

아스팔트의 위생학적 이용에 관한 연구 (제 1 보)

개량지시약적정법에 의한 아스팔트의 산가 측정

우세홍 · 김선덕 · *주대수

서울보건전문학교 위생과 · *국립공업표준시험소

Studies on the Sanitary Scientific Utilization of Asphalt

Acid values determination of asphalt by improved indicator titration

Se-Hong Woo, Sun-Duek Kim, *Dae-Soo Chu

Dept. of Sanitary Science, Seoul Health Junior College

*National Industrial Standard Research Institute

Abstract

Acidic substances contained in asphalt are affect upon emulsitiability of asphalt and its adhesion with aggregates, and therefore, detemination of acidity of asphalt is of important one.

However, there has not been established a method of precisely determining the acidity of asphalt.

This paper reports on an improved color-indicator titration method, by which the acid number of asphalt is determined.

By treating benzene solution of asphalt with alcohol, acidic constituents were selectively extracted into alcohol solution, while asphaltic matters precipitated.

A color-indicator titration method then was applied to the resultant faint-colored solution.

The change of color at end point was clearly observed, and the results were obtained with good reproductivity and checked well with the results by the I.P. 177/64 method.

Alcohols having not more than three cabon atoms have been found suitable for extraction.

I. 서 론

아스팔트중에 함유되어 있는 산성물질은 아스팔트의 유화, 아스팔트골재의 접착성 등에 영향을 미치는 중요한 성분이다. 그러므로 아스팔트를 평가하는 경우 산성도는 중요한 평가의 기준이 되며 이 기준¹⁾이 미달인 경우 환경위생에 미치는 영향이 크므로 아스팔트중에 함유되어 있는 산성물질을 신속하고 정확히 정량하는 것이 매우 중요하다. 아스팔트중에 존재하는 산으로는 카르본산이나 phenol 과 같은 약산이 있다. 이들 산

에 대한 정량은 지시약적정법¹⁻³⁾과 전위차적정법⁴⁻⁷⁾이 있다. 그러나 전위차적정법은 시간이 소요되는 결점이 있고 지시약적정법도 종전의 변색범위가 불명확한 결점이 있다. 따라서 위 결점을 보강하고자 아스팔트의 산가측정법으로서 간단한 방법인 지시약적정법에서 명확한 변색점⁸⁾(종점)을 찾을 수 있는 개량법에 대하여 검토하였다. 아스팔트의 benzene 용액을 alcohol 로 처리하면 아스팔트는 침전되고 유기산⁹⁾은 잔류된다는 것은 이미 알려져 있다¹⁰⁾. 이 성질을 이용하여 개량지시약적정법에 의하여 아스팔트중에 있는 산의 정량을 시도하였다. naphthenic acid 의 첨가시험과 전위차법에

의한 산가측정의 결과로부터 아스팔트 중에 산성성분은 정량적으로 alcohol-용액중에 추출되는 것이 확인되었으며 또 추출에 사용되는 alcohol은 탄소수 4이상인 것은 부적당하고 methyl alcohol, ethyl alcohol, isopropyl alcohol인 경우에 alcohol 양이 각각 45~50%, 60~65%, 75~85% 이상의 액을 용매로 사용하여서 좋은 결과를 얻었기에 보고하는 바이다.

II. 실험방법

1) 시 료

시료는 Table 1에 표시한 것과 같으며 SN 5는 침입로 20~30, 350~450의 아스팔트를 65:35의 비율로 혼합하여 시료로 사용하였다.

Table 1. Properties of Asphalts

Sample	Type of Asphalt	Penetration at 25°C
SN 1	Straight Asphalt	80~100
SN 2	Straight Asphalt	120~150
SN 3	Straight Asphalt	120~150
SN 4	Straight Asphalt	120~150
SN 5	Straight Asphalt	60~80

2) 시 약

(a) 용매: Toluene, Benzene, Ethyl alcohol, Ethyl alcohol-water(85:15), Isopropyl-alcohol-water(49:1)

(b) 표준적정액: 0.1N-KOH 수용액, 0.1N-HCl 수용액, 0.1N-alc. KOH 용액, 0.03N-alc. KOH 용액, 0.03N-alc HCl 용액.

(c) 지시약: 1% Alkali Blue 6B
1% α -Naphthal Benzene

3) 정량 조작

(a) 개량지시약적정법

시료액 1g을 beaker에 정확히 칭량하여 benzene 10 ml에 완전히 용해시킨다. 이 용액을 적정 flask¹¹⁾에 옮기고, benzene 5 ml를 사용하여 beaker를 씻어 적정 flask에 합친다. ethyl alcohol 60 ml을 가하여 2~3분간 방치후 magnetic stirrer로 교반하면서 표준액 0.03N-alc. KOH 5 ml를 소량씩 가한다. 아스팔트의 대부분이 침전하여 용액이 투명하게 되면 지시약 α -naphthal benzene 0.2 ml를 적가하여 과잉의 KOH를 0.03N-alc. HCl로 역적정한다. 아스팔트의 산가는 아스팔트

1g 중에 함유되어 있는 산을 중화하는데 필요한 KOH의 mg 수로 표시하고 다음 식에 의하여 계산한다. 산가¹²⁾(mg KOH/g) = $N \times (V - V_0) \times M / W$.

N: alc. KOH의 규정농도

V: 적정에 필요한 KOH의 ml 수

V₀: Blank 시험에 사용한 KOH의 ml 수

M: KOH의 분자량(56.1)

W: 시료 Asphalt의 중량(g)

(b) 전위차적정법: I.P. 177/64

(c) 지시약적정법: I.P. 100/53 T.

III. 실험결과 및 고찰

1) 추출용액의 검토

개량지시약적정법은 아스팔트의 benzene 용액에서 아스팔트를 침전시켜 용액을 투명하게 하여 종점의 변색점을 명확히 하는데 있다. 이 경우 아스팔트의 benzene 용액에서 아스팔트를 침전시키기 위하여 alcohol을 사용하여 아스팔트를 침전시킬 때 alcohol의 영향을 검토하기 위해서 다음의 실험을 하였다.

아스팔트 약 2g을 정확히 칭량하여 일정량의 benzene에 용해시킨 후 이 용액이 100 ml가 되도록 alcohol을 가한다. 잘 교반한 후 2분간 방치한 다음 용액을 다른 용기에 옮긴 후 침전한 아스팔트를 건조, 칭량한 후 침전율을 계산했다. 이 실험의 시료로 SN 4를 사용했다.

또 benzene 용액을 10 ml씩 증가시키면서 앞의 실험을 실시하였다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 alcohol의 종류에 따라서 아스팔트의 침전상태가 다르고 탄소수가 큰 alcohol일수록 아스팔트의 침전율은 저하된다.

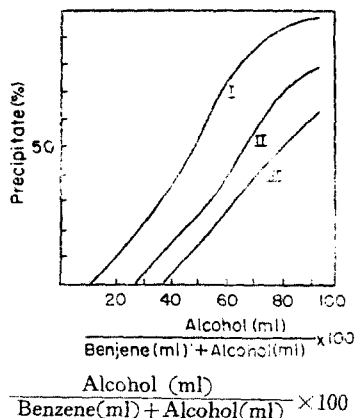


Fig. 1. Effect of Concentration of Alcohol on Asphalt Precipitation

- ① methyl alcohol ② ethyl alcohol
③ isopropyl alcohol

alcohol의 아스팔트에 대한 용해력은 alcohol의 분자량이 커지면 용해력도 커진다. 용액이 투명하여 지시약의 변색으로 종점을 판정할 수 있을 때의 아스팔트의 침전율은 45~55%이상 때부터이다. 따라서 Fig. 1로부터 benzene, alcohol용매인 경우 methyl alcohol, ethyl alcohol, isopropyl alcohol이 45~50%, 60~65%, 75~85% 이상의 용매를 사용하면 적정시 종점을 쉽게 구할 수 있다.

2) 산성 성분의 추출

개량지시약적정법은 benzene 용액에서 아스팔트를 침전시켜 alcohol용액중에 추출된 산성 성분을 중화적정하여 정량하는 방법이다. 따라서 아스팔트중의 산성 성분이 정량적으로 alcohol용액중에 추출되는가를 확인하기 위하여 naphthenic acid의 첨가량을 변화시키면서 시료 SN 4를 사용하여 산가를 측정했다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 아스팔트중의 산성 성분은 거의 완전히 alcohol 용액중에 추출되어 침전중에는 함유되지 않았다.

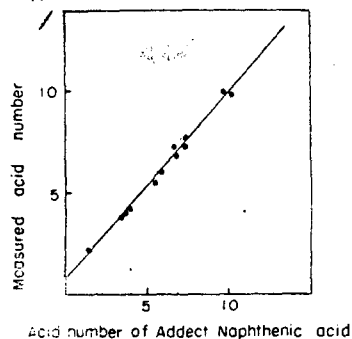


Fig. 2. Extraction of Acidic Constituents

3) I.P.법과 개량지시약적정법의 비교

I.P. 100/53 T, I.P. 177/64와 개량지시약적정법으로부터 얻어진 결과를 비교해 보면 Table 2와 같다. I.P.

Table 2. Composition of Acid Numbers of Asphalts Measured by the I.P. Methods and Improved Color-Indicator Titration

Sample	Acid Number (mg KOH/g)								
	I.P. 100/53 T			I.P. 177/64			Improved color indicator titration		
SN 1	0.13	0.08	0.04	0.09	0.09	0.09	0.11	0.09	0.09
SN 2	0.16	0.15	0.20	0.26	0.30	0.31	0.38	0.34	0.33
SN 3	0.10	0.08	0.08	0.14	0.14	0.14	0.17	0.18	0.16
SN 4	0.09	0.10	0.09	0.14	0.12	0.13	0.15	0.15	0.15
SN 5	0.61	0.61	0.62	0.80	0.79	0.79	0.88	0.86	0.89

177/64는 미분법¹³⁻¹⁵⁾에 의해서 종점을 결정했다.

I.P. 100/53 T(지시약적정법)는 지시약으로서 0.1% alkali blue 6B 20 ml을 사용하기로 되어 있으나 지시약의 색이 너무 짙으므로 10 ml을 사용했다.

그러나 이 방법은 아스팔트가 용액중에 분산되어 청색을 띄기 때문에 청색에서 적자색으로의 변화를 확인하기에는 매우 힘들었다.

따라서 적정오차는 다른 방법에 비해서 컸으나 이 방법에 의해서 얻어지는 산가는 다른 방법보다 낮은 수치를 나타냈다. 아스팔트를 toluene에 용해시킨 용액은 methyl alcohol-water (85:15)를 가하면 아스팔트는 Tar 상으로 되어 침전한다. 이 침전은 교반시 용액중에 분산하여 적정시 종점의 확인을 방해하고 침전중에 용액이 포함되어 있어 산가가 다른 방법보다 낮은 값을 가지는 것으로 생각된다. I.P. 177/64(전위차적정법)과 개량지시약적정법의 결과를 비교하면 전체적으로 개량지시약적정법은 I.P. 177/64보다 높은 산가를 나타내나 두 방법은 거의 동일한 값을 나타냈다. 이와 같은 점으로 보아 개량지시약적정법은 다른 방법

Table 3 Acid Numbers of Mixed Asphalts

Sample	Measured Acid number	Calculated Acid number	
A SN 1	0.10		
B SN 2	0.35		
Composition of Mixture			
A(%)	B(%)		
16.1	83.9	0.26	0.31
27.6	72.4	0.31	0.28
9.9	90.1	0.30	0.33
70.3	29.7	0.15	0.17
72.9	7.1	0.16	0.17
51.7	48.3	0.22	0.22

에 비해서 장치가 간단하고 종점이 정확하고 측정시간 재현성 등으로 보아 만족할 만한 방법이라 생각된다.

4) 혼합 아스팔트의 산가

SN 1과 SN 2를 적당한 비율로 혼합한 것을 시료로 하여 개량지시약적정법에 의해서 산가를 측정했다.

언어진 값과 계산값과의 비교를 Table 3에 표시했다.

계산값의 SN 1과 SN 2의 산가는 Table 2의 개량지시약적정법에서 구한 산가의 평균이다. 이 표에서 보는 바와 같이 측정치와 계산치는 거의 일치한다.

IV. 결 론

개량지시약적정법에 의해서 아스팔트의 산가측정의 연구를 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 지시약적정법에 의한 아스팔트의 산가측정에 있어서의 난점인 종점의 확인은 아스팔트의 benzene 용액에 alcohol을 가하여 대부분의 아스팔트를 침전시켜 언어지는 alcohol 용액은 담색투명하기 때문에 종점을 명확히 구할 수 있다.

2) 아스팔트중의 산성성분은 침전하는 아스팔트중에 함유되지 않고 정량적으로 alcohol 용액중에 추출된다.

3) 추출용매로서 사용되는 alcohol은 탄소수 3이하의 것이 적당하고 methyl alcohol, ethyl alcohol, isopropyl alcohol인 경우 용매 전체에 대해서 45~55%, 60~70%, 75~85% 이상에서 좋은 결과를 얻었다.

4) 본법과 전위차적정법(I.P. 177/64)에 의한 각종 아스팔트의 산가를 측정한 결과 양자의 값은 거의 일치했다.

참 고 문 헌

- 1) *Standard method for testing petroleum and its products (8th Ed)* 1959. Serial No. I.P. 100/53 T 26th Ed. 1967. serial No. I.P. 213/66 T (London Inst. of petroleum)
- 2) G. Charlot, R. Ganguin: *Les Méthodes d'Analyse des Reactions en solution*. Masson Paris, 1951.
- 3) R.G. Bates: *Electrometric pH Determinations, Theory and practice*, Wiley, New York, 1954.
- 4) *Ibid.*: 26th Ed. Serial No. I.P. 177/64, 1967.
- 5) W. Nernst: *Ibid*, 4, 129, 1889.
- 6) H.V. Malmstadt: *E.R. Fe⁺⁺*, *ibid*, 27, 1757, 1955.
- 7) J. Bierrum: *Metal Amimine Formation in Aqueous solution*, Hause and Son, Copenhagen, 1957.
- 8) I.M. Kolthoff, N.H. Furman: *Potentiometric Titration*, Wiley, New York, 1931.
- 9) Sommer: *L.H.J.R. Gold, G.M. Goldbery, and N.S. Marans, J. Am. Chem. Soc.*, 71, 1509, 1949.
- 10) Barth E.J.: *Asphalt Science and Technology, Gardon and Breath science publishers Ltd.* 150, 1962.
- 11) Kukin, I.: *Anal. chem.* 29, 461, 1967.
- 12) Hammett L.P.: *Physical organic chemistry*, New York McGraw-Hill, Book Company, Inc. chapter IX, 1940.
- 13) H.V. Malmstadt: *Anal. chem.* 26, 1748, 1954.
- 14) P. Delahay: *Anal. chem.* 20, 1212, 1948.
- 15) D.A. Maclunes: *M. Dole. J. Am. Chem. Soc.* 51, 1119, 1929.