

## 8. 水熱反応を用いる自転車タイヤチューブのケミカルリサイクル

環境・生命工学系 准教授 大門 裕之

### 8-1 自転車社会の現状

近年、環境への配慮や健康志向が高まり、自転車の保有台数が増加傾向にある。豊橋市においても、自動アシスト自転車補助金制度を設け、豊田市では自転車道整備に力を入れている。しかしその一方で、放置自転車の問題や廃棄自転車の有効利用について課題点も多くある。現在、放置自転車の取り扱いには各自治体に一任されており、その大半が民間へ売却もしくは廃棄物として業者へと引き渡されている。放置自転車を含めた廃棄自転車の資源リサイクル率は78%であり、その内訳は再資源化が68%、再利用が10%、埋め立て処分が22%である<sup>1)</sup>。しかし自転車用タイヤチューブに至っては、自動車用タイヤチューブがそのリサイクル方法を十分に確立しているのに対し、有効な利用方法は確立されていない。図8-1-1に自転車社会の現状についてまとめたものを示す。

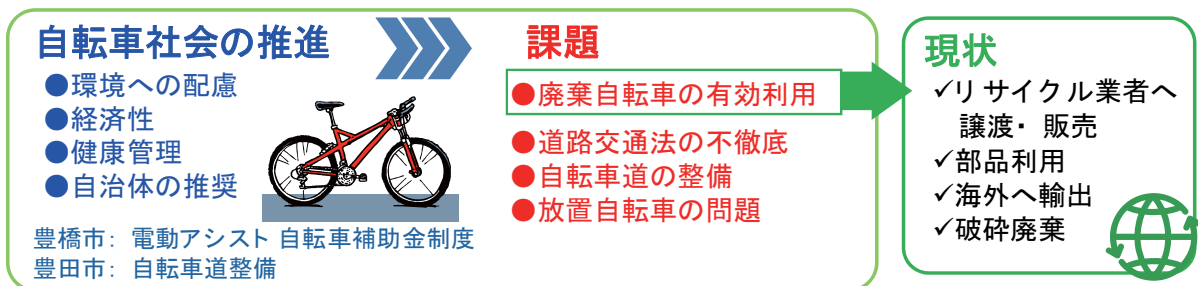


図8-1-1 自転車社会推進に伴う課題

### 8-2 研究構成

本研究の目的は、自転車タイヤの多岐にわたる再利用方法を総合的に評価するものである。その中でも、特に、高い加水分解能力を期待できる水熱反応を用いて、自転車タイヤチューブのケミカルリサイクルについての可能性を検討した。また、リサイクルシステム確立にむけたモデル提示を目標とし、自転車タイヤチューブの再資源化の需要についてのヒアリング調査を実施した。

実験の初期段階として、タイヤ製品のリサイクルで広く普及している油化について検討を行った。しかし、分析の結果、目視による油化の傾向が著しく低いことから、まず水熱反応による炭素挙動を検証した。この際、自転車タイヤチューブの対象として自転車タイヤを用いて実験を行った。図8-2-1に本研究の概要を示す。

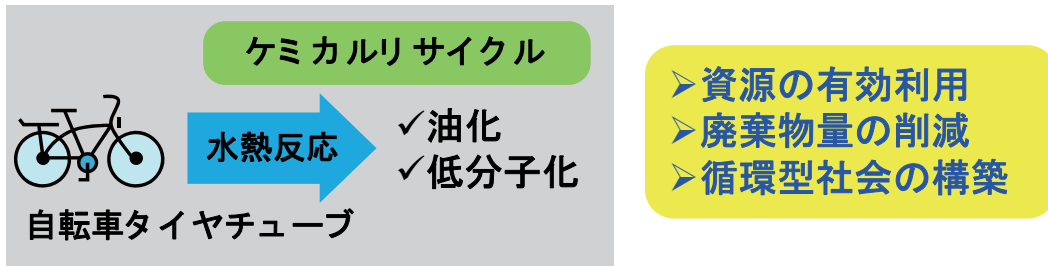


図 8-2-1 研究概要図

### 8-3 水熱反応

物質は、温度、圧力、容積などの変化に応じ気体、液体、固体の状態を移り変わることができる。図 8-3-1 に水の状態図を示す。横軸に温度を、縦軸に圧力をとった状態図では、三重点は気体、液体、固体の三相が共存する状態である。三重点の温度より低い温度では固体とその蒸気が平衡を保ち、その時の蒸気圧は昇華曲線で与えられる。この曲線より低い圧力では固体が昇華して気体となり、高い圧力では気体は凝固して固体になる。三重点より高い温度では、液体とその蒸気が平衡になり、この時の圧力が飽和蒸気圧で、蒸気圧曲線で表される。これよりも低い圧力であれば液体は全て気化し、またこれよりも高い圧力であれば蒸気は全て液化する。圧力を一定にして温度を変化させてもこの曲線を超えると液体が蒸気に、また蒸気が液体になる。この蒸気圧曲線には高温、高圧側に終点があり、これを臨界点(critical point)という。臨界点以上では、液体と気体との区別がつかなくなる状態となり、気液の境界面も消失する。それゆえ、この臨界点より高温の状態では、気液共存状態を生じることなく液体と気体の間を連続的に移り変わることができる。この領域ではいくら密度を増大させても凝縮が起こらなくなる。この臨界温度以上で、かつ臨界圧力以上の状態にある流体を超臨界流体と呼ぶ。水熱反応は、これらの超臨界流体と亜臨界流体等の高温高圧の水が共存する条件下で進行する化学反応である。

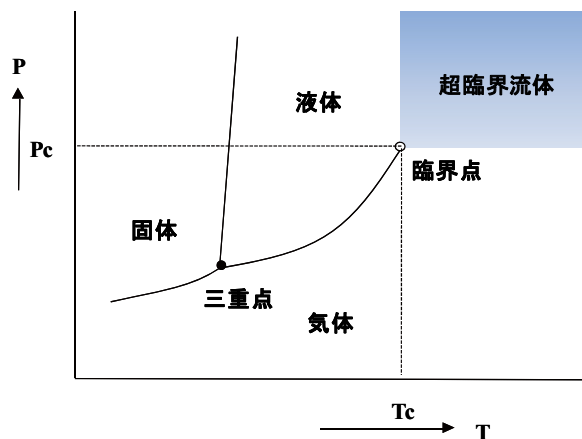


図 8-3-1 水の状態図

#### 8-4 高温高压状態における水の特性

水の分子量は 18 であり、二酸化炭素に比べると分子量が小さく、凝集力はかなり小さいと思われるが、臨界温度 374℃、臨界圧力 22.1MPa であり、とても高い値を示す。これは、水分子同士が水素結合で結ばれたクラスターを形成しているためである。クラスター構造とは分子間力の強い溶質分子の周りに溶媒分子が引き付けられ、溶媒和が形成された構造である。つまり、安定な凝集相が水素結合の存在により、高温、高压領域まで存在する。拡散力が大きな高温領域で安定な水素結合を形成するためには、分子の密度がある程度以上大きくなければならず、臨界圧力も他の多くの物質に比べ、非常に大きな値を示す。このように三次元の網目構造状に形成された水素結合が温度の上昇により壊れていく過程と密度変化による形態の変化が、水の特性を劇的に変化させる要因であると考えられるが、その定量的な考察はほとんどされていない。

#### 8-5 水熱反応を用いたゴム製品の再生利用

現在、廃タイヤからの超臨界水による油分の抽出に関する報告例<sup>2)</sup>は存在するが、水熱処理を反応場とし、自転車用タイヤチューブを試料に用いた研究事例は見当たらない。ゴム廃棄物の再資源化を考える場合では、架橋を構成する炭素-硫黄結合の切断とその硫黄の除去が課題となっている。硫黄はヘテロ原子に属しているが、ヘテロ原子と炭素からなる結合の切断およびヘテロ原子の除去という観点から、ハロゲンに対する超臨界水の適用例が報告されている<sup>3)</sup>。そのため、ゴム廃棄物の再資源化に対し超臨界域を含めた水熱反応は有効と期待されている。

応用例として、加硫エチレン/プロピレン三元共重合体 (EPDM) ゴム廃棄物の再資源化を目的とした研究例がある<sup>4)</sup>。これは、自動車窓のシール用ゴム部品であるウェザーストリップを別途処理する方法であり、超臨界域のアルカリ水溶液を反応媒体として用いる。この研究により、アルカリ水熱処理によって生成した油状物をゴムに配合すると、市販のパラフィン系軟化剤を配合したものと同様の物性を示し、生成油状物をゴム用軟化剤として再利用できることが明らかになった。

#### 8-6 自転車タイヤチューブの材質

タイヤチューブとは、タイヤ内の空気を保持するためのドーナツ状のゴム風船である。一般に、チューブの材質はブチルゴムまたは天然ゴムである。

##### (1) ブチルゴム

図 8-6-1 にブチルゴムの組成を示す。イソブチルとイソプレンを共重合させた合成ゴムであり、耐ガス透過性および耐屈曲亀裂性に優れているのでタイヤのチューブに使われる。耐熱、耐寒および耐候性において良好であるが、反発弾性は比較的悪い。比重は約 0.92 で水より軽い。主に一般用の自転車に使われる。

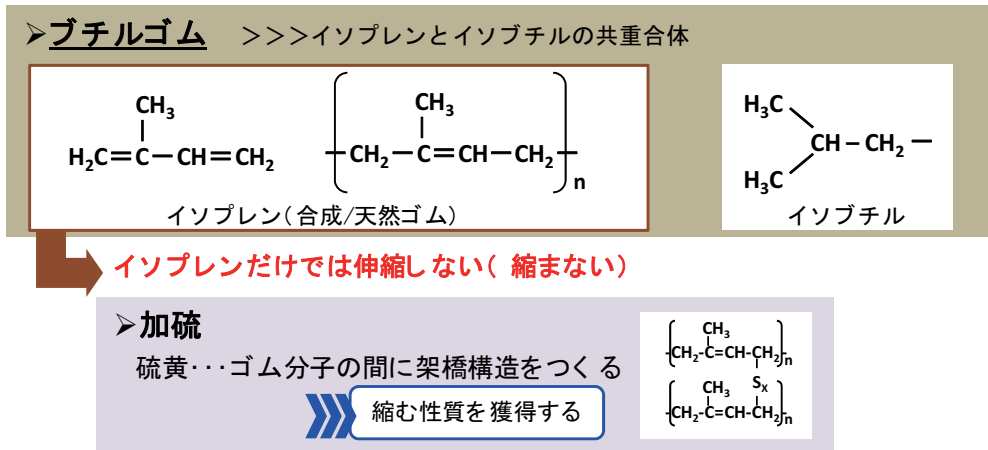


図 8-6-1 ブチルゴムの組成

### (3) 天然ゴム

ゴムの木の樹皮から採取した樹液（ラテックス）により作られる。天然ゴムは反発弾性および耐パンク性が良く、物性としては、比重 0.92，引張強さ 3-30MPa，最高使用温度 120℃である。ブチルゴムに比べて伸び率が大きいため、蛇噛みなどのパンクを相対的に起こしにくい。エネルギー吸収が少ないためタイヤの転がり抵抗が小さく、主に競技用の自転車に使われる。

## 8-7 ヒアリング調査

豊橋市内における自動車および自転車のタイヤ、タイヤチューブの回収を行いリサイクル業者へ引き渡す前段階の加工を行う S 社へのヒアリング調査を行った。



写真 8-7-1 S 社の様子 (外観)



写真 8-7-2 S 社の様子 (タイヤチューブ)

ヒアリング結果によると、自動車用タイヤチューブであれば傷が少ないものはトラック用のゴムバンドに切断・加工しホームセンター等へ販売可能であり、傷が多いものに関しては粉碎し、セロテー

プやガムテープの粘着部分として再利用するため他業者へ転売を行っている。一方、自転車用タイヤチューブに関しては不純物の含有率が多く、粘着性が劣るため、他製品への利用は難しく、その有効利用法の開発が求められている。現在はやむを得ず、S社で破碎処理を行い、次段階の加工を行うA社へ引き渡しを行っている。図8-7-1にヒアリング結果をまとめたものを示す。

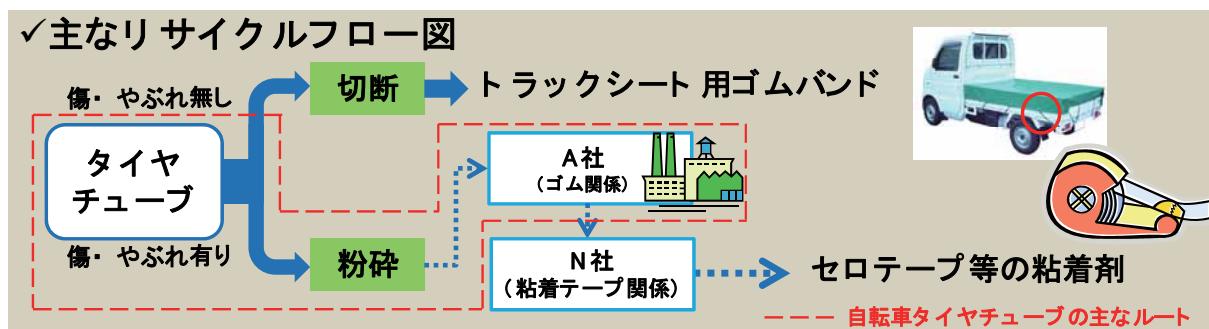


図8-7-1 S社におけるタイヤチューブのリサイクルフロー図(ヒアリング結果)

#### 8-8 実験装置と操作手順について

本研究の高温高压反応には、写真8-8-1に示す反応容器と、写真8-8-2に示す溶融塩恒温槽を用いる。この装置は温度制御が可能なソルトバス（耐圧硝子株式会社製 [TSC-B600型]）である。ソルトバス内には、溶融塩があり、その組成は $\text{KHNO}_3$  (45%)、 $\text{NaHNO}_3$  (55%)で、 $150^\circ\text{C}$ から $450^\circ\text{C}$ の温度範囲で使用可能である。反応容器には、SUS316製の反応管とSUS316製継手（Swagelok社製）を用いる。



写真8-8-1 反応容器の様子



写真8-8-2 溶融塩恒温槽の様子

図8-8-1に実験操作を示す。実験操作としては、まず廃棄された自転車用タイヤチューブを2mm角程度に切断し、水と共に反応容器へと封入する。その後反応条件を設定し、ソルトバスへ投入し、反応時間経過後、冷却水へと投入し反応容器を開封、試料を回収する。

## 操作手順

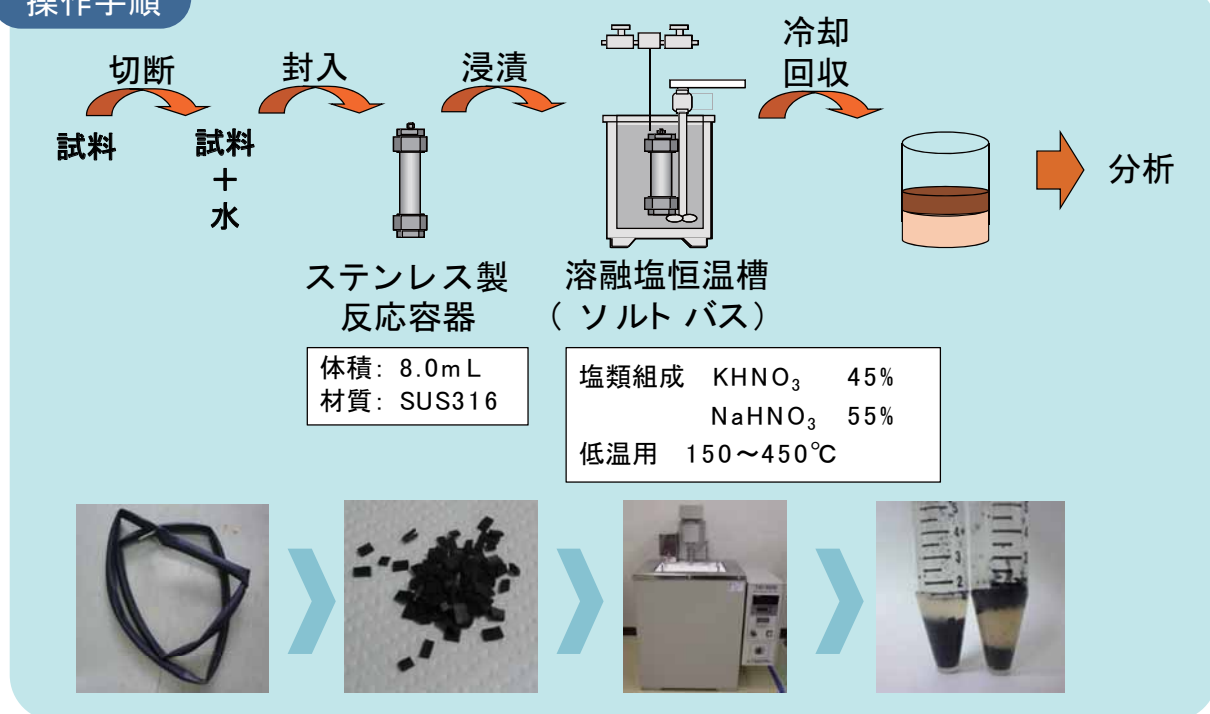


図 8-8-1 実験操作

### 8-9 水熱反応による自転車タイヤチューブの油化実験

実験の初期段階として、水熱反応後の自転車タイヤチューブの油化率の挙動を求めることとした。油化率の導出方法は、超臨界域のアルカリ水溶液による加硫ゴム廃棄物の再資源化を目的とした文献<sup>4)</sup>を参考にした。参考文献との大きな相違点は、反応容器の内壁の腐食劣化を防ぐ目的でアルカリ水溶液を用いている点、ウェザーストリップと呼ばれる自動車窓のシール用ゴム部品に用いられる加硫 EPDM ゴムを試料として用いている点、用いた装置の違いの三つである。参考文献中の分析手順をまとめたものを図 8-9-1 に示す。

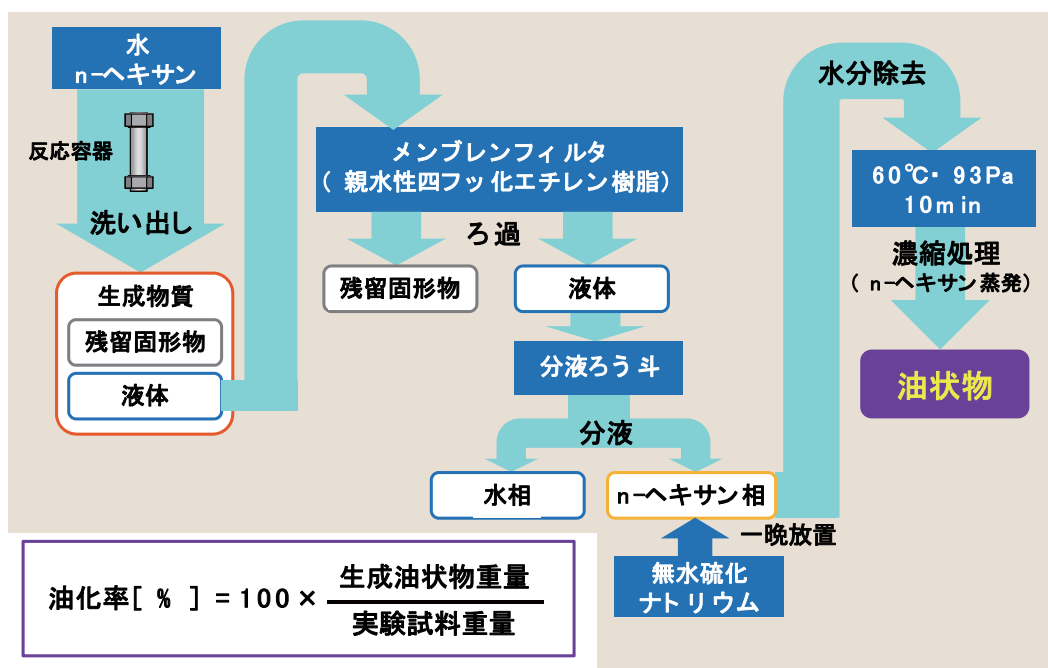


図 8-9-1 油状物測定の手順<sup>4)</sup>

本実験では反応温度を 350℃～450℃、反応時間を 10～30 分と設定し、水熱反応を行った。反応温度 390℃の時得られた固形残渣の様子を写真 8-9-1 に、反応温度 450℃で得られた固形残渣の様子を写真 8-9-2 に示す。反応時間はいずれも 30 分である。反応温度 390℃では、固形残渣が多く残り、粘度が強い状態であった。それに対して 450℃で反応した場合の固形残渣は灰化しており、粘度については感じられなかった。



写真 8-9-1 反応温度 390℃の固形残渣の様子 写真 8-9-2 反応温度 450℃の固形残渣の様子

写真 8-9-3 に反応温度 390℃で反応した際に得られた回収液の様子を、写真 8-9-4 に反応温度 450℃で反応した際に得られた回収液の様子を示す。回収液はいずれも無色透明で、油化しているような様子は見られなかった。また、反応後反応容器を開封する際には硫黄の悪臭が漂い、ゴムを架橋している硫黄分がガス化し放出している事が伺えた。



写真 8-9-3 反応温度 390°C時の回収液の様子



写真 8-9-4 反応温度 450°C時の回収液の様子

これらの回収液および固形残渣に対して、図 8-9-1 の分析手順を適用した。対象実験として自転車タイヤの実サンプルを用いて反応を行った。その結果、自転車タイヤに水熱反応を適用した後の生成物質を n-ヘキサンによって洗い出した場合、目視によっても明らかな油相と液相の分離が見られたのに対し、自転車タイヤチューブを検体として用いた場合の生成物質にそのような分離は見られず、油化状態までは得られなかった。

#### 8-10 水熱反応を適用した自転車タイヤチューブの炭素挙動

自転車タイヤチューブに水熱反応を適用した場合の炭素挙動について調べた。水熱反応条件については、加硫 EPDM ゴムを用いた引用研究において、最も大きな油化率となった 400°C、30 分を参考とし、反応時間 30 分、反応温度 370°C、400°C、430°Cを用いた。また、自転車タイヤチューブの対象として自転車タイヤの実サンプルに対しても同条件で反応を行った。

炭素挙動については、Elementar 社製の元素分析計[Vario EL III]を用いて、反応前の実サンプルおよび反応後の固形残渣中の炭素量を分析した。また、反応後生成液中の炭素濃度および溶存炭素濃度については、島津製作所製の全有機炭素濃度計[TOC-VE]を用いて測定した。溶存炭素については、各試料をメンブレンフィルター (Whatman, 0.45 μm) によりろ過したのち同じく全有機炭素濃度計によって測定した。

図 8-10-1 に自転車タイヤチューブの結果を示し、図 8-10-2 に対象として行った自転車タイヤの結果を示す。



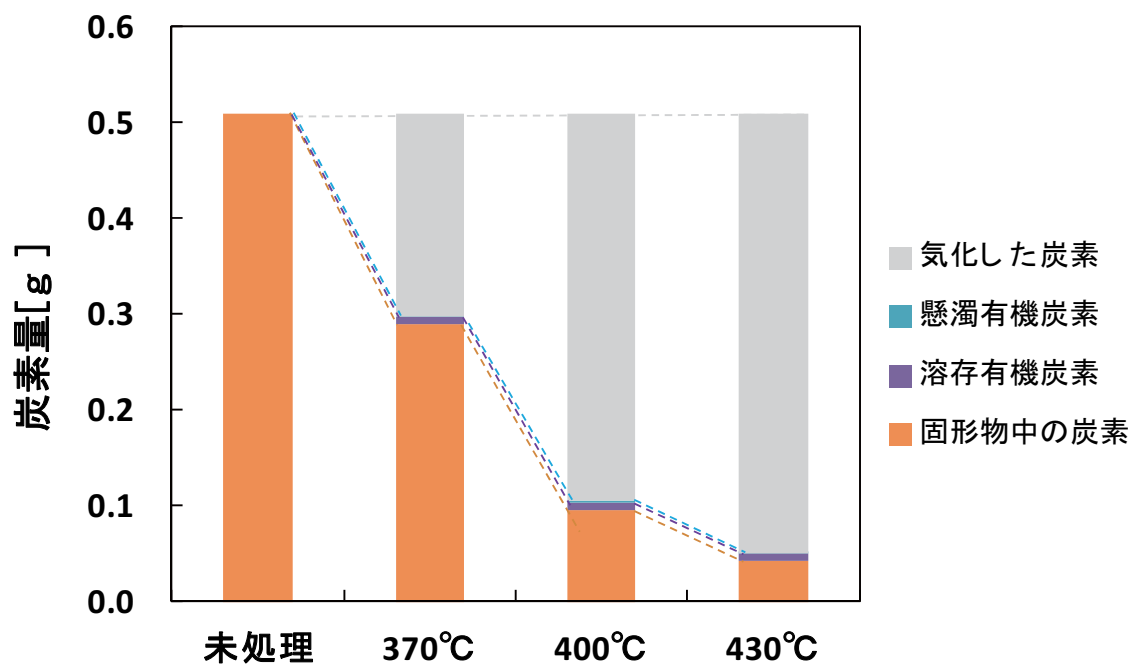


図8-10-1 水熱反応による自転車タイヤチューブの炭素挙動

[サンプル：自転車タイヤチューブ，反応時間：30min]

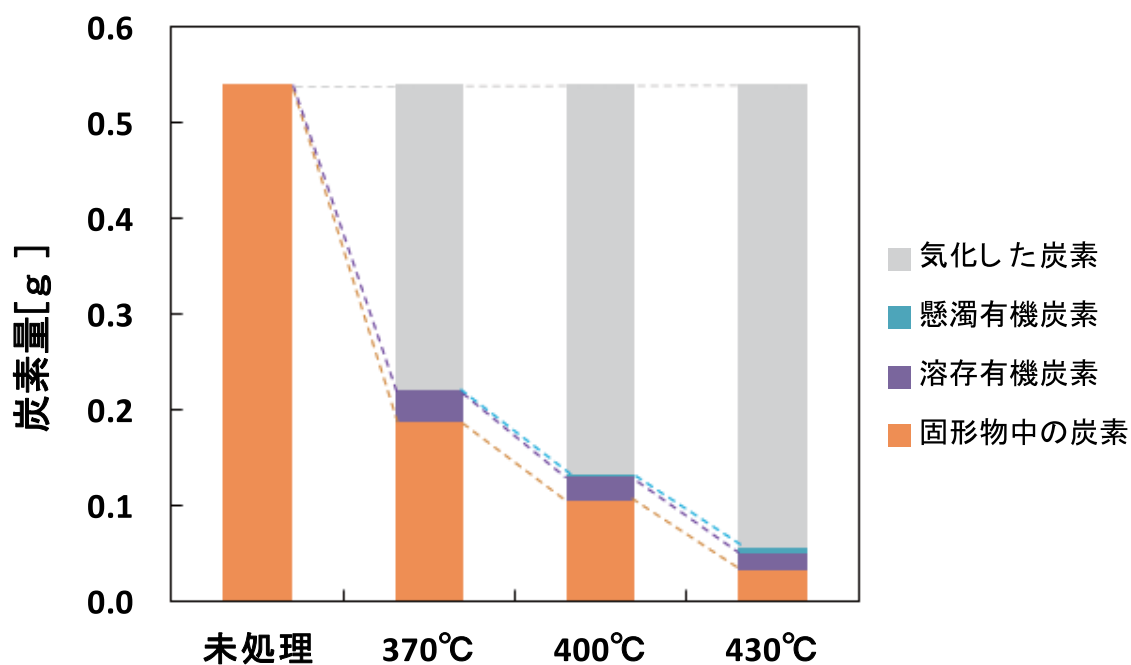


図8-10-2 水熱反応による自転車タイヤの炭素挙動

[サンプル：自転車タイヤ，反応時間：30min]

反応温度の上昇に伴い自転車タイヤおよび自転車タイヤチューブのどちらにおいても、固形残渣中の炭素量は減少傾向にある。しかし、自転車タイヤの場合は温度の上昇に伴い溶存有機炭素量が増えているのに対し、自転車タイヤチューブにおいてはその傾向は見られなかった。自転車タイヤチューブはある一定量が懸濁有機炭素として水中に移行するが、それ以上は温度の上昇に伴い気化してしまうことが考えられた。

#### 8-11 まとめ

- ・ヒアリング調査の結果、自転車タイヤチューブの有効的な再利用法が現在確立されていない。
- ・水熱反応を自転車タイヤチューブに適応した際、油化の傾向は見られなかった。
- ・水熱反応による自転車タイヤ及び自転車タイヤチューブの炭素挙動について調べた結果、反応温度の上昇に伴い、自転車タイヤチューブは気化する割合が多い。
- ・反応温度を上昇しても、自転車タイヤに比べチューブは水中に溶存する炭素が得られにくい。

#### 8-12 今後の展望

今回、自転車タイヤチューブに通常の水熱反応に適応した場合、油化することは困難であった。そのため、自転車タイヤチューブの水熱反応による再資源化については、触媒等を添加する必要があると考えられる。今後、触媒の添加を検討し、適当と考えられる反応温度や反応時間などの条件を検討していく必要がある。

#### 参考文献

- 1) 財団法人自転車産業振興協会, 平成 15 年度不要自転車の回収・処理及び再資源化に関する調査報告書概要版, (2004).
- 2) Funazukuri, T., Takanashi, T. and Wakao, N. : J. Chem. Eng. Japan, Vol. 20, p.23-27, (1987).
- 3) 菅田ら : 化学工学会第 22 回秋季大会, SL10, (1989).
- 4) 天王俊成, 藤田恵美, 榎本兵治, 加硫 EPDM ゴムの油化における超臨界域のアルカリ水熱反応の特徴と生成油状物の工学的利用, 資源と素材, 112 (13), 941-946, (1996).