

페타이어의 熱分解에 의해서 회수된 카아본블랙

白 奉 基*

1. 서 론

우리나라에서 배출되고 있는 폐기물중 페타이어는 연간 약 1,225만개(1993년도중)이며, 중량으로 환산하여 약 16만톤으로서 이 중 일부는 재생타이어, 재생고무, 분말고무 등으로 재활용되고 있으나, 그 양은 소량으로서 잔여 페타이어는 방치되어 심각한 환경문제로 등장하고 있다.

이와같은 페타이어의 처리를 위하여 상기 용도 이외에 시멘트공장에서 연료, 발전용 연료, 도로포장용 아스팔트에의 이용 등을 위한 연구가 활발히 진행되고 있으나, 아직 실지로 활용에 이르지 못하는 못하고 있다. 설사 이와같은 용도가 개발되더라도 매년 배출, 증가하고 있는 페타이어를 전량 소비 처리하기에는 過不足일 것으로 판단된다.

本論稿에서 기술하는 페타이어의 熱分解에 의하여 회수되는 카아본블랙 및 기타 부산물 등은 그 용도 및 경제성이 이미 인정되어 페타이어 多量處理에 결정적인 기여는 물론 석유화학제품에로의 再資源化라는 일석이조의 효과와 의미를 지니고 있다.

타이어의 열분해로부터 생성되는 카아본

블랙은 편의상 열분해 카아본블랙(Pyrolysis Carbon Black, 또는 略稱 'Pyro-Black')으로 호칭되고 있으며, 카아본블랙 제조공정중 천연가스의 열분해로 생성되는 Thermal Black(일종의 열분해 카아본블랙)과는 완전히 구분된다.

'Pyrolysis'라는 용어는 희랍어에서 유래된 것으로 'PYRO'는 '불(火)'이라는 뜻이고, 'LYSIS'는 '풀어짐(解脫)'을 뜻하는 것이다.

2. 페타이어의 재활용 및 처리현황

페타이어를 재활용 및 처리하는 방법은 각 나라의 경제여건 및 산업기술의 수준에 따라 다르기는 하나 현재 재활용되고 있거나 연구, 개발단계에 있는 분야까지를 총망라하면 다음과 같다.

가. 원형으로의 이용

(1) 재생가공품 : 재생타이어

(2) 원형대로 사용 : 防舷材(부두 및 선박), 방파제, 어초, 군진지 구축, 어린이놀이터용, 지하매설

나. 가공변형하여 이용

* (社)韓國 고무學會 顧問

- (1) 재생고무 : 고무제품 제조
- (2) 고무분말 : 아스팔트, 골프장, 타일, 건축용 床材, 보도 타일, Mat류, 방수재, Roofing용, 카아페트 피복용

다. 열에너지 이용 및 열분해

(1) 건 류 : 가스(연료), 기름(연료), 카아본블랙(고무제품, 黑色顔料), 古鐵, 섬유질(防寒 신발의 斷熱材)

(2) 직접연료 : 시멘트, 금속제련, 보일러, 발전

현재 미국에서는 페타이어로 다음의 제품을 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. 페타이어의 열분해

3-1. 타이어의 구성부위별 사용재료

래디알 타이어는 일반적으로 다음과 같은 재료로 구성되어 있다(표 1 참조).

(표 1) 타이어 구성부위별 사용재료

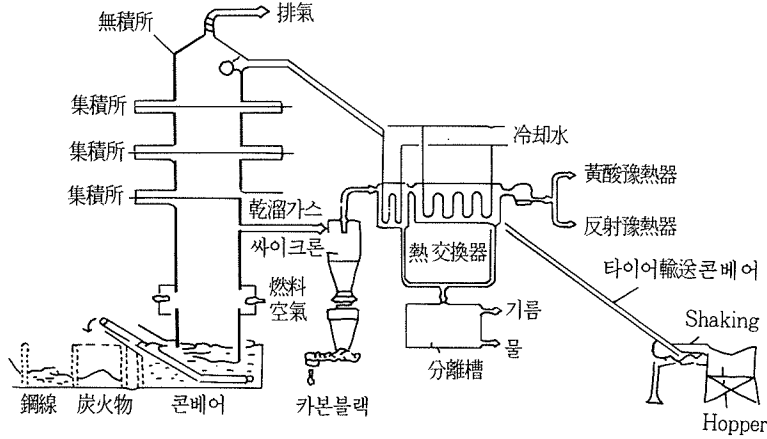
구 성 부 위	사 용 재 료
Tread	배합고무
Side-Wall	배합고무
Belt Cord	鋼線
Carcass Cord	鋼線 및 폴리에스터, 나일론絲
Inner Liner	배합고무
Bead Wire	鋼線

Tread가 마멸된 페타이어 성분은 대략 다음과 같다(표 2 참조)

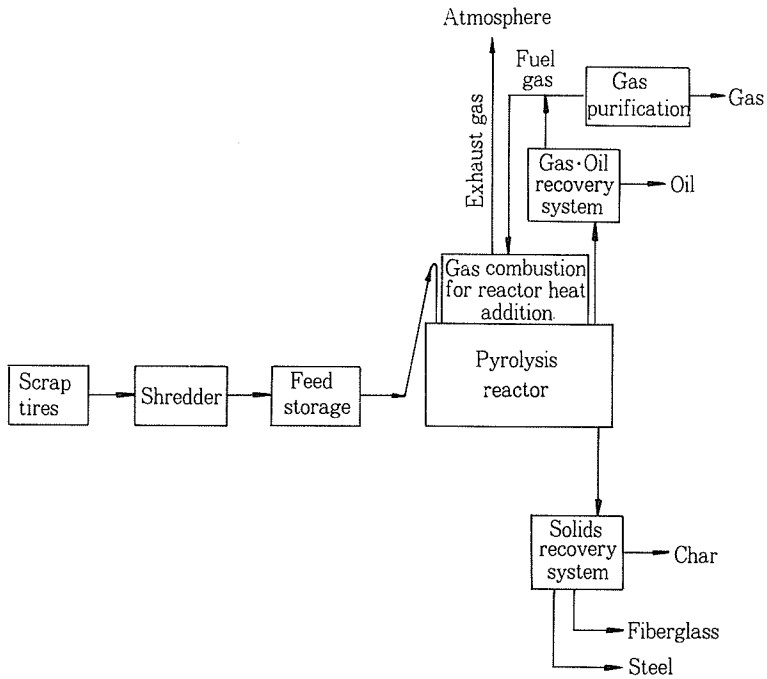
(표 2) 페타이어의 성분

성 분 명	중 량(%)
고 무	58.0
카아본블랙	27.5
기 름	17.5
灰 分	5.0

페타이어의 화학적 성분은 다음과 같다(표 3 참조).



[그림 1] 일본의 열분해 공정



[그림 2] 미국의 공정례

3-2 열분해공정

과거 일본에서 실시한 열분해공정은 다음과 같다(그림 1 참조).

폐타이어를 熱分解爐에서 공기를 차단한 상태에서 500~900°C로 가열하여 가스, 기름 및 탄화물을 회수하는 공법으로서 회수

된 가스 및 기름은 연료로서, 그리고 탄화물은 카아본블랙으로 이용한다.

이 공법의 주시설은 열분해로, 사이크론 및 열교환기로서 타이어는 施設本體의 상부로부터 자동연속식으로 공급되어 투입된 타이어의 切斷片이 열에 의하여 분해되면서

〈표 3〉 페타이어의 화학적 조성

원 소	중 량(%)
탄 소	83.0
수 소	7.0
산 소	2.5
황	1.2
질 소	0.3
회 분	6.0

탄화물 및 철선부스러기는 殘渣로서 爐밖으로 배출되고 싸이크론에서 카아본블랙은 捕集되며, 열교환기에서는 기름이 회수되고 발생된 가스는 바로 전공정의 연료로 사용된다.

미국의 열분해공정은 상기 일본식과는 다르다(그림 2 참조).

미국은 低溫工法을 이용하고 있으며, 생성된 카아본블랙 收率의 증대, 품질의 균일성, 경제성, 생산성 향상 등을 목표로 한 산업적 생산공정으로 알려져 있다.

收率は 대체로 다음과 같다.

카아본블랙 : 30~35%

기 름 : 35~40%

가 스 : 15~18%

철선부스러기, 섬유질 및 기타 : 약 10% 收率에 미치는 분해온도의 효과에 대한 실험결과는 다음과 같다(표 4 참조).

즉, 카아본블랙의 회수량은 분해온도가 높을수록 감소되고 있다.

4. 페타이어의 열분해에 의해서 생성된 카아본블랙

4-1. 카아본블랙의 정의

炭素의 역사는 인간의 탄생과 더불어 발생되었다 하여도 결코 과언이 아니다. 燃料, 着色劑, 製鐵工程에서의 還元劑, 고무補強劑 등으로 사용되어 왔다.

〈표 4〉 분해 온도와 수율

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

이 탄소를 주성분으로 한 카아본블랙은 각종 有機物質의 不完全燃焼에 의하여 생성된 것이다. 유기물질로서는 고체, 액체 및 氣化狀態의 것이 있다. 카아본블랙의 제조 방법은 극히 단순한 것으로 기원전부터 알려져 왔던 것이다. 중국인 및 인도인이 카아본블랙을 黑色顏料로서 잉크에 사용한 것은 기원전 3세기부터이다.

카아본블랙이라 함은 원래는 일반적인 용어였으나 지금에 와서는 공업제품, 즉 Furnace Black, Channel Black, Thermal Black, Lamp Black, Acetylene Black 및 Pyrolysis Carbon Black(약칭 Pyro-Black), 그리고 Aniline Black 등을 의미하게 되었으며, 이들 카아본블랙은 탄화수소의 불완전연소 또는 열분해에 의하여 얻어진 것인데, 기본적으로는 탄소로 구성되어 있는 물질로서 이것은 膠狀體 크기의 球形의 粒子를 형성하고 있으며 이것이 다시 집합하여 粒子集合體로 되어 있는 것이다.

이외에 瀝靑炭 및 無煙炭 등을 특수가공 처리하여 제조한 Mineral Black도 廣義의 카아본블랙의 범주에 속한다.

이상과 같은 카아본블랙은 사용원료 및 제조방법에 의하여 분류한 것이다.

上述한 카아본블랙중 최근에 와서 소비자의 관심을 끌고 있는 것들은 Pyro-Black 및 Mineral Black으로서 이들 Black은 고무용으로 널리 쓰이고 있는 Furnace Black 보다 가격이 저렴하고 다른 특정 성질을 갖

고 있기 때문인 것으로 알려져 있다.

이들 카아본블랙의 주요 특성은 다음과 같다(표 5 참조).

고무용으로 사용되고 있는 Mineral Black의 일반 특성은 다음과 같다(표 6 참조).

Bituminous Black은 粒狀이 평탄하여 Tubeless 타이어의 Inner Liner 배합에 이용하면 공기의 투과성을 방지시키는 효과가 크기 때문에 이 용도로 많이 쓰일뿐만 아니라 고무호스 및 튜브 배합에 쓰이고 있다.

〈표 5〉 각종 카아본블랙의 요오드 吸着値 및 DBP 吸油量

종 류	요오드吸着値 (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

〈표 6〉 Mineral Black의 性狀

구 분	Bituminous Black	Anthracite Black
比重	1.22±0.03	1.47±0.02
固定炭素, %	77	77
揮發分(600°C에서), %	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 열분해 카아본블랙

(1) 개 설

本論稿에서는 Pyro-Black의 제조기술보

다는 이의 성질, 용도, 시장성, 전망 등에 관하여 중점적으로 언급하기로 한다.

Pyro-Black은 현재 사용되고 있는 Furnace Black중 특히 Soft Black(Carcass Grades)의 대체품으로서 고무제품에 사용할 수 있다는 점에서 實需要業界의 비상한 관심을 끌고 있다.

특히 폐기물로서 환경문제까지 야기하고 있는 페타이어를 再資源化한다는 측면에서 보았을 때 이로부터 회수된 카아본블랙의 재활용은 국가적으로 유익하며, 그 의미 또한 深大하다 할 것이다. 따라서 제2의 고무용 카아본블랙의 개념으로 일반 소비자에게 점진적으로 인식되어 가고 있으며, 반복된 시험과정을 거쳐 그 용도가 정착될 것으로 보고 있다. 물론 경제적인 요소가 필연적으로 고려되어야 한다.

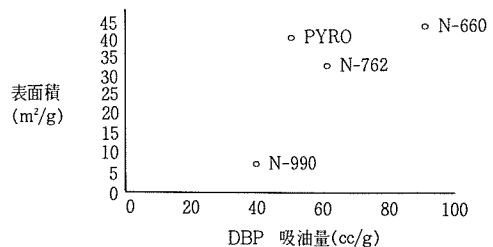
경제적인 요소는 원료의 가격, 제조기술 및 품질 등이다.

(2) 특 성

고무용 카아본블랙의 관점에서 Pyro-Black은 Furnace Black의 N762(SRF)와 Thermal Black의 중간에 위치하고 있다(표 7, 8 및 9 참조).

粒子の 크기를 간접적으로 나타내는 측정치인 요오드 吸着値는 N642(GPF)에 근접하고 있다. 이와같은 성질로 볼 때 Furnace Black 및 Thermal Black이 아닌

〈표 7〉 Pyro-Black의 분류



〈표 8〉 Pyro-Black의 배합고무 성질
(ASTM-D3191 SBR배합)

구 분	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〉			

〈표 9〉 Pyro-Black의 배합고무 성질
(ASTM-D3192 천연고무 배합)

구 분	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〉			

ASTM 분류상 독특한 카이본블랙으로서 응용에 관하여 많은 흥미있는 연구의 여지가 있다.

타이어 배합에는 Hard Black(Tread Grade)과 Soft Black(Carcass Grade)이 사용되지만 Tread가 거의 마멸된 페타이어에는 소량의 Tread Grade 및 배합당시의 수종의 혼합 Carcass Grades가 잔존하게 된다.

미국에 있어서 Pyro-Black의 고무응용의 이용을 위한 목표치는 다음과 같다(표 10 참조).

참고로 과거 일본에서 생산한 Pyro-Black의 품질을 다음에 소개하였다(표 11 참조).

〈표 10〉 Pyro-Black의 고무응용에의 이용을 위한 품질목표치

품 질 항 목	목표치범위	ASTM 시험방법
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의 平均硬度	50gr	
水分	1.0% 以下	D 1509
微粉未含量(5分間 체흔등)	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

〈표 11〉 일본산 Pyro-Black의 성질

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

고무제품에 응용하였을 때 Pyro-Black은 다음과 같은 加工性의 특징이 있다.

가. 分散性이 양호하다.

나. 押出性이 양호하다.

다. 加黃時 고무의 흐름이 좋다.

라. 粘着性이 좋아 금속과의 接觸력을 향상시킨다.

마. 高配合含量이 가능하므로 배합단가가 저렴하게 된다.

배합고무의 加黃體物性은 Furnace Black의 N762에 가깝고 압축줄임 성질은 Ther-

mal Black에 가깝다.

(3) 용도

상기 특성에 의한 Pyro-Black의 용도는 다음과 같다(표 12 참조). Furnace Black의 Carcass Grade 및 Thermal Black의 용도와 비슷하다.

〈표 12〉 Pyro-Black의 주요 용도

1. 타이어의 Carcass, Side-wall 및 Bead Core
2. 통타이어 및 자전거 타이어
3. 재생타이어 쿠션 고무
4. 벨트, 고무관, 호스 등의 공업용품
5. 페인트, 잉크, 플라스틱 등의 着色劑

(나) 物質安全性質

미국 Pyro-Black의 物質安全性質을 다음에 소개한다(표 13 참조).

〈표 13〉 Pyro-Black의 물질안전성질

○ 有害成分			
名稱	CAS#	%	TLV
카아본블랙	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) 전망

Pyro-Black의 사용여부 및 시장성은 사용자의 품질에 대한 認識度에 크게 좌우된다. 즉, 재생품이란 선입감을 버리고 저품질

및 품질균일성이 결여되어 있을 것이라는 막연한 생각은 금물인 것이다.

Pyro-Black은 1978년 일본에서 처음으로 생산하기 시작하였고, 미국에서는 5년전에 시험공장을 건설하여 연구개발에 박차를 가한 끝에 지금은 상업생산단계에 이르고 있으며, 호주에서도 시설특허를 갖고 있다.

이와같은 장기간의 연구로 목표품질의 카아본블랙을 페타이어로부터 회수가 가능하게 되었고 앞으로 보다 더 양질의 품질생산을 위한 노력이 지속될 것으로 전망된다.

이와같이 페타이어로부터 카아본블랙의 회수기술이 결실을 보게 된 것은 환경문제의 해결이란 과제가 촉진매체가 된 것이다. 즉, 페타이어의 열분해야말로 일거에 많은 양의 페타이어를 처리할 수 있는 가장 효율적이고도 경제적인 방법이며, 부수적으로 資源으로의 재활용이란 소득을 가져오는 이중효과를 낳게 한 것이다.

Pyro-Black을 개발하는 데 20여년이란 기간이 소요된 것은 당시만 하더라도 페타이어는 오늘날과 같이 환경문제화되지 아니 하였던 이유도 있었지만, 기존의 고무용 Furnace Black의 생산·공급량이 충분하다는 인식이 투자자들 사이에서 팽배해져 있었기 때문이다.

Pyro-Black의 산업이 보다 진일보하기 위한 금후의 품질향상과제는 다음과 같다(표 14 참조).

〈표 14〉 Pyro-Black의 품질향상과제

가. 固形粒子 및 磁石分의 제거
나. 粒子를 더 微細化함으로써 배합고무의 補強性을 향상시킴(열분해온도와 시간의 상관관계)
다. 非補強性 粉末粒子의 선별 제거
라. 粒子의 균일한 분포
마. 취급이 보다 용이한 제품의 생산
바. 품질의 균일성 확보

또한 시장요소로서는 생산자와 사용자가 공통인식을 갖는 데 있다. 그 첫째 요소로서 앞에서 지적하였듯이 폐기물에서 만들어졌기 때문에 품질이 저급할 것이라는 선입감 및 안정되고 계속적 공급에 대한 불안감 그리고 기존의 Furnace Black과는 품질 등이 다르다는 단순하고도 부정적인 인식이 불식되어야 한다.

두번째로 Pyro-Black 자체의 고유의 장점을 인식하고 사용하는 것이다. 또한 우리들의 일상생활에 있어서 재생품의 사용을 생활화하는 습관과 이를 사용하여도 큰 불편이 없다는 것을 느끼는 것이다.

더불어 제도에 있어서 재생품의 이용자에 대해서 세제상 유리한 그리고 일종의 간접적 장려금 등의 지분을 고려해야 할 것이며, 일반 국민들의 관심과 환경적 물제를 해결한다는 진보적인 사고도 시장요소가 된다.

세째, 경제적인 측면으로서 Pyro-Black은 기존의 카아본블랙에 비하여 경쟁력이 있다는 것이다. 즉, 열분해시 생성되는 가스 및 기름 등이 비용에 보탬이 되기 때문이다. 한편으로 고무 배합에 있어서 多量配合이 가능하기 때문에 배합단가가 저렴해진다 는 것이다.

이 이외에 새로운 카아본블랙의 공급자란 것도 긍정적인 시장요소가 된다. 생산능력을 대형화함으로써 생산비는 더욱 절감되어 결과적으로 소비자에게 보다 저렴한 카아본블랙을 공급할 수 있는 길이 띄어 있다. 가격이 저렴하면서도 독특한 성질을 가지고 있는 Mineral Black 및 백카아본 등과의 혼용으로 얻어지는 품질 및 경제성이 유리한 배합고무의 개발도 진행되고 있다.

〈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 Hydrocarbon Fuels and Fillers by Jack Fader, Presentation to the International Conference on Tyre Recycling, Brussel, Belgium, 20-21 January 1994.
3. Euretco Inc., The Tire Recycling Plant, U. S. A.
4. Rubber and The Environment, 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. April 22, 1993.
9. Ground Rubber Use Emerging 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-Baptiste Donnet & Andries 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. Tire Recycling Handbook 1993, Japan Automotive Tire Manufacturers Association.
16. Carbon Black Manual 1993, Japan Carbon Black Manufacturers Association.
17. Carbon Black Handbook, Japan Carbon Black Manufacturers Association.
18. "미국에 있어서의 페타이어 처리방법의 개발 역사", 白奉基, "타이어" 1994회 3/4月號, 大韓타이어工業協會 發行.