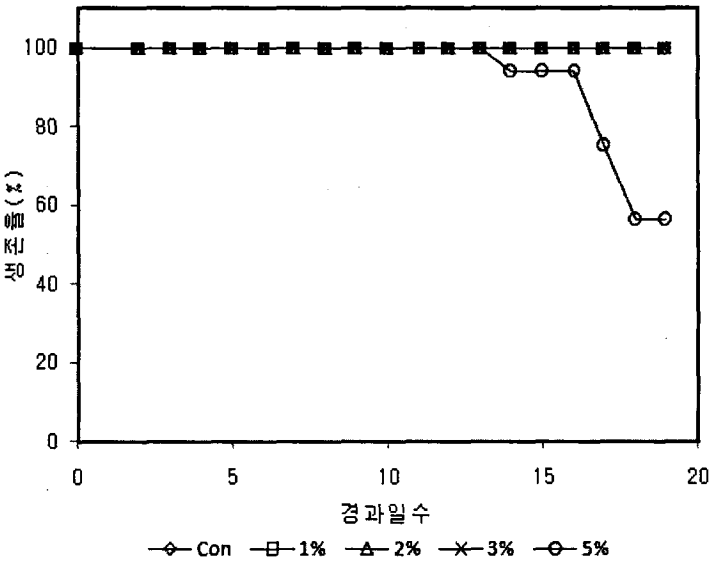


그림 3.278 제설제 $CaCl_2$에 처리에 의한 시간 경과에 따른 농도별 재배 강낭콩의 생존율

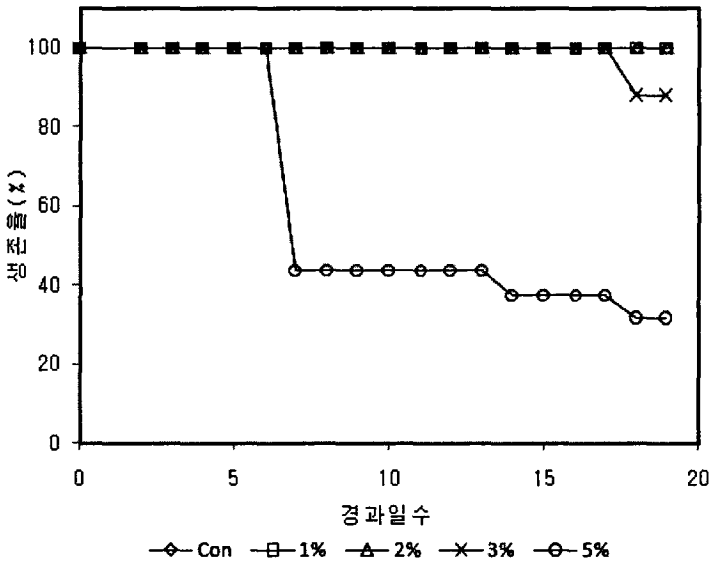


그림 3.279 제설제 EFD 1에 처리에 의한 시간 경과에 따른 농도별 재배 강낭콩의 생존율

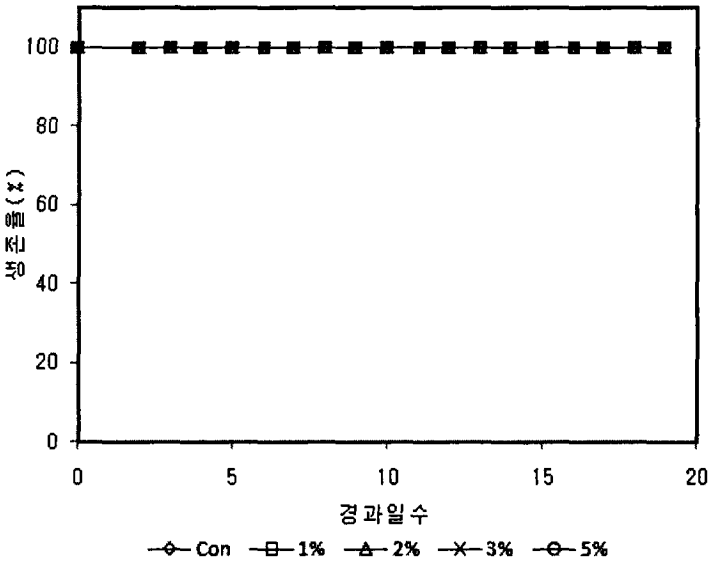


그림 3.280 제설제 EFD 2에 처리에 의한 시간 경과에 따른 농도별 재배 강낭콩의 생존율

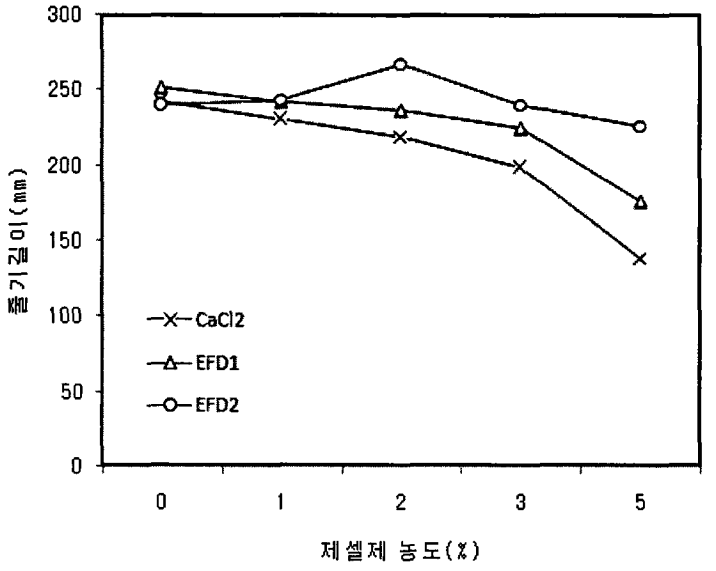


그림 3.281 제설제 종류별 농도에 따른 재배 강낭콩의 개체별 평균 줄기길이

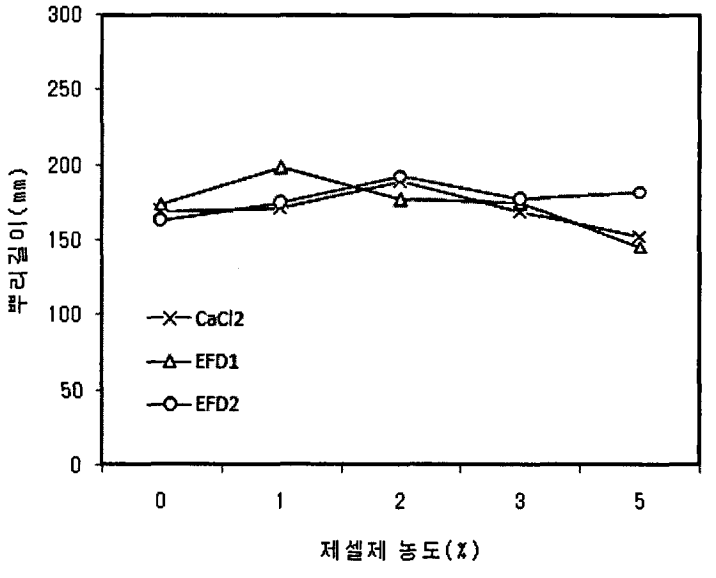


그림 3.282 제설제 종류별 농도에 따른 재배 강낭콩의 개체별 평균 뿌리길이

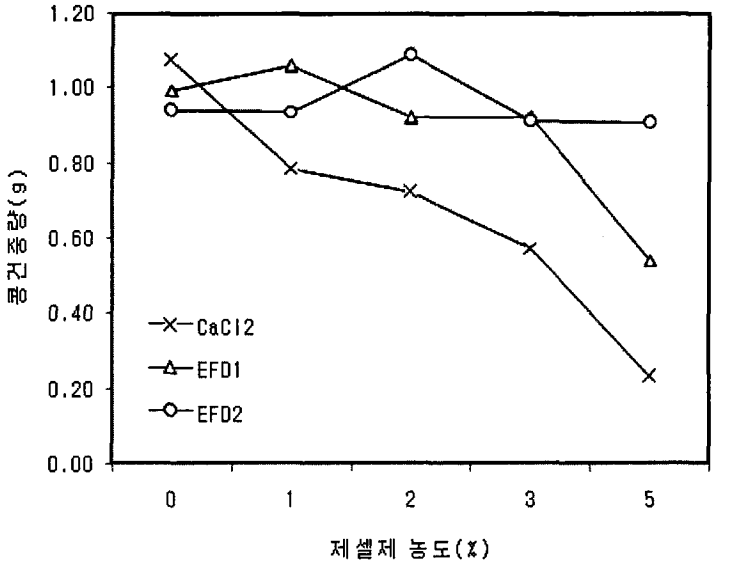


그림 3.283 제설제 종류별 농도에 따른 재배 강낭콩의 개체별 평균 줄기건중량

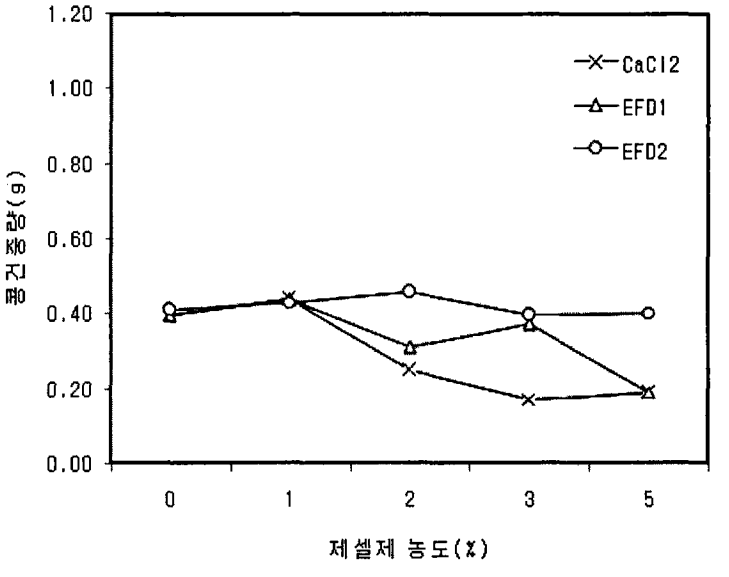


그림 3.284 제설제 종류별 농도에 따른 재배 강낭콩의 개체별 평균 뿌리건중량

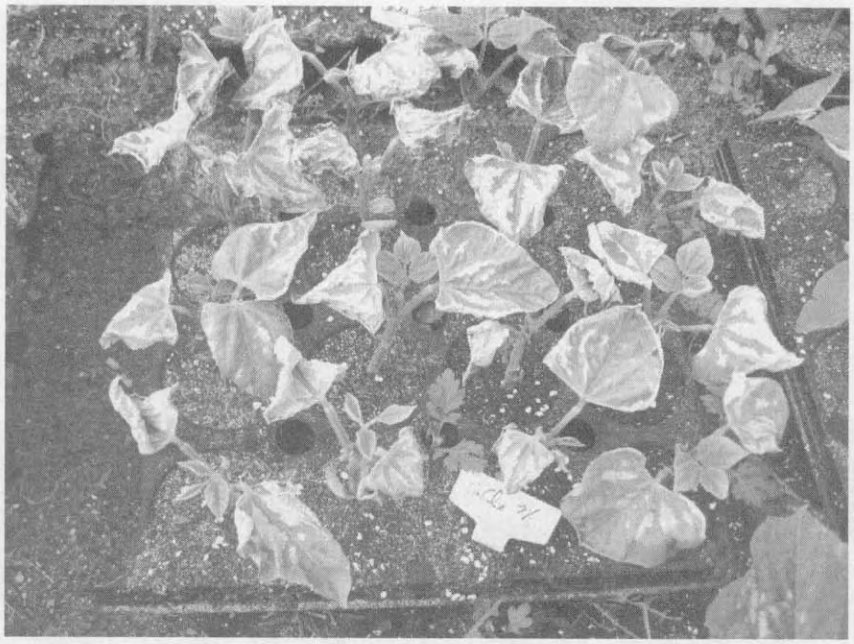


그림 3.285 제설제 $CaCl_2$를 3% 처리한 강낭콩의 생장 상태
(07. 4. 29)

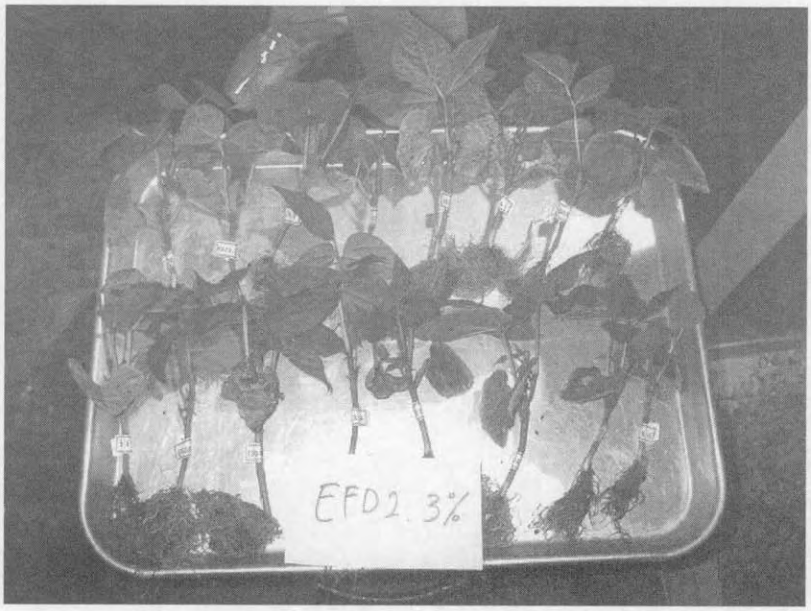
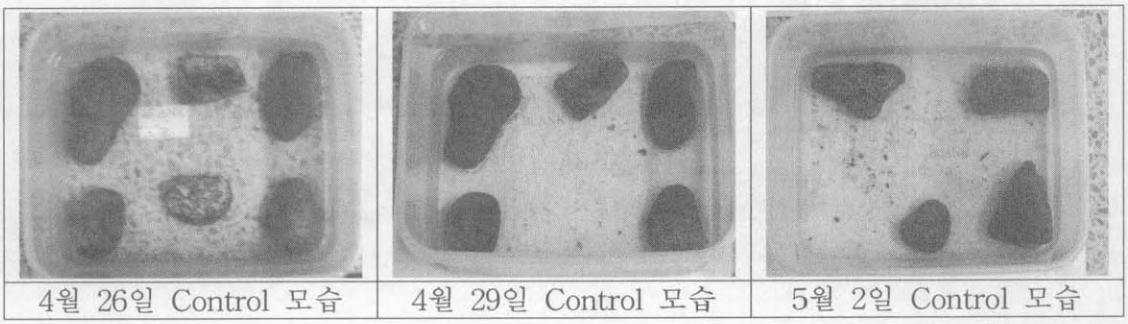


그림 3.286 제설제 EFD 2를 3% 처리한 강낭콩의 수확
(07. 5. 9)

3.3.20 제설제가 조류(Alga)에 미치는 영향

가. 제설제의 농도와 시간에 따른 외관상의 수질변화모습

Control 3통과 CaCl2, LEDF1, LEDF2 각각의 농도별 (1, 2, 3, 5%)로 처리하여 실험실에 흐르지 않은 상태로 계속 형광등을 켜놓아 빛을 주는 상태로 일주일동안 (4월 26일 ~5월 2일) 설치해 놓았다. 시간에 따른 수질의 변화상태는 다음과 같다 (그림 3.287~290)



4월 26일 Control 모습	4월 29일 Control 모습	5월 2일 Control 모습

그림 3.287 제설제 처리 하지 않은 Control 실험 수조의 시간에 따른 변화

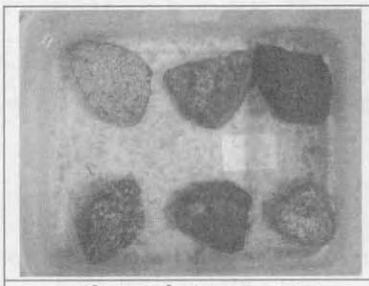
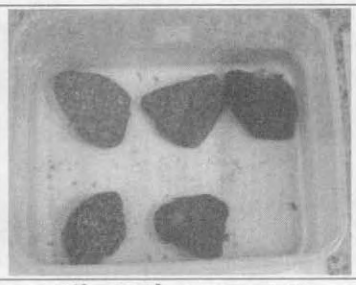
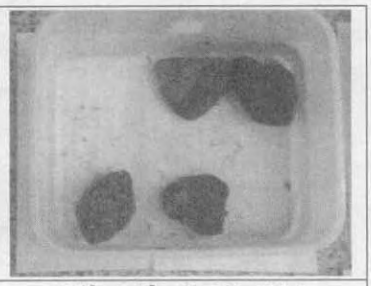
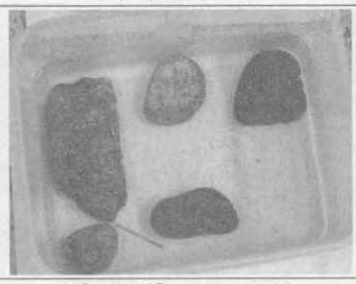
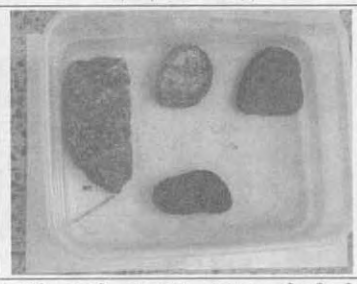
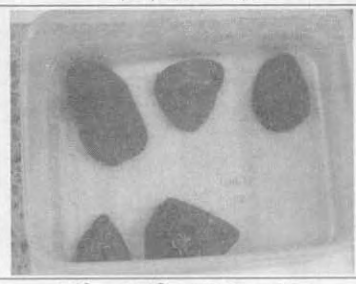
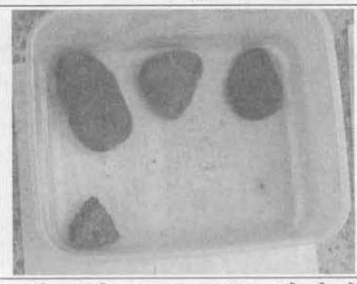
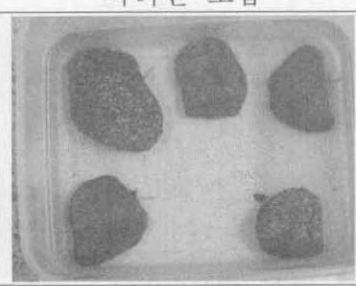
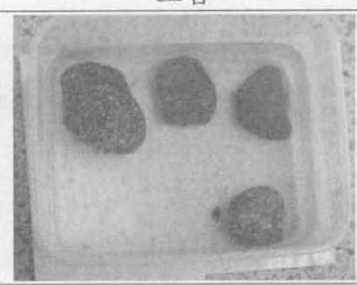
		
4월 26일 $CaCl_2$ 1% 처리한 모습	4월 29일 $CaCl_2$ 1% 처리한 모습	5월 2일 $CaCl_2$ 1% 처리한 모습
		
4월 26일 $CaCl_2$ 2% 처리한 모습	4월 29일 $CaCl_2$ 2% 처리한 모습	5월 2일 $CaCl_2$ 2% 처리한 모습
		
4월 26일 $CaCl_2$ 3% 처리한 모습	4월 29일 $CaCl_2$ 3% 처리한 모습	5월 2일 $CaCl_2$ 3% 처리한 모습
		
4월 26일 $CaCl_2$ 5% 처리한 모습	4월 29일 $CaCl_2$ 5% 처리한 모습	5월 2일 $CaCl_2$ 5% 처리한 모습

그림 3.288 제설제 $CaCl_2$를 처리한 실험 수조의 시간에 따른 변화

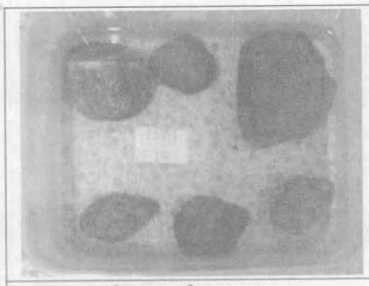
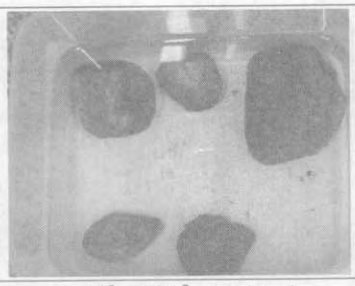
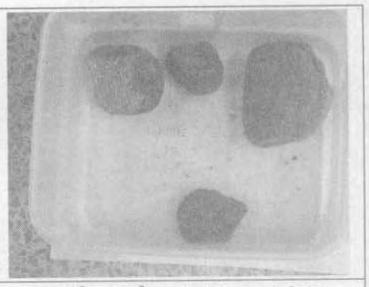
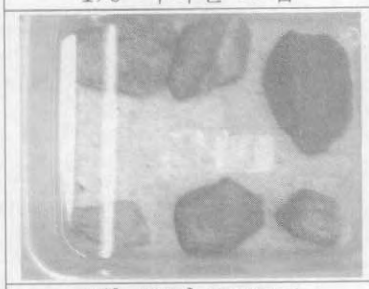
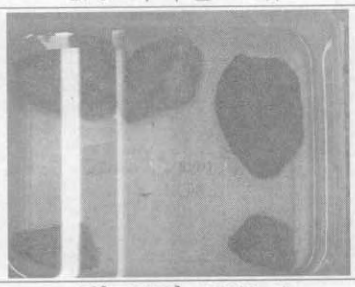
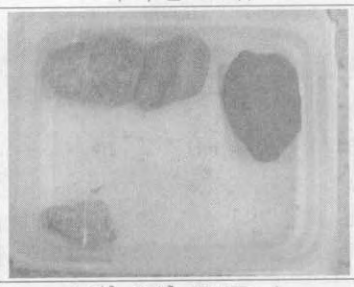
		
4월 26일 EFD 1 1% 처리한 모습	4월 29일 EFD 1 1% 처리한 모습	5월 2일 EFD 1 1% 처리한 모습
		
4월 26일 EFD 1 5% 처리한 모습	4월 29일 EFD 1 5% 처리한 모습	5월 2일 EFD 1 5% 처리한 모습

그림 3.289 제설제 EFD 1를 처리한 실험 수조의 시간에 따른 변화

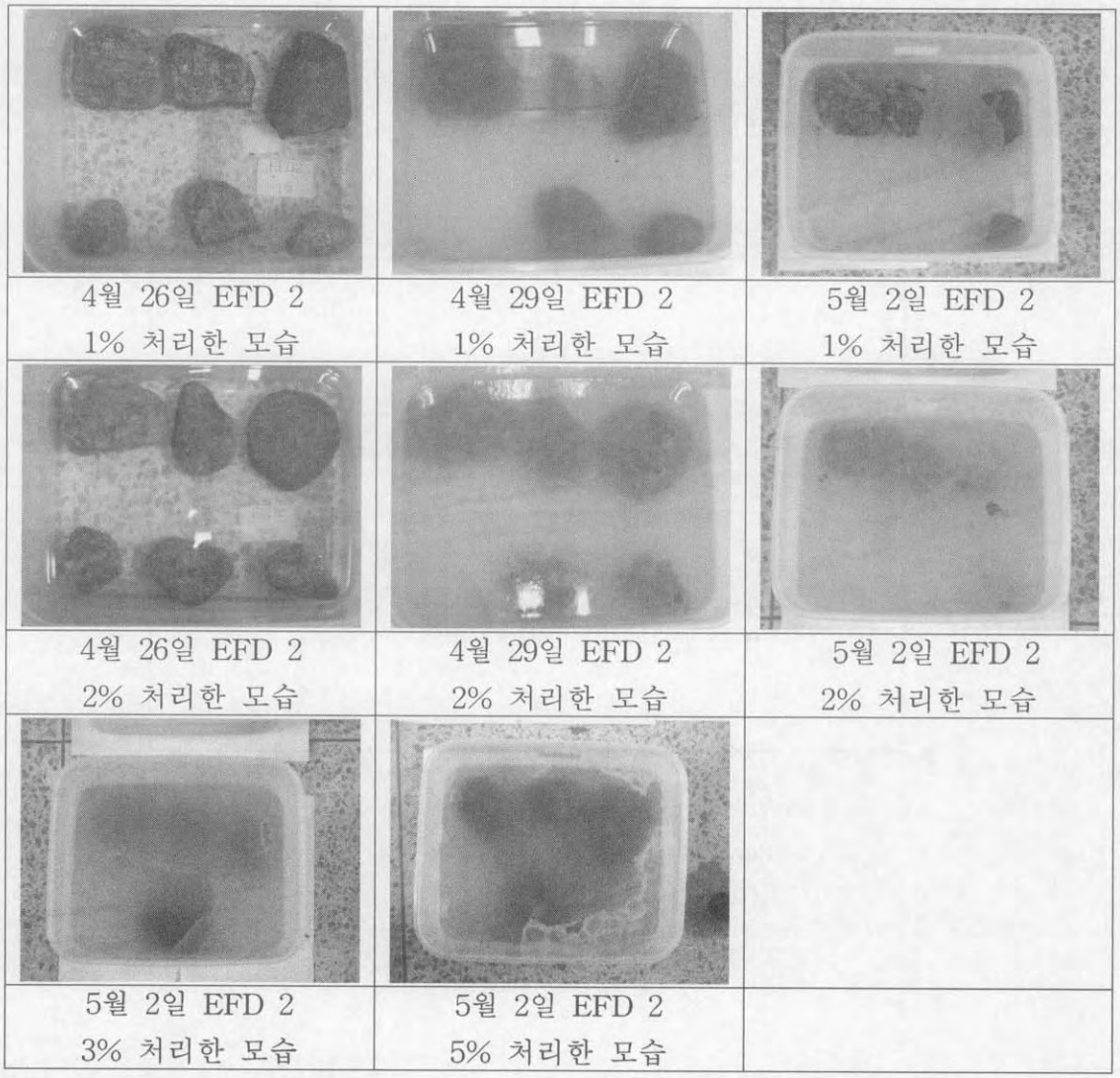


그림 3.290 제설제 EFD 2를 처리한 실험 수조의 시간에 따른 변화

Control은 일주일동안 실험실 내에 놓아두었을 때 부유물이 크게 쌓이지는 않았지만 약간의 생물량이 많아지는 느낌이었다. 이것은 CaCl2 제설제를 농도별로 처리했을 때도 외관상으로는 비슷한 느낌이었다. 그러나 EFD 1은 농도가 진해질 수록 시간이 지날수록 물이 완전히 깨끗해 지는 모습이었고 생물들이 없어지는 느낌을 주었다. 이와는 반대로 EFD 2는 위의 사진에서도 볼 수 있듯이 처리시간이 경과할 수록 첨가농도가 짙을 수록 위에 기름막이 짙게 끼었고 종 동정을 위해서 sampling을 할 때 손에 끈적거리며 묻었고 음식썩는 냄새도 점차 심해졌다.

나. 종류가 다른 제설제의 농도별 조류(algae)의 군집변화

Control과 $CaCl_2$ (1, 2, 3, 5%), EFD 1 (1, 2, 3, 5%), EFD 2 (1, 2, 3, 5%)에 출현하는 조류 (algae)의 종 수의 변화는 다음과 같다 (그림 3.291~299)

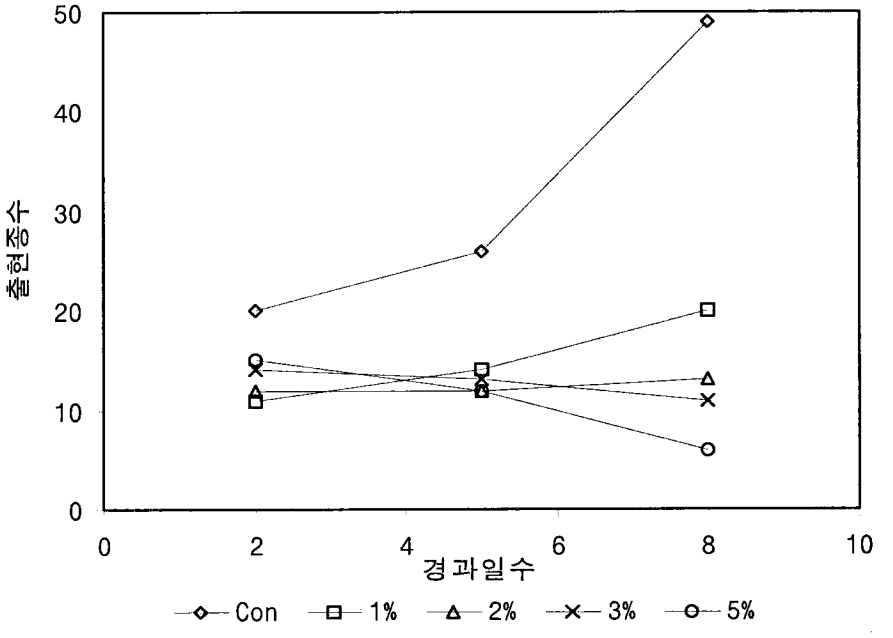


그림 3.291 $CaCl_2$ 제설제 농도와 시간에 따른 조류(algae) 종 수의 변화.

Control은 시간이 증가할수록 종 수가 증가하여 조사종료일인 5월 2일에는 49종이 출현하였다. $CaCl_2$를 1% 첨가했을 때는 시간이 지날수록 종 수가 증가하여 20종이 출현하였고, 2%, 3%를 첨가하였을 때는 출현종이 거의 비슷했으며, 5%를 첨가하였을 때는 급격히 출현종이 감소하였다.

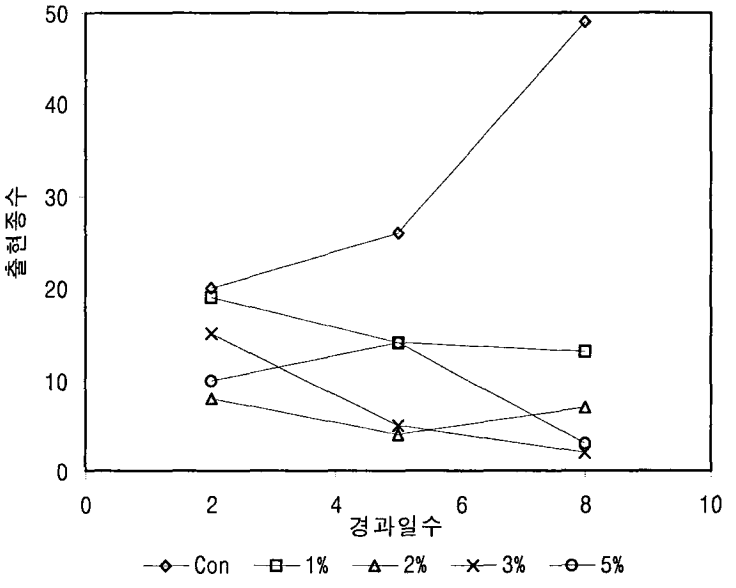


그림 3.292 EFD 1 제설제 농도와 시간에 따른
조류(algae) 종 수의 변화.

EFD 1을 농도별로 첨가했을 때 출현종 수는 위의 그림과 같다. EFD 1은 시간이 지날수록 모든 농도에서 급격히 출현 종수가 감소하여 3%나 5%를 첨가하였을 때는 첨가하고 일주일이 지난 5월 2일에는 2~3종 정도 밖에 조류가 출현하지 않았다.

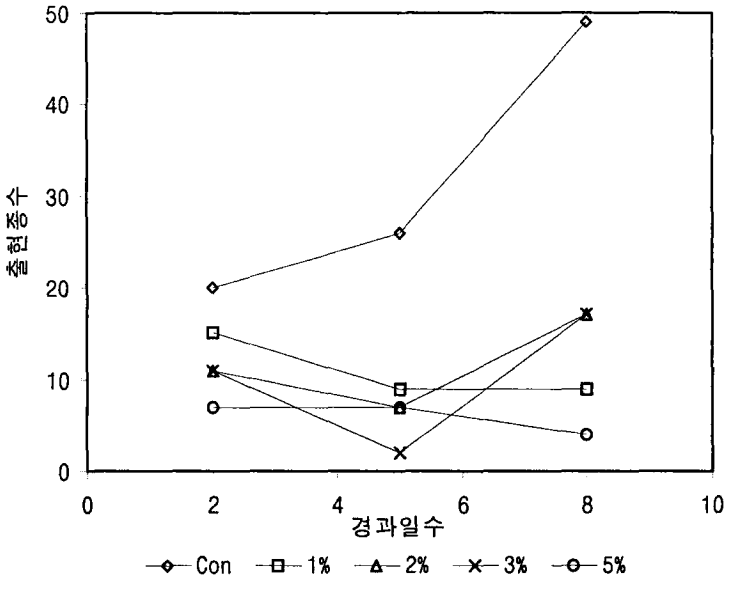


그림 3.293 EFD 2 제설제 농도와 시간에 따른
조류(algae) 종 수의 변화

EFD 2를 농도별로 첨가하였을 때는 모든 농도에서 3일이 경과한 4월 29일에는 종 수가 급감하다가 다시 증가하는 경향을 보이고 있었다. 4월 29일에서 5월 2일로 종 수가 늘 때는 주로 더러운 물에서 많이 사는 남조류들이 종이 증가하였고, 녹조류도 종 수가 증가하였다

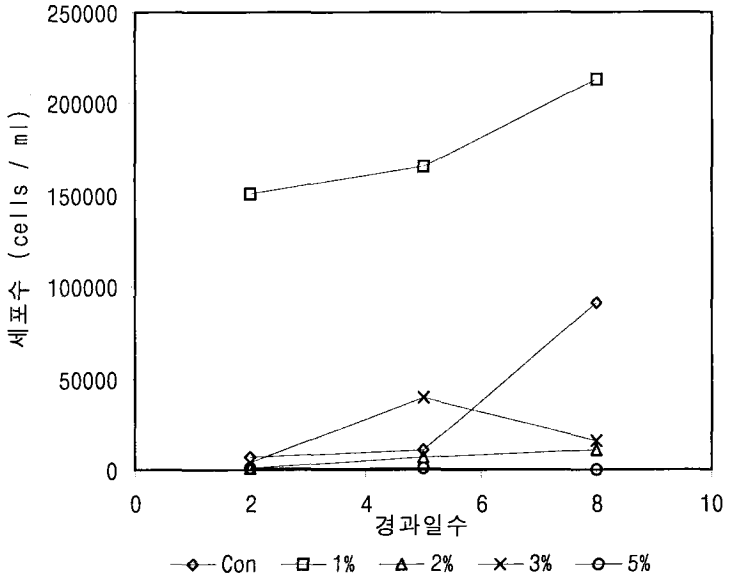


그림 3.394 $CaCl_2$ 제설제 농도와 시간에 따른
조류(algae) 세포수 의 변화.

$CaCl_2$를 1% 첨가하였을 때 세포수는 시간에 따라서 급격히 증가하였고 Control이나 다른 농도보다 약 3배 이상 많이 출현하였다. Control은 시간이 경과할 수록 급격히 세포가 증가하였고 2%와 5%는 약간 증가하였으며 3%는 3일 경과하였을 때 세포가 증가하다가 7일 경과 하였을때 감소하였다.

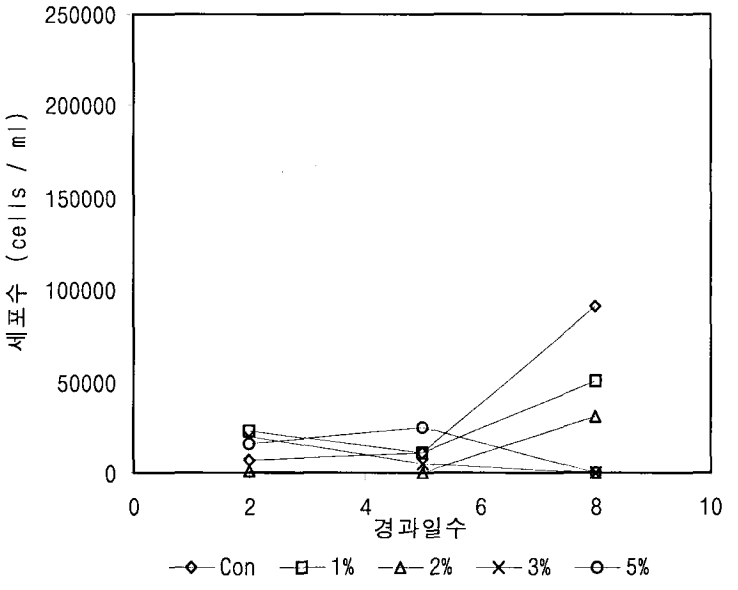


그림 3.295 EFD 1 제설제 농도와 시간에 따른
조류(algae) 세포수의 변화.

EFD 1을 첨가하였을 때 1%와 2%에서는 Control과 거의 비슷하게 출현하였고 3, 5%에서는 급격히 감소하여 이것을 제설제로 썼을 때는 하천의 1차생산자인 조류의 종 생존을 크게 위협하여 생물이 살지 않는 위험하게 깨끗한 하천이 될 것으로 사료된다.

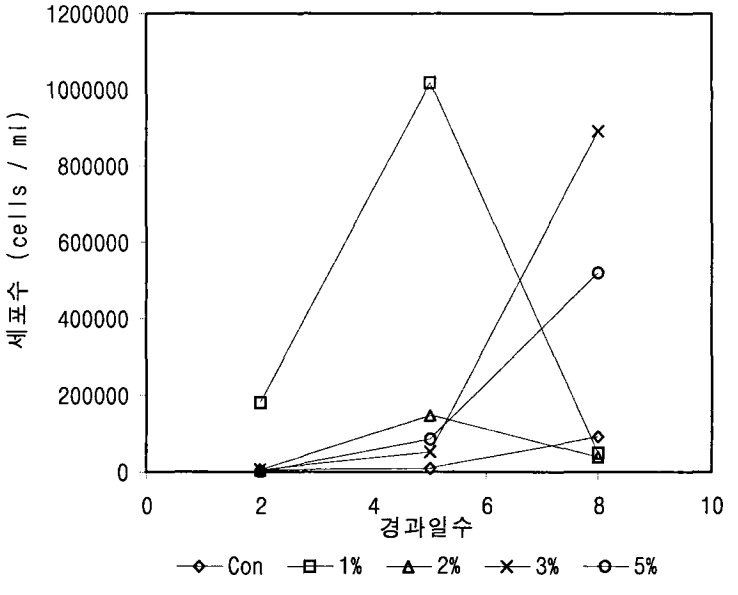


그림 3.296 EFD 2 제설제 농도와 시간에 따른
조류(algae) 총세포수의 변화.

EFD 2 1%를 첨가하였을 때 3일 경과했을 때 세포수가 급증하다가 감소하였고 3%와 5%를 첨가하였을 때 7일 경과하면 세포수가 증가하였는데 이때 증가한 세포들은 더러운 물에서 많이 나오는 원생동물과 남조류였다. 그리고 이 때는 박테리아도 많이 출현하였다

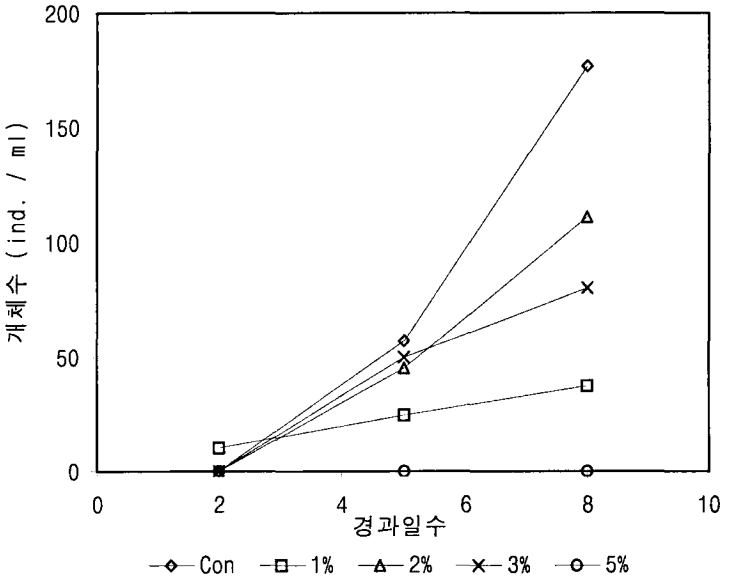


그림 3.297 $CaCl_2$ 제설제 농도와 시간에 따른 원생동물 (protozoa) 개체수의 변화

CaCl2를 첨가하였을 때 원생동물 (Protozoa)은 Control에서 가장 많이 증가하였고 전체적으로 농도가 증가할수록 원생동물은 증가하였다.

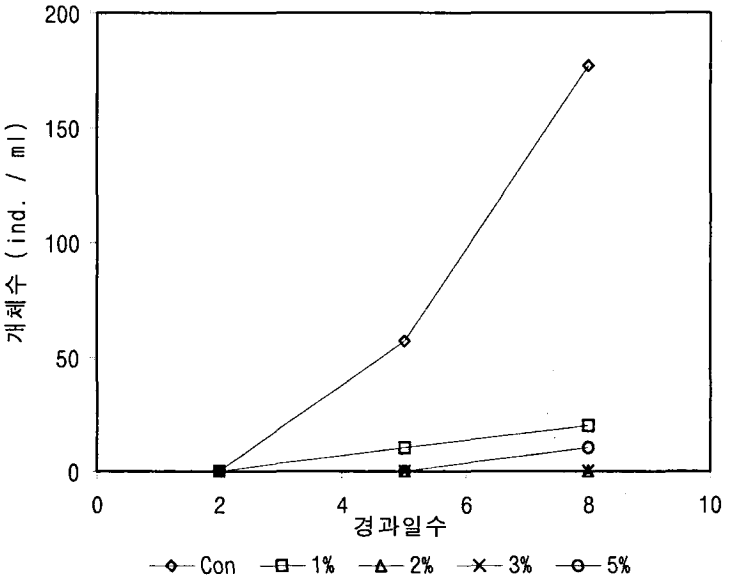


그림 3.298 EFD 1 제설제 농도와 시간에 따른
원생동물 (Protozoa) 세포수의 변화.

EFD 1은 농도가 증가하고 시간이 지날수록 약간 증가하였으나 전체적으로 Control 에 비해서 거의 출현하지 않고 있었다.

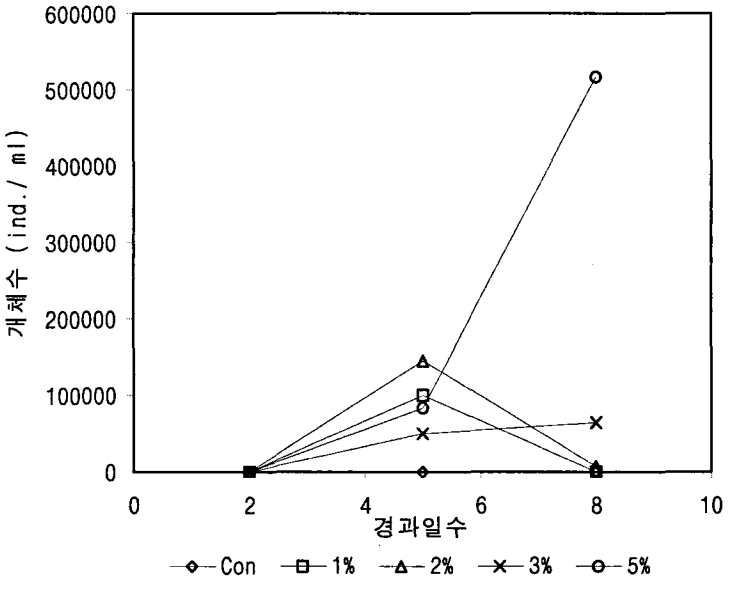


그림 3.299 EFD 2 제설제 농도와 시간에 따른
원생동물(Protozoa) 출현개체수의 변화.

EFD 2는 다른 $CaCl_2$나 EFD 1보다 원생동물 출현개체수가 1000배 이상 많았다. 특히 5%를 첨가하였을 때 7일이 지나면 급격히 증가하였는데 이때 많이 나온 것은 원생동물 중 *Trachelomonas* 이였으나, 대부분 죽어있어서 움직임이 없었다.

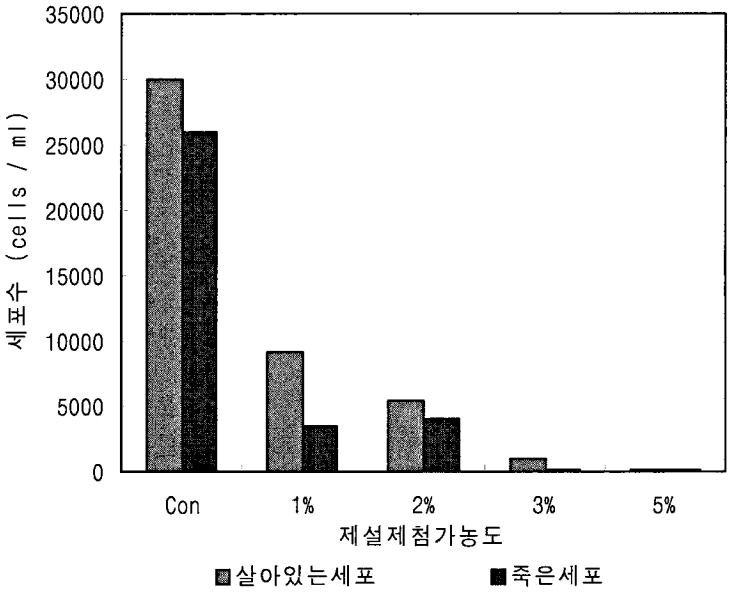


그림 3.300 $CaCl_2$를 첨가하고 7일이 지난 후 각 농도별 *Melosira granulata* var. *angustissima* 종의 살아있는 세포와 죽은 세포의 세포수 비교.

모든 조사 sample에서 우점종을 차지하고 있었던 규조류의 한 종인 *Melosira granulata* var. *angustissima*의 살아있는 세포와 죽은 세포의 수를 비교하여 보았다. $CaCl_2$를 첨가하여 7일 둔 곳에서 각 첨가농도별 세포수를 비교하면 이 종은 점차 감소하여 5%에서는 거의 출현하지 않았다.

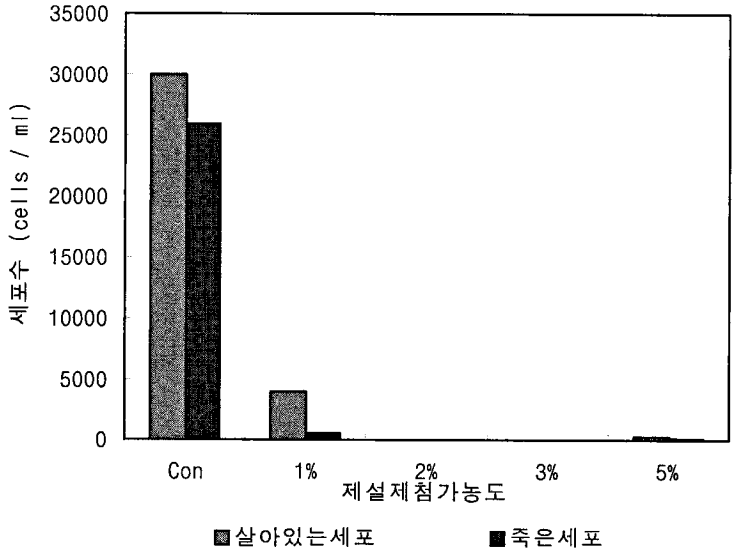


그림 3.301 EFD 1을 첨가하고 7일이 지난 후 각 농도별 *Melosira granulata* var. *angustissima* 종의 살아있는 세포와 죽은 세포의 세포수 비교.

EFD 1에서는 다른 종들과 마찬가지로 *Melosira granulata* var. *angustissima* 이 종 도 2%에서부터는 급격히 감소하여 그 이후 고농도에서는 거의 출현하지 않았다. 즉 EFD 1을 넣으면 모든 조류 종들이 감소하는 것을 알 수 있었다.

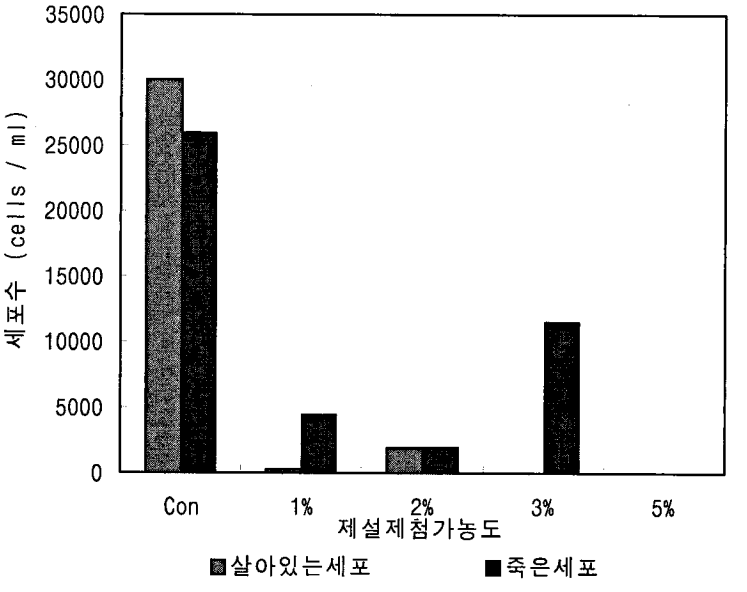


그림 3.302 EFD 2을 첨가하고 7일이 지난 후 각 농도별 *Melosira granulata* var. *angustissima* 종의 살아있는 세포와 죽은 세포의 세포수 비교.

EFD 2는 다른 곳보다 *Melosira granulata* var. *angustissima* 가 좀 많이 출현하였으나, 3% 에서는 거의 죽은 세포만 출현하였고 5%에는 이 종은 출현하지 않았다.

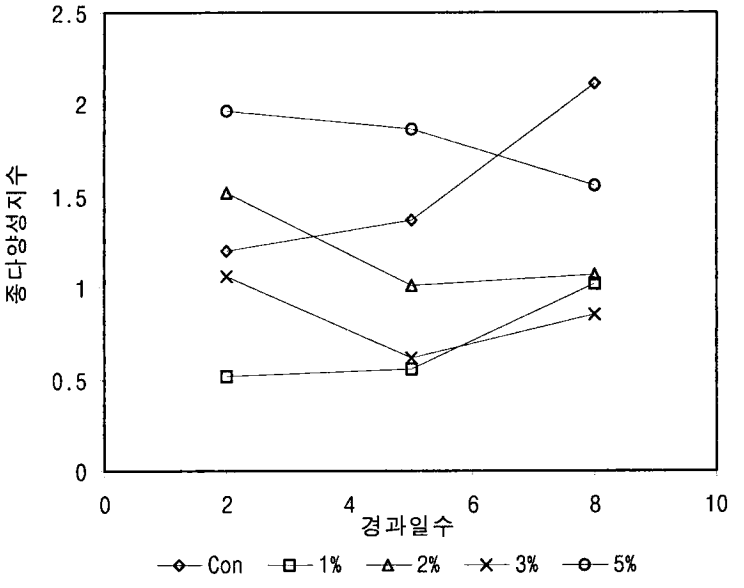


그림 3.303 $CaCl_2$를 농도별로 첨가한 곳에서 출현하는 조류(algae)의 정량조사를 이용한 종다양성지수

CaCl2를 첨가하였을 때 Control은 점차 시간이 지날수록 증가하였으나 첨가하는 농도가 높아지고 경과일수가 지날수록 종 다양성지수가 감소하여 약간 증가하는 모습을 보여주고 있었다.

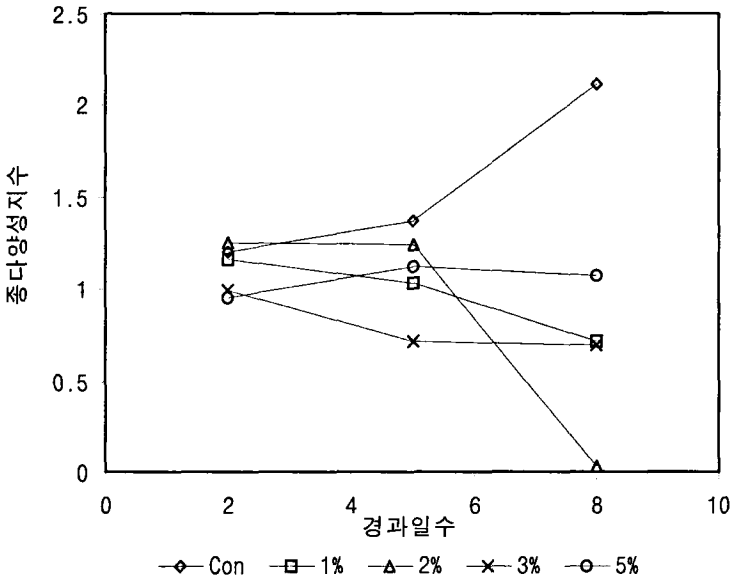


그림 3.304 EFD 1을 농도별로 첨가한 곳에서 출현하는 조류(algae)의 정량조사를 이용한 종다양성지수

EFD 1은 시간이 경과할수록 농도가 높을수록 출현하는 종수가 적기 때문에 종 다양성지수가 급격히 감소하는 것을 볼 수 있었다.

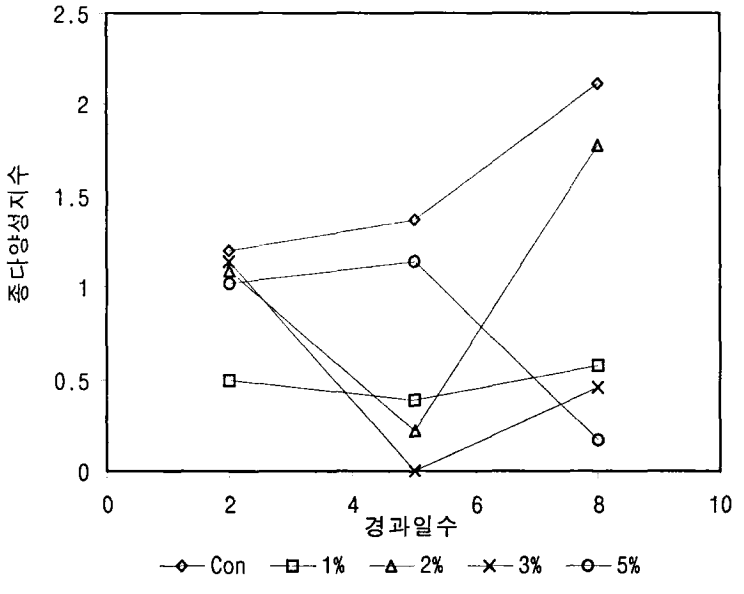


그림 3.305 EFD 2을 농도별로 첨가한 곳에서 출현하는 조류(algae)의 정량조사를 이용한 종다양성지수

EFD 2에서는 경과일수로가 3일 정도에서 종 다양성지수가 급격히 감소하다가 약간 증가하는 경향을 보여주고 있는데 이것은 7일이 되었을 때 다양한 종이 출현해서가 아니라 3일이 경과하였을 때 세포수 자체가 급격히 감소하다가 7일이 경과하면 더러운 물에서 많이 나오는 원생동물과 남조류가 많아지기 때문이다.

다음은 그림 3.306은 제설제를 첨가하였을 때 우점종을 차지하는 조류(algae)의 사진들이다.

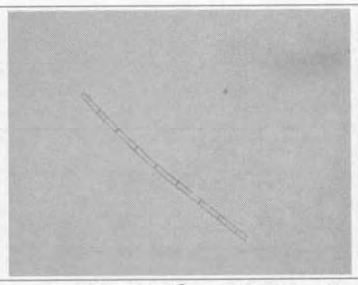
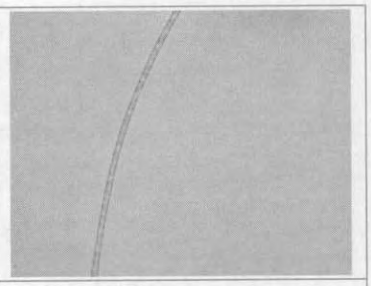
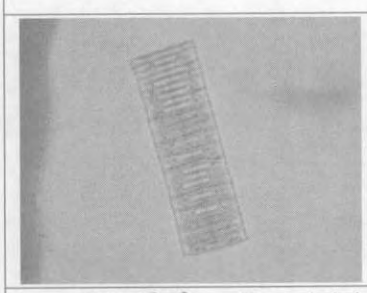
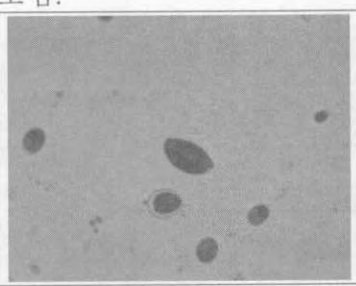
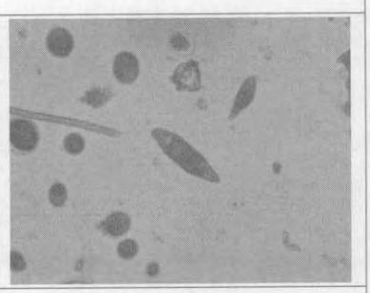
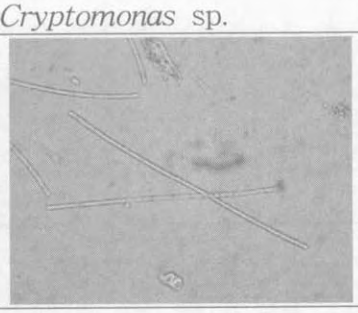
<table>
<tr><td>  </td><td>  </td><td>  </td></tr>
<tr><td>a. 더러운 물에서 많이 나오는 원생동물인 Trachelomonas sp.</td><td>b. 규조류인 Melosira granulata var. angustissima 엽록체가 안 보이고 죽어있는 것으로 보임.</td><td>c. 규조류인 Melosira granulata var. angustissima 엽록체가 잘 보임.</td></tr>
<tr><td>  </td><td>  </td><td>  </td></tr>
<tr><td>d. 규조류인 Fragialria construens 살아있는 것으로 엽록체가 잘 보임.</td><td>e . 갈색편모조류(Cryptophyceae)인 Cryptomonas sp.</td><td>f. 원생동물인 Euglena sp.</td></tr>
<tr><td>  </td><td>  </td><td></td></tr>
<tr><td>g. 남조류인 Oscillatoria sp. 더러운 물에서 많이 나옴.</td><td>o. 남조류인 Lyngbya sp. 더러운 물에서 많이 나옴.</td><td></td></tr>
</table>

그림 3.306 제설제를 첨가하였을 때 우점종을 차지하는 조류들(algae)

3.3.21 제설제에 의한 현장 부식 피해 조사

가. 강도 및 탄성계수

채취된 코어 시험체로부터 압축강도와 탄성계수를 측정하였으며, 그림 3.307은 그 결과를 나타낸다. 결과를 살펴보면 각 호선별 시공년도는 87~89년 사이에 건설 되었고 평균압축강도는 325kgf/cm^{2}로 일정한 수준의 값을 보인다. 또한 탄성계수는 각 호선에서 2.4×10^{5}kgf/cm^{2}정도로 거의 일정하게 나타났다. 일반적인 도로 설계시 설계 강도를 고려할 때, 강도와 탄성계수에 있어 큰 감소가 없는 것으로 판단된다. 설계기준강도를 알 수 없었던 관계로 기준을 정할 수는 없었지만 차후 기준을 정하여 비교 검토하고자 한다.

표 3.110 각 호선별 시공년도

호선	37	43	45	46-1	46-2
시공년도	87년	87년	87년	87~89년	88년

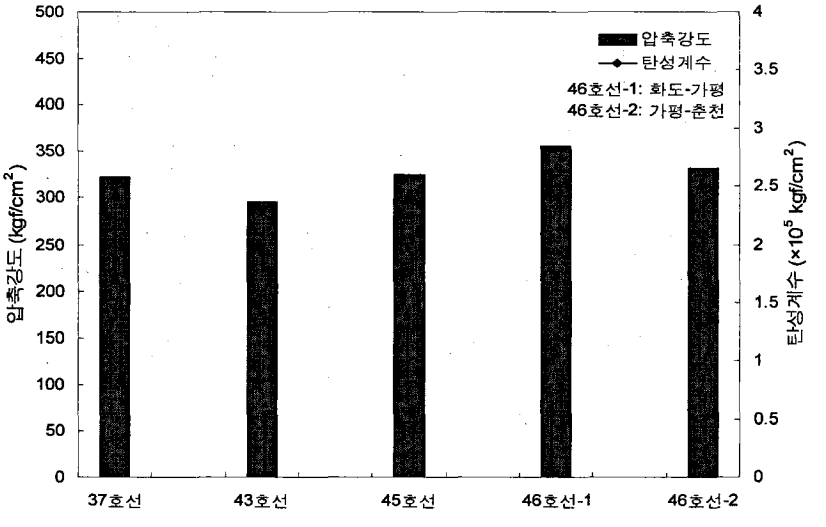


그림 3.307 압축강도 및 탄성계수

나. 염화물 침투 깊이

현장 제설제와 관련된 피해조사와 염화물 이온 침투깊이를 현장에서 손쉽게 측정하기 위해 변색법을 사용하였고, 제설제를 살포한 구조물에 질산은 변색법이 적용가능한지를 알아보고자 했다. 질산은 용액(0.1N)을 콘크리트 시험체의 할렬면에 분무함으로써 일정 농도의 염화물이 침투한 구간까지 백색반응이 관찰되고, 이를 통하여 염화물 침투깊이를 측정한 결과를 그림 3.308에 나타내었다. 자유염화물량이 0.9~1.2kg/m^3에서 백색반응이 발생한다. 변색법을 적용한 침투깊이 결과를 살펴보면, 뚜렷한 변색을 보인 실험실에서와는 다소 차이가 있었지만 평균 20.3mm 정도의 침투깊이를 보였다. 결과에서 깊이별 평균 자유 염화물를 살펴보면 변색구간이 23mm로 나타났는데 실험적 오차를 감안할 때 큰 차이가 없음을 보였다. 현장에서의 변색법 적용에 관한 연구에서 이러한 불명확성에 관한 재검토할 필요성이 있다고 사료된다.

염화물 침투깊이가 구간에 따라 큰 차이가 없는 것을 나타난 것은 제설제 살포량과 강도에 있어 구간별 큰 변화가 없기 때문인 것으로 판단된다.

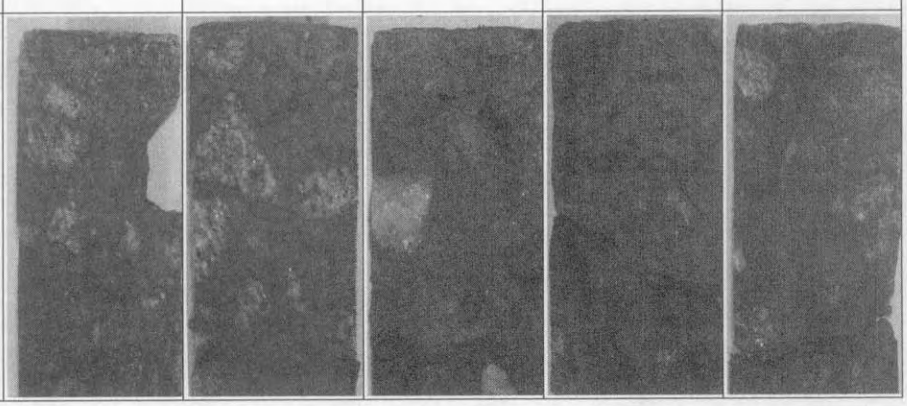
호선	37	43	45	46-1	46-2
변색사진					

그림 3.308 염화물 침투 깊이 사진

다. 탄산화 깊이

콘크리트의 탄산화는 구조물 철근부식 인자로서 경과연수가 증가할수록 2차적인 열화를 가속시키는 요소이다. 이로 인해 교통량이 많은 도로구조물을 조사하여 교량구조물의 탄산화현상을 알아보고자 현장실험을 하였으며 탄산화 침투깊이를 측정

한 결과를 그림 3.309에 나타내었다.

호선	37	43	45	46-1	46-2
변색사진					

그림 3.309 탄산화 깊이 사진

1% 페놀프탈레인용액을 제조하여 콘크리트 시험체의 할렬면에 분무함으로써 변색구간을 관찰하였다. 기존 연구보고에 의하면 일반적인(경과연수 20~30년)탄산화 깊이의 경우 약 15~30mm 정도의 탄산화 깊이를 보이고 있는데, 조사 대상 구조물의 경우 경과연수 16~18년에 탄산화 깊이가 3mm이하로 측정되었고 이는 탄산화로 인한 구조물 열화가 거의 발생하지 않았음을 확인했다.

라. 깊이별 염화물량

확산계수를 구하기 위하여 표면으로부터의 거리에 따른 염화물의 농도 프로파일이 필요하다. 따라서 본 조사에서는 채취한 코어로부터 깊이에 따라 총염화물량을 측정하였다. 측정은 분말시료로부터 산-가용성(총)염화물을 용출하여 여과한 후 선택성 이온전극을 이용하였다. 그림 3.310은 각 호선의 깊이별 농도프로파일 결과를 보이는데, 46호선-2의 경우 다른 데이터들과 총염화물량이 0.5kg/m^3 정도 차이를 보이는데 이는 관할구역이 홍천국도유지관리건설사무소로 제설제 살포량의 차이로 사료된다. 콘크리트 중의 염화물이온량은 시방서에서 총염화물 이온량을 0.3kg/m^3로 규정하고 있는데 표면으로부터 40mm지점에서 37, 46호선-2를 제외한 모든 구역에서 훨씬 상회하는 것을 볼 수 있고 이는 염화물에 의해 구조물의 열화가 매우 심각함을 인지해야 한다. 또한 평균자유염화물은 관리구역이 다른 46호선-2을 제외

한 데이터 값이고 그림에서 알 수 있듯이 23mm에서 자유염화물량이 1.2kg/m^{3}로 변색법 적용성의 실험적 근거를 제시하고 있다.

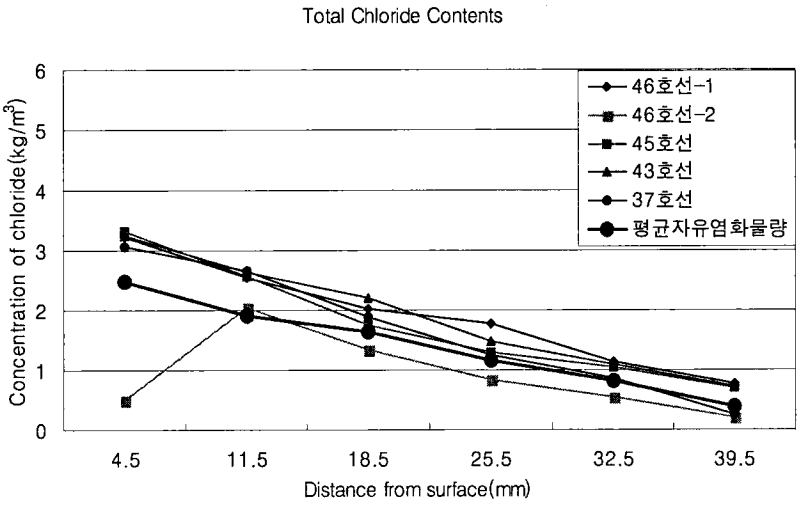


그림 3.310 깊이별 총염화물량

마. 염화물 확산계수

앞서 측정된 염화물 농도프로파일을 토대로 확산계수를 결정하였는데, Fick의 일반해를 사용하였다. 표면농도(C_0)를 4.5mm의 농도를 취하였으며, 재령(t)는 실제 구조물의 사용수명인 시공년도로 설정하여 회귀분석 하였다. 확산계수는 총염화물에 의한 확산계수로 분석하였으며, 결과는 그림 3.311에서 보인다. 콘크리트의 확산계수값이 보통 $1\sim5\times10^{-12}m^2/s$ 인 것을 감안할 때, 본 조사 대상의 확산계수는 작은 값이며, 구간에 따라 대략 $1\times10^{-12}m^2/s$의 일정한 값을 나타낸다.

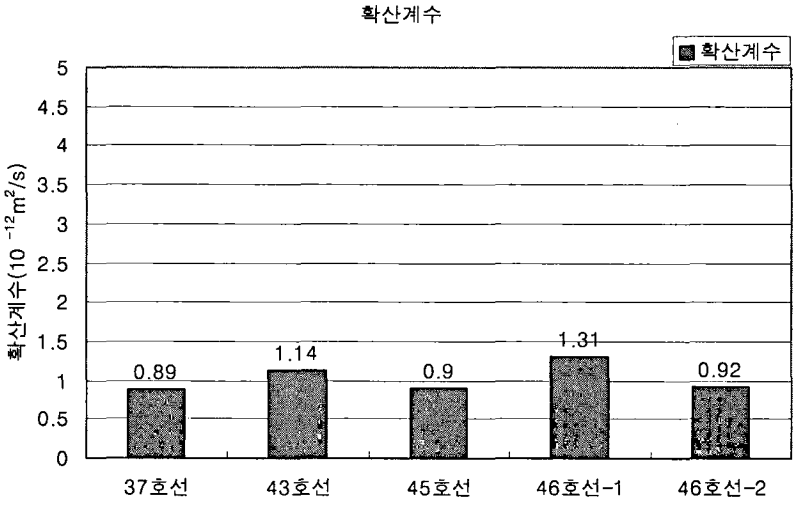


그림 3.311 각 호선별 확산계수

바. 표면 염화물량의 측정값과 예측값비교

각 구간별 표면염화물량은 Rapid Chloride Test(RCT)을 이용하여 12월과 3월 각각 측정하였고, ASTM C-114실험법을 통해 깊이별 염화물량을 Fick's Second Law을 이용하여 각 구간별 표면염화물량을 예측하여 깊이별 예측염화물량을 그림 3.312에 나타내었다. 실험 결과를 살펴보면, 표면염화물량의 예측값이 3.45kg/m^3나타났고 제설제를 살포하기 전·후의 표면염화물량은 각각 3.24, 3.46kg/m^3측정되었다. 예측식을 통한 표면에서의 염화물량이 실제구조물의 표면염화물량과 거의 동일한 값을 보였으며, 향후 과제 부식평가 및 부착강도 저하 평가에 있어 중요한 자료와 근거를 얻을 수 있었다.

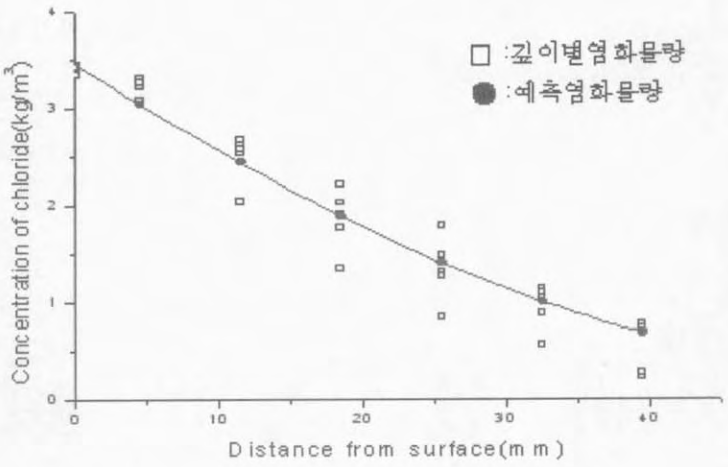


그림 3.312 총염화물량의 측정값과 예측값

3.3.22 상용 프그로램을 이용한 확산 및 부착 해석

가. 확산 모델링의 결과 분석

염분 확산 실험 데이터를 바탕으로 하여 수화열해석을 염분확산 해석과정으로 적용시켜 본 결과는 다음과 같다. 실험데이터는 실제 실험을 통하여 얻어진 데이터를 이용하였으며 전산구조 해석 모델링은 실험과 동일한 조건으로 모델링 되었다.

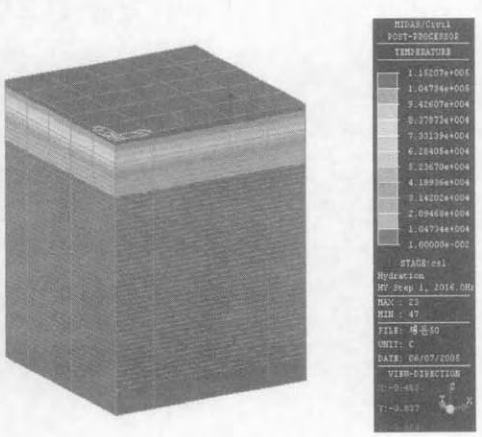


그림 3.313 14주후의 염분 확산해석결과

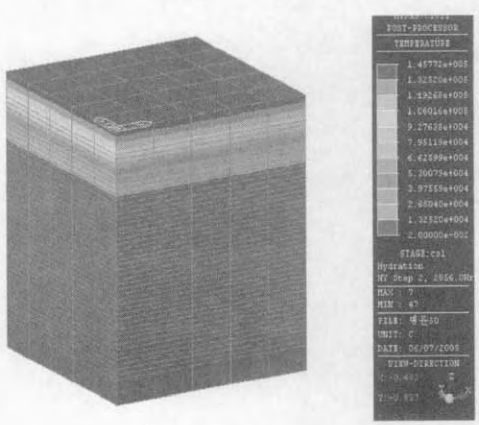


그림 3.314 17주후의 염분 확산 해석결과

본 연구에서는 효율적인 해석 결과와 해석을 유도하기 위하여 실제 실험에서의

원형 공시체를 사용하였으나 염분의 침투에 대한 대칭적인 침투 경로를 확인하기 위하여 실제 공시체와 동일한 면적을 가진 정사각형 유한요소로 모델링 하였다. 그림 3.313부터 3.316까지는 수화열 해석을 이용한 시간에 따른 염분확산 해석을 수행한 결과를 보여 준다.

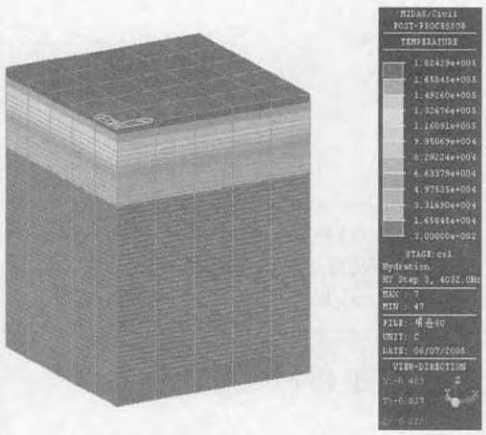


그림 3.315 27주후의 염분 확산해석 결과

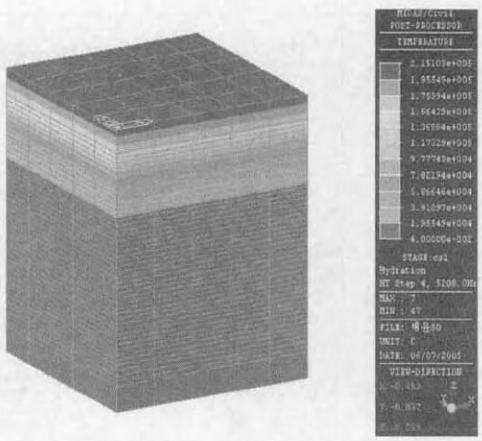


그림 3.316 31주후의 염분 확산해석 결과

그림 3.317부터 3.319까지는 실제 실험에서 얻어진 콘크리트의 물시멘트비에 (40%,50%,60%) 따른 확산계수를 이용하여 해석적 simulation을 수행하였으며 이에 대한 실험치와의 결과 비교는 다음과 같다.

물시멘트비 40% D=1.58e-12 비열: 0.0005		
시간	실험값	전산구조값
14주	12mm	12mm
17주	14mm	18mm
27주	15.2mm	20mm
31주	16.1mm	22mm

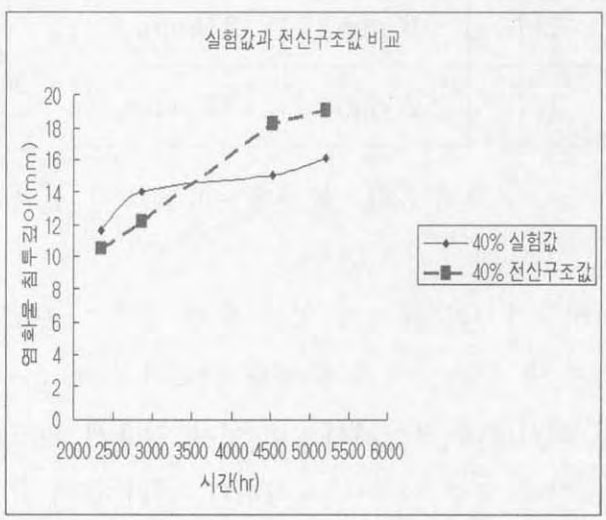


그림 3.317 물시멘트비 40%의 실험결과와 전산구조 결과의 비교

물시멘트비 50% D=1.69e-12 비열: 5.45e-05		
시간	실험값	전산구조값
12주	12.58mm	12.9mm
17주	18.67mm	16.5mm
24주	21.17mm	20.5mm
31주	22.58mm	22.5mm

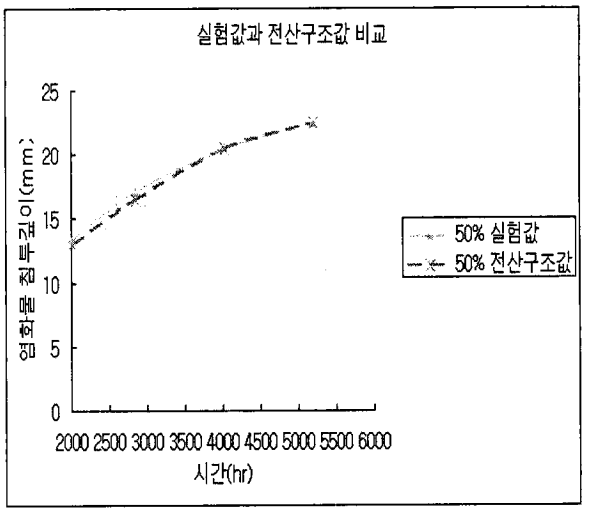


그림 3.318 물시멘트비 50%의 실험결과와 전산구조 결과의 비교

물시멘트비 60% D=3.45e-12 비열: 4e-05		
시간	실험값	전산구조값
14주	27.83mm	27.5mm
17주	30.58mm	30mm
20주	33mm	33.8mm
23주	35mm	36mm

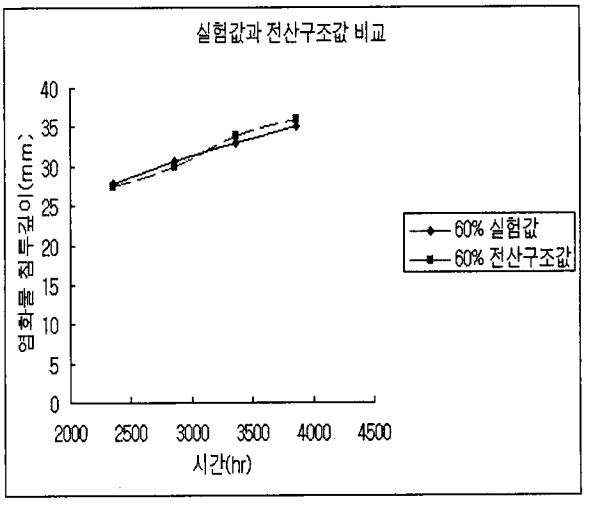


그림 3.319 물시멘트비 60%의 실험결과와 전산구조 결과의 비교

지금까지의 해석적 연구 수행 결과를 보면 물시멘트비 50%,60%는 실험 결과와 아주 유사한 결과를 도출해 내었지만 40%는 좀 상이한 결과를 얻었다. 이는 수화열 해석에서 확산해석으로 치환 적용시 밀도와 비열의 관계에 대하여 정확한 해답을 얻지 못한 이유로 생각된다. 따라서 이 부분에 대한 요소들의 관계에 대한 정확한 응용연구가 향후 요구되어진다.

나. 부착강도저하를 고려한 해석 모델링 분석

본 연구에서 연구될 주된 분야는 철근과 콘크리트 사이의 부착과 관련된 부분의 다양한 해석을 통한 해석적 연구이다. 본 연구의 첫 번째 방법으로서 부착강도 실험에 관련된 자료를 조사, 분석하여 실험의 구성에 대한 이해를 하는 것이다. 그 두 번째 방법으로서 실제 상용유한요소해석 프로그램을 접목시켜 다양한 해석을 시도하여 보는 것이다. 본 연구에서는 기존에 널리 알려진 상용유한요소해석 프로그램인 ABAQUS를 이용하였으며 이들 해석과정을 통하여 얻어진 결과를 이용하여 향후 전체 구조물에 적용시킬 수 있도록 정확한 모델링을 구성하여보고 반복해석을 수행하게 된다. 부착강도 실험 연구에 대해 살펴보면, 1998년 발표된 논문인 "철근의 부식정도와 부착강도에 대한 연구"를 바탕으로 연구 되었다. 이 논문에 대해 살펴보면, 철근의 부식정도를 측정하기 위한 변수로 철근의 공칭직경(D 16, 19, 25), 부식정도(2, 4, 6, 8, 10%), 녹 제거방법(Clarke 용액법, Shot Blasting법)을 설정하였으며, 부착력 실험을 위해, 철근의 부식정도(2, 4, 6, 8, 10%), 철근의 공칭직경(D 16, 19, 25), 콘크리트 압축강도(240, 450 kg/cm^2)를 설정하였다. 부식에 사용된 철근은 이형철근을 사용하였고, 모두 고장력 철근(SD 40 이상)으로 KS B 0801(금속재료 인장 시험편)에 따라 준비한 2호 시편을 KS B 0802(금속재료 인장 시험 방법)에 따라 실시하였다. 시멘트는 1종 보통 포틀랜드 시멘트, 굵은 골재는 최대크기 25mm인 쇄석, 잔골재는 강모래를 사용하였다. 혼화제는 국내 S사의 제품을 사용하였으며 보통콘크리트 제조에는 AE감수제(리그닌 계)를, 고강도 콘크리트 제조시에는 고성능 감수제(리그닌 계)를 사용하였다. 사용량은 필요한 강도가 발현될 수 있도록 배합설계에 따라 각각 시멘트량의 0.3%와 0.8%를 사용하였다. 콘크리트의 압축강도는 240, 450 kg/cm^2 이다. 철근의 부식실험은 페러데이의 전기분해 법칙(Faraday's Law of Electrolysis)을 철근부식에 응용하였다. 부착강도 시험은 기본적으로 KS F2441 및 ASTM C 234의 인발시험(Pull Out Test)방법에 따라 실시하였다. 실험체의 크기는 150×150×150mm 입방체이다. 삽입된 철근의 콘크리트에 대한 미끄럼(Slip)량을 측정하기 위하여 비재하단 1곳과 재하단 2곳에 0.01mm 변형량 측정기(Displacement Transducer)를 설치 하였다. 재하장치는 만능시험기(UTM 100ton)를 사용하였고, 재하속도는 변위조절로 1mm/min을 가하였다. 그런데 이들 시험방법에 따라 부착강도 시험을 하였을 경우 철근이 뽑히는 부근에서 콘크리트의 쐐기형 파괴(Cone Failure)의 우려가 있으므로 시편 양단에서 일정길이는 철근과의

부착이 발생하지 않도록 부착강도 시편을 만들었다.

(2) 부착실험 결과에 대한 분석적 연구

콘크리트와 철근의 부착응력-슬립 관계는 여러 가지 요인에 의해 영향을 받게 된다. 또한 부착응력-슬립 관계는 부착파괴 특성과 밀접한 관계를 가지게 된다. 즉 최대 부착응력이 발생하는 슬립의 크기, 부착응력-슬립의 기울기 등은 철근의 직경, 철근의 부식도, 콘크리트의 강도 등과 같은 부착응력의 여러 인자들에 따라 각각 다르게 표현된다.

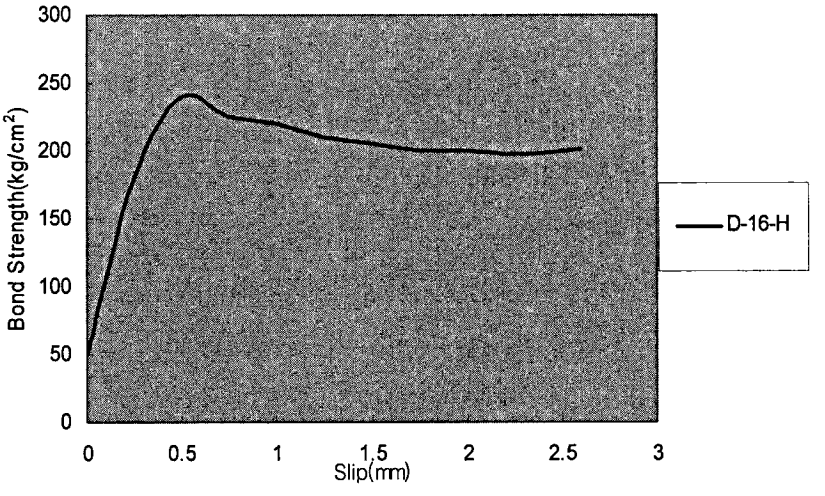


그림 3.320 부착강도-슬립(2% 부식)

본 연구에서는 논문의 내용과의 비교를 통한 유한요소 해석을 시도하여 보았다. 위의 논문에서 연구된 부식정도에 따른 연구에서 부착강도-슬립의 관계에서 2%의 부식이 진행되었을 때 콘크리트의 압축강도 450kg/cm^{2}과 16mm 직경의 철근에서 나타난 결과를 이용하여 해석적 연구를 시도하였다. 논문에 나타난 실험적 연구의 결과는 그림 3.320과 같다. 여기서 D-16-H는 압축강도가 450kg/cm^2 직경 16mm를 각각 나타낸다. 이 실험결과를 이용하여 유한요소해석을 수행하여 보고 위의 실험 데이터와 같은 재료적 특성을 가질 수 있는 부착강도 모델링 구성을 연구하였다.

(3) 2차원적 유한요소 해석과의 비교를 통한 부착 관련 연구 (ABAQUS)

본 연구에서는 효율적인 해석적 연구를 위하여 이미 널리 알려진 상용 유한요소 해석 프로그램인 ABAQUS를 이용하여 연구를 수행하였으며 본 연구에서 고려되어진 해석적 모델들은 ABAQUS library내의 요소들을 사용하였다.

① 모델링 구성

본 해석 모델의 구성은 2D-Solid요소를 이용하여 구성되었다. 그림 3.321은 유한요소해석 모델링을 나타내어주고 있다.

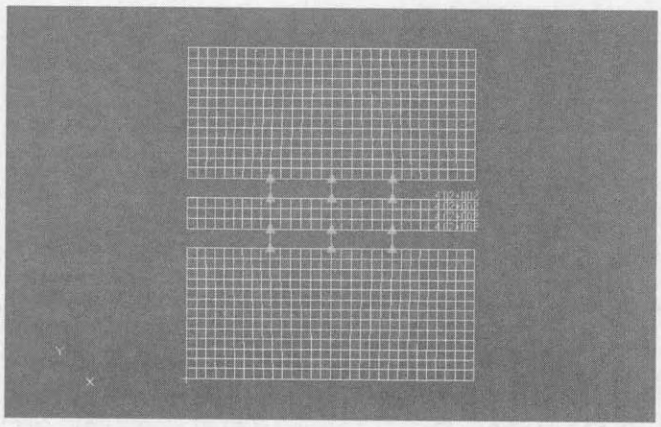


그림 3.321유한요소 해석을 이용한 모델링 구성

여기서, 윗부분과 아랫부분은 각각 콘크리트 부분을 나타내고 있고, 가운데 위치한 부분은 철근을 나타내고 있다. 각각 2D-Solid 요소를 이용하여 구성되어 있다. 그리고 콘크리트와 철근 사이의 부착특성을 묘사하기 위하여 1차원적 요소를 이용하여 표현하였다. 오른쪽에는 철근에 작용하게 될 부착특성 실험 시 가해지는 하중을 나타낸다.

표 3.111 유한요소 해석에 사용된 재료물성

콘크리트	압축강도 = 450kg/cm^2, 포아송비 = 0.18
철근	탄성계수 = 2.1×10^{6}kg/cm^2, 포아송비 = 0.3
Element type	Jointc
콘크리트(2D) 두께	150mm
철근(2D) 두께	25.15mm

본 연구에서 연구된 것은 철근의 부식과 관련된 핵심 요소를 해석적 연구를 통하여 얻어내는 것이다. 본 연구에서는 인용된 논문을 통하여 다양한 부착강도의 해석 시 적용시켜 철근과 콘크리트 사이의 부착특성을 찾아보았다. 부착특성을 묘사하는데 사용된 해석상의 재료적 특성은 표 3.111과 같다.

② 부착관련 구성요소

본 연구에서는 콘크리트와 철근 사이의 부착특성을 묘사하기 위하여 2D Solid, Spring Element, Jointc Element를 사용하여 구성하여 보았다.

- 2D Solid Element

본 연구에서 2D Solid요소를 사용함에 있어 가장 중요하게 고려 된 점은 재료의 Plastic거동 특성을 2D Solid요소를 이용하여 어느 정도 정확성을 가지고 부착강성을 표현할 수 있느냐 하는 것이다. 일반적으로 2D Solid 요소는 1차원 요소인 Link Element처럼 특별한 용도로 쓰이는 것이 아니라 구조물의 특성을 표현함에 있어 일반적으로 사용되는 것이다. 본 연구에서 2D Solid 요소를 이용하여 해석을 수행하여 본 결과 그림 3.322과 같이 부착강성의 감소에 따른 bi-linear 거동이 제대로 표현되지 않았다. 이는 부착력에 대한 물성치의 정확한 표현이 쉽지 않으며 실제 휨 보다는 전단에 의한 영향이 크기 때문에 콘크리트에서의 영향이 존재하기 때문이다.

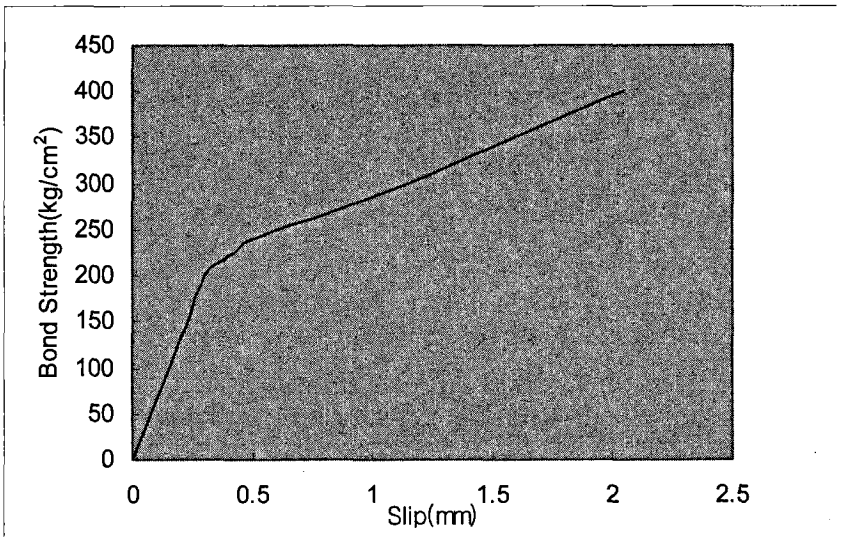


그림 3.322 2D Solid를 이용한 해석결과

- Spring Element

Spring Element는 선형거동과 비선형거동을 표현할 수 있음과 동시에 각각의 축 방향에 대한 거동까지도 표현이 가능하다. 그러나 본 연구에서 사용하여 해석하여 본 결과 소성구간 표현이 제대로 되지 않아 실제 거동을 표현하기가 쉽지 않은 것으로 판단되었다. 본 연구에서 수행된 해석 결과가 그림 3.34에 나타나 있다.

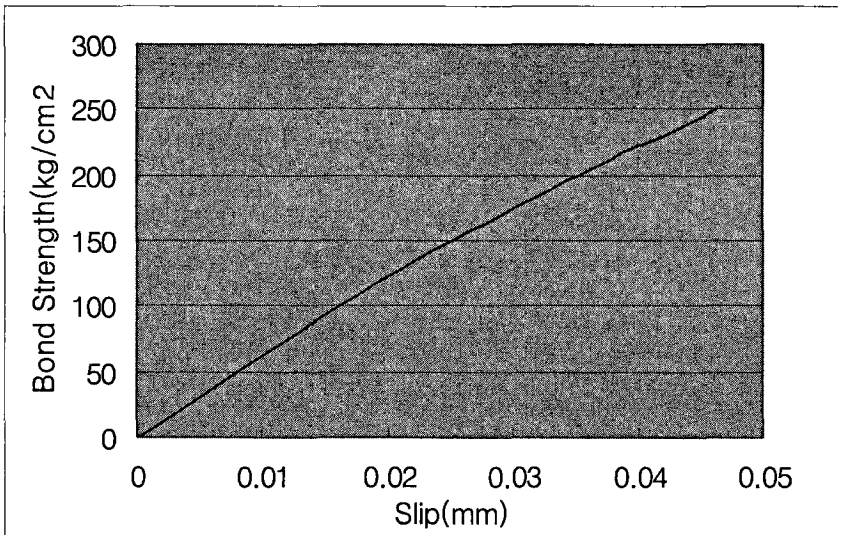


그림 3.323 Spring Element를 이용한 해석결과

- Jointc Element

ABAQUS library내에 있는 Jointc라는 구성요소는 앞에서 언급된 Spring과 비슷하게 3방향의 축에 대해 각각의 강성을 가진 Spring과 damping Element를 구성한다고 생각하면 될 것이다. 실제 거동 표현을 위하여 사용하는 측면에서는 비슷하나 Spring Element는 주로 탄성받침 등을 정의할 때 사용되는 것이고 Jointc Element의 경우 실제 구조물내의 gap에 의하여 작용되는 interface를 정의할 때 주로 고려되어진다고 할 수 있다. 이 Element 역시 해석 시 국부좌표를 이용하여 각 요소에 따라 다른 강성을 정의 내릴 수 있는데 실제 부착력과 같이 강성과 연성을 둘 다 가지고 있는 요소들의 모델링에 적합하다 할 수 있다. 결과적으로 그림 3.324에서 대략 알 수 있듯이 Jointc Element에 발생하는 응력과 변형률을 보면 해석 수행에 있어 Spring 이나 link element 등의 다른 요소에 비해 interface 사용면에서 적절하리라 판단된다.

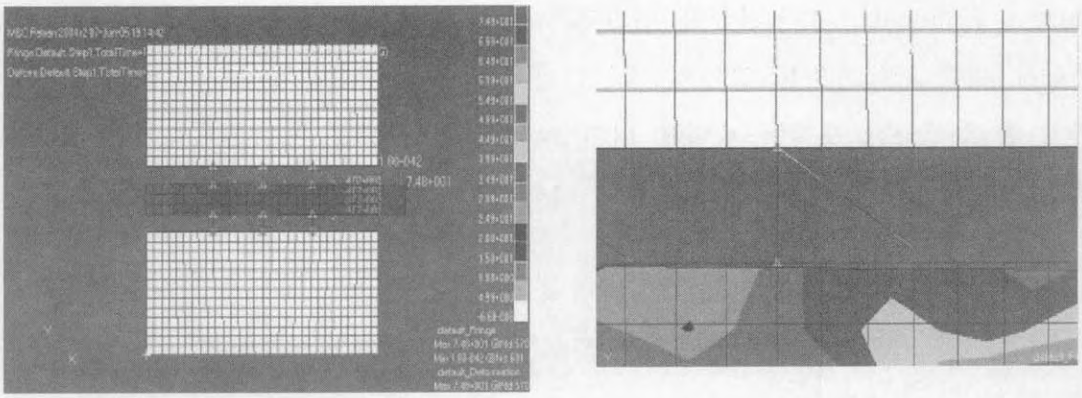


그림 3.324 해석결과(좌)와 Jointc의 응력 발생(우)

또한 Jointc Element를 사용하여 해석을 수행한 결과가 그림 3.325에 나타나 있다. 그림에서 보듯이 재료의 소성변형 물성이 표현하고자 하는 방향에 대하여 유사한 양상으로 거동 결과가 얻어지는 것으로 나타났다. 이는 방향성과 비선형 거동을 표현할 수 있는 jointc element의 거동 특성을 잘 보여주는 결과라 할 수 있다. 향후 본 요소를 사용하여 더욱 정확한 2차원적 해석방법으로 확대 수행할 것이며, Jointc이외의 더욱 정확한 Element를 사용하여 본 해석 방법의 거동 예측의 정확성을 개선할 수 있는 방법을 찾아볼 것이다.

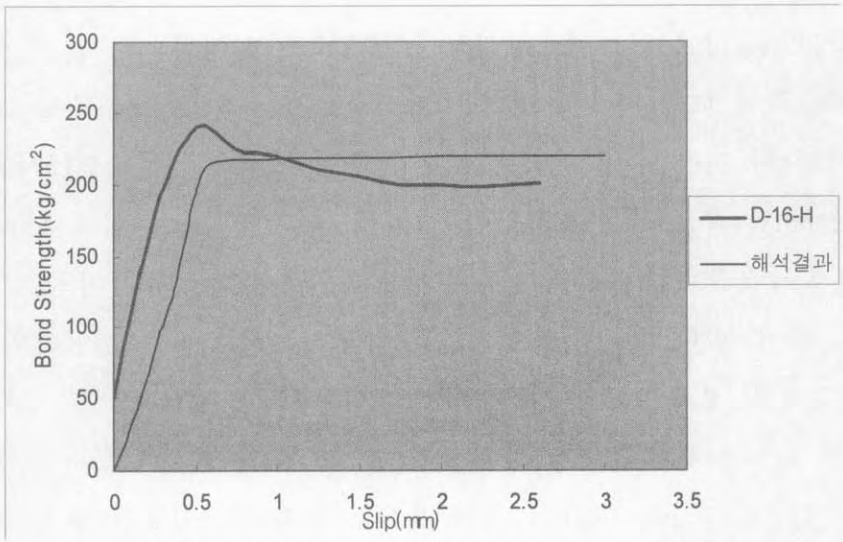


그림 3.325 Jointc를 이용한 부착특성 결과

3.3.22 제설제에 따른 부식저항성 평가

가. 압축강도

콘크리트의 기초특성 평가를 위해 실시된 28일 압축강도 실험을 그림 3.326에 나타내었다. 결과에 의하면 평균 25.3MPa측정이 되어 본 실험에 악영향이 없다고 사료된다.

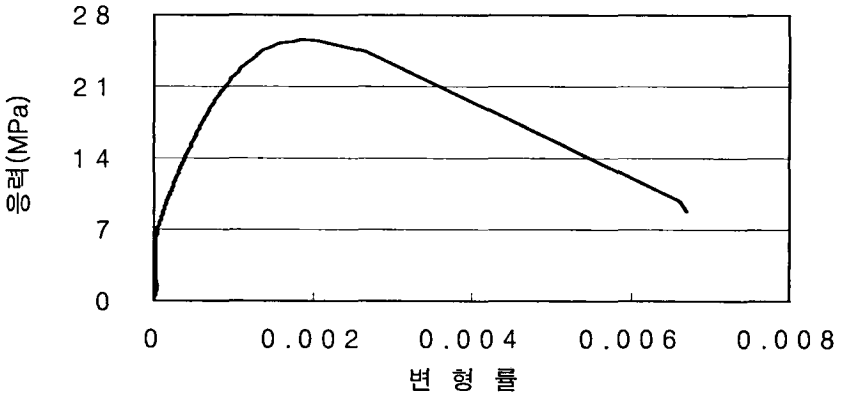


그림 3.326 응력-변형률 곡선(재령 28일)

나. 침지실험

염화물계 제설제의 재령별 침투 깊이 및 확산계수를 구하기 위하여 W/C 60%의 콘크리트 시험체를 28일 양생 후 3% 염화물계 제설제 용액에 2개월간 침지하여 변색법에 의한여 염화물 이온의 침투깊이를 측정하였다. 이에 대한 결과는 그림 3.327에 나타내었다.

결과를 보면 NaCl, $CaCl_2$, MgCl, CMO의 순으로 침투깊이가 적게 나왔다. 하지만 NaCl, $CaCl_2$, MgCl의 침투깊이가 15.3~16.5mm인 것에 비해 CMO의 침투깊이(13.7mm)가 20~30mm정도 작게 측정되고 있다. 또한 콘크리트의 확산계수 값은 $2x10^{-12}m^2/s$정도로 평가되고 있으며 이는 NaCl보다 $0.98x10^{-12}m^2/s$ 작은 값을 나타

내고 있다.

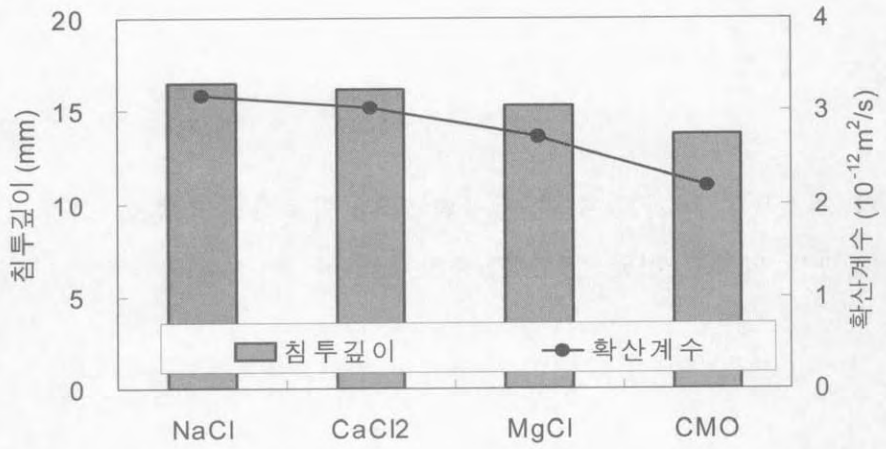


그림 3.327 제설제 종류에 따른 침투깊이 및 확산계수(침지실험)

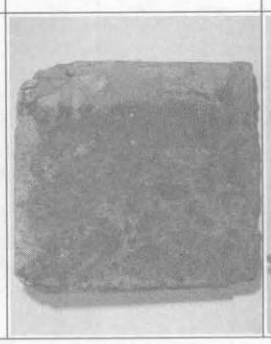
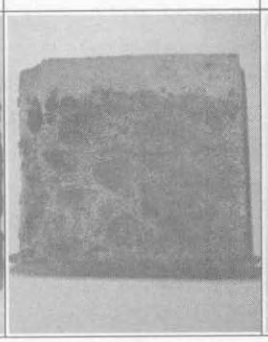
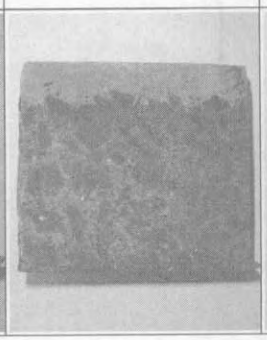
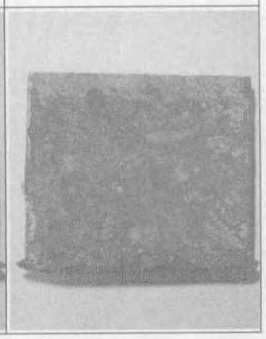
호선	NaCl	$CaCl_2$	MgCl	CMO
변색 사진				

그림 3.328 침지실험 변색사진

다. RCPT 실험

염화물계 제설제의 재령별 침투 깊이를 평가하기 위하여 단기간 촉진 시험법인 RCPT실험을 실시하였다. 실험이 완료된 시험체는 변색법을 이용하여 염화물 침투 깊이를 측정하였고 측정된 결과를 그림 3.329에 나타내었다. 결과에 의하면 앞 단락에 밝힌 침지실험과 같은 결과를 나타내고 있다. NaCl, $CaCl_2$, MgCl, CMO의 순으로 침투깊이가 적게 나타고 있으며 특히 14.1~16.9mm의 침투깊이를 보이는 다른 염화물계 제설제에 비해 CMO의 침투깊이(10.7mm)가 30~60mm정도 작게 측정되고

있다. 또한 콘크리트의 확산계수 값은 $0.9x10^{-12}m^2/s$정도로 평가되고 있으며 이는 보통 콘크리트의 확산계수가 $1\sim5x10^{-12}m^2/s$ 인 것을 감안할 때, 상당히 작은 수준으로 평가되고 있는 것으로 사료된다.

결과적으로 CMO 이온의 염화물 이온 침투가 다른 제설제에 비해 작게 발생하는 것으로 사료된다. 하지만 RCPT 실험의 경우에 비해 확산계수가 대체적으로 작게 평가되고 있는 것으로 나타났다.

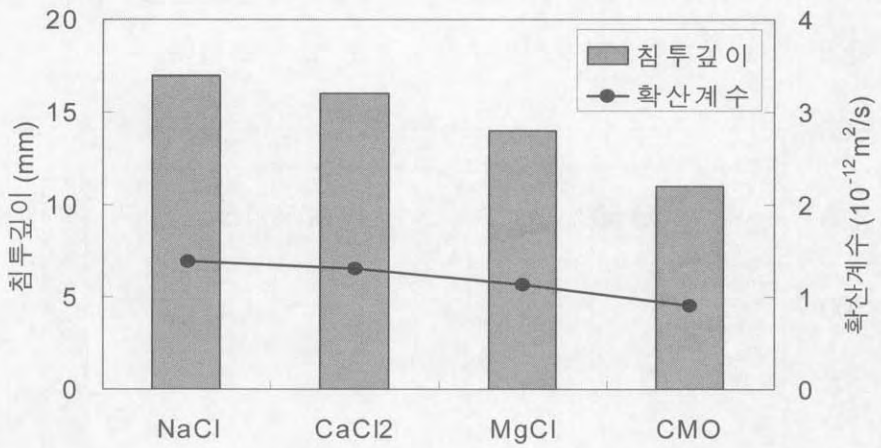


그림 3.329 제설제 종류에 따른 침투깊이 및 확산계수(RCPT)

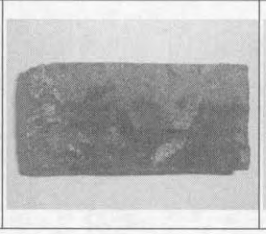
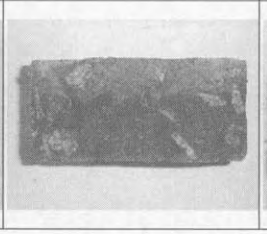
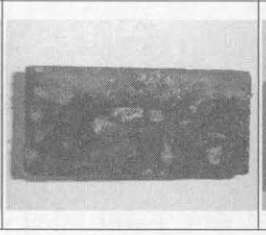
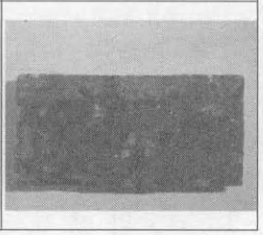
호선	NaCl	$CaCl_2$	MgCl	CMO
변색 사진				

그림 3.330 RCPT 침투사진

라. 슬래브 피복두께 실험(분극 저항)

제설제의 종류에 따른 콘크리트의 부식 저항성을 평가하기 위하여 상대적으로 부

식개시시기가 빠른 피복두께 1cm의 슬래브 시험체에 실시한 분극저항 측정값을 그림 3.331에 나타내었다. 또한 이에 따른 부식 평가는 전류밀도에 의한 부식 평가 기준에 의해 정하였다. 결과에 따르면 NaCl, $CaCl_2$가 가장 높은 부식을 보이고 있으며 측정값은 26.7~37.1kΩ㎠으로 26~52kΩ㎠의 범위에서 형성되었으며 이는 중~고 정도의 부식속도로 부식이 진행되었다고 사료된다. 그림 3.331은 NaCl에 침지를 시켰던 콘크리트 슬래브(피복두께 1cm) 내에 타설되었던 철근의 형상으로 철근 표면에 붉은 녹을 발견할 수 있었다. 하지만 중량감소율이 없었으므로 부식개시 상태임을 알 수 있었다. 반면 W/C 50%에서 CMO의 측정값은 78.5kΩ㎠로 저~중 정도의 부식속도를 보이고 있어 상대적으로 낮은 부식성능을 보이고 있다.

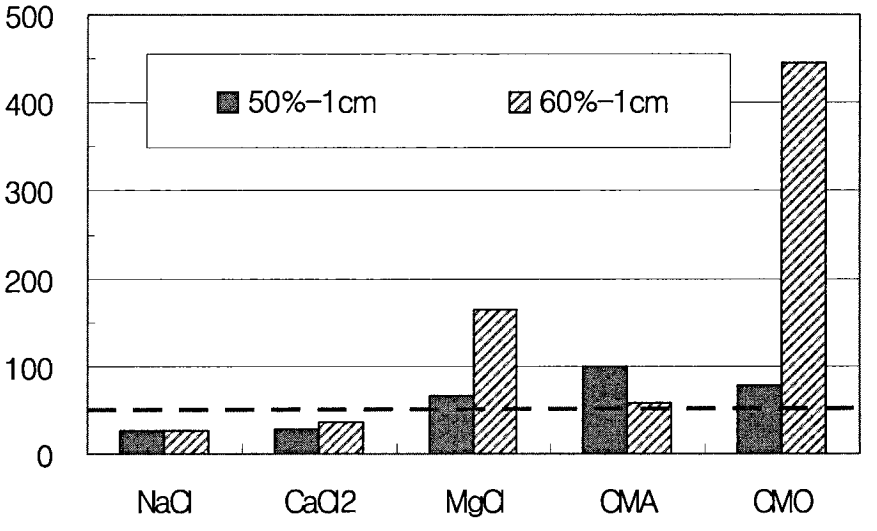


그림 3.331 슬래브 분극저항 측정 그래프

3.3.24 염분 침투로 인한 철근 콘크리트 구조물의 휨강성 평가

2차년도의 초기 연구에서부터 시작된 철근 콘크리트 구조물의 휨강성 평가에서는 2차원적인 해석을 일차적으로 수행하였다. 즉 2D Solid Element를 사용하였다고 할 수 있는데 해석의 주요 Element 및 Interface의 처리는 다음과 같다.(그림3.332)

- 4-node bilinear plane strain quadrilateral element
- Cohesive element

- Contact interface

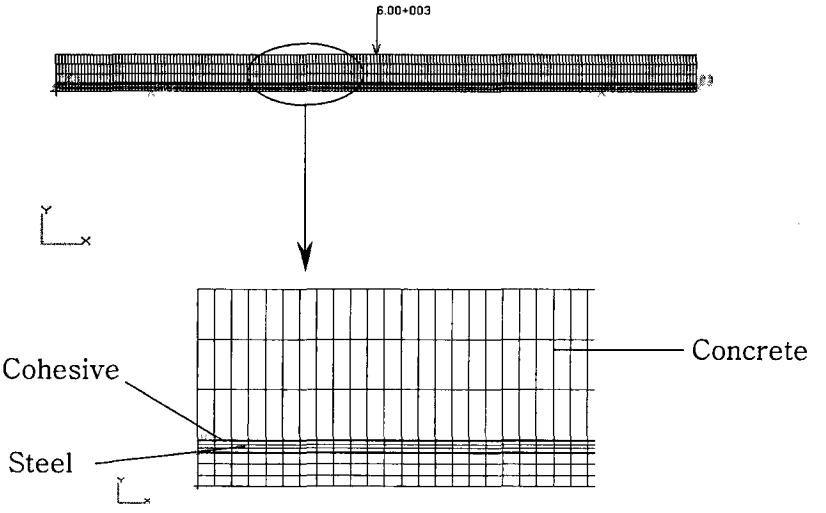


그림 3.332 부착해석 모델

이와같은 방법을 통하여 구조물의 모델링을 실시하여 해석결과를 분석하여 본 결과 Interface의 문제가 야기되어 3차원적인 모델링을 하여 2차원 모델과의 비교를 실시하였다. 위의 그림에서 보듯이 내부에 위치한 철근과 그 철근과의 부착을 표현한 Interface 사이의 다양한 요인에 의하여 부착력이 묘사되어 지는 것을 연구결과 확인하였다.(그림 3.333) 그리하여 이러한 변수들로 인하여 실질적인 결과 값에 차이가 나는 것을 확인할 수 있었으며 3차년도 연구의 시작점은 이러한 문제의 해결에 초점을 맞추었다.

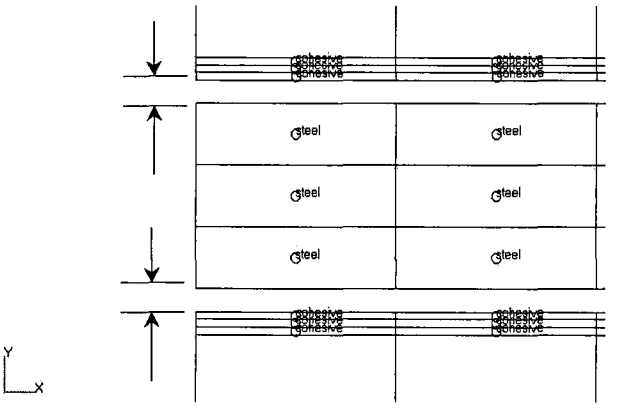


그림 3.333 경계면 모델

가. 2D 도로 구조물의 해석적 연구

제설재의 살포 시 야기될 수 있는 문제점으로 도로 노면의 온도 상승을 들 수 있는데 본 연구에서 실시된 해석의 경우 간단한 노면과 일치하는 재료를 가진 모델을 구성하여 노면의 Heat Transfer 해석을 수행하였으며 그 결과 노면으로부터의 열전도가 층을 형성하듯이 분포되었다. 이러한 온도의 분포를 도로지반 연구실에서 실시한 데이터와의 비교를 수행하여 열전도를 예측할 수 있도록 전도계수 등을 예측하여 보았고 이러한 연구를 바탕으로 3차년도는 열전도에 따른 응력, 변형률 등을 연구하여 제설재 살포로 인한 도로표면 부위의 해석적 연구를 수행하게 될 것이다.(그림 3.334)

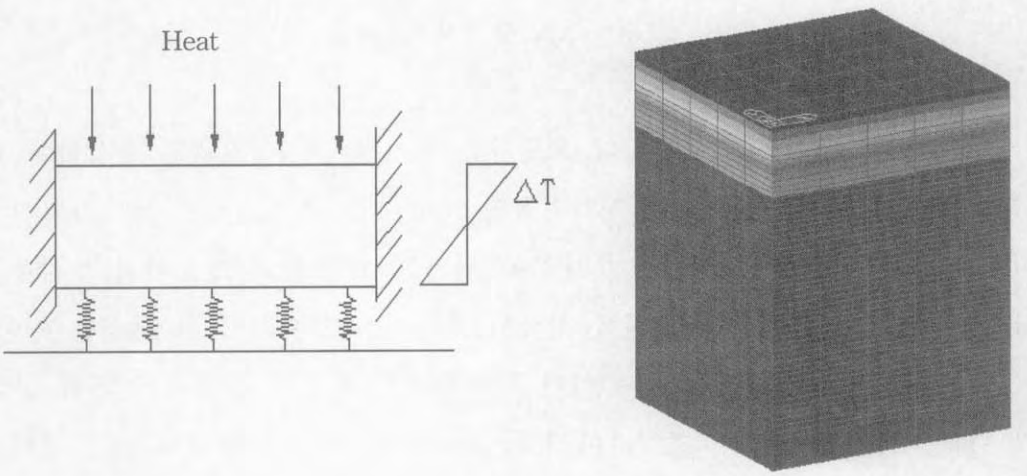


그림 3.334 도로의 열해석

3.4 결 론

3.4.1 제설제 개발 분야

친환경적인 대체 제설제의 주재료인 아세트산을 획득하는데 있어서 전기투석 공정을 이용한 측정과 슬러지의 전처리에 대한 실험적 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) 0.05%, 0.5%, 5.0%농도의 아세트산 합성용액을 가지고 실험을 실시한 결과 농도의 값을 크게 할수록 TDS와 전기전도도의 값은 그에 비례하여 커졌으나 pH와 온도 및 전류값은 크게 변화가 없었으며 제거되는 속도에서도 큰 차이 없이 최종처리시간과 제거율은 거의 근사값을 유지하였다.

2) 유량(L/min)이 0.5L/min, 1.0L/min, 1.5L/min, 2.0L/min 변할 때 PH, TDS, 전기전도도의 값은 유량의 변화에는 별로 차이가 없다는 것을 발견하였다. 즉, 유량의 변화는 전기투석 공정으로 아세트산을 회수하는 실험에 있어서 거의 영향을 미치지 않았다

3) 실험 농도의 경우 60분 이내에 대부분의 아세트산 이온이 회수됨을 알 수 있었으며 특히 1.0% 표준조건 하에서 전기투석 공정으로 가능한 농축농도가 10V에서 60%, 20V에서 50% 이상, 30V에서 약 20%에 달한다는 것이 밝혀졌다.

4) 산에서는 염산, 알칼리에서는 수산화나트륨이 슬러지의 가용화 촉진제로서 유효하다.

5) 슬러지의 두께에 따라 가용화에 대한 차이가 있지만 온욕에서는 30분, 전자선을 이용하면 2분 정도에서 가용화가 상당히 진전됨을 알 수 있었다.

6) NaOH 첨가량 0.5($mgCaCO_3$/mg단백질 혹은 글루코스)에 의해서 단백질의 가용화율은 90% 이상, 탄수화물은 50% 이상의 가용화율을 나타내었다.

7) 첨가 알칼리도의 일부는 슬러지의 완충작용에 의해서 소비되고 전처리 반응 후

pH는 중성측으로 이행했다.

8) 전자선조사(microwave)에 의한 알칼리 열처리에서 최초 침전지의 슬러지의 가용화율은 잉여 슬러지의 약 80~90%를 나타내었다.

아세트산 획득에 관한 실험에 있어 측정 항목은 더 많았으나 Lab 규모의 연구에서는 전기 투석으로 아세트산의 회수 가능성이 충분히 증명되었으며 보다 고농도의 회수 연구에서는 막세정과 관련된 데이터와 함께 진행하면 더 좋은 결과를 얻게 될 것으로 기대된다. 또한, 전처리의 결과는 채취 슬러지의 구성성분, 침전조 내에서의 체류시간에 관한 신선도 등에 의해 명백하게 변하므로 그 변동의 가용성을 고려할 필요는 있다. 그러나 본 장에서는 구체적으로는 슬러지 중의 고형성 단백질 1g, 탄수화물 1g에 대해 0.5g의 알칼리도(NaOH에서는 0.4g에 상당) 첨가의 90℃ 열처리에 의해, 0.9g의 용해성 단백질 및 0.5g의 용해성 탄수화물이 생성됨을 알 수 있었다.

유기산 발효, 회수 및 농축효율 증대를 위한 단위공정을 개발하기 위한 실험적 결과를 유약하면 다음과 같다.

1) 유기산 회수를 위한 적정 분리막 공경의 검토.

-. 발효액과 여과액의 유기산 농도비의 결과에서 막공경이 클수록 농도비가 높은 값을 나타내었다. 1㎛, 2㎛, 5㎛의 막공경에서는 80%이상의 값을 나타내어 0.1㎛, 0.2㎛ 및 0.5㎛의 1.1-1.5배 정도의 농도비를 나타내었다.

-.막공경에 따른 투과유속 및 여과수질의 실험 결과로부터 적정 분리막공경의 선정기준을 근거로 판단할 때 1㎛의 공경의 막을 슬러지 산발효의 고액분리 막공경으로 선정하는 것이 적당할 것으로 판단된다.

2)가수분해 상수 (k)와 유기물 부하율 (OLR)의 영향

- 유기산 회수율을 40%이상을 만족시키기 위해서는 유기물 부하율을 1.0 (kgC/m3)으로 유지하여야만 한다.

3) 분리막 여과율과 난분해성 물질 비의 영향

- 난분해성 물질비가 30% 미만일 경우 30% 이상의 유기산 회수율을 얻기 위해서는 분리막 여과율을 90% 이상 유지시켜야만 하는 것으로 나타났다.

4) 수리학적 체류시간 (HRT)의 영향

-.고형물 체류시간을 10일로 설정할 경우, 40%이상의 유기산 회수율을 얻기 위해서는 수리학적 체류시간을 24hr 이하로 설정해야 하는 것으로 예측되었다.

5) 유기성 슬러지 발효액 중의 질소· 인 제거

인은 대상 슬러지 공통으로 pH가 낮을 수록 특히 pH 5.0 이하에서 급격히 용출되어 농도가 증가함을 나타내었다. 대상 슬러지의 성상에 따른 차이로서 최초 침전지의 슬러지 보다 최종 침전지의 슬러지로부터 용출되는 인의 농도가 높은 것으로 나타났고

- Struvite 결정화 반응시 NH_4^+:Mg^{2+}:PO_4^{3-}의 주입 몰비를 1.0:1.2:1.2에서 가장 높은 PO_4^{3-}-P 및 NH_4^+-N의 제거효율과 반응속도상수 (k) 값을 나타내었으며 PO_4^{3-}-P 및 NH_4^+-N의 제거효율은 각각 96.8, 79.2 %, 반응속도상수 (k) 값은 각각 0.344, 0.157 min^{-1}로 나타났다.

- Struvite 결정화시 pH의 영향은 매우 크며 pH 11에서 PO_4^{3-}-P 및 NH_4^+-N의 제거효율과 반응속도상수 (k) 값이 가장 높게 관찰되었다.

- struvite 결정화는 매우 빠르게 진행되었다. 결정화 반응시간은 10분 이내에 진행되었으며 반응시간이 10분보다 그 이상으로 반응시켜도 제거효율 및 반응속도상수 (k) 값의 변화가 없는 것으로 나타났다.

- 결정핵 주입 유·무 실험결과에서 결정핵 주입량 1 g/L에서 PO_4^{3-}-P 및 NH_4^+-N의 잔류농도 값이 가장 낮게 나타났으며 1 g/L보다 그 이상으로 주입될 경우 점차적으로 잔류농도가 증가하는 것으로 나타났다.

6) 정밀여과(MF) 및 역삼투(RO)에 의한 유기산의 농축

- 제설제의 기초 원료인 유기산의 효율적 농축/회수를 위하여 산발효액의 정밀여과와 역삼투를 이용한 농축 공정 의 적용 가능성 확인.

- 정밀여과 및 역삼투에 의한 농축공정 특허 출원

7) CL이 유기산에 10% 함유한 제설재 샘플제작

- 수용액을 이용한 융빙성능평가 결과
- CMO(2)의 경우 염화칼슘과 대등한 융빙성능을 보임

음식물 쓰레기의 발효를 통한 유기산의 농축 실험을 수행한 결과와 유기산 함유한 농축액으로 친환경 제설제 생산에 따른 생산비용을 산출한 결과 다음과 같다.

1) 음식물 쓰레기 발효액과 정밀여과 여과액, 역삼투 농축액의 수질분석

- pH의 변화는 발효액에서부터 농축액으로 갈수록 pH4.4-4로 낮아짐을 보였다.
- 전기전도도는 발효액에서부터 농축액으로 갈수록 이온성 물질의 증가를 보여주듯 증가하는 것으로 나타났다.
- TS는 발효액에서 가장 높게 나타났으며 정밀여과 여과액에서 가장 낮은 것으로 보아 정밀여과를 거치면서 충분한 고액분리가 일어났음을 알 수 있었다. 또한 역삼투 농축액에서 다시 정밀여과 여과액보다 증가하는 것으로 보아 역삼투에서 배제가능한 물질들은 모두 배제되어 농축액에 농축된 것으로 보인다. TDS는 발효액에서 농축액으로 갈수록 증가하는 것으로 보아 고액분리 후 역삼투를 거치면서 용존 이온성 물질들의 농축을 의미하는 결과이다.
- CODcr의 경우 발효액에서 가장 낮고 정밀여과 여과액과 역삼투 농축액은 큰 차이를 보이지 않았다.
- Cl^-이온 농도의 변화에서 발효액에서 농축액으로 갈수록 증가하는 경향을 보이면서 역삼투에서 염소이온의 배제가 이루어진 것으로 농축의 경향을 보인다.

위의 결과들로 미루어 볼 때 산발효 후 정밀여과와 역삼투를 이용한 유기산의 농축 가능성은 확인되었으며, 이를 이용한 제설제의 생산으로 음식물 쓰레기와 같은 유기성 폐기물의 처분량을 감소시키고 유용한 성분을 얻는 효과를 거둘 것으로 보인다.

2) 역삼투 농축을 이용한 친환경 제설제 생산에 따른 생산비용 산출

- 인건비 산출에 수거인력 2명과 생산인력 2명의 인건비로 년당 7,200만원이 소요될 것으로 보인다.
- 기본투자비용으로 장치시설비가 24,000만원이 소요될 것으로 보이고 수거차량구

입비로 대당 10,000만원이 소요되며 기타 시설비로 전기시설비 및 생산된 제설제의 보관에 관한 비용 등으로 10,000만원이 소요될 것으로 판단된다. 또한 기본투자비용은 향후 장치의 낙후와 교체가 필요할 때까지 투자는 없을 것으로 보이며, 차량구입비 역시 차량을 늘리거나 차량교체 시에만 쓰일 것으로 보인다. 전기시설비나 제설제 저장에 관한 비용도 시설의 증대나 교체가 필요할 때에만 투자될 것이로 보이고 제설제 저장은 기존 습염살포 저장탱크를 활용하면 비용을 감소시킬 수 있을 것으로 보인다.

- 기본투자비용을 제외한 시설유지보수비용, 전기료, 연료비 및 재료비 등의 소모성 비용은 생산 여건에 따라 달라질 수 있으며, 재료비의 KOH 시약의 비용은 일일 농축액 생산량에 따라 변동 될 수 있다.

Lab-scale의 산발효 농축으로 가능성을 확인하였고, 이를 현장 적용할 수 있는 운전이자들을 밝혀내고, 이에 따르는 비용도 간접적으로 산출함으로써 적용 가능성도 타진할 수 있을 것으로 보인다.

3.4.2 도로 성능평가 분야

친환경성 액상 유기산 제설제의 도로 적용을 위해 제설제의 기초 물리·화학적 특성, 융빙 성능, 콘크리트 포장에 미치는 영향, 노면 미끄럼저항에 미치는 영향, 제설제 사용 온도 범위 및 살포 농도 결정, 현장 실험을 통한 제설제의 성능 검증 및 살포 방법제시 연구가 수행되었으며 그 결과를 요약·정리하면 다음과 같다.

1) 제설제의 물리·화학적 특성

- 친환경 제설제의 용해열, 어는점, 공융점 실험을 통하여 기존 제설제와의 비교, 검토 결과 친환경 제설제는 국내 기후여건에서 충분히 사용이 가능할 것으로 판단됨

2) 친환경 제설제의 융빙 성능

- 얼음 용융실험 결과 대표적인 기존 제설제인 염화칼슘 및 염화나트륨에 비해 친

환경 제설제 수용액은 약 80% 이상의 성능을 보여 대체 제설제로서의 사용 가능성 확인

- 얼음 침투깊이 실험 결과 친환경 제설제는 기존 제설제에 비해 침투성능이 다소 떨어짐을 보임

3) 노면 미끄럼저항에 미치는 영향

- 국내 대표적인 포장형식인 밀입도 아스팔트와 타이닝 콘크리트 시편을 제작하여 겨울철 빙결 노면을 모사하여 실내 실험 수행

- 미끄럼저항 회복성능은 기존 제설제가 가장 우수하였으며 친환경 제설제의 경우 액상화하여 살포하는 방법이 고체상태로 살포하는 방법보다 더 우수한 성능을 보여 원활한 액상화 살포를 위한 친환경 제설제의 용해도 향상 필요

4) 콘크리트 포장 파손에 미치는 영향

- 빙결된 콘크리트 노면에 제설제를 살포할 경우 발생할 수 있는 열충격을 알아보기 위해 I-button을 삽입한 시편을 제작하여 열특성 검토

- 대부분의 제설제를 살포하였을 경우 노면온도의 급격한 하강으로 인한 콘크리트의 피해가 예상되나 기존 제설제에 비해 친환경제설제는 온도 하강 폭이 작아 우수한 결과를 보임

- 콘크리트 포장 표면의 박리파손(scaling)에 미치는 영향을 검토한 결과 주어진 동결융해 조건 하에서 기존 제설제에 비해 친환경제설제는 파손이 거의 발생하지 않아 월등한 성능을 보임

- 제설제가 콘크리트 박리파손 및 동결융해 피해에 의한 압축강도 감소에 미치는 영향을 검토한 결과 친환경 제설제는 콘크리트의 압축강도 감소에 미치는 영향이 상대적으로 적어 전체적으로 콘크리트 포장에 미치는 영향이 기존 제설제에 비해 적은 것으로 나타남

5) 친환경 제설제의 사용지침 제시

- 친환경 제설제와 국내 고속도로 제설에 사용되는 습염식 제설제의 어는점 및 공융점 조사를 통한 살포가능 온도범위를 검토한 결과 친환경 제설제는 약 영하 40℃의온도에서도 실제적인 살포가 가능한 반면 습염식 제설제는 온도범위가 작아

개발된 친환경 제설제는 다양한 온도 범위에서 탄력적으로 사용이 가능
- 얼음용융성능 및 얼음 침투깊이 성능을 통해 친환경 액상 제설제의 최적 살포농도는 45%로 결정됨

6) 현장 실험을 통한 친환경 제설제의 융빙성능 검토 및 살포방법 제시
- 실제 운영되는 도로에서 개발한 친환경 제설제와 습염식 제설제를 살포하여 미끄럼저항 회복속도를 측정한 결과 초기 융빙성능은 유사한 것으로 나타남
- 전체적인 융빙성능은 습염식 제설제가 다소 우수하나 그 차이가 대동소이하여 친환경 제설제는 국내 겨울철 기후에서 충분히 사용이 가능함을 검증
- 친환경 제설제의 융빙성능을 극대화하기 위해서 분사식으로 살포한 결과 실내융빙실험 결과보다 우수한 현장 성능을 보여 기존의 비산식 살포방법보다 액상화 제설제의 분사식 살포가 초기 융빙성능 및 전체적인 융빙성능의 향상에 도움을 주는 것을 확인

3.4.3 환경영향평가분야

1) 실내에서 식물의 발아에 미치는 영향

실험실내에서 현재 사용 중인 제설제 NaCl과 $CaCl_2$ 그리고 새로 개발한 CMO의 처리 농도에 따른 재배종인 열무, 야생종인 소나무, 참싸리, 새 및 새콩의 발아에 미치는 영향을 파악한 결과, 식물종별로 발아율 자체에 큰 차이가 있음이 확인되었고, 제설제 처리에 따른 발아율의 억제 효과 또한 종별로 큰 차이가 잇음이 확인되었다. 현재 사용 중인 두 종류의 제설제는 저농도에서 일부종의 발아를 촉진하였지만 고농도에서는 모두 현저한 발아 억제 효과를 나타내었다. 이것은 제설제의 사용이 불가피한 점이 인정되지만 도로 주변지역의 농경지나 산림생태계에 축적될 경우 발아단계에서부터 부전적인 효과를 나타낼 수 있다는 것을 의미한다. 새로 개발한 CMO의 경우도 마찬가지로 고농도에서 발아억제 효과가 나타나 제설제의 적정 사용량을 따라야 한다. 식물 발아에 있어 일정농도 내에서 제설제에 내성이 있는 식물은 소나무와 참싸리였고, 민감식물은 새와 열무로서 제설제 사용에 있어서 도로 주변 식생을 고려하여 제설제를 선택할 필요성도 강구해야 한다.

2) 야외에서 토양의 매토종자의 발아에 미치는 영향

야외에서 기존에 사용 중인 제설제 $CaCl_2$와 새로이 개발한 제설제 EFD 1과 EFD 2가 매토종자의 발아에 미치는 영향을 조사하였다. 기존에 사용중인 제설제 $CaCl_2$는 발아 개체수, 발아한 종수 및 발아한 개체의 생장에 대한 억제효과가 현저하였다. 앞서 실내실험에서 확인된 바와 같이 제설제 $CaCl_2$가 모든 종의 발아를 크게 억제하였지만 미치는 영향의 강도는 식물종별로 큰 차이가 있었다. 이것은 제설제의 사용이 도로 주변의 생태계의 종조성을 바꿀 수 있을 정도의 부정적인 효과를 가진다는 것을 의미한다. 새로이 개발한 제설제 EFD2는 다른 제설제와 달리 출현 종수에 미치는 영향이 없었고, 발아개체수의 증가와 발아한 개체의 초기 지하부 생장에 촉진효과가 있는 것으로 나타났다. 이러한 결과에 대하여 정확한 생리적 기작은 설명하기 어렵지만 제설제의 원재료가 음식물 쓰레기인 유기물인 점을 고려하면 양분의 보충에 따른 효과라고 판단된다. 그러나 제설제 처리에 따른 발아 촉진효과는 식물 종에 따라 다른 효과를 나타내고 있다. 즉, 교란지에 잘 적응한 바랭이나 큰개여뀌 등에 대한 발아 촉진 효과는 다른 종에 비해 훨씬 큰 경향이 있었다. 일반적으로 기존 생태계에 대한 특정처리가 억제효과를 나타내어도 군집의 구조를 바꾸지만 특정처리가 특정 종에게 보다 유리하게 작용하는 경우에도 군집의 구조를 바꿀 수 있다. 따라서 새로이 개발한 제설제 EFD 2는 현상적으로 육상식물의 발아와 초기 생장에 부정적인 영향을 주지 않아서 적어도 도로주변의 육상생태계에 대한 부정적인 영향을 주지 않을 것으로 판단되지만 오히려 보충효과에 의한 촉진효과를 식물종별로 차등화시켜 우점종을 바꿈으로써 군집구조를 바꿀 가능성도 배제할 수 없다. 즉, 육상생태계의 부영양화로 인한 부작용을 고려하여야 한다.

3) 야외 자생 소나무와 실내 열무 및 참싸리의 생장에 미치는 영향

생장 실험에 사용한 소나무, 열무, 싸리의 생존 결과 제설제 5%의 경우에는 거의 모든 식물이 고사하는 결과를 보였다. 각 제설제 농도별 다소 차이는 있으나, 소나무 생장에 있어서는 NaCl이 식물의 생존에 가장 치명적이였고, 열무에 있어서는 NaCl에 대한 내성이 상대적으로 컸고, 참싸리는 CMO에 대한 내성이 비교적 컸다.

4) 야외 재배 식생의 생장에 미치는 영향

야외 재배 식생의 생장 실험을 위해 열무, 참싸리, 강낭콩은 일정 기간 재배하여 성장한 모종을 이용하였고, 소나무는 2~3년생의 재생 묘목을 사용하였다. 제설제는 종류별로 0%, 1%, 2%, 3% 5%의 용액을 만들어 사용하였다. 염화칼슘($CaCl_2$), EFD1 그리고 EFD2의 세가지 제설제는 종류별, 농도별로 식물 생장실험에 이용되었다. 제설제 종류에 민감하게 반응하지 않는 식물은 소나무인 것으로 나타났으며, 3% 이내의 EFD2는 열무, 참싸리, 강낭콩에 대한 생장에 가장 양호 했으며, EFD1은 강낭콩과 소나무에 대해 생장이 양호 했으며, $CaCl_2$는 열무에 대한 생장이 양호 했다. 제설제의 농도가 3% 이상인 경우 전반적으로 식생의 성장이 저해되어 식물의 길이가 작거나, 중량이 적었다. 3%이상의 EFD1이나 $CaCl_2$을 처리한 경우 식생들이 많이 고사하였다. 그러나 EFD2를 3% 이내로 사용할 경우 거름 효과를 보여 오히려 식물 성장에 도움을 주는 것으로 나타났다. 전반적인 실험 결과를 보면 친환경 제설제인EFD2는 식생 생존율이 가장 높았으며, 농도별 피해는 가장 적은 것으로 평가되었다.

5) 제설제가 조류(Alga)에 미치는 영향

외관상으로 수질의 변화를 보았을 때 Control이나 $CaCl_2$는 큰 변화가 없었고 EFD1은 점차 물이 깨끗해졌으며 EFD2는 음식물 썩은 냄새와 함께 기름막이 떠 있었다. $CaCl_2$를 농도별로 첨가하였을 때 5%의 경우 종수가 급격히 감소하였다. EFD1은 3%와 5%에서 일주일의 시간이 지나면 종수가 2-3종 밖에 없다. EFD1을 넣으면 모든 조류 종들이 감소하는 것을 알 수 있었다. EFD2는 모든 농도에서 3일이 경과한 4월 29일에는 종 수가 감소하다가 7일째 되는 날 증가하였다. 출현하는 총 조류 세포수는 $CaCl_2$에서는 1%일 때 시간이 증가함에 따라 급증하였고 Control이나 다른 농도보다 약 3배 이상 세포수가 많이 출현하였다. EFD2를 3%나 5%로 첨가하면 더러운 물에서 많이 나오는 원생동물과 남조류가 시간이 지날수록 증가하였다. 원생동물들은 EFD2에서 농도와 시간이 지남에 따라 크게 증가하였으나 이 때 출현하는 원생동물은 더러운 물에 많이 나오는 종이었고 움직임이 없이 죽어있었다. 호수에서 가을에 우점하는 규조류인 *Melosira granulata* var. *angustissima* 종은 Control에서 가장 많이 나왔고 $CaCl_2$나 EFD1, EFD2에서는 농도가 짙어질수록 출현세포수가 감소하였고 EFD2에서는 3% 이후에는 죽어 있거나 거의 출현하지 않았다.

위의 여러 가지 결과를 보았을 때, 만약 이들 제설제가 직접적으로 하천이나 호

소에 투여 된다면 수변환경에 좋지 않은 영향을 줄 수 있으나, 제설제는 하천이나 호소로 흘러 들어가는 과정에서 희석되거나 저류되어 농도가 낮아져서 직접적인 영향을 미치지는 않을 것으로 판단된다.

3.4.4 구조물 내구성 평가분야

제설제에 의한 염해의 평가실험을 위한 부식 측정법의 적용성을 분석하고 부식에 의한 철근 부착강도 저하실험 실시하여 역학모델을 제시한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) 변색법을 이용하여 제설제에 의한 염화물 이온의 침투깊이를 측정한 결과, 평균 20.3mm 정도의 침투깊이를 보였으며, 탄산화는 거의 발생하지 않은 것으로 나타났다.

2) 현장 도로 구조물의 제설제 환경에 놓여졌던 포장 콘크리트의 확산계수 결과를 살펴보면, 구간에 따라 대략 $1\times10^{-12}m^2/s$의 일정한 값을 나타났다. 확산계수 값이 보통 $1\sim5\times10^{-12}m^2/s$ 인 것을 감안할 때, 본 조사 대상의 확산계수는 작은 값을 나타낸다.

3) 표면염화물량의 예측값이 $3.45kg/m^3$나타났고 제설제를 살포하기 전·후의 표면염화물량은 각각 3.24, $3.46kg/m^3$측정되었다. 예측식을 통한 표면에서의 염화물량이 실제구조물의 표면염화물량과 거의 동일한 값을 보였으며, 향후 과제 부식평가 및 부착강도 저하 평가에 있어 중요한 자료와 근거를 얻을 수 있었다.

4) 염화물 확산의 해석적 연구 수행 결과를 보면 물시멘트비 50%,60%는 실험 결과와 아주 유사한 결과를 도출해 내었지만 40%는 좀 상이한 결과를 얻었다. 이는 수화열 해석에서 확산해석으로 치환 적용 시 밀도와 비열의 관계에 대하여 정확한 해답을 얻지 못한 이유로 생각된다. 따라서 이 부분에 대한 요소들의 관계에 대한 정확한 응용연구가 향후 요구되어진다.

5) 유한요소를 이용하여 콘크리트와 철근의 부식에 따른 부착력을 해석할 경우, 부착부분의 경계조건을 Jointc Element에 발생하는 응력과 변형률을 보면 해석 수행에 있어 Spring 이나 link element 등의 다른 요소에 비해 interface 사용면에서 적절하리라 판단된다.

6) 제설제의 염분피해 정량화

- 침지실험 결과 NaCl, $CaCl_2$, MgCl, CMO의 순으로 작은 침투깊이를 보였다. 하지만 CMO의 침투깊이는 13.7mm로 NaCl 비해 약 30mm 작게 침투하였으며, 확산계수 역시 $2x10^{-12}m^2/s$정도로 NaCl보다 $0.98x10^{-12}m^2/s$ 작은 값을 나타내고 있다.

7) 제설제 및 부재에 따른 부식저항성 평가

- 분극저항 결과 침지 2개월의 NaCl과 $CaCl_2$용액에 침지시킨 피복두께 1cm의 슬래브에서 26~52kΩ㎠의 값이 측정이 되었으며, 다른 제설제에 비해 상대적으로 빠른 부식을 보이고 있다.

여 백

제 4 장 연구 개발 목표 달성도 및 관련 분야에의 기여도

여 백

4.1 연구개발 목표의 달성도

목 표	달 성 도 (%)	내 용
유기산 발효 문헌 고찰 및 장치구성	100	- 국내외 유기산 발효 기술 개발 현황 - 국내외 제설제 사용기준 분석 - 제설제의 기초물성조사 및 분석 철근부식이 토목구조물에 미치는 영향분석 및 내구성 감소를 고려한 역학적 모델링 조사
산발효 운전인자 검토	100	- 유기산 발효를 위한 장치 구성.
산발효 전처리 방법	100	- 유기성 폐기물의 종류에 따른 성분 분석 - 성분 조성에 따른 발효 효율 - 액상 유기성 폐기물의 혼합에 따른 유기산 회수 효율
전기투석에 의한 아세트산 농축	100	- 전압, 전류, 한계전류밀도 - 농축액 농도/탈염액 농도비
제설제의 기본성능 평가기술 확보	100	- 제설제의 용해도 및 용해열 실험 - 제설제의 어는점 및 공융점 실험 - 제설제의 얼음용융실험 및 얼음침투실험 - 제설제가 도로포장에 미치는 영향 평가를 위한 다양한 시편제작
제설제 부식성능 평가법 정립과 해석모델링 개발	100	- 기존 제설제에 의한 염소농도 분포 정립 - 기존 구조물의 염분피해 정량화 조사 - 부착강도저하를 고려한 해석 모델링 분석
유한요소해석을 통한 염분침투 모델링 및 해석	100	- MIDAS에서 수화열 해석을 수행하는 알고리즘을 이용하여 침투 모델링 연구 - 수화열 해석에 사용된 전도, 대류, 발열에 관계되는 요소들과 침투에 관계된 요소들과의 관계성 성립의 연구 수행
부식정도에 따른 부착 실험결과와의 비교를 통한 연구	100	- 기존에 실험되어진 부식에 따른 부착강도 평가자료를 비교 분석 - 유한요소해석(ABAQUS)을 이용하여 실험된 결과들과 2차원적 비교를 통하여 철근과 구조물과의 부착에 관련된 주요인자의 파악
분리막적용에 의한 유기산 회수 및 발효 효율 검토	100	-. 적정 분리막 공경 제시 -. 주요 운전인자별 회수 효율 검토 -. 수학적 모델 개발에 의한 설계요소 확보.
유기산과 Ca, Mg와	100	-. 배합 조건에 생성 유기산 염의 이화학적 특성

의 배합 반응에 따른 제설재 개발		
유기성 슬러지 발효액 중의 질소· 인 제거	100	-.슬러지 성상 및 pH 변화에 따른 질소, 인 용출 특성 -.Struvite ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) 생성에 의한 질소·인 동시 제거 특성. -. 주요 운전인자별 회수 효율 검토.
정밀여과(MF) 및 역삼투(RO)에 의한 유기산의 농축	80	-. 농축 가능성 및 적정 농축 배율
실내 실험을 통한 개발 제설제의 최적 배합비 산정 및 기능성 평가	90%	-CMO(2)제작 -수용액을 이용한 융빙성능실험
제설제 평가를 위한 도로노면조직 샘플제작	100%	- 밀입도 아스팔트와 콘크리트 포장 시편제작
다양한 노면 조직과 잔류 제설제에 따른 노면 미끄럼 저항 평가	100%	-노면결빙시 습윤상태로 미끄럼저항 회복시간 측정 -노면잔류한 제설제의 경우 미끄럼저항측정
콘크리트의 물리 화학적 파괴 메카니즘 규정	90%	-콘크리트 파손에 미치는 다양한 메카니즘 분석
제설제의 도로포장에 미치는 영향 평가	100%	-콘크리트 표면의 열특성 실험 -동결융해로 인한 스케일링 실험 -동결융해로 인한 강도변화 실험
현장기초성능평가	100%	-현장 융빙성능 비교
부식 고려 모델 구축	100%	-철근의 부식에 따른 부착력을 고려한 모델링 개발
철근 부식의 실험방법 및 적용성 분석	90%	-제설제에 따른 염화물 확산 및 부식 저항성 실험 - 철근 부식에 따른 부착력 실험
제설제의 생태계 환경에 미치는 영향 평가실험	100%	- 식물 발아 및 생장 실험
정밀여과(MF) 및 역삼투(RO)를 이용한 산 발효액으로부터의 유기산 농축	100%	-정밀여과(MF) 공정에서의 고형물 배제 성능 - 유기산 농축에 따른 질소, 인 및 염소 농도의 변화 및 농축 - 역삼투 공정의 운전 인자별 적정 운전 범위, 막오염 특성 평가 및 저감 방안 - 염분농도를 고려한 최적 농축 비율 제시

맞춤형(수요자 중심형) 제설제 개발 및 경제성 평가	100%	- 질소, 인, 염분농도 및 유기산 농도를 고려한 다양한 종류(성분비, 가격등)의 수요자 중심형 제설제 개발 - 제설제 성분비 조절에 따른 경제성 평가
제설제 보관성 향상	100%	- 개발제설제의 경제성 평가
CMO의 현장 성능 평가 실험	100%	- 강설 직후 제설제의 적정 살포량 산정 실험 - 강설 후 차량통행을 고려한 적정 살포량 산정
CMO의 살포방법 연구	100%	-액상화 살포 방법 수립을 위한 농도별 현장 적용 실험 - 기상상태 및 노면조건에 따른 고체염 살포방법, 혼합 살포방법, 액상화 살포방법간의 비교 분석 - 강설량과 강설지속시간에 따른 살포시기 및 살포횟수 결정
CMO의 사용지침 작성	100%	- 제설방법의 매뉴얼화 - 제설제 사용기준 및 살포방안 수립
제설작업 후 도로 노면 관리	100%	- 노면조건별로 현장에 잔류한 CMO 등 이물질양 산정을 위한 모니터링 - 노면조건별로 현장에 잔류한 CMO 등 이물질양 에 따른 미끄럼저항 손실량 평가실험 및 분석 - 제설작업 후 신속하게 노면위의 잔류 이물질을 배수시키기 위한 청소관리방안
CMO의 실용화 방안 연구	100%	- 국내에서 사용되어지는 제설제의 생산량과 사용량 조사 및 비용 분석 - 제설제에 의한 구조물의 내구성평가 - 제설제 생산에 따른 비용-편익 평가분석 - 직접경비, 차량부식비, 구조물 보수비용을 포함한 총비용 분석
기존 및 개발 제설제의 부식특성 비교 평가	100%	- 콘크리트 내 부식 진행상 단 기간내의 거동 분석이 어려움으로 2차년도 연구의 연속으로 부식 특성 파악 - 피복두께 1~3cm의 시간에 따른 분극저항 및 부식율 측정 - 농도프로파일에 의한 염화물 확산계수 측정 - 부식 개시시기 예측 - 기존 및 개발 제설제의 부식 거동 비교
염해부식 내구성 저하 구조물의 해석적 평가	100%	- 2D Solid Element로 구성된 보의 Interface 관련 연구 - 재료의 소성을 고려한 비선형 해석연구
제설제가 생물에 미치는 영향 검토	100%	- 제설제가 식물 생장에 미치는 영향 - 제설제가 소나무 군집에 미치는 영향 - 제설제가 조류군집에 미치는 영향

4.2 타 산업 및 국내외 연계·협력 가능성

친환경성 액상 유기산 제설제의 개발은 향후 많은 산업폐기물의 재활용화 연구에 많은 적용이 가능하며 특히 유기산 제설제 개발로 인한 구조물의 내구성 증진 등을 고려할 때 도로 및 교량구조물 관리시스템과 연계되어 실시하는 것이 필요하다. 한편, 각 물질에 대한 미끄럼저항성 등의 연구는 기존도로표면의 특성에 적용할 수 있으므로 도로포장설계의 기본자료를 제공할 수 있으며 그 성과는 도로포장 성능평가자료로 활용할 수 있다.

토목구조물의 부식특성을 검토하는 연구성과는 손상된 기존구조물의 부식에 의한 내구성 저하 및 구조물 열화의 정량화를 제시할 수 있으며 구조물의 안전진단 및 예측시스템 구성과 협조함으로써 극대화 할 수 있다.

4.3 향후 전망

친환경성 액상 유기산 제설제가 실용화 되면 먼저 자원회수형 슬러지 처리시스템에 대한 선구적 역할의 발판을 마련할 수 있으며, 유기산을 이용한 고분자 물질의 기초 재료나 공업용 알콜의 생산등 타분야로의 응용 개발이 확대될 것이며, 슬러지를 고효율로 처리함에 따라 최종 처분 폐기물량의 절감에 따른 경제적 이익에 기여할 수 있고 그에 따른 기술의 수입대체 효과 및 국내기술의 타 국가로의 수출 가능성을 증대시킬 것으로 기대된다.

친환경성 액상 유기산 제설제는 기존의 제설제에 비해 효율성이 우수하고 구조물에 미치는 열화요인이 없음은 물론 주변 수자원환경에 미치는 악영향을 최소화한 것이므로 연구성과가 적절히 평가된다면 지금까지의 기존 제설제를 대체하여 전 분야에 사용될 수 있는 혁신적인 제품이 될 것으로 예상된다. 또한 액상 제설제를 개발함으로서 기존의 염화칼슘이 해빙 후 노면에 잔류하여 노면 미끄럼저항을 장기간 저하시키는 점을 방지할 수 있어 도로 안전성 확보에도 기존의 제설제보다 우수하기 때문에 활발한 적용이 예상된다.

한편 기존 구조물의 열화정도가 전체 거동에 미치는 영향을 정량화하는 기법을 검토하여 그 결과가 판명되면 향후 구조물에 사용하는 철근의 상태 및 기존 구조물에서의 열화정도를 안정성과 비추어 판단하는 자료를 제시할 수 있다.

결론적으로 본 연구 성과인 친환경성 액상 유기산 제설제가 개발된다면, 자원재활용의 측면은 물론, 경제적이고 효율적이며 고부가가치의 생산공정을 개발하게 되며, 기존 도로의 미끄럼저항성 등의 설계고려사항 등의 요소기술에 대한 기초자료를 확보하게 되고, 구조물의 내구성 및 내구수명을 연장시키므로써 구조물의 보수보강비를 절감할 수 있는 기능성 제품을 확보하게 될 것이며, 기존 구조물에 대한 신뢰성 향상에 일익을 담당할 것으로 판단된다.

여 백

제 5 장 연구 개발 결과의 활용 계획

여 백

5.1 기술적 측면

연구와 관련된 우리나라의 기술개발 수준은 일부 분야를 제외하고는 선진국에서 개발된 기술의 모방, 변형 등이 많은 부분을 차지하고 있는 것이 사실이다. 본 연구에서 상정한 우기산을 이용한 친환경적 제설재의 개발은 현장에의 적용가능성이 높은 신기술이라 할 수 있다. 세계적인 추세로 볼 때 자원회수형 처리시스템에 관한 연구가 활발히 진행되고 있는 가운데 본 연구의 성공적 수행결과를 바탕으로 국내외에서 자원회수형 슬러지 처리시스템 개발에 선구적 역할을 담당할 수 있는 발판과 계기가 마련될 것으로 기대된다.

5.2 경제 산업적 측면

폐자원으로부터 유용한 물질을 회수하는 것은 재활용의 필요성이 절실히 제기되고 있는 현대사회의 사회정서적 측면에 부합되는 환경친화적 기술이라 할 수 있다. 경제적인 측면에서는 슬러지를 고효율로 처리함에 따라 최종 처분 폐기물량의 절감에 따른 경제적 이익에 기여할 수 있고 그에 따른 기술의 수입대체 효과 및 국내기술의 타 국가로의 수출 가능성을 증대시킬 것으로 기대된다. 또한 시스템의 생산에 관련된 기존 국내시장의 활성화를 초래하여 관련 산업의 기술개발 및 생산성 향상에 기여할 수 있고 나아가 국제 경쟁력을 확보할 수 있다.

궁극적으로 국내 슬러지 처리시스템의 설계기준의 파급효과로 인한 새로운 설계모델의 제시가 가능할 것이다. 이는 향후 강화되어 가고 있는 법적규제는 물론 건설/환경분야 시장의 개방에 대비하여 국내 건설/환경업계의 경쟁력 확보 및 발전에 일익을 담당할 수 있을 것으로 기대된다.

여 백

제 6 장 연구 개발 과정에서 수집한 해외과학 기술 정보

여 백

6.1 국외 제설 현황

미국, 캐나다뿐만 아니라 일본, 유럽등 선진국 에서는 합리적인 제설작업을 위해 오랫동안 연구하여 왔고 적절한 제설방법의 매뉴얼화 되어 있다. 또한 도로기상정보 시스템을 이용하여 24시간 도로 기상정보를 도로 이용자에게 제공하는 한편 교통정보 시스템과 연계하여 체계적으로 관리되고 있다.

표 6.1 캐나다의 동절기 도로 서비스 기준

구분 \ 도로 등급	1등급	2등급	3등급	4등급	5등급
기본 목적	Essentially bare pave.	Essentially bare pave.	Essentially bare pave.	Essentially bare pave.	Snow pack
강설후 기본 목적 달성 시간	8시간	16시간	24시간	차도 중심만 24시간내, 나머지는 상황이 허락되는대로	24시간
운영					
소금 살포 - 적설량이 다음 수준일 때 또는 노면 물이 얼기 전에 - 따라가며 소금 살포	< 0.5cm 필요시	< 0.5cm 필요시	< 0.5cm 필요시	< 0.5cm 필요시	미적용 미적용
밀어내기 - 적설량이 다음과 같을 때 밀어내기 시작	≤ 2.0cm	≤ 2.0cm	≤ 2.0cm	≤ 2.0cm	≤ 2.0cm
모래 살포 - 다음과 같을 때 모래 살포	노면이 미끄러울 때	노면이 미끄러울 때	노면이 미끄러울 때	노면이 미끄러울 때	노면이 미끄러울 때
장비 작업 시간					
소금 살포 - 이론 순환 시간	1.3시간	1.8시간	2.9시간	4.9시간	미적용
밀어내기 - 최대 1차로 작업 물량	55km	75km	120km	206km	336km
모래 살포 - 따라가며 모래살포 - 이론 순환시간	필요시	필요시	필요시	필요시	필요시 8시간

캐나다의 경우 연간 500만톤이 제설제로 도로에 사용되고 있고 필요에 따라서 모래를 사용하고 있다. 대부분의 도로관리청이 도로 기상정보 체계를 구축하고 있거나 구축중이고 도로관리 업무를 민간 도급으로 활용하고 있다. 제설작업은 표 6.1에서 보는 바와 같이 겨울철 도로 서비스 개념을 적용하여 교통량에 따라 도로 등급을 구분하여 제설 대응 수준을 적용하고 있다.

표 6.2 시간당 12mm 또는 그 이상의 강설시

포장노면	초기작업				후속작업		
온도범위 및 변화방향	당시포장 노면상태	유지보수 방법	제설제 살포량 (kg/lane-km)		유지보수방법	제설제 살포량 (kg/lane-km)	
			용액	고형 또는 젖은 상태		용액	고형/ 젖은 상태
0℃이상, 유지/상승	약한눈이 덮임	불필요	-	-	불필요	-	-
0℃이상, 곧 영하로 떨어짐	건조	제설제용액 또는 젖은 (prewetted) 제설제 살포	28	28	퇴적된 눈을 삽날로 밀고 필요시 제설제용액/ 고형제설제 살포	28	28
-1~0℃ 범위유지	습기, 진창 또는 약한눈이 덮임	제설제용액 또는 고형(solid)제설제 살포	28	28	필요시 제설제 살포	-	-
-4~-1℃ 범위유지	건조	제설제용액 또는 젖은(prewetted) 제설제 살포	55	42~55	퇴적된 눈을 삽날로 제설 필요시 제설제용액 고형제설제 살포	55	55

미국의 경우 도로상에 도로기상정보 시스템을 설치하여 연구결과를 통하여 강설량, 포장체의 온도, 상태 등에 따라 제설제를 고체상태로 뿌리는 방법, 물에 적셔서 뿌리는 방법 수용액상태로 뿌리는 방법, 제설삽날로 밀어내는 방법 등 다양한 제설 방법이 매뉴얼화 되어 있다. 또한 도로기상정보 시스템을 이용하여 강설을 예측할

경우 위험지역에 미리 제설차량을 배치하여 제설작업의 효율화를 추구하고 있다. 그리고 날씨에 따라 수시로 변하는 도로의 노면상태를 도로 사용자에게 실시간으로 도로전광판과 교통방송, 전화 등을 통하여 전달하여 사고를 미연에 방지할 수 있다. 표 6.2는 시간당 12mm 또는 그 이상의 강설시 현장실무자를 위한 운영방침을 보여주고 있다.

표 6.3 미국에서 사용하는 제설제의 종류 및 특성
(미국, Operation Guide for maintenance field personnal)

제설제 종류	빙점온도(℃)	빙점시의 수용액 농도(%)
염화칼슘	-51	29.8
소금	-21	23.3
염화마그네슘	-33	21.6
Calcium Magnesuim Acetate (CMA)	-27.5	32.5
초산화칼슘	-60	49

노르웨이의 경우 동절기 도로 유지관리 전략이 2가지가 있으며 교통량에 따라 전략 차별화하고 있다.

- 노면 드러난 도로(bare road) : 융설제 살포
- 동절기 도로(winter road) : 모래 살포

Winter road 전략

적설 깊이 : 최대 적설 깊이가 표 7의 기준을 초과하지 않을 정도로 제설 작업 수행, 계속 눈이 내릴 경우 이 기준을 만족시키도록 연속 작업, 야간 강설시 아침 6시 이전에 작업 완료한다.

표 6.4. 노르웨이의 제설 작업을 위한 최대 적설 깊이(Winter road)

AADT	제설 직전 적설 깊이(cm)	
	마른 눈	젖은 눈
0~500	15	12
501~1,500	12	8
1,501~3,000	10	7
3,000 초과	7	6

바람에 날려온 눈 깊이(drifting snow)가 통행 차로 중 하나에 표 8의 기준에 이르렀을 때 대응 시작한다.

표 6.5 노르웨이의 제설 작업 대응 시작 기준(Winter road)

AADT	제설 직전 적설 깊이(cm)
AADT < 1,500	15
1,500 < AADT < 5,000	10
AADT > 5,000	8

6.2 제설제 개발현황

미국에서는 1970년 이후 제설제가 매년 1000만톤이 도로에 사용되고 있다. 그러나 부식피해와 환경오염이 심각해지자 미국의 연방 도로국에서 1980년에 대체 제설제로서 CMA(calcaum magnesium acetate)를 개발하였다. 이후 실내 및 실외에서 제설 성능실험, 환경 영향, 생산비용에 대한 연구가 계속되고 있고 현재 제품화가 이루어진 상태이나 비싼 원료로 인하여 아직까지 대량 생산은 이루어지지 못하고 있다. 순수한 CMA는 소금에 비해 20배 이상 비싸며 이 가격의 80% 이상이 초산, Ca, Mg등의 원료값에 기인한다(McCrum, 1989).

국내의 경우 제설제 피해로 인한 사회적 관심은 높지만 아직까지 대체 제설제에 대한 연구는 많지 않다. 2001년 환경부 통계자료에 따르면 하수 슬러지와 음식물 쓰레기의 액상 유기성 폐기물의 발생량은 610만톤에 달하나 현재 대부분 매립 처분되고 있고 2005년부터는 매립지로의 직접매립이 금지되어 있다. 따라서 원료비가 전혀 들지 않는 폐기물인 액상 슬러지를 이용하여 초산과 프로피온산을 생산하고 Ca, Mg와 반응시켜 친환경적 제설제인 CMO를 생산하면 자원재활용의 측면은 물론 기존제설제로 인한 환경문제를 해결 할 수 있고 도로구조물의 내구수명을 연장시켜 구조물의 보수 보강비를 절약할 수 있다.

제 7 장 참고 문헌

여 백

참고 문헌

- 조서연(2003), "습염살포 제설작업 소개" 대한토목학회지, 제51권 제5호, PP.16~19

- 최철호(1993), "저급 생물체로부터 대체 제설제 생산에 관한 연구," 산업기술개발논총, 제8호.관동대학교

- 이승우 김남철(2004), "콘크리트포장의 노면 잔류 이물질에 따른 미끄럼저항변화," 한국도로학회 논문집, 제7권 1호, PP.35~43

- 이창근 외(1996), "콘크리트 교량의 철근 및 긴장재의 부식방지에 대한연구" 한국도로공사 연구보고서, 96-46-35

- 이용은 외(1999), "비염화물계 융빙제의개발," 한국도로공사 연구보고서, 99-47-40

- 건기원(1997), "노면의 미끄럼 -도로・활주로・상면," 도로교통 안전기술보고서

- 日本コソクリート 工學協會(1991), "融雪劑によるソクリート構造物の 劣召化研究委員會報告書・論文集".

- Technical Research Center of Finland(1996), http://www.vtt.fi

- Leslie Titus-Glover and Shiraz D.Tayabji(1999), "assesment of LTPP Friction Data", FHWA-RD-99-037

- P.W.Atkins(1990),Physical Chemistry, 4th, Oxford University Press, pp. 197

- Mccrum, R.L(1989), "Corrosion Evaluation of Calaium Magnesium Acetate (CMA), Salt(NaCl), and CMA/Salt Solutions," National Association of Corrosion Engineers Corrosion/89, Paper No. 127,LA

- Transportation Research Board(1991), "Highway Deicing," Special report 235, National Research Council, Washing, D.C.

- Strategic Highway Research Program(1992), "Handbook of Test Method for Evaluating Chmeical Deicers,"SHRP-H-332, Nation Research Council, Washington, DC

- Horace D. Crockford (1976), "laboratory manual of physical chemistry", 2nd Edition

- Robert H.Perry, Don W(1973), Green, "perry's Chemical Engineers' Handbook", 6th Edition, Mcgraw-Hill

- Wilfrid A. Nixon(2005), "Ice Melting Performance for Ice-control

Chemicals"Transportation Research Board Record 1731, TRB, National Research Council, Washing, D.C

- 첨단 환경기술, Vol.9, No. 5, (2001)
- Ahmadun Fakhru'l-Razi. (1994). Ultrafiltration membrane separation for anaerobic wastewater treatment, *Wat. Sci. Tech.*, Vol.30, No.12, pp.321-32
- Alexiou, I.E and G.K. Anderson. (1994). Pre-acidification: Concept, Guidelines and Parameters for application, *Proc. 7th International Symposia on Anaerobic digestion*, pp.66
- Aya H. and K. Namiki. (1992). Anaerobic digestion of sewage sludge by membrane separated bioreactor, *Jour., of JSWE (in Japanese)*, Vol.15, No.3, pp. 187-194
- Brockman M. and C. F. Seyfried. (1997). Sludge activity and crossflow microfiltration-non-beneficial relationship, *Wat. Sci. Tech.*, Vol.34, No.9, pp.205-213
- Choo K.-H. and C.-H. Lee. (1996a). Effect of anaerobic digestion broth composition on membrane permeability, *Wat. Sci. Tech.*, Vol.34, No.9, pp.173-179
- Choo K.H. and C.H. Lee. (1996b). Membrane fouling mechanisms in the membrane-coupled anaerobic bioreactor, *Wat. Res.* Vol. 30, No.8, pp. 1771-1780
- Hanaki K., S. Hirumaswan and T. Matsuo. (1994). Selective use of microorganisms in anaerobic treatment processes by application of immobilization, *Wat. Res.*, Vol. 28, No. 4, pp.993-996
- Brockman M. and C. F. Seyfried. (1997). Sludge activity and crossflow microfiltration-non-beneficial relationship, *Wat. Sci. & Tech.*, Vol.34, No.9, pp.205-2132.
- Elefsiniotis. P and W. K. Oldham. (1994). Anaerobic acidogenesis of primary sludge: the role of solids retention time, *Biotech and Bioeng.*, Vol.44, pp.7-13
- Fongastitkul P., D.S. Mavinic and K. V. Lo. (1994). A two-phased anaerobic digestion process: concept, process failure and maximum system loading rate, *Water Environment Research,* vol. 66, No. 3, pp.243-254
- Mah R. A. and Sussman C. (1968) Microbiology of anaerobic sludge fermentation. I. Enumeration of the non-methanogenic anaerobic bacteria. *Appl. Microbiol.* Vol. 16, pp.358
- Ghyoot W. and W. Verstraete. (1997). Anaerobic digestion of primary sludge from chemical pre-precipitation, *Proc. 8th international Conf. on Anaerobic*

digestion, Vol.1, pp.315-322
- Imasaka T., N. Kanekuni, H. So and S.Yoshino. (1989). Gas-liquid two-phase cross-flow filtration by ceramic membrane module, *Journal of Chemical Engineering Research (in Japanese),* Vol.15, No.3, pp.638-644
- 노관섭, 윤여환, 유수연, 이영미, "도로의 횡방향 마찰계수와 곡선반경에 관한 연구", 한국건설기술연구원, 1997.12
- 이웅세, "콘크리트포장 표면처리공법 조사보고서", (주)서영기술단 부설기술연구소, 2000.6
- 홍승호, "도로 선형별 미끄럼 저항 특성 연구(Ⅰ)", 한국도로공사 도로연구소, 2001.12
- Chelliah, Stephanos, Shah, Smith, "Developing a Design Policy to Improve Pavement Surface Characteristics", 82th Annual Meeting of Transportation Research Board, 2003.1
- John E. Grady, William P. Chamberlin, "Groove-Depth Requirements for Tine-Textured Pavements",Transportation Research Record 836, 1981
- T.Paul Teng, P.E, "Assesment of LTPP Friction Data", FHWA-RD-99-037, 1999.3
- Todd E. Hoerner, Kurt D. Smith, Roger M Larson, Mark E. Swanlund, "Current Practice of PCC Pavement Texturing", Transportation Research Record 2003 Annual Meeting, 2002.11
- 문소현, 소승영, 소양섭, "재령에 따른 시멘트 경화체내 염화물 이온의 거동에 관한 연구", 한국콘크리트학회 가을학술발표회 논문집, 1998
- 박승범, 김도겸, "콘크리트 중의 염소이온 확산특성에 관한 연구", 한국콘크리트학회 논문집 제12권 1호, 2000
- 오병환외, "콘크리트 구조물의 염화물 확산거동 및 침투해석", KCI위원회 보고서, 2001.
- Saetta, A.V., Scotta, R.V. and Vitaliani, R.V., "Analysis of Chloride Diffusion into Partially Saturated Concrete", ACI Material J., Sep.-Oct. 1993, pp.441-451
- Satio, M., Ishimori, H., "Chloride Permeability of Chloride Under Static and Repeated Compressive Loading", Cememt and Concrete Reasearch, Vol. 25, No. 4, pp.803-808, 1995
- Andraded, C. and Sanjuan, M.A., "Experimental Pocedure For the Calculation of Chloride Diffusion Coefficients in Concrete from Migration Tests", Advances in Cement Research, Vol. 6, no. 23, pp. 127-134, 1994
- ASTM C 1218/1218M "Standard Test Method for Water-Soluble Chloride in Mortar and Concrete", Annual Book of ASTM Standards, 1999.
- ASTM C 114, "Standard Test Method for Chemical Analysisi of Hydraulic

Cement", Annaul Book of ASTM Standards, 2000.
- Otsuki, N., Nagataki, S. and Nakashita, K., "Evaluation of $AgNO_3$ Solution Splay Method for Measurement of Chloride Penetration into Hardened Cementious Matrix Materials", ACI Materials Journal, Nov.-Dec. 1992, pp.587-592.
- K.D.Stanish, R.D.Hooton, M.D.A. Thomas, "Testing the Chloride Penetration Resistance of Concrete : A Literature Review", FHWA Contract DTFH61-97-R-00022
- Corrosion of Steel in Concrete; John P. Broomfield
- Thomas, M.D.A., Pantazopoulou, S.J., and Martin-Perez, B., "Service Life modelling of Reinforced Concrete Structures Exposed to Chlorides-A Literature Review", prepared for the Ministry of Transportation, Ontario, at the University of Toronto, 1995
- ACI Committee 222, "Corrosion of Metals in Concrete", ACI Manual of Concrete Practice, 1996
- 환경부, 음식물 쓰레기로부터 제조한 유기산을 이용한 제설제 CMO 제조기술 개발, 1999

주 의 사 항

1. 본 보고서는 건설교통부가 출연하고 한국건설교통기술평가원에서 위탁시행 한 건설기술연구개발사업의 최종 연구보고서입니다.
2. 본 보고서의 내용을 발표할 때에는 반드시 건설교통부가 출연하고 한국건설교통기술평가원에서 위탁시행 한 건설기술연구개발사업임을 밝혀야 합니다.
3. 국가보안 차원에서 필요하다고 인정되는 내용은 대외적으로 발표 및 공개하여서는 아니 됩니다.

본 보고서와 관련하여 문의를 원하시는 분은 아래의 문의처로 연락을 주시기 바랍니다.

■ 문의처 : 한국건설교통기술평가원 TEL 031)381-6311

강릉대학교(주관연구기관명) TEL 033)640-2416

건설기술연구원(협동연구기관명) TEL 031) 910-0172

R&D / 산학연04

A02-07

친환경성 액상 유기산 제설제 개발 및 실용화의 최종보고서

■ 발행일 / 2008 . 1 . 12 .

■ 발행처 / 강릉대학교(주관연구기관명)

강원도 강릉시 강릉대학교 220번지

TEL : 033) 640-2416(대)

■ 인쇄처 / 청송출판사