

特集

水熱反応による有機廃棄物の資源化処理

加硫ゴム廃棄物の資源化

Vulcanized Rubber Waste Conversion to Resource

天王 俊 成*

Toshinari Tennoh

1. はじめに

硫黄によって架橋したゴム，すなわち加硫ゴムはそれが有する弾性という特性によって，工業製品をはじめ家庭用品に至る様々な分野で利用され，その消費量は著しく多い。他方，ゴム工場から排出されたり，一度市場に出た後に用済みとなったゴム廃棄物は，リサイクルという観点から資源として再利用されることが望ましい。

特に，必要とする原油のほとんどを輸入に頼っているわが国にとって，高純度に精製された石油を原料とするゴムは，貴重な資源の一つである。現在，わが国が自国で生産しているエネルギー量は消費する量の1/5にも満たない。それにもかかわらず，今後，わが国のエネルギー消費量はさらに増加する傾向にあり，2010年までには米国の消費量の1/4に近づくといわれている¹⁾。また，来る二十一世紀では，人口爆発と途上国の産業化が急速に進むと考えられるので，資源の有効利用と廃棄物の減却は，地球全体の存続にかかわる最も重要な課題といえる。これらの動向から，ゴム廃棄物をエネルギー資源へ転換する技術の確立が，今後いっそう望まれる。

エントロピーの法則から，ゴムに限らず様々な材料からつくり出される全ての製品が，より低級な物質に転換されることは明らかである。したがって，高エントロピー状態にあるゴム廃棄物は，その原料である炭素質の油状物質に戻りうる。さらに，ゴム廃棄物を安定した低分子化合物からなる油状物質に転換することができれば，既存のエネルギーシステムをそのまま利用することが可能となる。

水熱反応を利用した炭素化合物の液化あるいはガス

化のプロセスは，フィッシャー・トロプシュ法以来研究され続けている^{2,3)}。特に，近年Franckらは，有機系廃棄物の処理に対する超臨界水の適用を提唱している⁴⁾。水熱反応のなかでもとりわけ超臨界水は，それが有する閉鎖系，強い溶解力などの特徴から，ゴム廃棄物の再資源化に適用できるものと期待される。

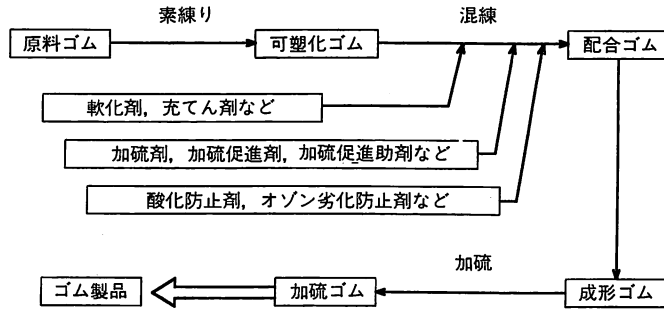
2. ゴムの特徴

人類になじみ深い材料の一つでありながら，その特性についてはあまり知られていないゴムについて，ゴム以外の材料（以下一般材料と称す）との比較を通じて簡単に説明してみる。ゴムの最大の特徴は，引っ張ると伸び，放すと元の状態に戻るといふ，弾性変形にある。一般材料も弾性はもっているものの，とりわけゴム弾性は特異的である。一般材料の弾性変形は，内部エネルギーの変化によるエネルギー弾性であるのに対して，ゴムの変形は，鎖状高分子の部分的熱運動によるエントロピーの増大に基づくエントロピー弾性である。かくして，ゴムのヤング率は一般材料に比べ極めて低い値を示し，結果として，ゴムの可逆性変形の範囲は100から300%にも及ぶ。この特異的な弾性変形を発現させるために，その高分子に対して要求される化学構造は，分子回転が容易であることと，架橋点を有することである。ここで，架橋とは線状の高分子を化学的もしくは物理的方法で結びつけて，三次元の網目状構造を形成させることをいう。この架橋をもたらず最も一般的な方法が硫黄を用いる方法であり，「加硫」と称されている。市場に出ているほとんどのゴム製品が，加硫されたものである。

市場からゴムに対して要求される品質と性能は，ゴム弾性だけではないので，ただ単に加硫させたゴムでは多岐多様な要求に応ずることは不可能である。各用途に応じた力学的特性の付与ならびに製造時の加工性の向上を目的として，通常，ゴムには無機有機を問わ

* 西川ゴム工業㈱開発部

〒733 広島市西区三篠町2-2-8



(社)日本ゴム協会編, ゴム技術の基礎, 16 (1992)

図-1 ゴム加工プロセス

ず配合薬品と称される様々な化学物質が、図-1に示すようなプロセスで添加され、ゴム組成物が形成される。さらに、タイヤにスチールコードが含まれているように、異材質との複合化がおこなわれる場合も非常に多い。しかしながら、こういった複雑な化学組成と複合化のため、自然分解しないゴム廃棄物の再資源化、リサイクルは、困難極まりないものになっている。

3. ゴム廃棄物を取り巻く環境⁵⁾

3.1 ゴム廃棄物の処分方法

ゴム廃棄物の処分方法としては、現在、次の三つが廃棄物処理法によって規制されている。

- (1) 焼却した後生じる残灰を管理型埋立地に埋め立てる。
- (2) 約15cmの長さに切断して安定型埋立地に埋め立てる。
- (3) 指定されている海洋に投棄する。

これら処分方法は、ゴム製造業者が自ら実施することができるが、実際は、各自治体から許可された専門

の処理業者に、処分を依頼しているところがほとんどである。

3.2 ゴム廃棄物の発生状況

統計上まとまっている資料として、用済みタイヤのリサイクル状況とゴム工場から排出されるゴム廃棄物の発生状況とを、表1ならびに表2にそれぞれ示す。

表1から、タイヤについては、再利用されている割合が多いことがわかる。これは、業界の努力もあろうが、用済みタイヤは他のゴム製品と異なって、組成形状の同じものが大量に発生することが、助けになっているものと考えられる。しかし、処理量の推移をみると、原形・加工利用の部類においては、輸出用に向けられる割合が増加する傾向にある。輸出先で用済みとなったタイヤの用途については不明であり、現地でさらに再利用が進められているとは考えがたい。地球規模での資源の循環システムという観点からは、用済みタイヤのリサイクルシステムもいまだ不完全なものといえるであろう。

表2から、1年間にゴム工場から排出されるゴム廃

表1 用済みタイヤのリサイクル状況

単位：千トン

		1984年	1986年	1988年	1990年	1992年
原形・ 加工利用	輸出(更生タイヤ台等)	96	91	118	160	207
	再生ゴム	176	158	135	125	103
	更生タイヤ台	80	80	81	81	77
	その他	15	23	38	42	23
熱利用	セメント焼成	40	56	84	111	169
	ボイラー	76	70	93	119	110
	金属製錬, 製紙	89	88	80	67	78
	タイヤ工場	0	0	0	0	9
用途不明		6	57	103	103	64
総発生量		578	623	732	808	840

出展：(株)日本自動車タイヤ協会

表2 ゴム工場からのゴム廃棄物の発生状況(1991年調べ)

処理処分種別	埋立処分	焼却処分	再利用	売却	その他	総計
処理処分量(トン)	46,943	19,136	8,370	9,852	159	84,459
比率(%)	55.6	22.7	9.9	11.7	0.2	100.1

出展：日本ゴム工業会、ゴム工場における廃棄物処理に関するアンケート調査(1993)

棄物のうちの56%に相当する47千トンもが埋め立て処分されていることがわかる。項目2.1で述べたように、ゴム廃棄物を埋め立て処分に供するには約15cmに切断したものを、そのかさの張る原形のまま土中に埋めるため、広大な土地が必要となる。さらに、ゴム組成物に通常含まれている亜鉛などの非鉄金属が、雨水などによって流出し、人間の居住環境に悪影響を及ぼす可能性もあるので、埋立地は居住地から遠隔に位置していなければならない。これらの条件を満たしうる埋立地の確保が、昨今極めて困難になってきており、かさの張るゴムは輸送効率に劣るため、処分費用の増加傾向も著しい。

3.3 実用化されている再利用方法

以下に代表的な利用方法の数例を紹介し、それらが抱える問題点を抽出する。

(1) 再生ゴム⁶⁾

ゴム廃棄物に特有の再利用方法として知られる再生ゴムが、工業的に製造されるようになってから、既に100年以上が経過している。この古い歴史をもつ再生ゴムとは、廃棄されたゴムに物理的あるいは化学的処理を施すことによって、可塑性を与えられた物質のことで、それ自体またはそれを新しい原料ゴムに加えた状態で、通常の加工プロセスを経て、ゴム製品を造ることができる。ゴム工業において、最も合理的な再利用方法と考えられるこの再生ゴムの消費量は、年々減少する傾向にある。

再生ゴムの対象は主として加硫ゴムであり、その製造プロセスは、i) 選別行程、ii) 粉碎行程、iii) 脱硫行程、iv) 仕上げ行程、に大別される。脱硫方法の違いに基づき、いくつかの再生ゴムの製造方法の種別があるが、それらのうち、わが国において主流であるオイル法(パン法と同義)の脱硫行程の概要を示すと次のようになる。前行程で繊維や金属が除去され、30メッシュ程度に粉碎されたゴム粉末に、再生剤と称されるツール油や石油系可塑剤を加え、内部に攪拌羽根を備えた脱硫缶なる水平式のボイラー釜中バッチ方式にて、約15kg/cm²の蒸気圧下、4から5時間かけて脱硫がおこなわれる。

再生ゴムという脱硫とは、オイル法に限らず、加硫ゴムから結合硫黄を取り除くDesulfurizationではなく、架橋鎖の一部を解離させゴム分子の解重合によって可塑性をもたらせるDevulcanizationを意味する。すなわち、再生によって得られたゴムの組成は、もとの原料ゴムと全く同等ではないため、再生ゴムの使用は、新しい原料ゴムからゴム製品を造る場合に比べて、加工性を良好にするものの、得られる製品の力学的性能を低下させる傾向がある。さらに、解重合が起こりがたい熱硬化性ゴムの再生は極めて困難である。また、スクラップタイヤをはじめ屋外に野積みされたゴム廃棄物は、紫外線などによる老化が著しい場合があり、これらを用いて造られた再生ゴムは、非常に劣った特性を示す。

昨今、ゴム製品に対して要求される品質や性能は高まるばかりで、再生ゴムを使用した製品では、その高度化した要求に対応することが難しくなっている。また、より安価なプラスチックで代替できる分野には、プラスチックが使用されるようになってきている。こうして再生ゴムの利用範囲の狭小化が起こり、再生ゴムの消費量が減少していると考えられる。

(2) 熱分解

油化とガス化があり、油化は500から600°Cで、ガス化は800から900°Cの温度域にて熱分解がおこなわれる。油化とガス化ともに分解操作が複雑であり、熱分解によって分離された硫黄が、プロセス内に送り込まれた酸素と結合してSO_xおよびH₂SO₄を生成するので、必ず排ガス脱硫を要する。SO_xは人間に対して有害な物質であり、H₂SO₄は低温腐食の原因となる。さらに、塩素を含むゴムにおいては、その組成中の塩素によって、塩化水素やダイオキシンなどが発生する。このように、熱分解には二次公害誘発の危険性がつきまとう。

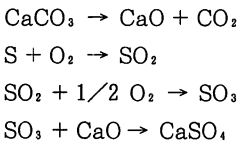
(3) 更正タイヤ

本方法はタイヤ製品に特有の方法である。製造プロセスは、磨耗したタイヤ表面を削り取った後、新しいゴムを張り付け再度加熱成形するというものであり、加硫ゴムと未加硫ゴムとの接着技術が必要とされる。

更生タイヤの製造はコスト高になることと、近年のラジアル化の進行が相まって、その製造は減少傾向にある。

(4) 直接燃焼

この類に属し、1974年頃から始められ、その利用が増加傾向にある技術として、セメント焼成用原料としての熱回収がある。廃タイヤも無破砕のままセメントキルンに投入することができる。キルン中で燃焼をおこない、このときのガス温度は1800℃以上に達し、短時間の燃焼が可能となる。ゴム分、カーボンは燃料に、複合化されているスチール等は熔融することによって、セメント原料になる。さらに、硫黄は次式のように原料中の炭酸カルシウムと反応し、石膏となってセメント原料となる。



この方法は残灰の埋め立て処分も必要としないため、盛んに利用されるようになってきている。ただし、欠点として、かさ高く輸送効率に劣るゴム廃棄物をセメント製造現場まで運ばなければならないことと、処理量が廃棄物の発生量ではなく、セメントの製造量に少なからず依存することが挙げられる。

以上、紹介した例に限らず、現在実用化されているゴム廃棄物の再利用方法として万能なものはなく、それぞれ何らかの欠点を有しているため、その適用域にはおのずと制限が生じている。ゴム廃棄物の種類、組成等の如何にかかわらず、有用な転換物質を提供することが可能で、かつ環境保全上適した再利用方法はいまだ確立されていない。

4. 水熱反応の適用の可能性

現在のところ、加硫ゴムと水熱反応に関する研究の報告例は皆無といっていだらう。加硫ゴムを、その化学構造から、炭素-硫黄結合を有した分子量10万以上の長大分子鎖によって構成された高分子として捉えれば、現存する物質を大別した場合に、加硫ゴムは重質油に類似しているといえる。重質油、特にオイルサンドを取り扱い水熱反応に関してまとまった成果を報告している研究として、AOSTRA (Alberta Oil Sands Technology Research Authority) によるものがある^{7,8)}。AOSTRAによって提唱されている図-2, 3に示す反応機構にしたがえば、水熱条件下にお

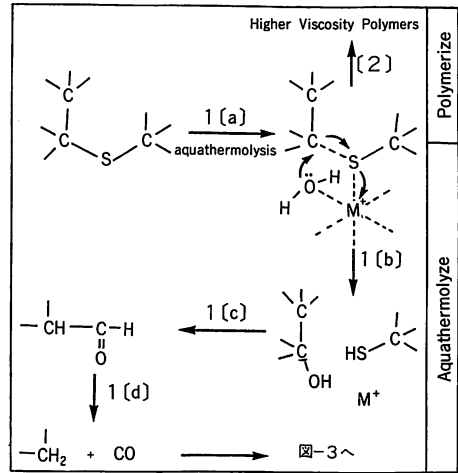


図-2 水熱反応の初期段階の機構

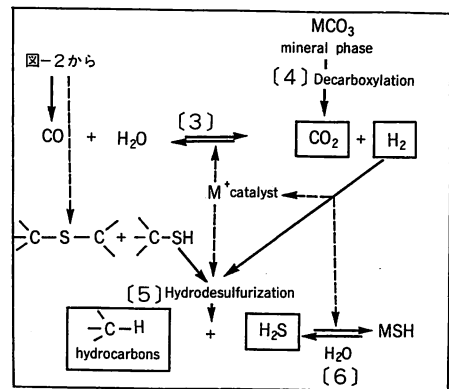


図-3 水熱反応の機構

る炭素-硫黄結合を有した有機組成体では、いかなる反応より先んじて炭素-硫黄結合が加水分解によって攻撃され、結果として生じる活性化学種によって重合反応が起こったり、それが水と反応して低分子化合物を生成し、更なる反応が進行するとしている。この観点から、架橋点として炭素-硫黄結合を有する加硫ゴムに、水熱反応が適用できるものと推察される。ただし、300℃を超える領域においては、AOSTRAがAquathermolysisと称する水熱反応ではなくて、熱分解が支配的になるとしている。

他方、臨界温度と臨界圧力を越えた超臨界域では、水は特異な反応媒体となりうるということが報告されている^{4, 9, 10, 11)}。その特異性の一部を紹介すると、超臨界域の水の誘電率は通常の極性有機溶媒程度となりえ、イオン積は常温の水の10倍程度の大きさになる。これ

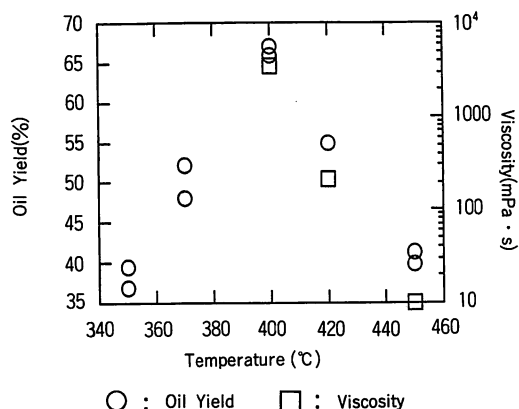


図-4 加硫ゴムの油化に対する超臨界水の適用例

らの変化は、温度と圧力によって連続的に変化するの
で、人為的に制御可能なイオン反応場の提供が可能と
なる。したがって、この挙動を利用して、イオン反応
やラジカル反応などの反応経路の選択も可能となる。
さらに、水に限らず二酸化炭素などを含めた超臨界流
体全般についていえる、次の特徴の利用も可能となる
(12,13)。

(1) 溶媒和効果の増大による速い反応速度。

(2) 低粘性、高拡散性による速い物質移動。

筆者らは、加硫した熱硬化性のゴムが、超臨界水熱
条件下で油状物質に転換されることを見いだした¹⁰⁾。
結果の一部として示した図-4は、油状物質の収率とそ
の粘度に及ぼす反応温度の影響を表している。図中、
油状物質の収率は○で、粘度は□で示した。臨界温度
を超える領域で油状物質の収率は高い値を示し、温度
の上昇にしたがい軽質化が促進された。また、得られ
た油状物質および発生したガスには、硫黄化合物がほ
んど含まれていなかった。すなわち、油化と同時に
脱硫が進行していることが明らかとなった。ただし、
ここでいう脱硫は、Devulcanizationではなく、系
中から硫黄を取り除くDesulfurizationである。

以上、述べたことから超臨界域を含む水熱条件下の
反応媒体は、加硫ゴム廃棄物のエネルギー資源への転
化を目的とした場合、有効な処理法として適用されう
るものと期待される。

5. おわりに

バブル経済崩壊後経済成長率も鈍化し、右肩上がりの
経済成長が望めなくなった現在のわが国においては、
企業活動に対して変容が求められている。これから企

業活動を永続的にこなすには、企業は過去の拡大志
向から脱却し、「共生」を目指さなければならない。
そのためには、企業は資源と地球環境の有限性を十分
に理解、認識したうえで、企業の外部に生じている不
経済をも企業内部に取り込み、環境汚染等にもとな
諸費用を、企業自身が負担するという姿勢をとらな
ければならない。

こういった背景から、ゴムに限らず様々な廃棄物の
処理に関する研究や技術開発には、今後よりいっそう
の発展が望まれる。本稿で述べた水熱条件下の反応媒
体、とりわけ超臨界水溶液の物性や反応機構につい
ては、現在、ほとんど明らかにされていない。しかしな
がら、水熱条件下の特異な反応媒体を廃棄物の処理に
対して適用した場合、そのシステムは、非常に有効で
かつ環境保全上適した処理方法となりえるポテンシ
アルを秘めている。近い将来、水熱反応に関する研究
成果によって、わが国においてリサイクル社会が構築
され、それが地球規模で展開されていくことを望む。

参考文献

- 1) 松本清一; International Energy Outlook 1993, 国際エ
ネルギー動向分析, 1月号, No. 192 (1994), 87~112.
- 2) Stenberg, V. I.; U. S. DOE Rep., No. DOE-
PC-70787-T-9 (1987), 5.
- 3) Bockrath, B. C., Davis, H. M.; Prep. Pap. Am.
Chem. Soc. Div. Fuel Chem., 32, No. 1 (1987), 598.
- 4) Franck, E. U., et al.; Chem. Eng. News, 69, 511
(1991), 26.
- 5) (社)日本ゴム工業会編; ゴム工業便覧(第四版)(1994),
(社)日本ゴム工業会.
- 6) 山下晋三; ゴム粉並びに再生ゴム, 日本ゴム協会誌, 第
54巻, 第6号(1981), 357~374.
- 7) J. B. Hyne; Synopsis Report No. 50, AOSTRA
Contracts No. 11 (1986), 103.
- 8) P. D. Clark, J. B. Hyne, et al.; Proc. The Forth
UNITAR/UNDP Int. Conf. on Heavy Crude and
Tar Sands, Vol. 4 In Situ Recovery (1988), 355.
- 9) Uematsu, M. and Franck, E. U.; J. Phys. Chem.
Ref. Data, 9, 4 (1980), 1291.
- 10) Subramanian, B., Machugh, M. A.; Ind. Eng.
Chem. Process Des. Dev. 25 (1986), 1.
- 11) Thomason, T. B., Modell, M.; Hazardous Waste,
1 (1984), 453.
- 12) 蒔田薫, 西原正夫編; 高圧流体技術(1992), 丸善.
- 13) 荒井康彦, 岩井芳夫; 超臨界流体技術の基礎と応用, 素
材物性学雑誌, 1号(1988), 137~144.
- 14) 筆者ら; Environmental Science & Technologyに投稿中.