

폐타이어의 熱分解에 依해서 回收된 카아본 블랙

白 奉 基

1. 序 論

우리나라에서 排出되고 있는 廢棄物中 廢타이어는 年間 約 1,225萬個(1993年度中)이며, 重量으로 換算하여 約 16萬톤으로서 其中 일부는 再生타이어, 再生고무, 粉末고무 등으로 再活用되고 있으나, 그 量은 少量으로서 殘餘 廢타이어는 放置되어 深刻한 環境問題로 登場하고 있다.

이와같은 廢타이어의 處理를 爲하여 上記 用途 以外에 시멘트工場에서 燃料, 發電用 燃料, 道路鋪裝用 아스팔트에의 利用 등을 爲한 研究가 활발히 進行되고 있으나, 아직 실제로 活用에 이르지 못하는 못하고 있다. 만약 이와같은 用途가 開發되더라도 每年 排出, 增加하고 있는 廢타이어를 全量 消費 處理하기에는 過不足일 것으로 判斷된다.

本 論稿에서 記述하는 廢타이어의 熱分解에 依하여 回收되는 카아본블랙 및 其他 副產物 등은 그 用途 및 經濟性이 이미 認定되어 廢타이어 多量 處理에 決定的인 寄與는 勿論, 石油化學製品에로의 再資源化라는 一石二鳥의 効果와 意味를 지니고 있

다.

廢타이어의 熱分解로부터 生成되는 카아본블랙은 便宜上 熱分解 카아본블랙(pyrolysis carbonblack, 또는 略稱 'Pyro-Black')으로 呼稱되고 있으며, 카아본블랙 製造工程中 天然가스의 熱分解로 生成되는 thermal black(一種의 熱分解 카아본블랙)과는 完全히 區分된다.

'Pyrolysis'라는 用語는 希臘語에서 由來된 것으로 'Pyro'는 '불(火)'이라는 뜻이고, 'Lysis'는 '풀어짐(解脫)' 즉 分解를 뜻하는 것이다.

2. 廢타이어의 再活用 및 處理現況

廢타이어를 再活用 및 處理하는 方法은 各 나라의 經濟與件 및 産業技術의 水準에 따라 다르기는 하나 現在 再活用되고 있거나 研究, 開發 段階에 있는 分野까지를 總網羅하면 다음과 같다.

가. 原形대로의 利用

(1) 再生加工品: 再生타이어

(2) 原形대로 使用: 防舷材(埠頭 및 船舶), 防波材, 魚礁, 軍陣地構築, 어린이놀이터用, 地下埋設

* (社)韓國고무學會 顧問
國際고무會議機構 韓國代表

나. 加工變形하여 利用

(1) 再生고무: 고무製品 製造

(2) 고무粉末: 아스팔트, 골프장 타일, 建築用 床材, 步道타일, mat類, 防水材, roofing用, 카페트被覆用

다. 熱에너지 利用 및 熱分解

(1) 乾溜: 가스(燃料), 기름(燃料), 카아본블랙(고무製品, 黑色顔料), 古鐵, 纖維質(防寒 신발의 斷熱材)

(2) 直接燃料: 시멘트, 金屬製鍊, 보일러, 發展
現在 美國에서는 廢타이어로 다음 製品을 만들고 있다.

- Curbside recycling bins
- Dock bumpers
- Driveway sealant
- Entrance mats
- Footwear
- Fluff mats
- Golf mats
- Indoor/outdoor furniture
- Inner tube fashions
- Landfill liners and liner protection
- Link mats
- Marine fenders
- Mud flaps
- Office supplies
- Playground surface
- Pool decking
- Portable terrain matting
- Portable traffic delineators, bases
- Remanufactured tires
- Road markers posts
- Roofing
- Rubber wheel chocks

- Safety walls
- Sheet goods
- Soaker hose and garden supply
- Soil amendment
- Speed bumps
- Sport surface tile
- Switch board mat
- Tire recycling equipment
- Tire shreds
- Traffic control devices
- Trash containers
- Truck bed and trailer liner
- Truck stops

3. 廢타이어의 熱分解

3-1. 타이어의 構成部位別 使用材料

래디알 타이어는 一般的으로 다음과 같은 材料로 構成되어 있다(表 1).

表 1. 타이어 구성부위별 사용재료

構成部位	材 料
Tread	配合고무
Side-wall	配合고무
Belt cord	鋼 線
Carcass cord	鋼線, 폴리에스터 및 나일론絲
Inner liner	配合고무
Bead wire	鋼 線

Tread가 摩滅된 廢타이어 成分은 大略 다음과 같다(표 2).

表 2. 廢타이어의 成分

成 分 名	重 量(%)
고 무	58.0
카아본블랙	27.5
기 름	17.5
灰 分	5.0

페타이어의 화학적 성분은 다음과 같다(표 3).

表 3. 廢타이어의 化學的 組成

元 素	重 量(%)
炭 素	83.0
水 素	7.0
酸 素	2.5
硫 黃	1.2
窒 素	0.3
灰 分	6.0

3-2 열분해공정

過去 日本에서 實施한 熱分解 工程은 다음과 같다(그림 1).

廢타이어를 熱分解爐에서 空氣를 遮斷한 狀態에서 500~900℃로 加熱하여 가스, 기름 및 炭化物을 回收하는 工法으로서 回收된 가스 및 기름은 燃料로서, 그리고 炭化物은 카이본 블랙으로 이용한다.

이 工法의 主施設은 熱分解爐, 싸이크론 및 熱交換器로서 타이어는 施設本體의 上部로부터 自動連續式으로 供給되어 投入된 타이어의 切斷片이 熱에 依하여 分解되면서 炭化物 및 鐵線부스러기는 殘渣로서 爐 밖으로 排出되고 싸이크론에서 카이본블랙은 捕集되

며, 熱交換器에서는 기름이 回收되고 發生된 가스는 바로 全工程의 燃料로 使用된다.

美國의 熱分解工程은 上記 日本式과는 다르다(그림 2).

美國은 低溫工法을 利用하고 있으며, 生成된 카이본 블랙 收率의 增大, 品質의 均一性, 經濟性, 生産性 向上 등을 目標로 한 商業的 生産工程으로 알려져 있다.

收率은 대체로 다음과 같다.

카이본 블랙 : 30~35%

기름 : 35~40%

가스 : 15~18%

鐵線부스러기, 纖維質 및 其他 : 約 10%

收率에 미치는 分解 溫度의 效果에 대한 實驗結果는 다음과 같다(표 4).

表 4. 分해 온도와 수율

온도(℃)	카이본블랙 중량(%)	가스(%)	기름(%)
500	52	6	42
600	40	10	50
700	38	15	47
800	29	31	40

即, 카이본블랙의 回收量은 分解溫度가 높을수록 減少되고 있다.

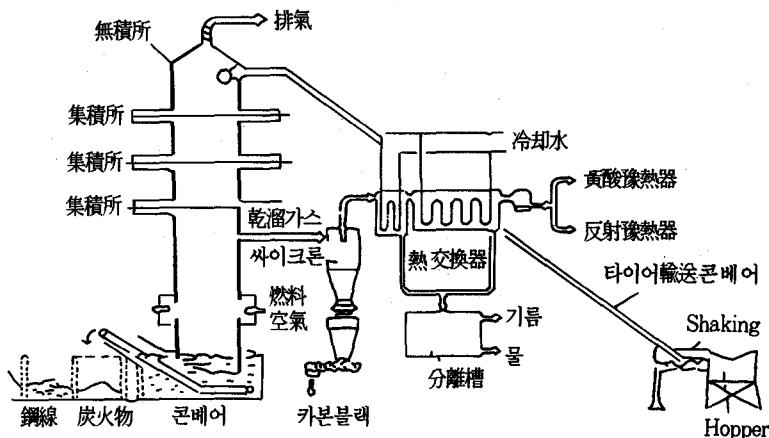


그림 1. 日本의 열분해 공정

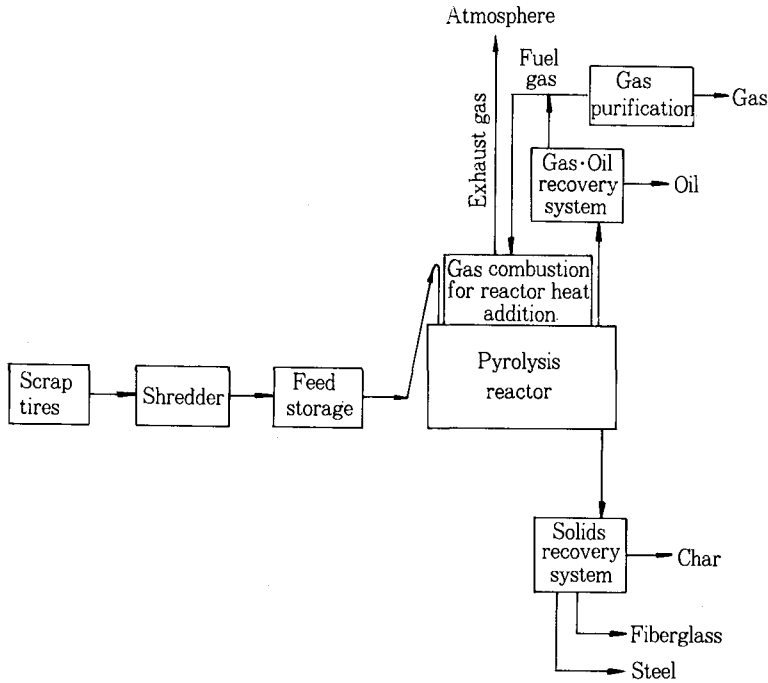


그림 2. 미국의 공정례

4. 廢타이어의 熱分解에 依해서 生成된 카아본블랙

4-1. 카아본블랙의 定義

炭素의 歷史는 人間의 誕生과 더불어 發生되었다 하여도 결코 過言이 아니다. 燃料, 着色劑, 製鐵工程에서의 還元劑, 고무補強劑 등으로 使用되어 왔다.

이 炭素를 主成分으로 한 카아본블랙은 各種의 有機物質의 不完全燃焼에 依하여 生成된 것이다. 有機物質로서는 固體, 液體 및 氣化狀態의 것이 있다. 카아본블랙의 製造方法은 극히 單純한 것으로 紀元前부터 알려져 왔던 것이다. 中國人 및 印度人이 카아본블랙을 黑色顏料로서 잉크에 使用한 것은 紀元前 3世紀 부터이다.

카아본 블랙이라 함은 元來는 一般의인 用語였으나 지금에 와서는 工業製品, 卽 furnace black, channel

black, thermal black, lamp black, acetylene black 및 pyrolysis carbon black, 그리고 aniline black 등을 意味하게 되었으며, 이들 카아본블랙은 炭化水素의 不完全 燃焼 또는 熱分解에 依하여 얻어진 것이며, 基本的으로는 炭素로 構成되어 있는 物質로서 이것은 膠狀體 크기의 球形의 粒子를 形成하고 있으며 이것이 다시 集合하여 粒子集合體로 되어 있는 것이다.

以外에 瀝靑炭 및 無煙炭 등을 特殊加工處理하여 製造한 mineral black도 廣義의 카아본블랙의 範疇에 屬한다.

以上과 같은 카아본블랙은 使用 原料 및 製造方法에 依하여 分類한 것이다.

上述한 카아본 블랙中 最近에 와서 消費者의 관심을 끌고 있는 것들은 pyro-black 및 mineral black으로서 이들 black은 고무용으로 널리 쓰이고 있는 furnace black보다 價格이 低廉하고 다른 特定 性質을

갖고 있기 때문인 것으로 알려져 있다.

이들 카아본 블랙의 主要 特性은 다음과 같다(表 5).

表 5. 各種 카아본 블랙의 요오드 吸着值 및 DBP 吸油量

種 類	요오드吸着值 (g/kg)	DBP吸油量 (10 ⁻⁵ m ³ /kg)
Furnace black, HAF(N330)	82	102
Furnace black, SRF(N774)	29	72
Channel black, EPC(S300)	66	118
Thermal black, MT(N990)	7	43
Pyro-black	40	50
Acetylene black	125	341
Lamp black	18	117

고무용으로 使用되고 있는 mineral black의 一般 特性은 다음과 같다(表 6).

Bituminous black은 粒狀이 평탄하여 tubeless 타이어의 inner liner 配合에 利用하면 空氣의 透過性을 防止시키는 效果가 크기 때문에 이 用途로 많이 쓰일 뿐만 아니라 고무호수 및 튜브 配合에 쓰이고 있다.

表 6. Mineral black의 性狀

區 分	Bituminous black	Anthracite black
比重	1.22±0.03	1.47±0.02
固定炭素, %	77	77
揮發分(600℃에서), %	17	7
灰分, %	5	15
水分, %	1	1
pH	7	7.5
粒度(325 Mesh 通過分), %	100	99.5
粒度(500 Mesh 通過分), %	99.9	
粒狀	平坦	球狀/針狀
分散性(고무 配合에 있어서)	優秀	優秀

4-2 熱分解 카아본 블랙

(1) 概 說

本 論稿에서는 pyro-black의 製造技術보다는 이의 性質, 用途, 市場性, 展望 等에 關하여 重點的으로 言

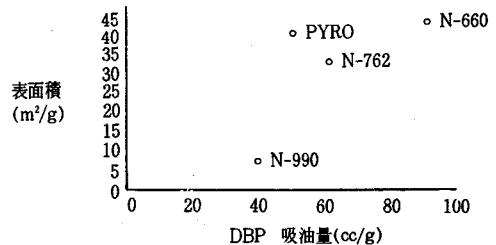
及키로 한다.

pyro-black은 現在 使用되고 있는 furnace black 중 特히 soft black(carcaass grades)의 대체품으로서 고무製品에 使用할 수 있다는 點에서 實需要 業界의 非常한 關心을 끌고 있다.

特히 廢棄物로서 環境問題까지 惹起하고 있는 廢타이어를 再資源化한다는 側面에서 보았을 때 이로부터 回收된 카아본 블랙의 再活用은 國家的으로 有益하며, 그 意味 또한 深大하다 할 것이다. 따라서, 第三의 고무용 카아본 블랙의 概念으로 一般 消費者에게 漸進的으로 認識되어 가고 있으며, 반복된 試驗過程을 거쳐 그 用途가 定着될 것으로 보고 있다. 물론 經濟的인 要素가 必然的으로 考慮되어야 한다.

經濟的인 要素는 原料의 價格, 製造技術 및 品質 等이다.

表 7. Pyro-black의 分類



(2) 特 性

고무용 카아본 블랙의 觀點에서 pyro-black은 furnace black의 N762(SRF)와 thermal black의 中間에 位置하고 있다(表 7, 8 및 9).

粒子的 크기를 間接的으로 나타내는 測定值인 요오드 吸着值은 N642(GPF)에 近接하고 있다. 이와같은 性質로 볼 때 furnace black 및 thermal black이 아닌 ASTM 分類上 獨特한 카아본 블랙으로서 應用에 關하여 많은 興味있는 研究의 餘地가 있다.

타이어 配合에는 hard black(tread grade)과 soft black(carcaass grade)이 使用되지만 tread가 거의 磨滅된 廢타이어에는 少量의 tread grade 및 配合 當時

表 8. Pyro-black의 配合고무 性質
(ASTM-D3191 SBR配合)

區 分	Pyro-black	N-774	N-990
引張強度, kg/cm ²	186	214	145
100% Modulus, kg/cm ²	19	31	16
300% Modulus, kg/cm ²	67	129	52
伸張率, %	620	450	660
硬度, Shore A	58	63	52
(加黃條件: 145°C×50分)			

表 9. Pyro-black의 配合고무 性質
(ASTM-D3192 天然고무 配合)

區 分	Pyro-black	N-990	N-IRB #6
引張強度, kg/cm ²	253	245	280
300% Modulus, kg/cm ²	93	51	131
伸張率, %	560	660	550
硬度, Shore A	57	50	65
(加黃條件: 145°C×15分)			
引張強度, kg/cm ²	232	228	277
300% Modulus, kg/cm ²	110	66	152
伸張率, %	510	610	510
硬度, Shore A	60	52	69
(加黃條件: 145°C×30分)			

의 數種의 混合 carcass grades가 殘存하게 된다.

美國에 있어서 pyro-black의 고무用에의 利用을 爲한 目標値는 다음과 같다(表 10).

參考로 過去 日本에서 生産한 pyro-black의 品質을 다음에 紹介하였다(表 11). 고무 製品에 應用하였을 때 pyro-black은 다음과 같은 加工性의 特徵이 있다.

- 가. 分散性이 良好하다.
- 나. 押出性이 良好하다.
- 다. 加黃時 고무의 흐름이 좋다.
- 라. 粘着性이 좋아 金屬과의 接着力을 向上시킨다.
- 마. 高配合含量이 可能하므로 配合單價가 低廉하게 된다.

配合고무의 加黃體物性은 furnace black의 N762에 가깝고 永久壓縮줄음率은 thermal black에 가깝다.

表 10. Pro-black의 고무用에의 利用을 위한 品質目 標値

品 質 項 目	目 標 值 範 圍	ASTM 試驗方法
形狀	黑色造粒狀	
比重	2.0	
겉보기 比重	25lbs/5ft ³ (±1.0lb)	D 1513
pH	7.5(±0.5)	D 1512
灰分	9~15%	D 1506
揮發分	0.2~0.3%	
炭素含量	80.0% 以上	
黃分(非反應性)	3.0% 以下	D 1619
粒子 크기	40~50micron	
325 Mesh 殘分	0.2% 以下	D 1514
造粒子の 平均硬度	50gr	
水分	1.0% 以下	D 1509
微粉未含量(5分間 測定)	8.0% 以下	D 1508
SBR配合最低引張強度	2,500psi 以上	D 3191
天然고무 配合最低引張強度	3,100psi 以上	D 3192

表 11. 日本産 Pyro-black의 性質

요오드 吸着値	38g/kg
DBP 吸油量	54 10 ⁻⁵ m ³ /kg
加熱減量	1% 以下
Benzene 着色透過度	70 以上
Acetone 抽出分	2% 以下
pH	8~10.5
灰分	13% 以下
체殘分(100 Mesh)	0.006% 以下
체殘分(350 Mesh)	0.5% 以下

(3) 用 途

上記 特性에 依한 pyro-black의 用途는 다음과 같다(表 12). furnace black의 carcass grade 및 thermal black의 用途와 비슷하다.

表 12. Pyro-black의 主要用途

1. 타이어의 carcass, side-wall 및 bead core
2. 통타이어 및 自轉車 타이어
3. 再生타이어 쿠션 고무
4. 벨트, 고무板, 호스 等の 工業用品
5. 페인트, 잉크, 플라스틱 等の 着色劑

(나) 物質安全性質

美國 pyro-black의 物質安全性質을 다음에 紹介한다(表 13).

表 13. Pyro-black의 物質安全性質

○ 有害成分			
名稱	CAS#	%	TLV
카이본블랙	1333664	99以上	3/5mg/m ³
○ 物理的 性質			
沸點(°F): 不適用			
蒸氣壓(mmHg): 不適用			
揮發分(容積 %): 1以上			
蒸發分密度(空氣=1): 不適用			
蒸發速度(butyl acetate=1): 不適用			
水溶性: 不溶			
分解溫度(°F): 不適用			
外觀 및 냄새: 냄새가 없는 微粉末의 無定形 黑色固體			
○ 火災危險性			
引火點: 不適用			
消防媒體: 물			

(4) 展 望

Pyro-black의 使用與否 및 市場性은 使用者의 品質에 對한 認識度에 크게 左右된다. 卽, 再生品이란 先入感을 버리고 低品質 및 品質均一性이 缺如되어 있을 것이라는 막연한 생각은 禁物인 것이다.

Pyro-black은 1978年 日本에서 처음으로 生産하기 始作하였고, 美國에서는 5年前에 試驗工場을 建設하여 研究開發에 拍車を 加한 끝에 지금은 商業生産 段階에 이르고 있으며, 濠洲에서도 施設特許를 갖고 있다.

이와같은 長期間의 研究로 目標 品質의 카이본 블랙을 廢타이어로부터 回收가 可能하게 되었고 앞으로 보다 더 良質의 品質生産을 爲한 努力이 持續될 것으로 展望된다.

이와같이 廢타이어로부터 카이본 블랙의 回收技術이 結實을 보게 된 것은 環境問題의 解決이란 課題가 促進媒體가 된 것이다. 卽, 廢타이어의 熱分解야말로 一舉에 많은 量의 廢타이어를 處理할 수 있는 가장 效率의 이고도 經濟的인 方法이며, 부수적으로 資源으로의 再活用이란 所得을 가져오는 二重效果를 낳게 한 것이다.

Pyro-black을 開發하는 데 20餘年이란 期間이 所 要된 것은 當時만 하더라도 廢타이어는 오늘날과 같이

環境問題化되지 아니하였던 理由도 있었지만, 既存의 고무用 furnace black의 生産·供給量이 充分하다는 認識이 投資家들 사이에서 彰顯해져 있었기 때문이다.

Pyro-black의 産業이 보다 進一步하기 爲한 今後의 品質向上課題는 다음과 같다(表 14).

表 14. Pyro-black의 品質向上課題

가. 固形粒子 및 磁石分의 제거
나. 粒子를 더 微細化함으로써 配合고무의 補強性을 向上시킨(熱分解溫도와 時間의 相關關係)
다. 非補強性 粉末粒子의 選別 除去
라. 粒子의 均一한 分布
마. 取扱이 보다 容易한 製品의 生産
바. 品質의 均一性 確保

또한 市場要所로서는 生産者와 使用者가 共通認識을 갖는 데 있다. 그 첫째 要所로서 앞에서 指摘하였듯이 廢棄物에서 만들어졌기 때문에 品質이 低級할 것이라는 先入感 및 安定되고 繼續的 供給에 對한 不安感 그리고 既存의 furnace black과는 品質 등이 다르다는 單純하고도 否定的인 認識이 拂拭되어야 한다.

두번째로 pyro-black 自體의 固有의 長點을 認識하고 使用하는 것이다. 또한 우리들의 日常生活에 있어서 再生品の 使用을 生活化하는 習慣과 이를 使用하여도 큰 不便이 없다는 것을 느끼는 것이다.

더불어 制度에 있어서 再生品の 利用者에 對해서 稅制上 有利한 그리고 一種의 間接的 獎勵金 등의 支拂을 考慮해야 할 것이며, 一般 國民들의 關心과 環境의 問題를 解決한다는 進歩的인 思考도 市場要所가 된다.

세째, 經濟的인 側面으로서 pyro-black은 既存의 카이본 블랙에 比하여 競爭力이 있다는 것이다. 卽, 熱分解時 生成되는 가스 및 기름 등이 費用에 보탬이 되기 때문이다. 淸便으로 고무 配合에 있어서 多量 配合이 可能하기 때문에 配合 單價가 低廉해진다는 것이다.

以外에 새로운 카이본 블랙의 供給者란 것도 肯定的인 市場要素가 된다. 生産能力을 大型化하므로써 生産費는 더욱 節減되어 結果的으로 消費者에게 보다 低廉

한 카아본 블랙을 공급할 수 있는 길이 트여 있다. 價格이 低廉하면서도 獨特한 性質을 가지고 있는 mineral black 및 白카아본 等과의 混用으로 얻어지는 品質 및 經濟性이 有利한 配合고무의 開發도 進行되고 있다.

5. 참 고 문 헌

1. Pyrolysis Carbon Black by M. R. Beck, The 144th Meeting of the ACS Rubber Division, Orlando, Florida, October 26, (1993).
2. Converting Scrap Automotive Tyres and Automotive Shredder Residue into Hydro-carbon Fuels and Fillers by Jack Fader, Presentation to the International Conference on Tyre Recycling, Brussel, Belgium, 20-21 January (1994).
3. Eurettec Inc., The Tyre Recycling Plant, U. S. A.
4. Rubber and The Enviroment, RPN October 25, (1993).
5. Wolf Industries, Inc., Rubberized Carbon Black, U. S. A.
6. Microblack 625, U. S. A.
7. Shamokin Filler, U. S. A.
8. Products made with Scrap Tires, U. S. A.
9. Ground Rbber Use Emering New Market Trends by F. G. Smith, The ACS Rubber Division Fall Meeting 1993, Orlando, Florida.
10. Tire Business, May 16, (1994).
11. Carbon Black by Jean-Baptisit Donnet & Andires Voet, Marcel Dekker, Inc., New York, N. Y.
12. Carbon and Graphite Handbook by Charles L. Mantell, Interscience Publisher, New York, N. Y.
13. The Shredder by Garberlizer Machinery Equipment, Inc., U. S. A.
14. Pyrolysis Carbon Black "KSC-1000", Shiraishi Calcium Co., Ltd., Japan.
15. Tyre Recycling Handbook 1993, Japan Automotive Tyre Manufacturers Association.
16. Carbon Black Mannual 1993, Japan Carbon Black Manufacturers Association.
17. Carbon Black Handbook, Japan Carbon Black Manufacturers Association.
18. "美國에 있어서의 廢타이어 處理方法의 開發歷史", 白奉基, "타이어" 1994年 3/4月號, 大韓타이어工業協會 發行.