중질유 고도정제 부산물의 도로포장용 역청재료로서의 적용성 평가

Evaluation of Applicability of Heavy Oil Upgrading By-Product (Pitch) as A Pavement Paving Material

양 성 린 Yang, Sung Lin | 정회원 · 한국건설기술연구원 전임연구원 · 공학석사 (E-mail : siyang@kict.re.kr)

ABSTRACT

PURPOSES : The objective of this study is to evaluate the applicability of the pitch, which is produced during SDA petroleum upgrading process, as a pavement paving material. In order for the purpose, the physical and chemical properties of the pitch are analyzed, and then the various plasticizers are applied in the pitch.

METHODS : Two types of pitch are selected from oil refinery companies, which are owned the SDA petroleum upgrading process. Also, two types of asphalt binders, PG 64-22 and PG 58-22, are employed to compare with the pitch because these two types of asphalt binders are currently used as paving materials. For the chemical property of the pitch, the composition of SARA (Saturate, Aromatic, Resin, Asphaltene), the elementary composition, and the functional group are analyzed. For the physical property of the pitch, the basic material property tests, such as penetration test, softening point test, flash point test, ductility test, and rotational viscometer test, are performed. Also, the DSR (Dynamic Shear Rheometer) test and the BBR (Bending Beam Rheometer) test are conducted using asphalt binder specimens obtained by both short term aging (Rolling Thin Film Oven, RTFO) and long term aging (Pressure Aging Vessel, PAV) processes. The rheological property of each pitch type is evaluated as a function of temperatures and loading cycles. PG 64-22 asphalt binder is used as a control material.

RESULTS AND CONCLUSIONS : The Pitch may not be suitable for the pavement paving material without modifications, but the pitch can be used as alternatives of modified additive or asphalt. If low molecular component, such as saturate and aromatic components, are added in the pitch based on the development of various plasticizers, it has a strong possibility for the pitch to be used as a alternative. However, in order to verify the performance property of the pitch, further research is needed.

Keywords

SDA petroleum upgrading process, pitch, SARA(Saturate, Aromatic, Resin, Asphaltene) analysis, rheological property

Corresponding Author : Yang, Sung Lin, Research Specialist
Highway Pavement Research Division, SOC Research Institute,
Korea Institute of Civil Engineering and Building Technology,
283, Goyangdae-Ro, Ilsanseo-Gu, Goyang-Si, Gyeonggi-Do,
411-712, Korea
Tel : +82.31.910.0615 Fax : +82.31.910.0161
E-mail : siyang@kict.re.kr

International Journal of Highway Engineering
http://www.ksre.or.kr/
ISSN 1738-7159 (print)
ISSN 2287-3678 (Online)
Received Aug. 19, 2014 Revised Aug. 19, 2014 Accepted Aug. 31, 2014

1. 서론

2007년부터 급격하게 상승하기 시작한 원유가격으로 인해 최근 아스팔트 포장의 소요 재료인 아스팔트의 가격은 10년 전 가격 대비 약 2배 이상 상승하여, 아스팔

트 포장의 시공 및 유지보수를 위한 대체재료의 개발 및 새로운 보수 공법의 개발이 필요한 실정이다. 최근에 정부와 정유관련 업체에서는 베네수엘라 초중질유와 캐나다 오일샌드 역청으로 크게 대표되는 저가 중질유분 광

구를 지속적으로 확보하고 개발하려는 움직임이 활발하며, 국내에서 가동 중인 정유공정에 저가 중질유분을 적용하여 활용하는 방안에 대한 검토도 일부 진행 중인 것으로 알려지고 있다(N Nu, 2007).

이와 같이 고유가 시대를 대비한 에너지 자원확보를 위하여 원유가 점점 중질화함에 따라 기존의 기술로는 석유 및 화학원료 수요를 맞추어 줄 수 없게 되어 이에 대응하는 신기술 개발이 필요하다. 미국, 캐나다 등의 선진국에서는 지속적인 고유가 및 석유자원의 중질화에 대비한 청정 석유자원의 생산기술을 확보하고, 기존 공정의 단점을 개선하고 극복하기 위하여 매장량이 풍부한 저가 중질유분에 대한 새로운 경질화 기술을 활발히 개발중이다(N Nu, 2007). 이에 정부에서는 적극적인 에너지 다변화 및 해외자원 확보 노력에 부응하는 방안으로 일반 원유에 비하여 매장량이 훨씬 풍부한 초중질유 광구를 확보하고 이로부터 양질의 합성원유와 고부가의 화학원료/재료를 생산하기 위한 새로운 개념의 차세대 경질화 공정에 대한 국내 기술개발을 진행 중에 있다. 그러나 새로운 중질유분에 대한 경질화 공정이 고도화될수록 정제공정에서 배출되는 경질화 부산물인 아스팔트(Bitumen), 아스팔텐(Asphaltene), 피치(Pitch)는 건설재료로서 사용되고 있는 일반 역청 제품과는 물리/화학적 특성이 상이하여 건설재료로서 활용하는데 어려움이 있다. 즉 건설산업에서 사용되고 있는 역청재료인 아스팔트는 일반적으로 아스팔트 포장에서 사용하는 아스팔트 혼합물의 바인더로 사용되거나, 구조물의 방수기능을 보강하기 위한 방수제 등으로 사용되고 있으므로 현장에서의 작업성을 포함한 내구성능의 확보가 필수적이다. 이에 반하여 저가 중질유분의 정제공정의 최종단계에서 배출되는 경질화 부산물은 아스팔트의 기능성을 제공하는 주요한 성분인 오일 등이 제거된 상태에서 기존 아스팔트 혼합물용 바인더로서 사용하는데 한계가 있다(김재호 외, 2007).

또한 최근 국내 정유사들은 저가 중질유분에 대한 고도화와 관련하여 다양한 연구 과제를 수행하고 용매추출(SDA : Solvent Deasphalting)에 의한 DAO (Deasphaltene Oil) 생산, 촉매 수소화를 통한 고품위화 등에 대한 연구를 진행한 바 있다. 즉, 원유에서 추출할 수 있는 오일을 최대한 추출할 수 있는 고품위화 기술을 개발함에 따라서 현재 국내에서 사용되고 있는 아스팔트 바인더의 품질 역시 감소되고 있는 실정이다. 도로포장용 아스팔트는 아스팔트 내부에 존재하는 유분에 의해 작업성 및 시공성을 확보해야 되는데 유분이 제거

된 상태에서는 가공은 물론 포장용 재료로서 활용하기에는 부적합하기 때문이다.

또한 현재 건설경기 침체로 인하여 현재 정유사에서 아스팔트 공급을 언제까지 국내의 포장 산업을 위해서 많은 비용을 투자하여 제공할지는 아무도 모르는 상태이며 향후 이러한 경질화 공정의 지속적인 고도화로 인하여 도로포장용 재료로서의 Pitch의 품질은 감소할 것으로 판단된다.

따라서 본 연구에서는 국내 정유사에서 용매추출과정(SDA 공정)에서 발생하는 경질화 부산물인 Pitch를 도로포장 재료로서 활용 가능성을 평가하기 위해 기본 물리/화학적 특성을 분석하여 문제점을 파악하고 이를 해결하기 위하여 다양한 가소제를 적용하여 도로포장 재료로서의 가능성을 평가하고자 한다.

2. 용매추출 기술(SDA : Solvent Deasphalting)

오일샌드(Oil Sands)는 원유에 해당하는 역청(15~20%)을 비롯하여 모래, 점토, 미네랄 등의 무기물질(70~75%)과 물(3~5%) 등으로 구성되어 있으며, 원시 매장량이 일반 경질원유 매장량과 비슷한 2.3조배럴로 추정되고 있다(Yeon H, 2008). 오일샌드 역청과 초중질유로 대표되는 초중질유분은 일반적인 경질원유에 비하여 성상이 매우 열악하기 때문에 직접 정유공정으로 투입되지 못하고 크게 완전경질화(full upgrading)와 부분경질화(partial upgrading)로 구분되는 경질화 공정을 거쳐서 생산되는 합성원유(SCO: Synthetic Crude Oil) 형태로 정유공정에 공급된다(Nho N, 2009). 수소를 첨가하여 탄소 사슬을 끊는 수소화 분해(Hydrocracking) 공정으로 대표되는 완전경질화 공정은 대부분 초기 투자비가 높고, 운전조건이 고온, 고압이기 때문에 운전비용이 많이 소요되는 단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 해결하기 위해서 최근에는 열분해 방법으로 탄소를 제거하는 coking, 점성이 높은 잔사유를 일부 열분해하여 낮은 점성의 물질로 만드는 visbreaking, 그리고 추출공정인 SDA 등의 방식을 이용하는 부분경질화 공정이 주목받고 있다(M. S. Rana, 2007). 특히 SDA 공정은 프로판, 부탄, 펜탄과 같은 파라핀 계열의 경질탄화수소를 사용하여 20 °API 정도의 부분경질 합성원유를 생산하는 기술로서 중·소규모의 초중질유분 광구에 적용이 가능하고, 원료성분에 대한 별도의 반응 및 전환과정이 필요 없고, 상대적으로 낮은 온도 및 압력에서 운전이 가능하며, 원유 내의 가스오일

성분과 유사한 DAO(Deasphalted Oil)와 피치(Pitch)를 생산물로 얻을 수 있는 부분경질화 공정의 일종이다(Nho N, 2012). Fig. 1은 일반적인 SDA 공정의 대표적인 장치 구성도를 나타낸다.

Fig. 1 Typically, SDA Petroleum Process Diagram

Fig. 2는 현재 국내 S사의 SDA설비공정 흐름도를 나타낸다. A사의 SDA 공정은 20,000배럴/일 규모이며 아스팔트의 품질을 개선하기 위한 목적으로 가동되기 시작하였으며, 상압잔사유(AR)와 감압잔사유(VR)를 원료로 투입하고 용매로는 Propane을 사용하고 있다. S사의 SDA설비에 적용된 KBR의 특허 공정인 ROSE(Residue Oil Supercritical Extraction)는 용매 회수 시에 초임계 상태에서의 용매와 DAO간 밀도 차이를 이용하여 용매를 증발시켜서 회수하는 일반적인 회수방법에 대비하여 약 30% 이상의 에너지절감 효과가 있으며 7,500~8,000배럴/일의 DAO와 12,000배럴/일의 피치를 생산하여 DAO는 촉매수소화 공정으로 이송하고, 피치는 감압잔사유와 혼합하여 아스팔트를 생산하고 있다.

Fig. 2 SDA Petroleum Upgrading Process Flow of A Company

또한 B사의 경우에는 윤활기유 생산용 설비로 건설하여 1980년부터 가동하기 시작한 B사에서 가장 오래된

설비 중 하나이며 현재는 윤활기유 생산용으로 운전 중이나 촉매공정(RFCC 등)의 원료를 생산하는 설비로의 가동을 검토 중에 있다. SDA Bottom으로 배출되는 피치는 VR과 적당한 비율로 혼합하여 AP-5(봉 침투 깊이 : 60~80mm), AP-3(봉 침투 깊이 : 80~100mm), PG(Performance Grade) 등의 등급을 가진 아스팔트로 판매하고 있다. 현재 국내에서 사용되고 있는 대부분의 도로포장 재료인 아스팔트는 SDA공정을 거치기 이전의 AR, VR 등과 부산물로 나오는 Pitch를 비율별로 혼합하여 사용되고 있다. 그러나 고부가 가치의 석유화학제품의 원료가 되거나 고가의 윤활유를 생산할 수 있는 DAO추출이 많으면 많을수록 정유사에게는 큰 이익을 가질 수 있기 때문에 기술개발에 의해 원유정제공정을 고도화하고 있는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 DAO의 원료가 되는 AR, VR 등을 사용하지 않고 SDA공정에 의해 발생된 경질화 부산물인 Pitch 자체를 도로포장 재료로서 활용할 수 있는 방안을 마련하고자 한다.

3. SDA 공정을 통해 추출된 부산물의 화학적 특성

저가 중질유분의 고도화 정제기술인 Solvent Deasphalting Process(SDA)을 거쳐 발생하는 경질화 부산물인 Pitch는 일반적으로 도로포장용 역청재료로 사용되는 아스팔트에 비해 유분이 더 많이 제거된 부산물이므로 매우 단단하여 성형하거나 가공하기 어려운 것으로 평가되고 있다. 이러한 부산물들은 개량 없이 포장 재료로서 활용하기에는 어려움이 있으며 만약 포장 재료로서 활용하더라도 포트홀과 같은 포장 파손이 발생될 가능성이 크다.

본 연구에서는 이러한 문제점을 해결하고자 현재 국내 정유사 중에서 SDA 공정을 보유하고 있는 정유업체 2곳에서 발생된 경질화 부산물 2종(이하, Pitch 1, Pitch 2)과 현재 도로포장 재료로서 사용되고 있는 아스팔트 2종(PG 64-22, PG 58-22)을 선정하여 SARA(Saturate, Aromatic, Resin, Asphaltene) 성분비를 확인하고 원소조성 및 작용기 등 다양한 화학적 특성을 분석하였다.

3.1. TLC-FID를 이용한 SARA 분석

SDA 공정을 통해 발생된 Pitch의 주요 구성성분비를 확인하기 위해 TLC-FID(Thin Layer Chromato-

graphy-Flame Ionization Detector)를 이용하여 SARA 성분비를 확인하였다. TLC-FID 분석은 먼저 DCM에 1%(w/v)로 녹인 시료 1uL를 TLC rod에 전개시켜 IATROSCAN MK-6(Iatron Lab, Inc.)의 FID 검출기로 분석하였으며, FID의 측정조건은 Air 2.0L/min, Hydrogen 160mL/min, scan speed 30sec/scan으로 하였다. 일반적으로 잘 알려져 있는 SARA 성분분리 전개순서(1st: Hexane - 2nd: Toluene - 3rd: DCM/MeOH(95:5))와 역순으로 전개(1st: DCM/MeOH(95:5) - 2nd: Toluene - 3rd: Hexane)하였을 때의 SARA 성분분리 양상을 비교하였으며 Resin과 Asphaltene 성분이 더 잘 분리됨을 확인하였다. 그러나 Saturate성분의 전개거리가 상대적으로 줄어들어 Aromatic 성분과 완전히 분리되지 않은 결과를 나타냈다. Fig. 3~Fig. 4는 TLC-FID를 통한 기존 아스팔트 2종, Pitch 2종에 대한 SARA 분석 결과를 나타낸다. 그림에서와 같이 모든 재료는 SARA의 구성성분을 가지는 것으로 나타났으며 일반적으로 SDA 공정은 유기용매를 통한 추출공정으로 Asphaltene 이외의 성분들이 용해되어 분리되므로 SDA부산물인 Pitch에는 Asphaltene성분이 주로 포함되어 있을 것으로 판단하였으나 SARA성분 모두를 포함하는 것으로 나타났다. Pitch 1과 Pitch 2의 성분 분석결과 Aromatic성분이 절반 이상 포함되어 있었으며 Saturate성분은 Pitch 1이 Pitch 2에 비해 약 3배 정도 높은 결과를 나타냈다. 이는 Pitch 2의 SDA 공정이 Pitch 1의 공정보다 회수가 더 잘 이루어진 것으로 판단된다. 또한 기존 아스팔트와 Pitch 1, 2는 Aromatics, Resins, Asphaltene 성분의 함량이 거의 유사한 것으로 나타났으며 Saturate 함량만 시료 종류에 따라 다르게 나타났다. 그림에서와 같이 Pitch가 기존 아스팔트들에 비해 saturate함량이 낮게 나타났다.

Fig. 3 SARA Composition Analysis on Two Types of Pitch

Fig. 4 SARA Analysis Results (Pitch vs. Control)

3.2. FT-IR을 이용한 SARA 성분 분석

Pitch의 SARA성분에 대한 화학적 특성 및 작용기 등의 상관관계를 규명하기 위해 FT-IR 분석을 수행하였으며 분석기기로는 FT-IR spectroscopy spectrum 100(Perkinelmer Inc.)을 사용하였다. 측정조건은 ATR 법으로 분해능 4cm^{-1} , 파수 $4000\text{cm}^{-1} \sim 650\text{cm}^{-1}$ 범위에 걸쳐 64회 반복측정하였으며 Fig. 5는 Pitch 2종에 대한 결과를 나타낸다. 먼저 Pitch 1과 Pitch 2의 분석결과를 보면 Pitch 1과 Pitch 2는 SARA성분이 유사했던 바와 같이 FT-IR spectrum 역시 큰 차이를 보이지는 않았으나 약간의 미량 성분에서 차이를 나타내었다. 약 2900cm^{-1} 주변의 strong peak는 Aliphatic C-H 신축진동, 1450 과 1370cm^{-1} 의 중간 봉우리는 Aliphatic C-H의 굽힘진동으로 Saturate 성분의 peak들이 주로 나타났으며, 1600cm^{-1} 의 봉우리는 Aromatic 작용기의 ring stretching peak로 두 작용기가 주요하게 나타났다. 1700cm^{-1} 주변에도 약한 봉우리가 나타나는데 이는 carbonyl 작용기로 주로 Asphaltene이나 Resin 성분의 말단이 산화되어 생긴 것으로 판단된다. 또한 2725cm^{-1} 에서 나타난 미약한 peak는 미량의 Aldehyde의 C-H stret-

Fig. 5 FT-IR Analysis Results on Two Types of Pitch

ching 봉우리로 산화로 인한 aldehyde가 생성된 것으로 추정된다. 두 정유사의 Pitch는 $3500\text{cm}^{-1}\sim 3200\text{cm}^{-1}$ 에 걸친 broad band에서 차이를 보였는데 이는 H-bonded hydroxyl group peak로서 pitch 1에서는 거의 보이지 않은 반면 Pitch 2의 경우는 이 봉우리가 상대적으로 큰 것으로 보아 Pitch 2의 경우 산화정도가 좀 더 진행된 것으로 판단된다. H-bonded hydroxyl group peak는 carboxyl group 이나 hydroxyl group이 있음을 의미하며 Asphaltene이나 Resin 성분이 좀 더 산화가 진행되었거나 수분이 흡수되어 생성되었을 가능성이 존재한다. 앞서 분석한 SARA성분비에서 Pitch 2가 Pitch 1과 비교해 Saturate성분이 2%가량 적고 Resin이 2%가량 높았던 것을 보아 Saturate성분의 일부가 Oxidation으로 인해 hydroxyl group(-OH)이 형성되어 Resin성분으로 변질되었을 가능성도 있다. 이는 원유의 차이이거나 SDA공정 전후 공정의 과정에서 발생했을 가능성이 있으며 Asphalt로 활용할 경우 두 Pitch의 물리적 특성 차이가 발생할 수 있을 것으로 판단된다.

3.3. NMR을 이용한 SARA성분 분석

NMR측정은 CDCl_3 에 5%(w/v)로 녹인 시료를 400MHz NMR(400MR-DD2, Agilent)로 분석하였으며, ^1H -NMR은 반복횟수 256회, ^{13}C -NMR은 반복횟수 5000회로 측정하였다. Fig. 6은 Pitch 시료에 대한 ^1H -NMR 측정결과를 나타내며 Fig. 7은 Pitch 시료에 대한 ^{13}C -NMR 측정결과를 나타낸다. Fig. 6에서와 같이 Pitch 1, Pitch 2에 대한 peak들이 거의 유사하게 나타났으나, Saturate성분의 상대적인 함량이나 산화된 작용기의 상대적 함량에 차이를 보이며 Pitch 2의 경우가 상대적으로 산화된 작용기가 많이 나타나 산화에 의한 물리적 특성 변화가 발생할 것으로 판단된다. 또한 ^{13}C -NMR 측정 결과도 ^1H -NMR 측정 결과와 마찬가지로 정성적인 특성이 거의 유사한 것으로 나타났다.

Fig. 6 ^1H -NMR Analysis Results on Two Types of Pitch

Fig. 7 ^{13}C -NMR Analysis Results on Two Types of Pitch

4. SDA공정을 통해 추출된 부산물의 물리적 특성

SDA공정을 통해 추출된 Pitch 아스팔트의 물리적 특성을 평가하기 위해 기초물성 실험인 침입도, 연화점, 인화점, 신도, 회전점도 실험을 수행하였으며 Pitch에 대한 공용성 등급을 결정하기 위해 단기노화, 장기노화, DSR(Dynamic Shear Rheometer), BBR(Bending Beam Rheometer) 시험을 수행하였다. 또한 각 Pitch 종류에 따른 온도 및 하중주기에 따른 유변학적 특성을 평가하였으며 비교군으로 PG 64-22인 아스팔트를 선정하여 비교·평가를 수행하였다.

4.1. 기초물성 실험

SDA공정을 거쳐 생산된 Pitch는 모든 기본 시험에서 기준 아스팔트(PG 64-22)에 비해 유연성이 현저히 감소되고 매우 단단한 재료인 것으로 평가되었다.

Pitch 2종 모두는 침입도 시험을 통한 아스팔트 등급을 구분할 수 없을 정도로 단단하며 특히, Pitch 2는 Pitch 1에 비해 약 5배 낮은 침입도 값을 나타냈으며 기준 아스팔트에 비해 약 10배 이상 낮은 값을 나타냈다. 또한 100℃에서 동점도 결과를 측정할 수 없을 정도로 고점도의 특성을 나타내어 성형하거나 가공하기 어려운 것으로 나타났다. 신도결과 값 역시 2mm 정도로 시험 시작과 동시에 시험이 끝나는 것으로 나타났으며 인화점 시험에서는 240℃ 이상으로 안전성 기준을 만족하는 것으로 나타났다.

상기 결과를 토대로 SDA공정을 거친 Pitch는 매우 취성적인 특성이 강하고 점도가 높아 가공하기 어려운 단점을 가지는 것으로 판단된다. Pitch는 소성변형에는 우수한 저항성을 가질 것으로 예상되나 균열에 매우 취약한 단점을 가지는 것으로 파악되었으며 Pitch 자체를 도로포장 재료로서 활용하기에는 어려움이 있을 것으로 판단된다.

Fig. 8 Penetration Test Results

Fig. 12 Rotational Viscosity Test Results

Fig. 9 Ring and Ball Test Results

Fig. 10 Flash Point Test Results

Fig. 11 Ductility Test Results

4.2. Pitch의 공용성 등급

Pitch는 기존 아스팔트(고온등급 64°C)에 비해 고온등급이 높게 나타났으며 Pitch 1은 76°C, Pitch 2는 82°C로 각각 1단계, 2단계씩 증가된 것으로 나타났다. 장기노화 후 저온 특성을 측정하는 BBR시험 도중에 0°C에서도 취성특성이 강하게 나타나 힘이 발생되기 전에 파괴가 발생되어 저온등급 측정이 불가능한 것으로 나타났다. 또한 단기노화(RTFO) 후 $G^*/\sin\delta$ 값의 변화는 기존 아

Table 1. Performance Grade Result

Test Type	Temp.	Control	Pitch 1	Pitch 2
Rotational Viscosity, cP	135°C	435	1075	2125
	180°C	75	340	235
Original DSR $G^*/\sin\delta \geq 1.0\text{kPa}$	52°C			
	58°C	2.325	30.214	60.245
	64°C	1.100	12.113	29.221
	70°C	0.552	4.501	18.118
	76°C		2.107	7.771
	82°C		1.021	3.468
	88°C		0.512	1.636
	94°C			0.810
RTFO DSR $G^*/\sin\delta \geq 2.2\text{kPa}$	52°C			
	58°C	7.566	35.446	61.882
	64°C	3.417	18.218	30.274
	70°C	1.630	6.731	18.324
	76°C		3.188	8.912
	82°C		1.587	3.949
	88°C		0.824	1.872
	94°C			0.929
BBR	Stiffness (<300 MPa)	92 (-12°C)	N	N
	M-value (>0.3)	0.322 (-12°C)	N	N
Performanc grade	-	64-22	76	82

스팔트가 가장 큰 변화폭을 가지는 것으로 나타났으며 Pitch 1, Pitch 2 순으로 나타났다. 이는 앞서 화학적 특성 분석(FT-IR, NMR)에서 언급한 것과 같이 Pitch는 SDA공정을 거치면서 산화작용기가 많이 발생되어 노화(aging)에 대한 영향이 크게 나타나지 않는 것으로 판단된다. 다시 말해서, 공정과정에서 Saturate성분의 일부가 Oxidation으로 인해 hydroxyl group(-OH)이 형성되어 Resin성분으로 변질되었기 때문이라고 판단된다. 상기와 같은 결과로 본다면 saturate함량에 따라서 물리적 특성이 크게 변화되는 것을 알 수 있으며 saturate함량이 낮아수록 취성적인 거동 특성을 가지는 것을 알 수 있었다. 따라서 Pitch는 기본 물성 시험에서의 결과와 유사한 결과로 소성변형에 대한 저항성은 향상시키는 반면 온도균열 및 피로균열에는 취약한 단점을 가지는 것으로 판단된다.

Fig. 13 DSR Test Results – Before RTFO

Fig. 14 DSR Test Results – After RTFO

4.3. Pitch의 유변학적 특성 평가

Pitch의 유변학적 특성 평가를 위해 DSR시험장비를 이용하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

- 1) 온도에 따른 유변학적 거동 특성 평가 Temperature

Sweep Test(이하, TST)

- 2) 아스팔트의 선형 점탄성 영역 측정(Linear Visco-elastic Resion) 및 변형률 선정 : Strain Sweep Test(이하, SST)

- 3) 시간-온도 중첩이론을 이용한 mastercurve 작성을 위해 다양한 하중빈도와 온도에서의 동전단 탄성계수 변화 측정 : Time-Temperature Superposition(이하, TTS)

4.3.1. Temperature Sweep Test(TST)

온도가 증가됨에 따라 아스팔트의 구조적 변화가 발생하는 온도를 측정하였으며 고체에서 액체상태로 변화되는 온도를 측정하는 것으로 $\tan\delta$ 가 최대일 때의 온도가 용융온도이다(Hong H, 2013). 실험온도는 15~115°C에서 5°C간격으로 측정하였으며 이때의 실험의 신뢰성을 확보하기 위해 변형률은 0.1%와 1.0%, 하중주기는 두 변형률 모두 10rad/s으로 수행하였다. Fig. 15와 Fig. 16은 TST 시험 결과를 나타내며 Fig. 15는 온도에 따른 전단탄성계수 변화를 나타내고 Fig. 16은 온도에 따른 $\tan\delta$ 변화를 나타낸다. 그림에서와 같이 두 변형률 모두 동일한 결과 값을 나타내었으며 온도가 증가됨에 따라서 전단탄성계수인 G^* 가 모두 감소되는 것으로 나타났다. 기울기 역시 모든 시료가 거의 유사한 것으로 나타났다. 다만 Pitch의 경우에는 기존 아스팔트에 비해 전단탄성계수가 10~100배 정도 높은 것으로 나타났으며 특히, 상온에서의 G^* 는 거의 100배 이상의 차이를 나타냈다. 또한 온도가 증가될수록 그 차이의 폭이 감소되는 것으로 나타났으며 고체에서 액체상태로 변화되는 온도 시점 역시 Pitch가 10~30% 높은 온도 영역대에서 용융되는 것으로 나타나 고온에서의 점도가 기존 아스팔트에 비해 높은 것으로 파악되었다.

Fig. 15 TST Test Results – G^*

Fig. 16 TST Test Results – Tanδ

(b) Control

Fig. 17 SST Test Results

4.3.2. Strain Sweep Test(SST)

아스팔트의 선형 점탄성 영역(Linear Viscoelastic Region)을 측정하기 위해 Strain Sweep Test를 수행하였으며 이는 아스팔트의 탄성 특성이 변화되거나 탄성에서 점성으로 변화되는 구간을 측정하였다. 특히 본 시험은 Time-Temperature Superposition 시험을 위한 선형 점탄성 구간의 한계변형률을 선정하기 위한 실험으로 온도는 20℃에서 수행되었으며 하중주기 10 rad/s에서 변형률 0.01~10%까지 측정하였다. 일반적으로 Fig. 17에서와 같이 선형 점탄성 영역은 전단탄성계수 G^* 값이 strain level이 변화됨에 따라 급격하게 감소되는 구간, 즉 물성변화가 시작하는 변곡점을 기준으로 G^* 선형구간(평균 G^*)의 95%의 전단응력을 가지는 변형률을 한계 strain level이라 한다(Cho D, 2007). 기존 아스팔트의 한계 strain level이 3.75%였으며 Pitch 1과 Pitch 2는 기존 아스팔트보다 낮은 2.00, 2.51%의 strain level을 가지는 것으로 나타났다. 이를 기준으로 TTS 시험에 사용된 strain level은 1.0%으로 모든 재료의 선형 점탄성 구간에서의 실험이 수행되도록 변형률을 결정하였다.

(a) Control, Pitch 1, Pitch 2

4.3.3. Time-Temperature Superposition (TTS)

본 시험은 시간-온도 중첩이론을 이용한 master-curve 작성을 위해 다양한 하중빈도와 온도에서 아스팔트 전단탄성계수 변화를 측정하였다. 동전단 탄성계수 마스터 곡선을 작성하기 위해 SST시험에서 결정된 Strain level 1.0%를 적용하였으며 이는 모든 시료의 선형 점탄성 구간으로 동일한 strain level을 적용하였다. 실험온도는 13~90℃로 7℃ 간격으로 실험을 수행하였으며 하중주기는 6.28, 9.96, 15.78, 25.01, 39.64, 62.833의 6개 속도로 적용하였다. 실험의 신뢰성을 확보하기 위해 48℃를 기준으로 48℃ 이하에서는 8mm Plate, Gap 2.0mm, 48℃ 이상에서는 25mm Plate, Gap 1.0mm로 실험을 수행하였다. 각각의 온도에서 측정된 동전단탄성계수를 이동시켜 mastercurve를 작성을 하고 이때 만들어지는 이동계수(shift factor)는 2차함수를 fitting하여 결정하였다(Yun T, 2013). Mastercurve와 Shift factor는 Excel solver를 이용하여 최소오차법을 통하여 Sigmoidal함수의 계수를 결정하였다

Fig. 18과 Fig. 19는 Pitch에 대하여 strain level 0.1%와 1.0%를 기준으로 DSR 실험을 통하여 얻어진 전단응력에 대한 마스터커브를 나타낸다. 낮은 하중주기는 고온에서의 소성변형 저항성을 나타내며 높은 하중주기는 저온에서의 온도균열 저항성을 나타냄으로 고온에서는 전단탄성계수가 높을수록 소성변형 저항성이 우수한 것을 나타내며 저온에서는 전단탄성계수가 낮을수록 유동성을 증가시켜 온도에 따른 균열 저항성이 우수한 것으로 평가된다. Pitch의 점탄성 거동특성은 기존 아스팔트에 비해 저온 및 고온에서 모두 높은 탄성계

수를 가지는 것으로 나타났으며 특히, Pitch는 기존 아스팔트에 비해 저온에서 약 10~100배 이상 높은 탄성계수를 가지는 것으로 나타났다. 이는 저온에서 급격하게 취성적인 특성을 나타내는 것으로 겨울철 발생하는 온도균열에 대한 저항성이 낮은 것으로 판단된다. 또한 하중주기가 증가(저온)할수록 phase-angle이 급격하게 낮아져 온도에 따라 물성변화가 크게 나타나는 것으로 판단된다.

Fig. 18 TTS Test Results - $|G^*|$ Mastercurve

Fig. 19 TTS Test Results-Phase-Angle Mastercurve

5. 결론

본 연구에서는 SDA 공정을 통해 생산된 Pitch를 활용하여 다양한 물리/화학적 특성을 평가한 결과, 다음과 같은 결과를 도출하였다.

1. 기본 물성 시험 및 품질시험 결과, SDA공정에서 추출된 Pitch는 기존 도로포장용 재료인 아스팔트에 비해 상당히 단단한(brittle) 재료 특성을 가지는 것으로 평가되었으며 특히, 고점도 재료로서 고온에서 가공 및 성형이 가능하다는 특성을 가지는 것으로 판

단된다.

2. PG 등급 시험 및 유변학적 특성을 나타내는 시험에서도 저온에서 취성적인 특성을 가지는 것으로 평가되었으며 특히, BBR 시험에서는 시험도중 파손이 발생되어 시험을 진행할 수 없는 것으로 나타나 저온에서의 온도균열 등이 취약할 것으로 판단된다.
3. 다만, Pitch는 균열에 대한 저항성이 낮은 것으로 평가되지만 고온에서의 소성변형 저항성은 기존 아스팔트에 비해 현저히 우수한 성능을 나타낼 수 있었으며 이를 이용한 개질 첨가제 및 특수 아스팔트 대체 재료로서 사용이 가능할 것으로 판단된다.
4. 또한 Pitch는 일반 아스팔트와 비교해 brittle한 특성을 가지는데 이는 화학적 분석결과에서 차이를 나타낸 Saturate성분의 감소가 주원인으로 추정되며 가소제 첨가를 통한 개량이 가능할 것으로 사료된다.
5. 동일한 SDA공정을 거쳐 생산된 Pitch라 할지라도 품질의 변동성이 크게 나타나는 것을 알 수 있었으며 석유 정제공정이 고도화됨으로서 아스팔트의 품질은 지속적으로 감소될 것으로 판단되며 향후 이를 개량할 수 있는 기술개발을 통하여 양질의 아스팔트를 제조하는 기술이 필요할 것으로 판단된다.

상기 결과를 토대로 SDA공정을 통해 생산된 부산물인 Pitch는 개량 없이 현 도로포장 재료로서 활용하기에는 부적합할 것으로 판단되며 개질 첨가제 및 특수 아스팔트 대체재료로서 사용은 가능할 것으로 판단된다. 또한 다양한 가소제 개발을 통하여 saturate 및 aromatic성분과 같은 저분자 성분을 보강하게 된다면 일반 아스팔트 대체재료로서의 충분한 가능성을 가질 수 있을 것으로 판단된다. 다만 아스팔트 포장 재료로서의 충분한 공용성능 검증 및 다양한 평가를 거쳐야 할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 미래창조과학부/산업기술연구회 융합연구사업인 「저가 중질유분으로부터 합성원유/화학원료 생산을 위한 고품위화 패키지 공정기술 개발」의 지원으로 수행되었습니다.

References

- Cho, Dong-Woo, Bahia, Hussain U., "Effect of Aggregates' Surface and Water on Rheology of Asphalt Films" Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board, No 1998, TRB, National Research Council,

- Washington, D.C., pp.10-17 (2007).
- Hong H, Han Y, Kim Y, Rhee S., "A Study on Road Paving Material to Use Pitch", Korea Society of Road Engineers (2013)
- H. S. Yeon, C. S. Woo, and K. H. Kang, Extraction and Vacuum Distillation Characteristics of Oil Sand Bitumen Using Solvent, *Appl. Chem.*, 12, 361 (2008).
- K. H. Kim et al., Physical and Chemical Characteristics of Solvent-Insolubles and Solvent-Solubles in Oilsands Bitumen, *J. Energy Eng.*, 17, 38 (2008).
- 김재호 외 : "오일샌드로부터 합성원유(SCO) 생산 원천기술 개발 기획", 한국에너지기술연구원 기획보고서 (2007)
- M. S. Rana, V. Samano, J. Ancheyta, and J. A. I. Diaz, A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua, *Fuel*, 86, 1216 (2007).
- N. S. Nho et al., Development of next-generation integrated upgrading process for extra-heavy oil fractions., Korea Institute of Energy Research (2009).
- N. S. Nho et al., Feasibility Study about Upgrading Package Process for the Production of Synthetic Crude Oil & Petrochemical Feedstocks from Low-Cost Heavy Oils., Korea Institute of Energy Research (2012).
- N. Nu : "Refining Alberta's Energy Advantage - An Unprecedented Investment Opportunity", Alberta Employment, Immigration and Industry, October (2007)
- Yun T, Ham S, Yoo P, "Characteristics of Dynamic Shear Modulus Mastercurve of Aged or Unaged Asphalt Binders" *International Journal of Highway Engineering* Vol. 15, No. 1, pp87-94 (2013).