

廢타이어의 熱分解와 生成物의 利用

日本兵庫縣立工業試驗場

平田好顯

1. 序

原料고무消費量 世界第2位인 日本에 있어서 고무廢棄物에 의한 環境汚染에 對해서 眞摯하게 생각하지 않으면 안된다. 從來부터 燒却, 埋立 등의 處理方法도 있으나 資源이 不足한 日本에 있어서 技術上 經濟上의 問題點도 많으나 고무廢棄物을 資源으로 해서 再利用하는 方向에서 檢討할 것이 바람직하다. 萬一 고무廢棄物이 資源으로서 리사이클되면 自然界에 放出되는 廢棄物量도 減少하고 資源保護와 同時에 環境汚染을 막을 수가 있다.

이 事實을 原料고무消費量의 折半以上을 占하는 타이어에 對해서 생각한다는 것은 大端히 重要하다 廢타이어의 再利用技術의 開發도 1) 原形체로 利用, 2) 粉碎 또는 截斷에 의한 利用, 3) 再生 고무에 의한 利用 4) 分解에 의한 利用 등 各方面으로부터 研究가 계속되고 있다. 그러나 어느 方法이든 꼭 滿足되는 것은 아니고 工業化에 對해 技術的 經濟的으로 많은 問題를 남겨두고 있다. 모오터어리제이션의 進展에 依하여 타이어生産도 急速하게 增加하고 今後廢타이어의 排出도 減少되지는 않는다. 한편에 있어서 타이어는 一定한 性能이 要求되어 또 타이어에 使用되는 고무의 種類도 限定되어 고무配合도 메이커에 依한 큰 差는 없다. 그위에 他의 廢棄物에 比해서 外部汚染도 적고 分別回收도 比較的 容易한 것 등의 利點이 생각된다.

排出量이 많기 때문에 再利用의 用途는 一時的인 것으로는 處理不可能이며 恒久的으로 量的 安定되는 것이 아니고선 안된다. 故 때문에 廢타이어의 再利用은 單只 物理的인 應用은 아니고서 熱分解에 依하여 生成物을 素原料에 되돌려서 完全利用할 것이 바람직하다. 이

에는 많은 難問題가 있으나 基本的으로는 1) 廢타이어 定量回收 시스템의 確立, 2) 熱分解處理工程의 短縮, 3) 分解生成物의 完全利用, 4) 處理能率보다도 生成物의 特性向上을 優先, 5) 2次 公害의 完全防止, 6) 分解生成物은 關聯業界內에서의 利用을 생각하는 것 등이다 따라서 單只熱分解工程뿐 아니라 廢타이어의 回收, 前處理 및 生成物의 用途開發도 極히 重要한 事項이다. 兵庫縣에선 兵庫縣立工業試驗場에 있어서의 基礎研究를 根基로 해서 神戶製鋼所에 있어서 廢타이어 熱分解의 工業化를 進陞시키고 있다. 이에 關聯한 廢타이어熱分解와 生成物의 利用에 對해서 말하기로 했다.

2. 廢타이어의 回收

廢타이어의 再利用을 檢討할 경우 再利用技術의 開發以前에 問題로되는 것은 廢타이어의 回收를 어떻게 하느냐하는 것이다.

大概의 경우 極히 簡單하게 必要量이 回收될 수 있는 것이라고 假定해서 計劃될 수 있으나 回收시스템과 最低回收確保量을 決定하는 것은 極히 重要한 일이며 이에 依해서 實施의 可能性과 處理量이 決定된다.

廢타이어의 回收는 新타이어의 流通과 結付되어 시스템化한 逆流通機構를 만들어야 할 것이다.

또 이에는 回收地域의 大小 或은 地形 道路網의 整備의 有無에 依해서도 難易가 있다. 回收는 公害防止의 思想에 徹하고 回收의 經費의 節減과 能率化를 기하지 않으면 안된다. 그러나 少量이지만 廢타이어를 利用하는 各種의 業者가 있으며 既存의 廢타이어 回收기구를 壓迫 하지 않게끔 充分한 配慮가 必要하다. 再生고무 등의 用途에는 大型타이어가 利用되는 故로 必然적으로 小型타이어의 比率이 많아지는 것으로 생각된다.

圖 1에 廢타이어 回收經路圖의 1例를 들었다.

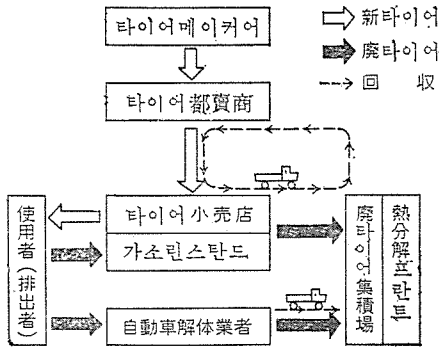


圖 1 廢타이어의 回收

3. 前處理

廢타이어熱分解의 前處理로서 破碎가 必要하다 廢타이어의 熱分解處理가 타이어의 形態 그대로 切斷된 極히 經濟的이지만 소작과는 달라서 그 熱履歷과 分解의 均一性을 要求當하기때문에 可及限 均一한 크기로 破碎할 必要가있다. 따라서 破碎는 熱分解裝置 및 프로세스의 相違에 不拘하고 重要하게 配慮해야 할 만한 工程이다.

고무는 特히 熱傳導가 나쁘기때문에 粒度가크면 熱分解初期에 表面과 中心部와의 溫度差가 크며 處理過程에서의 熱履歷이 相異해진다.

一般的으로 破碎는 에너지 効率が 나쁜일이지만 고무와같은 彈性體에선 極히能率が 나쁠것이 容易하게 推定된다. 그때문에 破碎處理에 要하는 經費도크며 可及限 能률이좋은 方法을 採用하는것이 熱分解 全工程에 크게 影響한다.

熱分解裝置나 操作의 相違에 依해서 要求되는 破碎方法은 반드시 같은것은 아니다. 어느 方法에선 比較的 큰 形態로 使用되고 他의 方法에선 相當히微粉碎를 必要로 하는 것이있다. 그러나 廢타이어를 微粉으로하는 것은 熱履歷의 均一性에는 期待되나 經費의 上昇과 同時에 粉末表面의 메카노케미칼한 酸化의 增大에 依한 生成物에의 影響도 考慮하지 않으면 안된다.

破碎方法에는 特殊한 破碎機에 依해서 타이어를 그대로 粉碎하는 것으로 부터 타이어를 于先 스타이서에 依해서 2分割하고 截斷機에 依해서 適當한 크기로 하고 다시 粉碎機의 能力에 따라서 一段又是 二段으로 粉碎하는 경우 처럼 廣範圍한 處理方法이 있다. 타이어의 크기, 熱分解方式 破碎機能力등에 따라서 破碎以前 或은 中間工程에있어서 비이드 或은 코오드를 能率 좋게 除去하는 것도 하나의 큰 開發要素로된다.

고무의 粉碎機에는 1) 로오루型 쿠라샤아 方式 (크락

카아 로오루, 구라인딩 로우루), 2) 로오타리型 칸터어 方式(高速回轉型, 低速回轉型), 3) 디스크型 구라인더어 方式, 4) 回轉壓縮煎斷方式, 5) 特殊衝擊 煎斷方式 등이있다.

고무는 所謂 常溫에서 고무狀態이며 가장 彈性이 크며 破碎가 되기어렵다. 그때문에 고무를 高彈性領域外에서 處理하기 爲해서 液體 窒素又是 其他의 方法으로 低溫으로 冷凍 함으로써 고무에 脆性을 付與해서 破碎能率을 올린다. 또反對로 고무를 高溫側으로 破碎함으로써 고무의 煎斷強度의 低下에 依한 能率化를 피하는 등各種의 試圖가 行해지고 있다.²³⁾

如此히 廢타이어의 熱分解의 前處理로서 破碎는 全工程의 經濟性을크게 左右하기 때문에 綜合的見地에서 慎重하게 檢討할 問題이다.

4. 熱分解

4.1 熱分解方式

廢타이어의 破碎片을 熱分解할 경우 如何한方式으로 熱을 주어야하는가를 決定하지 않으면 안된다.

特히 熱傳導가 나쁜 고무를 有效하게 熱分解하는 方法의 검토가 必要하다. 熱分解方式에는 1) 固定床方式 2) 移動床方式, 3) 流動床方式등으로 나눌수가 있다.

1) 固定床方式은 熱分解反應의 調節이 容易하나 處理能率은 不良하다. 따라서 連續作業을 行하기 爲해선 2) 移動床方式 이 든지 3) 流動床方式에 依하지 않으면 안된다. 移動床方式에는 스크류우移動型, 로오타리 이키이론型 或은 直立重力移動型등이 있다. 또 調節된 流動床은 廢타이어를 能率 좋게 熱分解 할수가 있다.

熱分解生成物은 各各의 裝置에 應한 分離採取操作을 생각하지 않으면 안된다.

用途에따라서는 生成物의 精製工程도 必要케된다.

4.2 熱分解條件

廢타이어는 如何한 條件으로 熱分解를해도 가스成分 油成分 固形殘留物을 生成하는에는 變함은 없으나 生成量 및 性質은 크게다르므로 利用目的을 考慮해서 條件決定을 하지 않으면 안된다. 生成物의 用途適性 및 附加價値에 依해서 어느 成分을 重點的으로 考慮하는 가에 依해서 달라진다.

前에 前處理로서 廢타이어의 破碎가 必要함을 말했으나 破碎타이어의 크기 決定도 生成物의 特性과 經濟性으로 부터 決定된다. 이에 依해서 1) 分解効率, 2) 生成物의 特性, 3) 코오드, 비이드의 分離 4) 移動(流

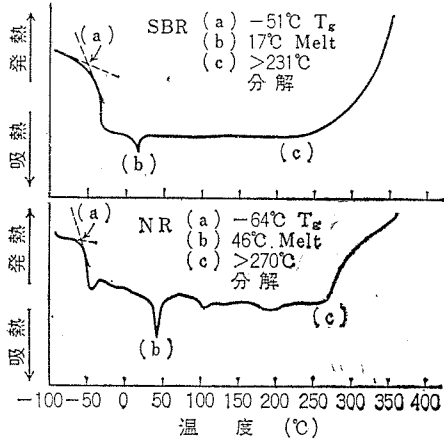


圖 2 고무의 熱分解

動)性, 5) 處理價格에의 影響이 變한다.

分解溫度는 破碎타이어의 熱履歷을 決定하는 重要한 條件이다. 不活性가스속에서 NR, SBR의 熱分析을 行하면 圖 2와 같이 230~270°C 附近으로 부터 고무分子의 分解切斷이 始作되어 重量減少가 認定된다.

然이나 如斯히 낮은 分解開始溫度에선 大量의 廢타이어를 處理하는 것은 不可能하다. 實際로 大量處理를 行하는데는 分解方式의 差異는 있으나 550°C 以上의 溫度가 必要할 것이다.

또 分解를 均一化하는 데는 可及限 短時間에 分解하지 않으면 안된다.

表 1에 分解溫度에 依한 分解 生成物의 變化傾向을 表示했다.

가스成分을 主體로 生覺하면 分解溫度가 높아지면 炭化水素가 低分子化하고 가스量이 增加하고 水素, 메탄을 增加하나 칼로리는 若干 低下한다. 가스成分을 氣體 燃料로하는 데는 發生量으로부터 생각하여서 高溫이 바람직 하다.

油成分은 分解溫度가 上昇하면 裝置內滯留時間과의 關聯도 있고 漸次로 低分子化하고 가스化가 進陞된다.

따라서 分子量은 低溫分解일 수록 크며 溫度上昇과 滯留時間의 增加와 함께 2次分解에 依한 分子崩壞 때문에 分子量分布가 점차로 넓어진다. 또 分解雰圍氣에 따라서는 고무炭化水素의 炭化가 進陞된다.

여기서 固形殘留物이란 타이어속에 配合된 카이본블랙을 變化없이 採取하려고 하는 것이다. 分解溫度에 敏

表 1 分解溫度에 依한 各成分의 變化

成分 分解溫度	가스成分		油成分		固形殘留物 (量)(粒度)
	(量)	(칼로리)	(量)	(分子量)	
低溫(500°C)	↓	(大)	(多)	(大)	(多) (小)
高溫(1000°C)(著多)	↑		↑	↑	↑

感하게 變化하고 너무 低溫이되면 殘留物表面에 未分解 고무가 殘留하고 高溫이되면 殘留物表面에 炭素의 析出又は 酸素에 依한 浸食이 急速하게 進陞한다. 따라서 固形殘留物의 用途에 따라서 條件調整을 細密하게 行하지 않으면 안된다.

分解雰圍氣의 調整은 生成物의 性質과 分解速度에 關聯해서 重要하다. 분위기는 酸素(空氣) 存在, 酸素(空氣) 차단, 水素存在, 水蒸氣存在, 不活性가스存在 등 廣範圍한 熱分解試驗이 行해졌다. 4) 酸素가 存在하는 熱分解에선 部分燃焼가 일어나므로 發熱反應으로서 取扱된다. 反對로 酸素가 存在하지 않는 熱分解는 吸熱反應으로 된다.

분위기는 그壓力에 對해서도 常壓, 加壓, 減壓으로 變化해서 檢討가 行해져왔다. 5) 5)

如斯한 분위기의 變化는 分解速度에 關係함과 同時에 生成하는 油成分이나 固形殘留物의 特性에 크게 影響을 준다. 酸素가 存在하면 分解溫度를 低下시켜 處理能率을 向上시키나 各各의 生成物에 酸素付加를 수반하는 分解가 附隨의으로 일어난다. 圖 3은 NR-BR브

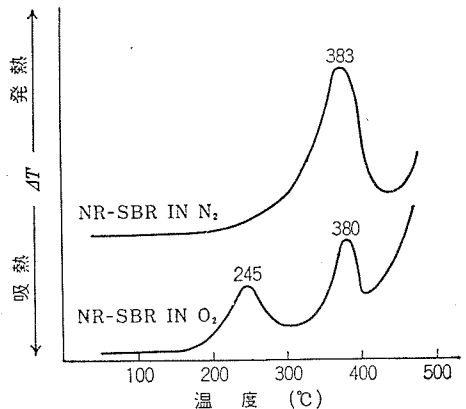


圖 3 BR-NR 브랜드 加硫物의 酸素속 및 窒素속의 熱分析

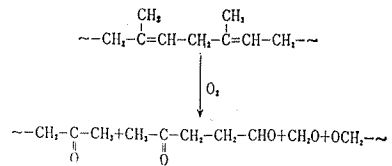


圖 4 酸素의 存在에 있어서의 分解의 促進

랜드 加硫物의 酸素中 및 질소中에서의 熱分析을 表示했다. 明白히 酸素의 存在下에서 低溫으로 酸化分解가 일어남을 알 수 있다. 또 圖 4는 고무分子에 酸素의 存在에 依한 分解의 促進을 表示했다.

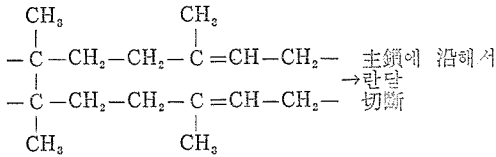
固形殘留物인 카이본블랙에 對해선 雰圍氣가 水蒸氣나 炭酸가스라도 酸化는 完全히 防止가안된다. 萬一 生成物의 變化를 不願한다면 酸素(空氣)를 차단 할 것이 바람직하다.

4.3 加硫고무의 熱分解

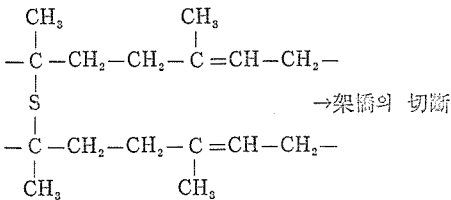
加硫고무의 熱分解를 天然고무를 例로해서 酸素가 없는 狀態에 對해서 생각하면 于先 加熱해도 架橋구조 때문에 簡單히 軟化熔融하지 않는다. 따라서 架橋構造의 破壞와 主鎖分子의 切斷과의 雙方을 생각하지 않으면 안된다.

于先 加熱에 依해서 다음과같이 架橋部分의 切斷이 일어난다코되어있다.

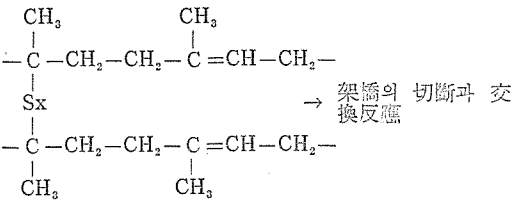
1) 過酸化물 加硫



2) TMTD加硫



3) 硫黃加硫



如斯히 架橋劑의 種類에 依해서 多少 相違는 있으나 架橋結合이 切斷해서 架橋結合部分을 除去하면 生고무의 熱分解와 거의 同様の 기구로 分解가 進行하는 것으로 생각된다. 分解는 溫度, 時間, 분위기 등의 調節에 依해서 分解過程의 各種의 生成物을 安定된 狀態로 얻을 수가 있다. 圖 5의 一般의 分解過程을 推定했다.

圖 5에 있어서 (1)加硫한 고무가 (2) 架橋部分의 切斷을 일으키며 이어서 (3) 포리이소프렌의 主鎖의 切斷이 始作된다. (4) 切斷에 依해서 安定化하는 것. 이소프렌노모머의 生成, (5) 切斷한 末端이 環化하는 것 등 各種의 變化가 일어난다. 따라서 (6) 더렌 및 (8) 各種의 芳香族化合物이 生成한다. 따라서 分解가 進行되면 (11) 水素, 메탄을 爲始하여 (10) 各種의 低分子炭化水素가 增加한다. 加硫에 依한 結合部分은 (12) 切斷切斷되어 再結合에 依하여 安定化하거나 硫化亞鉛이나 硫化水素를 生成하는 것으로 생각된다. 如斯한 分解過程은 같은 速度로 進行하지 않으므로 分解條件

에 依해서 가스組成 油組成에 큰 分布差異가 생긴다.

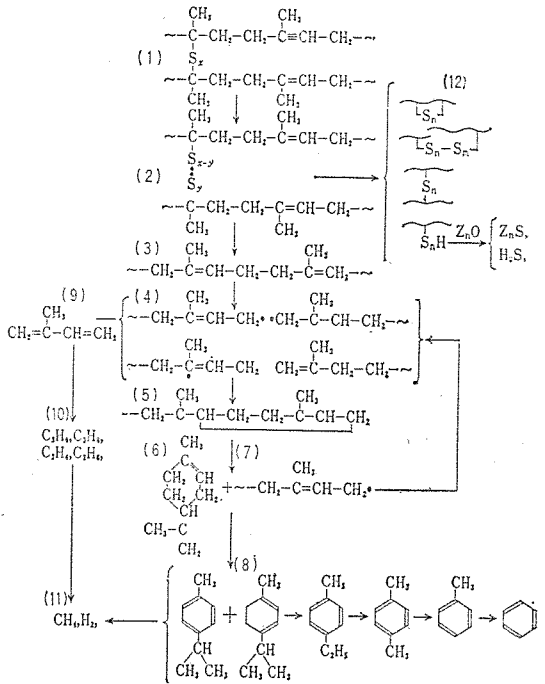


圖 5 加硫天然고무의 熱分解過程

4.4 熱分解에 있어서의 配合劑, 副資材의 舉動

廢타이어의 熱分解는 加硫고무 以外에 카아본블랙과 無機配合藥品에 기인하는 固形殘留物의 問題와 타이어에 使用된 타이어코오드, 비이드의 處置에 對해서도 不可避한 檢討事項이다.

廢타이어는 熱分解가 進行하면 고무가 分解氣化하고 重量減少하면 카아본블랙과 無機配合藥品이 남는다. 酸素가 存在하면 炭酸가스의 生成에 依해서 表面이 粗雜해지고 表面官能基의 含酸素量이 增加하나 高溫의 경우에는 水蒸氣나 炭酸가스로도 表面官能基가 變化한다.

또 表面에 炭素의 析出을 隨伴하여 性質이 低下할 可能性이 있다. 固形殘留物을 고무用補強劑로서 利用할 경우에는 極力酸化를 防止할 것이 要望된다. 이들의 現象을 圖 6에 模型化했다. 固形殘留物로 되는 成分中 카아본블랙以外에서 가장 많은 成分은 亞鉛이다. 이것은 타이어에 配合된 酸化亞鉛이 殘留하기 때문이다. 酸化亞鉛의 殘留는 加硫고무의 分解過程에서 配合硫黃의 約 70%를 不活性인 硫化亞鉛으로서 固着하여 脫硫劑로서 有効하게 作用한다. 熱分解溫度가 높을 수록 硫黃의 固定率은 높아지나 1,000°C 附近으로되면 酸化亞

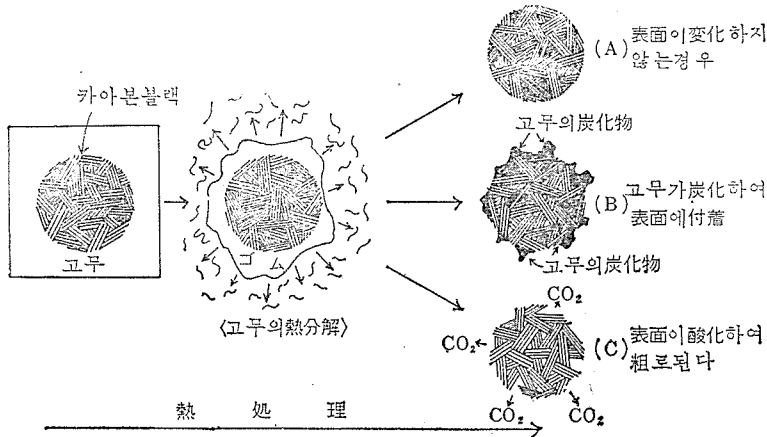


圖 6 條件을 달리한 廢타이어의 熱分解에 의한 카아본블랙의 回收

鉛이 昇華飛散한다. 이 生成한 硫化亞鉛의 粒子는 X線 回折의 結晶子의 測定으로부터 數 μ 程度로서 카아본블랙의 約 1/10이다.

然이나 熱分解過程에서 水分이 存在하면 水分量の 增加와 함께 硫化亞鉛의 生成을 妨害하여 油成分의 硫黃含量이 增加한다.

其他無機成分으로서 微量配合物 或은 附着物 灰分으로부터 칼슘, 티탄, 矽素, 마그네슘, 鐵 등이 微量이기는하나 各各認定된다. 타이어에는 비이드나 타이어코오드가 使用되고 있다. 廢타이어를 破碎함에 當하여 비이드를 미리分離 除去할 경우 그대로 破碎 할경우가 있다. 破碎時에 낮은 비이드는 工程의 適當한 箇所에서 磁選에 依해서 分離하지 않으면 안된다.

廢타이어의 破碎片이 작아지면 타이어코오드의 分離가 容易하게 된다. 現在使用되고 있는 타이어코오드는 나이트론이 많으나 破碎片에 나이트론코오드가 남으면 熱分解時에 CO₂, CO, H₂O, CH₄, C₂H₄ 등의 分解가스가 많아 진다.

5. 熱分解生成物과 그 利用

5.1 廢타이어 熱分解와 生成物의 用途 開發

可能性이 充分考慮된다. 이것을 酸素(空氣)遮斷의 狀態로 로오타리키이룬 方式으로 熱分解를 行하면 吸熱反應 때문에 熱源이 必要하다. 故때문에 가스成分은 熱分解의 主燃料로서 또 一部油成分을 補助燃料로서 使用할 수 있는 것이라고 생각된다. 如斯한 生成物의 用途는 廢타이어를 고무用藥品으로서 리사이클하게 되는 것이다.

圖 7에 熱分解의 프로오사이트를 表示했다.

以下の 各成分은 工業化를 爲한 로오타리키이룬 方式의 파이롯트프 란트로 부터 얻어지는 것이다.

5.2 가스成分과 그 利用

廢타이어의 破碎片을 空氣를 차 단해서 로오타리키이룬方式에 依해서 熱分解를 行하면 熱分解 溫度에 依해서 가스成分, 油成分, 固形殘留物의 比率이 變化한다. 그變化의 1例를 圖8에 表示했다.

廢타이어를 熱分解하면 가스成分

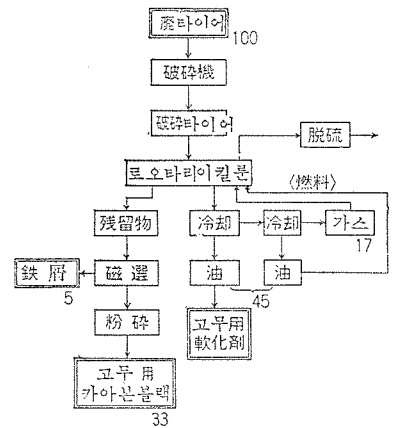


圖 7 廢타이어熱分解프로오사이트

油成分 固形殘留物을 生成하나 用途에 應해서 條件調整을 行하지 않으면 안된다.

타이어는 本來 高級의 카아본블랙이 配合되어있으므로 可及적이던 카아본블랙의 變化가 없게끔 固形 殘留物로서 回收하여 再次 고무用 補強劑로서 利用할 수 있는 것이라고 생각된다. 油成分은 고무分子的 分解에 依해서 生成 한것이므로 고무와 相溶性이 좋으므로 해서 고무用軟化劑로서의 타이어의 重量의 10~20%가 가스成分으로된다. 發熱量은 13,000Kcal/m³程度이며 充分가스燃料로서 使用할 수가 있다.

分解溫度가 높아지면 生成가스量은 增加한다. 가스의 主成分은 分解溫度 600°C를 例로 들면 容量%로 H₂: 20.3, CH₄: 21.6, C₂H₂: 8.8, C₂H₄: 17.7, C₂H₆: 13.1, C₃H₆: 7.1, C₄H₁₀: 6.6, C₄H₈: 2.8, CO: 2.0 등이다.

5.3 油成分과 그 利用

熱分解에 依하여 揮發한 成分을 冷却해서 油로서 捕

集된것에對해서 燃料油로서의 試驗結果를 表2에 表示했다. 表 2 처럼 B-重油와 比較하면 粘度는 重油보다도 낮으며 殘留炭素 灰分은 적으며 硫黃도 1%程度이다. 但 引火點은 低分子炭化水素를 包含하기 때문에 室溫이다. 따라서 必要에 應해서 低沸點分을 分離除去하지 않으면 안된다. 發熱量은 10,010 Kcal/kg이며 燃料로서도 使用可能이다 低分子炭化水素를 包含하기 때문에 蒸留方法에 依해서 180°C以下의 沸點의것을 分離하면 分離된 主成分은 圖 9에 表示하는 것과 같은 化合物이 各各 10% 未滿에서 混在하고 있다.

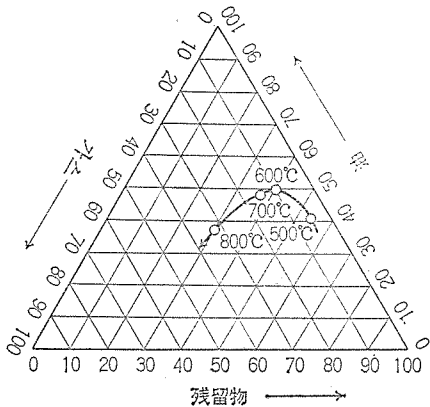


圖 8 分解溫度에 依한 汽油, 殘留物의 比率

또 如斯한 低沸點部分을 加硫溫度의 關係로부터 220°C以下의 化合物을 分離한 油成分에 對해서 고무用 軟化劑로서의 可能性을 表 3의 配合에 依하여 市販프로세스와 比較했다.

表 2. 分解油成分과 B-重油와의 燃料油特性 比較

	分解油成分	B-重油	(規格)
比重	0.9193	0.8912	—
重粘度(Cst50°C)	1.46	39.94	(50以下)
殘留炭素%	1.02	1.53	(8 ")
灰分%	0.00	0.67	(0.05 ")
硫黃分%	1.03	0.75	(3 ")
水分%	0.04	0.08	(0.4 ")
引火點°C	室溫	90	(60 以上)
發熱量kcal/kg	10010	10760	—

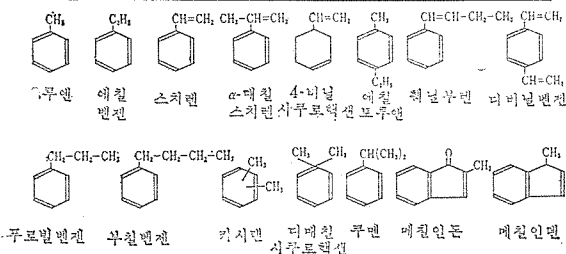


圖 9 低沸點油成分(沸點180°C以下溜分)

表 3 配合

SBR 1,500	100
스테아린酸	2
酸化亞鉛(亞鉛華1號)	5
HAF블랙	45
試料	10
硫黃	2
加硫促進劑MBTS	1.5
" TMTD	0.1

表 4 未加硫配合고무의 무우니이 粘度

分解油成分	PN3	PF1
ML ₁₊₄ (100°C)	51	50

分解油成分; 230°C以下를 蒸溜에 依해서 分離 PN3; 市販나프렌系 프로세스油 PF1; 市販아로마틱系 프로세스油

表 5 配合고무의 物理特性 (150°C加硫)

項 目	加硫時間 (min)	分解油成分	PN3	PF1
引張強度 (kg/cm ²)	15	267	258	263
	20	264	272	268
	30	266	268	267
	40	262	260	260
100%引張 應力 (kg/cm ²)	15	15.6	13.7	13.8
	20	17.8	16.4	15.9
	30	21.2	18.8	19.0
	40	22.6	21.2	21.4
300%引張 應力 (kg/cm ²)	15	73	74	70
	20	87	90	86
	30	110	113	106
	40	121	127	118
伸長(%)	15	770	720	790
	20	700	700	710
	30	600	570	620
	40	570	520	550
硬 度 (JISA)	15	58	54	55
	20	60	56	57
	30	61	57	59
	40	62	58	60

表 6 分解油成分의 特性變化

項目	硫黃	아스팔렌	窒素	순아시	파라핀
고무의 種類					
NR	1.3	4	43	47	6
↑					
NR/SBR	↓	↓	↓	↓	↓
↑					
SBR	0.9	3	37	53	7
市 販 品					
{나프렌系}	2.6	0	1	48	51
{아로마틱}	5.1	0	21	70	10

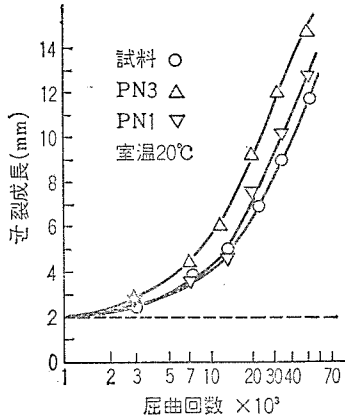


圖 10 屈曲試驗 (龜裂成長)

油成分의 軟化劑로서 의 效果를 未加硫 고무의 무우니이 粘度에 對해서 表 4, 加硫 고무의 物理的性質을 表 5, 屈曲試驗에 依한 龜裂成分을 圖 10에 表示했다. 表 4, 表 5, 圖 10의 結果로부터 市販프로세스 油란 組成的으로는 다르나 配合特性은 比較的 類似한 값이 表示되어 고무用軟化劑로서 의 效果는 充分認定된다. 廢타이어의 사이즈에 基因하는 고무의 種類에 依한 油成分의 組成 變化는 表 6과 같다. 回收되는 廢타이어는 小型타이어가 많다고 豫想되기 때문에 SBR에 近似한 性質의 것으로 된다. 如斯히 油成分은 燃料油로서도 고무用 軟化劑로서도 使用이 可能하다.

5.4 固形殘留物과 그利用

廢타이어 中의 카아본블랙을 變化시킴이 없이 殘留物로서 採取하기는 困難한 問題이다. 그러한 配慮下에 回收된 固形殘留物의 카아본 블랙으로서 의 特性을 表 7에 表示했다.

表 5에 있어서 市販카아본블랙이란 반드시 同一特性은 아니다. 灰分이 많은 것은 亞鉛을 爲始하여 無機成分의 混入 때문이지만 어느것이나 安定된 化合物로되어 있기 때문에 使用上問題는 없다. 揮發分이나 아세톤抽出量이 많은 것은 本來의 카아본블랙에 對한 意味와는 相違하고 附着한 油成分 때문이다.

이 固形殘留物이 카아본블랙으로서 고무配合效果를 보기 爲해 表 8의 配合에 依해서 未加硫고무, 加硫고무의 特性을 測定해서 表 9 및 表 10에 表示했다.

表 9, 表 10 과 같이 市販카아본블랙의 特性이란 꼭 一致하지는 않으나 引張應力이 낮은 것을 除外하면 적어도 GPF 크라스의 價値가 있는것으로 생각된다.

如斯한 特性을 熟知하면 고무補強用 카아본 블랙으로서 使用 할수가 있다.

表 7 固形殘留物(回收카아본블랙)과 市販카아본블랙의 性狀比較

카아본種類	固形殘留物 (回收카아본)	GPF	HAF
DBP吸油量(cc/100g)	78	86	108
PH	9.3	6.5	6.9
아세톤抽出量(%)	4.9	0.3	0.1
揮發分(%)	6.4	1.9	2.2
灰分(%)	9.1	0.2	0.2
加熱減量(%)	0.5	0.4	0.7
沃素吸着量(mg/g)	111.1	27.0	91.2

試驗方法은 JIS K6221에 準했다. 加熱減量은 A法, DBP吸油量은 B法아세톤抽出量은 속스레에 抽出 24時間

表 8 配合

카아본種類	固形殘留物 (回收카아본)	GPF	HAF
配合劑			
	PHR	PHR	PHR
SBR 1502	100	100	100
酸化亞鉛(亞鉛華1號)	5	5	5
스테아린酸	2	2	2
硫黃	2.2	2.2	2.2
加硫促進劑MBTS	2	2	2
" TMTD	0.1	0.1	0.1
카아본블랙	45	45	45

表 9 未加硫配合고무의 무우니이粘度

	固形殘留物 (回收카아본)	GPF	HAF
ML ₁₊₄ (100°C)	66	68	70

表 10 加硫配合고무의 物理特性 (140°C, 加硫)

試驗項目	카아본의 種類 加硫時間 (min)	固形殘留物 (回收카아본)	GPF	HAF
引張強度 (kg/cm ²)	15	155	196	281
	20	215	180	273
	30	204	167	259
	40	186	166	248
伸張(%)	15	970	920	580
	20	820	670	480
	30	640	510	410
	40	540	440	370
300% 引 張應力 (kg/cm ²)	15	26	52	115
	20	44	78	145
	30	67	100	176
	40	81	112	192
硬 度 (JISA)	15	56	58	64
	20	58	60	65
	30	61	61	67
	40	62	68	68

할 수 있겠다.

今後의 海外工場進出에 對해서도 BS의 石樽常務와의 인터뷰에서도 알 수 있는 바와같이 「더욱 더욱 어려운 것」 같다.

그것은 世界的 有力한 타이어 마켓트에 있어서 이미 大部分이라 해도 좋을 정도로 타이어 工場이 없는 地域은 없을 정도로 타이어 工場이 散在해 있기 때문이다.

至今까지 BS가 進出한 海外工場은 全部開途國에서 또한 先發타이어 工場이 적은 나라다. 如斯히 開途國에 進出한 큰 要因으로서 一種의 特惠가 있었음을 들 수 있다.

免稅措置와 같은 特惠의 後援이 있었으므로 例示하던 泰國 BS와 같은 것이 2年 앞서 進出한 FS社와 어깨를 겨룰 정도로 成長된 一因으로도 되었다고 할 수 있겠다.

然이나 이미 如斯한 恩惠를 입을 수가 있는 나라는 적어지고 「開途國에의 進出이라고 해도 점점 어려워질 것이다」라고 石樽常務는 말하는 셈이다.

한편 先進國에의 工場進出에 對해서는 「綜合力이 없으면 進출할 수 없다」고 인터뷰에서 말하고 있다. 이 경우 '綜合力' 中에서 가장 웨이트를 占하는 것은

<13p에서 계속>

對해서 抑制劑가 明白하게 影響을 끼침이 確認되었다. IR단의 酸化에 있어서의 V_{max} 는 $6.5mlO_2/min$ 의 値가 測定되었다. 一定量의 抑制劑를 加하면 그 値는 顯著하게 低下한다. 例를 들면 DNP의 添加로 V_{max} 는 2, 4, NO-nox DPPD에서 3, 9, Bisphenol nonox WSP였다. V_{max} 의 低下와 酸素吸收抑制作用의 延長과의 사이에는 關

<20p에서 계속>

引裂強度 (kg/cm)	20	63	71	76
摩耗量 ml/1,000回	25	0.68	0.58	0.17
反撥彈性 (%)	25	55	58	51

6. 끝

廢타이어 處理에 對해서는 環境整備上 極히 重要한 것이다. 從來와 같은 埋立소각은 長期的으로 보면 解決의 手段으로는 안된다. 이것을 資源問題와도 結付하여서 廢타이어를 資源으로서 再利用할 것을 생각했다. 再利用方法으로서 熱分解에 依한 生成物의 用途의 長期安定化를 꾀하기 爲해 고무業界에의 리사이클 하는 方式을 採擇했다. 然이나 如斯한 企劃은 回收問題 技術問題 經濟問題 其他에 많은 困難이었다. 따라서 關聯業界의 理解와 協力없이 는 實施할 수 없다. 長期에 互한 今

'技術力'일 것이다 라고 推測된다.

깃슈란社가 歐洲를 席卷하고 美國에 손을 펼친 것도 一또한 이 4~5年의 사이에 캐나다에 2工場, 美國에는 計劃中인 것을 包含하면 4工場이나 스틸라디알 타이어라고 하는 "秘方"이 있었음에 不過하다.

日本의 타이어 메이커어의 技術者는 「이미 우리의 스틸라디알타이어는 깃슈란에 안집니다」라고 自信하던 서 말하고 있지만 輸出擔當者의 見解는 여간 심각한 것이 아니다.

「깃슈란과 同程度의 性能일 것 같으면 外國에선 當然, 使用者의 많은 分은 깃슈란을 산다.」

技術적으로 깃슈란을 壓倒할 수가 있고서 비로소 外國에선 營業面에서도 깃슈란과 同等으로 競爭할 수가 있다고 생각하는 便이 좋다」고 아마도 깃슈란社처럼 技術인인 "秘方"이 있고서 비로소 積極적으로 先進國에의 進出이 이룩될 것 같다.

그때까지는 亦是 日本으로서는 製品輸出이 主力으로 되는 것은 아닌지.

假使 現在의 力量으로 先進國에 海外工場進出을 이룩한다 하더라도 落穂줍는 것 같은 그러한 工場進出에 끌이고마는 것은 아닐지?

(1976. 7 日本月刊타이어誌)

係가 있음은 알 수 있다. 潛伏期가 넘으면 抑制劑는 消費되어 水素의 轉移도 이미 可能性이 없는 것으로 思料된다. V_{max} 의 低下의 原因으로서 는 抑制劑의 反應過程에서 생기는 生成物이 또한 어느 정도의 抑制作用을 끼치는 것으로 생각된다. (1976年 第18卷 第1號 日本合成 고무誌)

後의 指導편달을 바란다. (日本고무協會 關西支部 例會講演 1975年 7月)

參考文獻

- 1) 平田 好顯: 日고무協誌, 46, 973 (1973)
- 2) 中西 英治, 豊立 勝二: 粉砕, 18, 94(1973); 木村 峻泰: 環境創造, 5, 41(1974)
- 3) T. Okita: Full Text of International Rubber Conference p. 355(1975) 日本고무協會
- 4) R.H. Walk: Rubber Age (N.Y.) 106, No. 6, 27 (1974)
荒木 富安: 有機合成化學, 33, 342(1975) 佐伯 康治: 高分子, 24, 775(1975)
- 5) F. Zepichal: Gummi Asbest Kunst., 7, 566(1973).

(1976. 7 日本고무協會誌에서)