

유황개질 바인더의 제조 및 유황 콘크리트의 특성

Manufacture of Modified Sulfur Polymer Binder and Characteristics of Sulfur Concrete



차수원*
Soo-Won Cha



김기수**
Ki-Soo Kim



박홍석***
Hung-Suck Park

1. 국내외 유황 생산 현황 및 전망

국내에서는 매년 막대한 양의 원유를 해외에서 수입하고 있으며, 이를 자동차 및 산업용 에너지원 등으로 사용하기 위해 다양한 석유제품들을 생산하고 있다. 이러한 석유제품의 생산을 위해 정유 플랜트에서는 정제과정을 거치게 되고, 이러한 과정에서 대기환경을 고려하여 공정별로 탈황과정을 통해 산업부산물의 하나인 황(sulfur)이 발생하고 있다. 현재 전 세계에서 발생되거나 생산되는 황의 양은 2007년을 기준으로 1,000억톤에 이르고, 그 중 미국과 캐나다가 약 55%를 차지하는 것으로 나타났으며, 앞으로 더 증가될 것으로 추정된다<표 1>.

또한 원유 생산을 할 수 없는 국내에서도 황의 생산량은 막대하여 2009년 기준 120만톤이 생산되었으며, 이러한 탈황 물질은 다양한 산업분야에 활용되고 있으나 대량 수요처의 확보 및 활용성 증대 측면의 한계에 도달해 있는 상황이다. 탈황과정에서 발생하는 황은 국내 총 유황 발생량의 90% 이상을 차지하고 있다. 이중 50%만 국내에서 비료 및 황산 등을 만드는 원료로 소비되며, 일부 화장품 및 제약 관련 분야도 소규모로 소모되

고 있다. 나머지는 국내 소비처를 찾지 못해 전량 중국 등 국외로 저가로 수출되고 있는 실정이다. 전세계적으로 정유생산 설비의 증가 및 원유정제 고도화시설 등으로 인해 앞으로 더 많은 양의 유황(부생황)이 만들어질 것으로 예측되어 부생황에 대한 대량 수요처의 확보와 활용성은 지속적으로 증대가 필요한 상황이다.

따라서 국내 주력 산업 중 하나인 석유화학공정에서 생산되는 부생황을 이용한 기술, 내부식성, 내화학성과 같은 유황 콘크리트의 장점을 활용한 제품 생산 등에 콘크리트 기술을 접목하여 새로운 저탄소 녹색기술 분야로 발전해 나갈 필요가 있다.

2. 유황개질바인더의 특징

순수한 황은 부서지기 쉬운 무미·무취의 연노란색 고체로써 전기 전도도가 작고 물에 녹지 않는다. 원소는 몇가지 형태로 존재하는데, 그중 가장 중요한 것은 사방결정 및 단사결정 형태이다. 실온에서 안정한 사방황과 달리 단사황은 액체상태의 황을 서서히 냉각할 때 얻어지는데 이것은 긴 침상형 결정으로 이루어져 있다. 그것은 96~119℃에서 안정하나 실온에서는 서서히 사방황으로 변한다. 뜨겁게 용융된 황을 찬 물에 붓거나 해서 갑자기 냉각하면 무정형 황 또는 점성황이라고 하는 부드러운 끈적끈적하고 유연한 비결정성 덩어리가 얻어진다. 사방형과 단사형은 이황화탄소에 잘 녹지만 무정형 황은 잘 녹지 않는다<그림 1>.

이러한 유황의 상업적 이용은 1921년 Bacon과 Davis는 1차 대전 이후의 미국 내 공급 과잉 상태의 유황 문제 해결을 위해 유

표 1. 국내 유황 생산현황

구분	정제능력 (천barrel/ day)	탈황시설 (천barrel/ day)	유황 회수가능량 (천톤/year)	비고
SK에너지	1,115	90(중질유), 70(분해)	500	내수: 수출 = 3:1
GS칼텍스	840	155(cracking)	70	내수
S-Oil	580	297(중질유)	530	내수: 수출 = 7:3 ~ 6:4
현대	390	155(등, 경유)	100	내수: 수출 = 7:3
계	2,925	-	1,200	-

* 출처: 2009년 광산물 수급현황

* 정회원, 울산대학교 건설환경공학부 부교수
chasw@ulsan.ac.kr

** 울산테크노파크 정밀화학센터 연구개발팀장

*** 울산대학교 건설환경공학부 교수

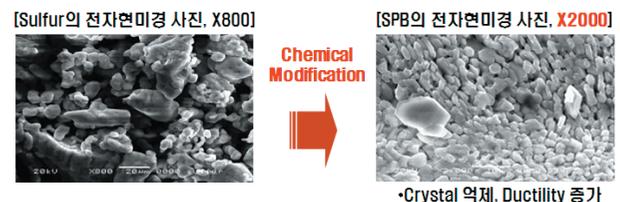


그림 1. 황과 유황바인더의 미세결정구조 비교

표 2. 유황 개질방법에 따른 성분 및 물성

물성	Type I (중합형)	Type II (농축처리형)
황(%)	95.0 ± 1.0	80 ± 2.0
탄소(%)	5.0 ± 0.5	18 ± 1.0
탄화수소(%)	0.5 ± 0.05	2.0 ± 0.1
비중(25℃)	1.90 ± 0.02	1.71 ± 0.02
점도(135℃)	25 ~ 100	35 ~ 100

* Type I, II는 ASTM C1159의 개질 유황에 대한 분류에 따름.

황을 건설재료로 활용하기 위한 연구를 착수하면서 시작되었으며, 60%의 모래와 40% 유황을 혼합시 우수한 강도와 내산성을 나타낸다는 것을 증명한 이후로 다양한 연구가 진행되어왔다^{1~3)}.

특히, 1973년 Vroom은 유황을 올레핀 탄화수소 고분자와 반응시켜 개질시키는 중합(polymerization : cyclopentadiene oligomer와 dicyclopentadiene을 함유하는 개질재와 polymeric 반응물질에 기초한 방법) 공정과 sulfur solvable 고분자 농축액을 생성하는 농축 처리(condensed liquidation : 유황을 올레핀 탄화수소 고분자들과 조합하여 유황 농축액으로 활용하는 방법) 공정이 개발되었고, 그 결과 1975년 캐나다 Calgary의 Alberta에서 유황 콘크리트가 최초로 상업적으로 생산되었다^{4, 5)}.

대부분의 개질 유황 바인더 합성에 이용되는 방법인 Polymerization method는 유황을 소량의 개질제와 용융 조건 하에서 반응시킨 것으로써, (유)황에 첨가제(cyclopentadiene과 같은 hydrocarbon group)를 반응시켜 140℃ 내외의 공정온도하에서 Diels-Alder 반응으로 열가소성 수지의 특성을 지니는 유황바인더(SPB; sulfur polymer binder)를 제조한다. 이렇게 만들어진 유황바인더는 기존 (유)황에서의 달리 황의 결정구조가 억제되고, 연성(ductility)이 증가되어 기존 골재의 접합물질로 사용되던 시멘트를 대체할 수 있는 바인더로서 역할이 가능하다. 이때 사용되는 개질제 함량이 높을수록 중합 반응이 증가해 고온의 용융된 결합재를 고상으로 냉각시키는 과정이 길어져 생산성 및 에너지 효율 측면에서 불리하고, 냉각된 고상의 바인더라 할지라도 고상으로 존재하기보다는 과냉각된 상태, 즉 반 점액상태로 존재할 가능성이 높아 개질제 함량 최소화 및 반응온도 조절 등의 공정기술이 검토되어야 한다.

또한, 유황바인더를 활용한 유황 콘크리트의 동결융해저항성, 수분저항성, 안정성, 유황 냄새 제거 등의 물성 개선을 위한 다양한 첨가제도 적용되고 있다.

3. 유황 콘크리트의 제조 및 특성

유황과 폴리머(hydrocarbon)를 반응시켜 노란색을 띠는 액

상의 유황바인더를 합성한 후에 유황바인더와 다른 매질을 이용하여 원하는 모양(형태)으로 만들어 내면 시멘트 2차 가공산업(상하수도관, 블록, 해양구조물 등) 전반에 적용 가능한 유황바인더 기반의 저탄소·녹색 건축자재를 제조할 수 있다<그림 2>.

결합재로 사용하는 유황은 정유사의 탈황공정에서 발생하는 부산물로, 가치있는 자원으로 활용하고자 오래전부터 노력해왔으며, 미국에서는 이미 규격으로 정해서 사용하고 있다. 일본은 하수관, 판넬, 수로관 등에 사용함으로써 부식에 대한 내구성을 높이며 시멘트 사용을 대체함으로써 저탄소기술을 실현하고 있다.

기존 포틀랜드 시멘트 대체를 위한 SPB 기반 제품의 경우, 양생메커니즘(curing mechanism)을 갖고 있는 유기물의 수분이 없는 열가소성 콘크리트(thermoplastic concrete)이며, 내화학성, 초속경성, 고강도 등에서 기존 포틀랜드 시멘트보다 우수해 큰 압축강도와 탄성계수 및 최대응력 시 변형 능력이 크며, 뛰어난 내산성능, 염소이온차단성을 특징으로 하는 제품 개발이 가능하다<그림 3, 표 3>.

유황 콘크리트의 가장 큰 장점 중 하나는 내화학성으로 <그림 4>와 같이 황산용액(acid solution)에서 6개월간 침치시 중량손실이 0.5% 이하이며, <그림 5>와 같이 초속경성 및 고강도 측면에서 우수한 특성을 보였다.

시멘트의 수화에 사용되는 물이 유황 콘크리트에서는 사용되

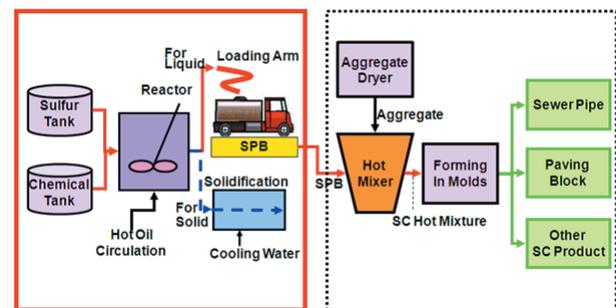


그림 2. 유황바인더 제조공정 및 이를 활용한 2차 가공 제품 모식도

• 일반 콘크리트	자갈 36%	모래 40%	시멘트 15%	물 9%
• SPB 콘크리트	자갈	모래	SPB	Filler

그림 3. 일반콘크리트와 유황콘크리트의 구성 재료비

표 3. SPB 기반 콘크리트와 일반 콘크리트의 특징 비교

특징 비교	SPB 기반 콘크리트	일반 콘크리트
양생메커니즘	상 변화	화학반응(수화반응)
양생시간	2 ~ 3시간 후, 최고강도의 80% 발현	7 ~ 28일 소요
물 사용 여부	물이 필요없음. 겨울에 시공가능	겨울 시공 불가능
재생 여부	재생 사용가능	재생 불가능

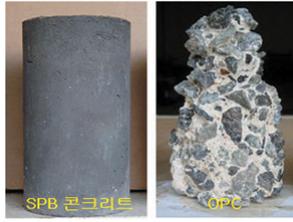


그림 4. 내화학성 실험 비교

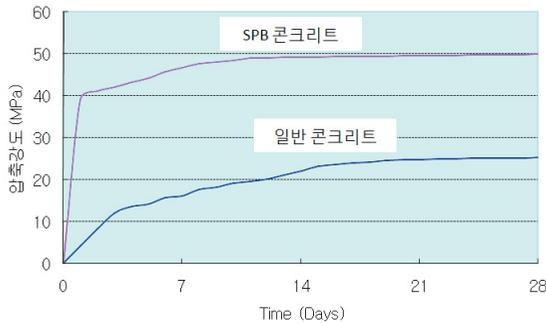


그림 5. 초속경성 및 강도 비교실험

지 않으므로 동결융해저항성이 우수하다. 한국도로교통연구원에서 실시한 SPB기반 콘크리트의 물성평가에서는 동결융해 300 사이클후 시편의 평균 상대동탄성계수는 96.5%이며, 중량 변화율은 0.18% 정도로 매우 우수한 물성치를 보였다. 또한 <표 4>와 같이 한국건설생활환경시험연구원을 통한 항균성 실험(시험방법: KICM-FIR-1002, 사용균주: Escherichia coli ATCC 25922/Pseudomonas aeruginosa ATCC)에서도 황이 가지고 있는 고유한 항균특정도 확인할 수 있다.

유황 콘크리트의 제조시 특유의 냄새가 발생하는데 한국철도연구원(시험방법: Modified British Standard, BS 6853/ 시험조건: chamber 내에서 140°C 조건에서 10분간 가열 후, 기체 채집)을 통해 SPB 기반 제품의 휘발성 유기물질 시험 (volatile organic compounds test; VOC)을 실시한 결과 유황 콘크리트의 휘발성유기물질은 TWA(매일 8시간 작업 시 작업장 평균 허용농도) 조건보다 매우 낮은 수치를 보였다.

4. 유황 콘크리트의 전망

국내 석유화학산업의 부산물인 부생유황을 대량으로 사용하는

표 4. 유황콘크리트의 항균성 실험결과

시험항목	시료구분	초기농도 (CFU/40P)	24시간후 농도 (CFU/40P)	세균감소율 (%)
대장균에 의한 항균시험	BLANK	382	1,150	-
	MSPB	382	1	99.7
녹농균에 의한 항균시험	BLANK	374	1,133	-
	MSPB	374	1	99.7

표 5. 휘발성유기물질 시험결과

Sample	H ₂ S	SO ₂	Unknown
Asphalt	0.366	0.311	0.101
SPB	1.232	0.943	0.102
OSHA1에서 정하는 TLV2기준 TWA3	10	2	n.a.
STEL4	15	5	n.a.

1. OSHA(Occupational Safety and Health Administration, US Department of Labor)
2. TLV(Threshold Limit Value - 건강에 영향 없이 일할 수 있는 농도)
3. TWA(Time-Weighted Average - 매일 8시간 작업 시 작업장 평균 허용농도)
4. STEL(Short Term Exposure Limit - 15분간 노출 시 최고 허용농도)

방법의 일환으로 유황 콘크리트를 이용한 저탄소·녹색 건설자재를 개발하여 사용하게 되면 단순 원료 수출수준에서 소재의 고부가가치화를 도모할 수 있을 것으로 사료된다.

유황계질 바인더를 활용한 콘크리트 제품은 각종 오염원 배출을 줄일 수 있을 뿐만 아니라 전체 공정에서 발생하는 CO₂를 30% 이상 저감할 수 있어 에너지 절약 및 부생자원의 고부가가치화 그리고 저탄소를 동시에 만족하는 방법이 될 수 있다. 또한 유황 바인더 기반 콘크리트는 압축강도, 인장강도, 휨강도 등의 우수한 역학적 특성 및 내부식성, 내화학성, 항균성, 동결융해저항성 등의 내구성능을 가지고 있으므로 이를 활용한 콘크리트 제품 개발이 향후 활발히 진행되기를 기대한다.

참고문헌

1. Duecker, W.W., "Admixtures Improve Properties of Sulfur Cements", Chemical and Metallurgical Engineering, Vol. 41, No. 11 1934, pp. 583 ~ 586.
2. Kobbe, W.H., "New Uses for Sulfur in Industry", Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 16, No. 10, 1924, pp. 1,026 ~ 1,028.
3. ASTM C 1159, 1987 Annual Book of ASTM Standards, V. 04.05, ASTM, Philadelphia, 1987, 9390 pp.
4. Vroom, A.h., "Sulfur Cements, Process for Making Same and Sulfur Concretes Made Therefrom", U.S. Patent No. 4, 058, 400, Nov. 15, 1977.
5. Vroom, A.h., "Sulfur Cements, Process for Making Same and Sulfur Concretes Made Therefrom", U.S. Patent No. 4, 293, 463, Oct. 6, 1981.
6. McBee, W.C., and Sullivan, T.A., (Assigned to U.S. Department of Commerce), "Modified Sulfur Cement", U.S. Patent No. 4,311,826, Jan 19, 1982.

담당 편집위원 : 이현승(한양대학교) ercleehs@hanyang.ac.kr