

아스팔트의 위생학적 이용에 관한 연구(제 2 보)

아스팔트의 공기산화

우세홍 · 이성호 · 김선덕 · *주대수

서울보건전문학교 위생과 *국립공업표준시험소

Studies on the Sanitary Scientific Utilization of Asphalt (II)

Air Oxidation of Asphalt.

Se-Hong Woo, Sung-Ho Lee, Sun-Deuk Kim, *Dae-Soo Chu

Dept. of Sanitary Science, Seoul Health Junior College.

*National Industrial Standard Research Institute.

Abstract

The air oxidations of asphalt at temperatures ranging from 190°C to 270°C were studied for changes in physical properties, proportions and chemical characteristics of asphalt compositions, weak acid and very weak acid contents. The following results were obtained:

- 1) Oils and resins of asphalt components are oxidized to asphaltenes by blowing(Air oxidation)
- 2) At 270°C, asphaltenes begin to undergo a change into benzene insoluble after approximately 12 hours of air oxidation.
- 3) Weak acid increases at the oxidation temperature below 200°C. While very weak acid, presumably phenols, generally increases without regard to the blowing(Air oxidation) temperature.

서 론

아스팔트(Asphalt)의 공기산화(air oxidation)는 아스팔트를 가열하면서 공기를 불어 넣는 공정에서 일어나는데 열 및 공기중의 산소에 의한 산화 및 탈수소, 중합 등의 반응에 의해 아스팔트의 성상 및 조성에 변화가 일어난다^{1,2)}. 성상변화로서는 침입도(needle penetration)가 저하되고 연화점(softening point)이 상승하며 조성변화로서는 유분(oil portion)이나 레진(resin)이 감소되고 아스팔텐(asphaltene), 벤젠(benzene), 불용분등 중질성분이 증가한다.

공기산화의 조건에 따라서 아스팔트중의 산함량이 변화하기 때문에 유기산의 변화를 검토하면³⁻⁶⁾ 공기산

화의 반응기구를 규명하는데 도움이 된다¹⁰⁻¹³⁾. 본보에서는 공기산화가 진행됨에 따른 아스팔트의 성상 및 조성의 변화와 반응시간, 반응온도와의 관계에 대하여 검토하였다.

실험 방법

1) 시 료

본 실험에서 사용한 시료는 한국석유공사제품 직류 아스팔트(Straight asphalt, AP-3)로 성상은 Table 1 과 같다.

2) 실험방법

(1) 물리적 성상

Fig. 1과 같은 장치를 사용하여 각각 190°C, 230°C,

Table 1. Properties of Straight Asphalt.

Physical properties	Experimental value
Specific Gravity 15/4°C	1.04
Softening Point(°C)	50.5
Penetration at 25°C(mm)	72
Flash Point (°C)	280
Ductility at 18°C(cm)	100
Solubility in CCl ₄ (%)	99.9
Loss on Heating(%)	0.1

270°C의 온도로 가열하여 10l/min의 속도로 공기를 넣어 넣으며 공기산화물 시키면서 매 3시간 마다 시료를 채취하여 침입도, 연화점 및 약산량을 구하였다. 24시간동안 반응을 계속 진행시켰으며 침입도와 연화점은 KS-M. 2252 및 KS-M. 2250으로 측정하였다.

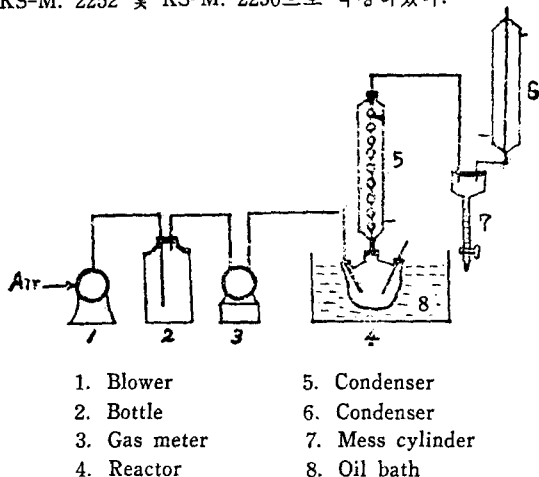


Fig. 1. Apparatus for Air Oxidation of Asphalt.

(2) 약산 및 미약산의 정량

(i) 시약

용매 : Toluene, Benzene, Ethyl alcohol,

Ethyl alcohol-water(85 : 15),

Isopropyl alcohol-water(49 : 1)

표준정액 : 0.1N-KOH 수용액,

0.1N-HCl 수용액, 0.1N-alc. KOH 용액,

0.03N-alc. HCl 용액. 0.03N-alc. KOH 용액

지시약 : 1% Alkali blue 6B

1% α-Naphthal benzene.

ii) 정량조각

시료 1g을 beaker에 정확히 칭량하여 benzene 10ml에 완전히 용해시킨다. 이 용액을 적정 flask에 옮기고 benzene 5ml를 사용하여 beaker를 씻어 적정 flask에 합친다. ethyl alcohol 60ml를 가하여 2~3분간 방치후

magnetic stirrer로 교반하면서 표준액 0.03N-alc. KOH 용액 5ml를 소량씩 가한다. 아스팔트의 대부분이 침전하여 용액이 투명하게 되면 지시약 α-Naphthal benzene 0.2ml를 적가하여 과잉의 KOH를 0.03N-alc. HCl로 역적정한다. 아스팔트의 산가는 아스팔트 1g중에 함유되어있는 산을 중화하는데 필요한 KOH의 mg수로 표시하고 다음 식에 의하여 계산한다.

$$\text{산가}(\text{mg KOH/g}) = N \times (V - V_0) \times M/W$$

N: alc. KOH의 규정농도

V: 적정에 필요한 KOH의 ml수

V₀: Blank 시험에 사용한 KOH의 ml수

M: KOH의 분자량(56.1)

W: 시료 Asphalt의 중량(g)

iii) 산성 성분의 추출

개량지시약적정법³⁾은 benzene 용액에서 아스팔트를 침전시켜 alcohol 용액 중에 추출된 산성성분을 중화적정하여 정량하는 방법이다. 따라서 아스팔트중의 산성 성분이 정량적으로 alcohol용액 중에 추출되는가를 확인하기 위하여 naphthenic acid의 첨가량을 변화시키면서 시료의 산가를 측정하였다.

실험결과 및 고찰

1) 물리적 성상

190°C, 230°C, 270°C의 각 반응온도에서의 공기산화에 의한 침입도와 연화점의 변화는 Table 2, 3과 같다.

침입도는 반응온도가 높아짐에 따라 저하되고 또한 시간이 경과될수록 저하되었으며 반면에 연화점은 반

Table 2. Effect of Temp. on Penetration Change by Air Oxidation. unit: mm

Temp.(°C)	Time(hr)							
	3	6	9	12	15	18	21	24
190	49	40	28	22	20	18	15	12
230	38	22	18	12	9	7	5	2
270	17	8	2	0	—	—	—	—

Table 3. Effect of Temp. on the Change in Softening Point by Air Oxidation. unit: °C

Temp.(°C)	Time(hr)							
	3	6	9	12	15	18	21	24
190	53	57	60	64	65	71	75	98
230	55	58	65	70	79	95	115	130
270	59	79	102	121	143	—	—	—

응온도가 높아지고 시간이 경과함에 따라 상승되었다.

온도가 높으면 높을수록 조성에 대한 변화도 현저해 지는데 Fig. 2, 3, 4에서 보는 바와 같이 유분(oil)과 레진(resin)은 감소되고 아스팔텐(asphaltene)은 증가되었다.

유분이나 레진과 같이 탄화수소의 체인(chain)이 적은 물질은 공기산화 과정에서 열 및 산소에 의해 열분

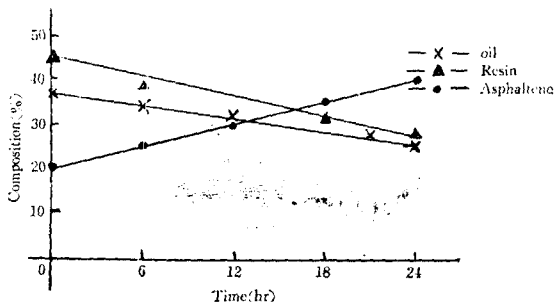


Fig. 2. Weight Change in Asphalt Composition by Air Oxidation at 190°C

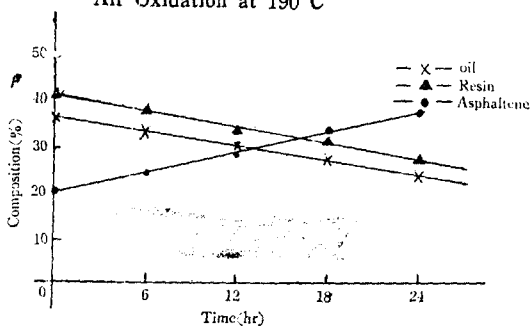


Fig. 3. Weight Change in Asphalt Composition by Air Oxidation at 230°C

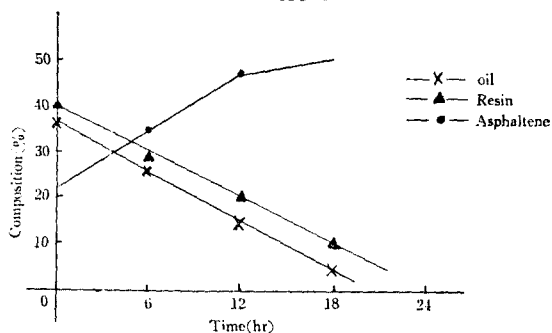


Fig. 4. Weight Change in Asphalt Composition by Air Oxidation at 270°C

해, 열중합 및 탈수소기 반응이 진행되어 asphaltene과 같은 탄화수소 등 고분자물질이 생성된다.

반응온도가 270°C인 경우에 반응시간이 15시간 이상이 되면 시료를 채취한 직후 경화되기 때문에 시료채취가 곤란해져서 반응시간 18시간 이후에는 정상실험이

불가능하였다. 이유는 시료가 경화되는 반면 점도가 증가하기 때문에 실험 진행이 어려워진다. 또 온도를 내리면 약간의 충격에 의해서도 부서져 분말상으로 된다. 이것은 탈수소, 중축합반응이 현저히 진행되어 고분자물질이 생성된 결과로서 아스팔트의 가소성은 거의 없었다. 외관적으로도 탄소질이 많고 성분분석의 결과 전 시료의 약 60%에서 아스팔텐(asphaltene)이 남았다.

2) 약산과 미약산 함량의 변화

아스팔트중에 함유된 약산은 나프텐산과 소량의 지방산 등 카복실산이다.

Fig. 5는 공기산화에 있어서 반응온도별 시간경과에 따른 약산의 함량 변화를 표시한 것이다. 약산의 양은 200°C 이하의 비교적 낮은 온도에서는 서서히 증가하는데 반응시간 24시간에서는 약 1.5배 정도 증가 하였

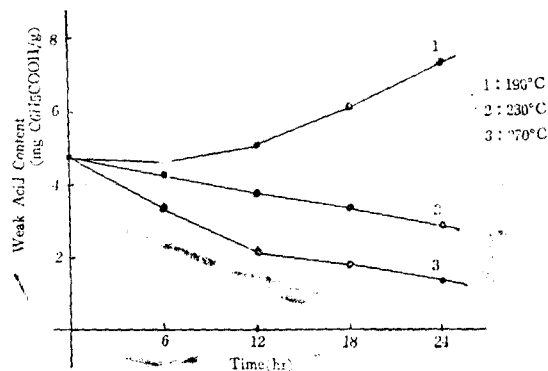


Fig. 5. Effect of Temp. in the Change in Weak Acid Contents with Air Oxidation.

다. 한편 230°C 이상의 비교적 높은 온도에서는 반대 현상이 나타나 반응시간 24시간에서는 2/3~1/2 정도 감소되었는데 이는 카복실기의 분해에 의한 것이다.

불포화탄화수소(unsaturated hydrocarbon)는 포화탄화수소보다 산화를 받기 쉽고 환상올레핀(cyclic olefine)은 선상올레핀(chain olefine)보다 산화를 받기 쉽다.

그러므로 아스팔트의 가열은 높은 온도에서 하는 것이 좋다.

결 론

아스팔트의 공기산화에 의한 정상 및 화학변화에 의한 약산의 함량변화에 대해서 반응온도 190°C~270°C 범위에서 검토하여 다음의 결과를 얻었다.

1) Air oxidation 과정에 있어서 일정시간에 채취한 Oxidation asphaltene에 대한 성분 분리결과 oil 분이나 resin이 asphaltene으로 변화되었다.

2) 반응온도가 비교적 높은 270°C에서 반응시간 12시간까지는 asphaltene이 급격히 증가하나 12시간이 지나서는 asphaltene의 증가속도가 떨어진다.

3) 공기산화에 의해서 asphalt 중의 약산의 양은 반응온도가 200°C 이하의 낮은 온도에서는 증가하나 230°C 이상의 비교적 높은 온도에서는 카복실기의 분해에 의한 탈탄소현상이 일어나 감소한다.

참 고 문 헌

- 1) Barth, E.J.; Asphalt Science and Technology, Garden and Breath science publishers Ltd. 150, 1962.
- 2) Standard method for testing petroleum and its products (8th Ed.) 1959. Serial No. I.P. 100/53T 26th Ed. 1967. Serial No. I.P. 213/66T (London Inst. of petroleum).
- 3) Woo, S.H., Kim, S.D., Chu, D.S.; Kor. J. Env.

Hlth. Soc. Vol. 1, No. 32~35, 1974.

- 4) Charlot, G., Ganguin R.; Les Méthodes d'Analyse des Reactions en solution. Masson Paris, 1951.
- 5) Bates, R.G.; Electrometric pH Determinations, Theory and Practice, Wiley, New York, 1954.
- 6) Ibid; 26th Ed. Serial No. I.P. 177/64, 1967.
- 7) Nernst, W.; Ibid, 4, 129, 1889.
- 8) Hammett L.P.; Physical organic chemistry, New York McGraw-Hill, Book Company, Inc. Chapter IX, 1940.
- 9) Hubbard, R.L., Stanfield, K.E., Chem., 20, 460, 1968.
- 10) Sommer; L.H.J.R. Gold, G.M. Goldbery, and Marans, N.S., J.Am. Chem. Soc. 71, 1509, 1949.
- 11) Malmstadt, H.V.; Anal. Chem. 26, 1748, 1954.
- 12) Delahay P.; Anal. Chem. 20, 1212, 1948.
- 12) Kukin, I.; Anal. Chem. 29, 461, 1967.