

Manufacture of melting temperature controllable modified sulfur (MS) and its application to MS concrete

Jin-Hee Kim^{*,**}, Jin Sub Choi^{**} and No Hyung Park^{*,†}

^{*}Korea Institute of Industrial Technology (KITECH), Ansan 426-910, Korea

^{**}Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received September 4, 2014)

(Revised November 26, 2014)

(Accepted December 5, 2014)

Abstract In this study, we manufactured melting temperature controllable modified sulfur (MS) and studied the properties of sulfur modified cement concrete (SMC). We investigated the effects of sulfur and pyridine content on melting temperature of MS. The reaction is confirmed by measuring Raman spectroscopy. The SMC was produced at Water (W)/Cement (C) = 45 wt%, Sand (S)/Aggregate (A) = 45 wt% and 5, 10, 15 and 20 % of MS on the basis of conventional portland cement, respectively. And then physical properties such as compressive strength, splitting tensile strength and permeability of SMC were measured. As MS added, permeability was decreased, while strength and spalling properties were improved. To confirm the safety of MS and SMC, pyrolyzed gas chromatography (P-GC) and gas hazard test were conducted. The results showed that MS and SMC were relatively safe at an elevated temperature.

Key words Modified sulfur (MS), Melting temperature, Concrete, Sulfur-modified cement concrete (SMC), Compressive strength, Permeability

융점 제어형 개질유황의 개발 및 이를 활용한 콘크리트의 특성 연구

김진희^{*,**}, 최진섭^{**}, 박노형^{*,†}

^{*}한국생산기술연구원, 안산, 426-910

^{**}인하대학교, 인천, 402-751

(2014년 9월 4일 접수)

(2014년 11월 26일 심사완료)

(2014년 12월 5일 게재확정)

요약 본 연구에서는 용융 온도 제어형 개질 유황(MS)을 제조하였고, 이를 포함한 개질유황시멘트콘크리트(SMC)의 특성을 연구하였다. 저융점 개질유황의 합성에 있어서 황 함량과 피리딘 함량에 따른 효과를 살펴보고, 반응은 라만분광기를 이용하여 확인하였다. SMC는 일반 포틀랜드시멘트 대비 Water (W)/Cement (C) = 45 wt%, Sand (S)/Aggregate (A) = 45 wt%로 하였고, 5, 10, 15, 20 %로 개질유황 혼입율을 다르게 하여 제조하였다. 그리고 SMC의 압축강도, 쪼갬인장강도, 투수계수 등의 물성을 측정하였으며 비폭렬성을 확인하였다. 개질유황이 첨가됨에 따라 낮은 물흡수율을 보였으며, 강도 증가와 비폭렬성 증진에 다소 효과가 있음을 확인하였다. 또한, MS와 SMC의 안전성을 확인하기 위하여 Pyrolyzed-gas chromatography(P-GC)를 통한 고온에서의 발생 물질 및 가스 독성 실험을 진행하였고, 그 결과 고온에서의 안전성을 확인할 수 있었다.

1. 서론

최근 국내에서는 석유제품 생산의 증가로, 원유 정제량이 늘고 있다. 원유를 정제하는 공정 중 탈황과정을

거쳐 유황이 부산물로 생성되고 있으며, 2003년부터 20만 톤 이상의 잉여유황이 발생되기 시작하였다. 또한, 2009년부터 약 120만 톤의 유황이 부산물로 생성되고 있다. 생성된 유황은 주로 비료, 아스팔트, 화학약품 등의 분야에서 사용되고 있으나, 국내 생산량의 약 50 % 정도만 소비되고 나머지는 소비처를 찾지 못하고 있는 실정이다. 원유 정제 설비의 증가와 고도화시설 등으로 유황 발생량이 지속적으로 증가할 것으로 추정

[†]Corresponding author

Tel: +82-31-8040-6227

Fax: +82-31-8040-6220

E-mail: mohyung@kitech.re.kr

Table 1
The formulation of SMC

Sample	W/C (wt%)	S/A (wt%)	Content (kg/m ³)				
			H ₂ O	OPC*	Sand	Aggregates	MS
MS-5	45	45	165	367	766	940	18 (5 %)
MS-10	45	45	165	367	752	923	37 (10 %)
MS-15	45	45	165	367	766	940	55 (15 %)
MS-20	45	45	165	367	752	923	73 (20 %)

*OPC: ordinary portland cement.

되어 폐유황의 다양한 활용처의 개발이 절실한 실정이다[1].

이러한 유황을 모르타르 혼화제 및 콘크리트용 혼화제로 적용하려는 시도는 100년 전부터 진행되어 왔으며, 이를 이용하여 유황 콘크리트가 개발되었다. 유황 콘크리트는 이러한 폐유황의 대단위 소비가 가능하다는 이점이 있고, 기보고된 연구에서와 같이 일반 포틀랜드 시멘트로 제조된 콘크리트에 비하여 염해, 중성화 및 산 등의 화학물질에 의한 내부식성이 높고 항균성도 있다는 장점을 가지고 있는 것으로 알려져 있다[2-8].

유황 콘크리트는 시멘트 대신 개질유황을 결합재로 사용하고, 이를 각종 골재와 혼합하여 콘크리트를 제조한다. 일반적으로 현재 사용되고 있는 유황콘크리트의 경우 유황이 물에 용해되지 않기 때문에 개질유황을 용융시킨 용융물을 사용한다. 유황의 용융온도가 120~140°C로 제조환경에 제약이 따르며, 타설 후 급속 냉각에 따른 시험체 내·외부의 온도 차로 인한 표면 함몰 현상 등으로 그 적용범위가 한정되어 있다[9-11].

본 연구에서는 기존 유황콘크리트의 단점을 개선하기 위하여 용해 온도를 제어 가능한 개질유황의 개발을 목표로 하였고, 이를 위하여 황을 개질 처리하였고, Raman 분석을 통하여 황이 적절히 개질이 되었는지의 여부를 측정하였다. 또한, 개질된 황을 혼화제로 사용하여 일반 포틀랜드 시멘트와의 물성 평가를 통하여 품질 개선효과에 대해 검토하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 재료

MS를 합성하기 위하여 유황(미원화학주식회사, 99 %)을 사용하였고, 디사이클로펜타디엔 (dicyclopentadiene, Acros사, 95 %, DCPD), 피리딘(pyridine 삼전순약, 99 %)을 사용하여 개질유황을 제조하였다. SMC를 제조하기 위해서 보통 포틀랜드시멘트(쌍용양회), 잔골재는 인천산 세척해사를 사용하였다.

2.2. 실험 방법

2.2.1. 실험 계획 및 배합[12]

개질유황의 콘크리트 성능 평가는 W/C = 45 wt%, S/A = 45 wt%로 배합을 정하였다. 슬럼프는 가장 범용적으로 사용되는 150 ± 25 mm, 공기량 5.0 ± 1.5%, 최대 굵은 골재 25 mm를 사용하여 배합을 시행하였다. MS의 첨가량은 시멘트 사용량의 5, 10, 15, 20 wt% 중량비로 외할로 첨가하였다. 콘크리트 특성평가를 위한 시험 배합표는 Table 1과 같다.

2.2.2. 개질 유황(Modified sulfur, MS)

자동 온도 제어 방식으로 일정한 온도가 유지되는 항온조 내에 1 L 4-neck 유리반응기 내에 분말 유황 256.48 g을 투입하여 130°C에서 유황을 용융시킨 후 반응기 임펠러를 교반시키면서 DCPD 38.5 g을 25분간 서서히 투입하여 급격한 발열을 제어하였다. 투입 완료 후 130°C로 유지하면서 120~150분간 반응을 진행하였다.

반응 생성물의 색상이 오렌지 색깔의 투명 상태에서 암적색으로 짙어진 시점에서 pyridine 25.6 g을 투입하여 90분간 추가적인 반응을 진행시켰다. 반응 시간이 진행됨에 따라 색상이 더욱 진해지면서 점도가 생기기 시작하는 시점에서 4-neck 마개를 열어 미반응 pyridine을 증발시켰다. 증발 후 반응을 종료시키고 상온에서 서냉시킴으로써 고상의 MS를 제조할 수 있었다. 이 때 유황 256.48 g을 기준으로하여 유황 함량을 30, 50, 70, 100, 120 %로 조정하면서 MS를 제조하였다. 또한 기존 연구에서 기준이 되었던 pyridine 25.6 g을 100 % 기준으로 하여 pyridine 함량을 0 % (0 g), 75 % (19.2 g), 87.5 % (22.4 g), 120 % (30.72 g), 150 % (38.4 g)로 조정하면서 MS를 제조하였다.

2.2.3. Raman 구조 분석

Raman 분석을 통하여 황이 적절히 개질이 되었는지의 여부를 측정하였다. 그 결과를 통하여 개질 여부 및 MS에서의 유황의 존재 형태를 확인하였다.

2.2.4. 압축강도 시험

KS F 2405인 “콘크리트의 압축강도 시험” 방법에 준해 시험하였다. Ø100 × 200 mm 크기의 원주형 공시체를 사용하였으며, 시험별로 3개씩 제작하였으며, 제령(7일, 28일, 56일)간 22 ± 2.5°C의 수중양생 후 최대용량 200톤의 압축시험기로 강도를 측정하였다.

2.2.5. 쪼갬인장강도 시험

KS F 2423인 “콘크리트 쪼갬 인장 강도 시험” 방법에 준해 시험하였다. 공시체를 시험기 가압판 위에 편심하지 않도록 설치한 후, 일정한 속도로 하중을 가하여 공시체가 파괴될 때 공시체가 쪼개진 면에서의 길이를 2개소 이상에서 0.1 mm까지 측정하여 그 평균을 공시체 길이로 하고, 3개의 샘플의 측정치를 평균하여 쪼갬인장 강도를 측정하였다.

2.2.6. 방수성 시험

① 미세공극분석

50 × 50 × 250 mm의 사각형 공시체를 반으로 절단하여 절단면을 160배, 300배의 배율로 콘크리트 시편을 관찰하였으며, 2560 × 1704 픽셀을 가진 화상으로 컴퓨터에 인식하여 촬영하였다.

② 투수계수

시험체를 건조한 후 시험체 측면을 에폭시나 파라핀으로 방수처리 하였다. 방수처리제가 완전히 경화한 상태에서 시험체의 무게를 측정 후 성형할 때의 윗면으로부터 0.1 N/mm²의 수압을 1시간 가하였다. 그리고 수압을 가한 시험체를 투수시험 장치에서 꺼내어 표면 물기가 있는 부분의 수분을 빨리 닦아낸 후 무게를 측정하였다.

2.2.7. 불연성능 및 비폭렬성 시험

콘크리트의 고온 폭렬성은 콘크리트 적용에 있어서 매우 중요한 특성이다. 일반적으로 화재시 콘크리트 내부의 수분 팽창에 의한 폭렬 파편으로 인한 외상이 인명 피해의 주요 원인으로 알려져 있다. 이에 본 연구에서는 비폭렬성 실험을 실시하였고, 이는 ISO834 규격을 이용하였다. 고온(1200°C 이상)의 가열로 속에 2개의 시험체(OPC, 액상 5%)를 넣고, 약 1시간 동안 시험체를 가열하여 시험체의 외관을 확인하였다.

2.2.8. 고온 안전성 평가

개질유황의 열분해 시 발생하는 물질을 확인하기 위해 열분해 가스크로마토그래피(pyrolyzed gas chromatography, P-GC)를 측정해 보았다. 우선 열중량 분석기(Thermogravimetry analyzer, TGA)를 이용하여 분해되는 온도 구간을 확인한 후, 그 구간에 따라 열분해 시 발생하는 기체를 분석해 보았다.

그리고 이때 발생하는 가스의 위해성을 평가하기 위해 가스 유해성 시험을 수행하였다. 가스유해성 시험은 KS F 2271 “건축물의 내장재료 및 구조의 난연성 시험” 방법에 준하여 실험하였다. 일정한 열원에 노출된 시험편에서 발생하는 연소가스에 시험용 흰쥐를 노출시켰을 때, 쥐의 행동을 규정된 시간동안 지속적으로 측정, 쥐가 행동을 정지할 때까지의 시간(행동정지 시간)에 의해 재료의 불연성능을 판단하였다. 시험체는 실제의 것과 동일한 구성 재료로 하며, 시험체가 실내의 접하는 면에 대하여 2회 실시한다. 성능기준은 쥐의 평균 행동정지시간이 9분 이상이어야 한다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유황 및 pyridine 함량에 따른 MS의 용점변화

유황 함량에 따른 개질유황의 온도에 따른 점도 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 기존 실험에서 수행하였던 유황 함량이 100%(256.48 g)을 기준으로 120%(307.776 g)로 합성한 경우 100°C에서 녹기는 하나, 지점토 정도의 높은 점도를 보였으며, 유황 함량이 감소함에 따라 점도가 대체적으로 낮아지는 경향을 보였다. 예외적으로 유황 함량 100%의 경우 매우 낮은 점도를 보였다. 유황 함량이 30%인 경우 상온에서도 액상으로 흐르는 정도의 점도를 가졌다. 유황 함량 50%의 경우에는 빨리 굳지 않고 상온에서 지점토처럼 말랑한 정도였으며, 60°C에서 녹기는 하나 매우 끈적한 성질을 나타내었다. 즉, 유황의 함량을 조절하는 방식으로 용해 온도의 제어가 가능한 MS를 합성할 수 있었다.

다음으로 pyridine 함량에 따른 개질유황의 온도에 따른 점도 변화를 Fig. 2에 나타내었다. Pyridine 함량이 높아질수록 대체로 점도가 낮아지는 경향을 보였으며,

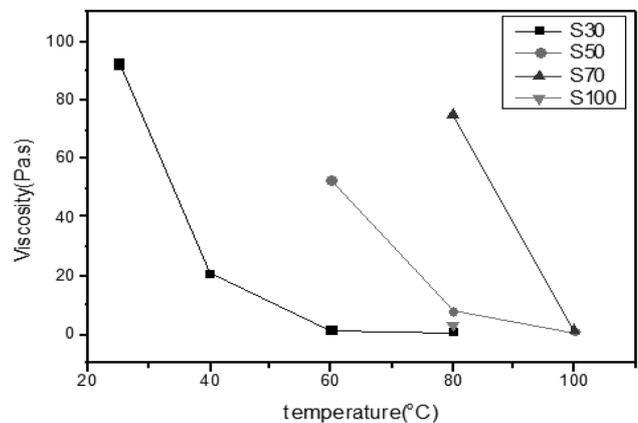


Fig. 1. Viscosity changes with the sulfur content.

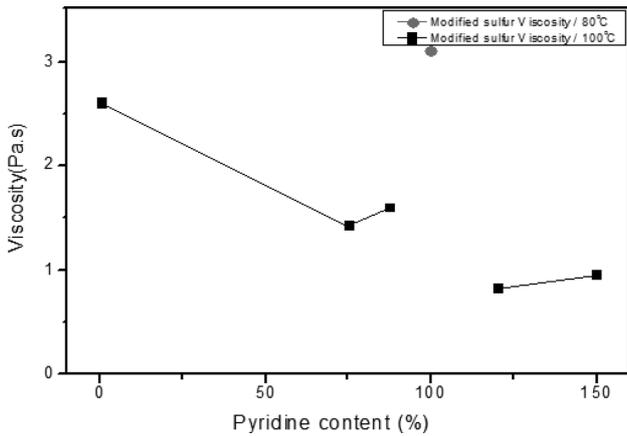


Fig. 2. Viscosity changes with the pyridine content.

pyridine 함량이 100 % 이상에서는 점도가 높아지는 경향을 보였다. 이는 같은 샘플을 같은 온도로 점도를 측정하였을 때, 시간이 지남에 따라 점도가 약간 높아지는 것으로 pyridine의 가소 효과에 기인된 것으로 판단되고, 과량에서 점도가 다시 올라가는 것은 pyridine과의 반응시 과도한 발열에 의하여 반응이 과다하게 진행되는 것에 의한 것으로 예상된다.

3.2. Raman 측정 결과

Raman 측정 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 유황 단독의 Raman 분광 분석결과는 유황의 밴딩모드가 150.6(bending (b)), 216.8(b), 244(b) cm^{-1} 에서 나타났으며, 스트레칭모드는 434(stretching), 467.2(s) cm^{-1} 에서 피크를 확인할 수 있다. 그리고 일반적으로 올레핀계 고분자의 Raman 결과는 1500 cm^{-1} 부근에서 넓은 피크가 나타난다[13]. 이것으로 유추하여 중합이 효과적으로 이루어졌는지를 확인하였다. 일반적으로 상온에서 8각 고리로 존재하는 유황이 4개의 분자로 구성된 선형형태로 개질되었음을 Raman의 결과를 통하여 확인할 수 있었다.

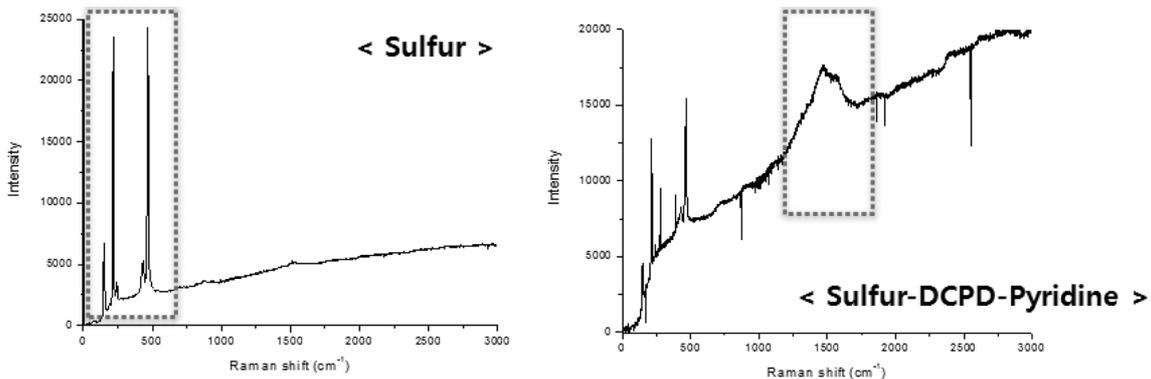


Fig. 3. The results of Raman measurements.

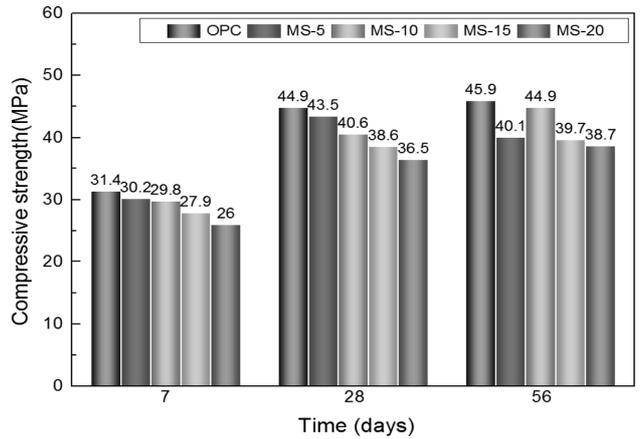


Fig. 4. Compressive strength changes with aging time.

3.3. 개질유황 콘크리트의 압축강도 시험 결과

Fig. 4에 압축강도 시험 결과를 나타내었다. 재령 7일의 경우 개질유황을 혼입한 콘크리트가 OPC에 비해 다소 강도가 떨어지는 경향을 보였으나, 장기 재령으로 갈수록 압축강도의 증가현상을 나타내었다. 개질유황 혼입을 10%에서 꾸준한 강도 발현이 있는 것으로 확인되었다. 일반적인 기존의 유황콘크리트의 경우는 시멘트에 비해 골재와의 결합력이 낮아 물리적 특성이 많이 낮아지는 것으로 알려져 있다, 그러나 본 연구의 개질 유황의 경우는 골재와 시멘트 사이에서 시멘트와 같이 경화되는 수경성을 보이므로 비교적 거의 유사한 물성을 보이는 것으로 판단된다.

3.4. SMC의 쪼갠인장강도

Fig. 5에 개질유황 콘크리트의 쪼갠 인장강도 시험 결과를 나타내었다. 그림과 같이 장기재령으로 갈수록 OPC에 비해 높은 쪼갠인장강도를 보였으며 개질유황 혼입율이 5%일 때 3.23 MPa으로 가장 높은 쪼갠인장강도를

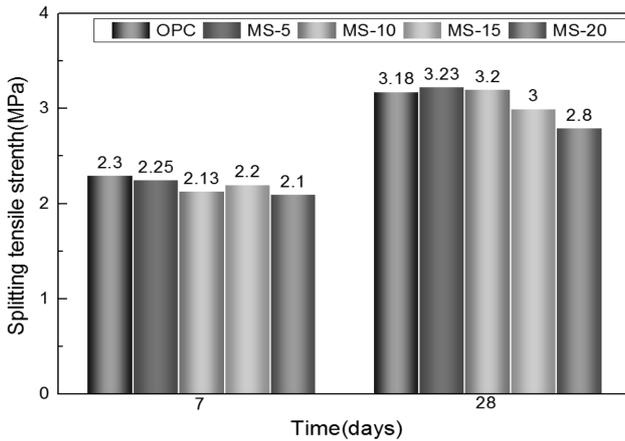


Fig. 5. Splitting tensile strength changes with aging time.

나타내었다. 이외에 콘크리트로의 활용을 위한 다양한 물성을 측정해 본 결과 MS의 함유량이 5~7% 정도일 때 최고값을 보였다. 그러나 내산성, 염화이온침투저항성, 탄산화도 등의 화학적 특성의 경우는 MS의 함유량이 증가할수록 좋아지는 것을 확인할 수 있었다.

3.5. SMC의 방수

3.5.1. 미세공극

공극 직경의 크기가 감소됨에 따라 개질유황의 공극의 상태를 확대 및 분석하기 위해 개질유황 액상의 혼입율에 따른 공극의 충전상태의 이미지를 촬영해 Fig. 6에 나타내었다.

개질유황 혼입율이 증가할수록 공극이 감소하는 것으로 확인되었다. 이는 개질유황이 충전효과를 가지고 있는 것으로 판단된다.

Table 2
The results of P-GC measurements

Decomposition section (°C)	The components of emitted gas
100~320	Polyethersulfone HCl cyclopentadiene/cyclohexadiene pyridine isopropylbenzene/ethyltoluene Indene
320~440	CS ₂
600	CS ₂

Table 3
The results of gas hazards test

Test·inspection item	unit	KS F 2271	
		1 time	2 time
Gas hazard test	Action down-time	min, 14 min sec 23 sec	14 min 4 sec

3.5.2. 투수계수

그림에 개질유황의 투수계수 평가 시험결과를 나타내었다. 개질유황의 혼입율이 증가할수록 낮은 물흡수를 보였다. 개질유황 혼입율이 20%일 때 가장 낮은 물흡수를 보였다.

3.6. SMC의 불연성능 및 비폭렬성

비폭렬성 시험 전, 후의 개질유황 콘크리트를 외관을 촬영하여 Table 4에 나타내었다. 외관 모습을 통해서, 개질유황 5% 혼입 콘크리트는 아주 미세한 균열만 일어났을 뿐 다른 폭렬현상은 일어나지 않았으며, OPC(개질유황 혼입 0%)는 윗부분이 이석된 것을 확인하였다.

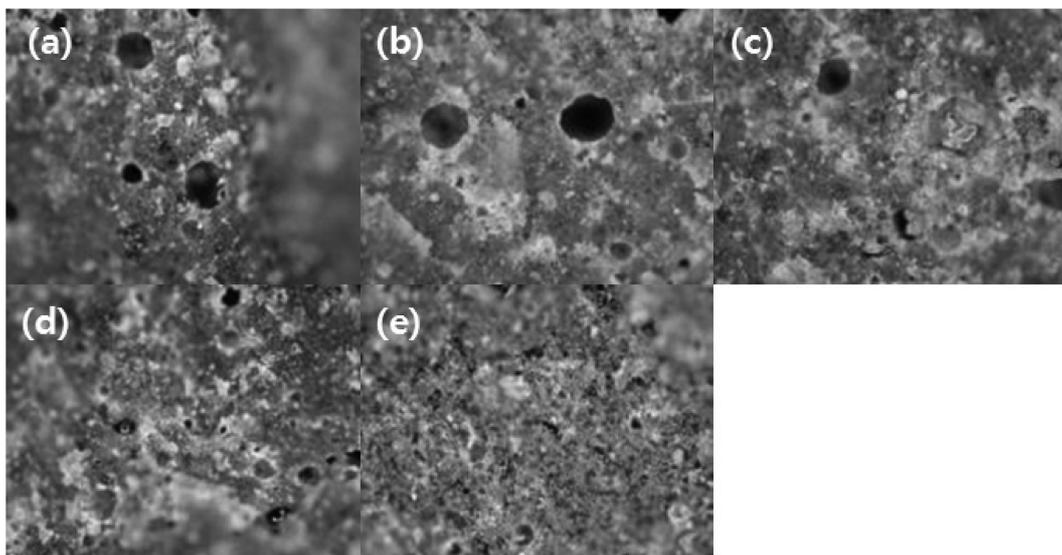


Fig. 6. Microscopy measurement.

Table 4
Characteristics of the concrete against spalling

	Before the test	After the test
Conventional concrete		
5 % MS concrete		

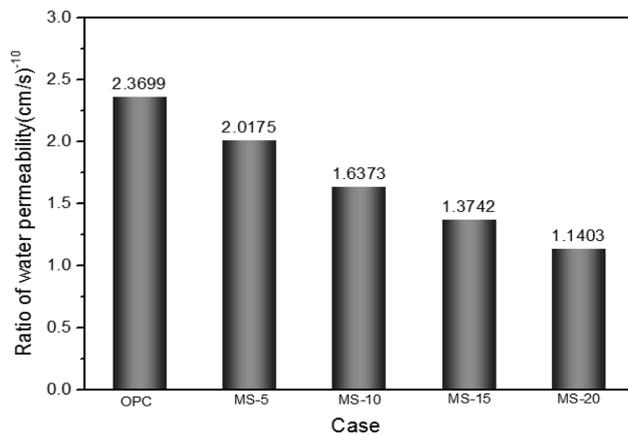


Fig. 7. Ratio of water permeability changes with aging time.

3.7. SMC의 고온 가스유해성 평가

P-GC를 통하여 고온에서 발생하는 가스의 종류를 확인하여 Table 2에 정리하였다. 그리고 발생하는 가스의 유해성을 평가하였고, 그 결과는 다음과 같다.

불연성 시험은 시험체(10%-개질유황콘크리트)를 총 3개를 대상으로 가스유해성 시험을 통해 판단하였다. 재료의 불연기준은 2개의 시험체 모두 마우스 행동정지시간이 9분 이상이어야 기준에 만족한다. 그 결과, 14:23과 14:04로 14분을 넘는 결과로 기준에 만족하였다.

4. 결 론

MS의 용점과 SMC의 압축강도, 쪼갬인장강도, 방수성 시험, 비폭렬성 시험, 가스유해성 실험을 통하여 얻어진

연구의 결과를 정리하면 다음과 같다.

1) 압축강도는 OPC에 비해 다소 떨어지는 경향을 보였으나, 쪼갬인장강도는 재량 28일 진행 후 OPC는 3.18 MPa, MS 5% 혼입 콘크리트가 3.23 MPa로 약 2%의 증가가 있는 것으로 나타났다. 이는 MS 혼입 시 콘크리트의 강도 증가에 다소 효과가 있음으로 판단된다.

2) 방수성 시험의 경우, 미세공극 분석에서 MS 혼입이 증가할수록 공극이 감소하는 것으로 나타났다. MS가 충전효과를 가지고 있어, 콘크리트의 수밀성을 높여주기 때문에 우수한 투수저항성을 나타낸 것으로 판단된다.

3) 비폭렬성 시험 결과, 일반 시멘트는 윗부분이 이석되었지만 MS 5% 혼입 콘크리트의 경우 아주 미세한 균열만 일어난 것으로 나타났으며, 이는 MS의 혼입이 콘크리트 비폭렬성을 증진시키는 것으로 판단된다.

4) SMC의 경우 일반 콘크리트가 가지는 취약한 비폭렬성을 증가시킬 뿐만 아니라 투수저항성을 보완해주어 화학적, 물리적 침식이 일어날 수 있는 현장에 적용이 가능할 것으로 판단된다.

5) MS의 안정성 실험 결과에서 고온부분에서 CS₂가 발생함을 확인 했지만, CS₂의 경우는 저농도에서 인체에 무해한 것으로 알려져 있고, 본 SMC에는 소량의 MS가 첨가되므로, 화재 시 그리 문제가 되지 않을 것으로 판단된다. MS를 10% 혼입한 시험체의 가스유해성 시험은 14분을 넘는 결과로 기준에 만족하였다. 따라서 개질유황 콘크리트의 현장 적용 후, 환경과 인체에 무해할 것으로 판단된다.

References

- [1] K.H. Kim, D.C. Shin, H.J. Jung, J.N. Lee and B.G. Kim, "The quality properties of mortar for using hydraulic modification sulfur as admixture for cement", *J. Rec. Const. Resources* 6 (2011) 81.
- [2] M.S. Shin, K.H. Kim, S.W. Gwon and S.W. Cha, "Durability of sustainable sulfur concrete with fly ash and recycled aggregate against chemical and weathering environments", *Constr. Build. Mater.* 69 (2014) 167.
- [3] M.M. Vlahovic, S.P. Martinovic, T.D. Boljanac, P.B. Jovanic and T.D. Volkov-Husovic, "Durability of sulfur concrete in various aggressive environments", *Constr. Build. Mater.* 25 (2011) 3926.
- [4] K.H. Chung and Y.K. Hong, "Weathering properties of elastic rubber concrete comprising waste tire solution", *Polym. Eng. Sci.* 49 (2009) 794.
- [5] S.G. Bea, S.W. Gwon, S.W. Kim and S.W. Cha, "Physical properties of sulfur concrete with modified sulfur binder", *J. Korean Society of Civil Engineers.* 34 (2014) 763.
- [6] S.W. Cha, K.S. Kim and H.S. Park, "Manufacture of modified sulfur polymer binder and characteristics of sulfur concrete", *J. Korea Concrete Institute* 23 (2011)

- 40.
- [7] S.G. Yu, H.j. Choi, H. Kwon, N.K. Park and G.D. Kim, "Properties of portland cement concrete with the addition of a modified sulfur polymer", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 20 (2010) 192.
- [8] S.H. Bae, "Characteristics of sulfur mortar and concrete", *J. Korea Concrete Institute* 4 (1992) 58.
- [9] J.H. Yoon, Y.S. Yoo and J.K. Lee, "Sulfur concrete", *J. Korea Concrete Institute* 15 (2003) 46.
- [10] W.W. Duecker, "Admixtures improve properties of sulfur cements", *Chem. Metall. Eng.* 41 (1934) 583.
- [11] W.H. Kobbe, "New uses for sulfur in industry", *Ind. Eng. Chem.* 16 (1924) 1026.
- [12] K.D. Kim and S.G. Kang, "Manufacturing artificial lightweight aggregates using coal bottom ash and its application to the lightweight-concretes", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 18 (2008) 211.
- [13] M.A. Rodriguez-Perez, R.A. Campo-Arnaiz, R.F. Aroca and J.A. de Saja, "Characterisation of the matrix polymer morphology of polyolefins foams by Raman spectroscopy", *Polymer.* 46 (2005) 12093.