Recycling of Used Tires

by Yoshiki SATO¹

1. National Institute for Resources and Environment, Onogawa, Tsukuba 305

The present status on the production and waste treatment of used tires in Japan are summarized and the recent activities of research on the recycling of used tires are introduced.

For recycling used tires, liquid-phase cracking was tried using various kinds of solvents under low pressure of N_2-H_2 . Experiments were carried out using a 200 ml autoclave with magnetic stirrer at 300~440 °C, initial H_2 or N_2 pressure of 2.0~8.5 MPa, reaction time of 20~60 min with solvent to tire weight ratio of 1~2.5. When hydrogen donating solvent such as tetralin was used for cracking, almost all organic matter could be converted to light oil with very low sulfur content of 0.5 wt % by the reaction under low nitrogen pressure. Reaction residue can also be reused as carbon black for rubber manufacturing.

KEY WORDS : Waste Tire, Liquid-Phase Cracking, Recycle

1. 廃タイヤリサイクルの現状

廃棄物処理問題は焼却に伴う有毒ガスの発生や焼却灰からの汚染物質の流出, または埋立による土壌汚染と最終的には埋立地不足などが相まって, 大きな社会問題となっている。環境保全と廃棄物の有効利用の立場から燃焼によって熱を回収する, いわゆるサーマルリサイクルを主とした対策技術の開発が盛んに試みられている。しかし化石資源が有限であるとする, 石油化学産業から製造されるプラスチックその他についても, 使用後の再利用あるいは再資源化技術を確立することは今後の重要な課題である。

廃タイヤの発生量は自動車産業の発展に伴って増加を続けており Fig. 1 に示すように 1987 年の約 67 万 t から 1996 年の約 100 万 t と 10 年間で 50 % 強増えている¹⁾。また廃タイヤの発生はタイヤ交換時が最も多く, 次いで廃車時に車とともに廃棄される場

合となっている。しかし他のプラスチック廃棄物に比べると廃タイヤはその発生場所が, ディーラーや修理工場などに限られるため, 回収は容易と考えられる。Fig. 2 にタイヤ原材料の一般的な重量構成組成を示した¹⁾。合成ゴムおよび天然ゴムなどゴム量の占める割合が当然のことながら多く約 50 %, 次いでカーボンブラック約 26 %, その他テキスタイルコード, ビードワイヤおよび配合剤などで構成されている。今後ゴム部分, カーボンブラック, 金属部分など個別に再利用されることは考えられるが, 現状では全体としての利用が実施されている。

廃タイヤの再利用状況は, 他の廃棄プラスチック等に比べると非常に効率よく進められている。Fig. 3 に示すように, 1996 年の実績によると再生ゴムあるいは更生タイヤ台等いわゆるゴム材としての利用が全体の 40 wt %, セメント焼成, 金属精練, 製紙工業および各種ボイラ用等の燃料利用が 51 wt % で計 91 wt % に達している。再生ゴムとしての再利用はタイヤ原料を物理的に加圧して, チューブ, ベルトなどの工業製品あるいは履き物のような日用品を製造するものであるが, スチールワイヤ除去の手間および天然ゴムの低価格安定のために需要が減少しつつある。また更生タイヤはタイヤのすり減った表面を新しいものに貼り変え

Fig. 1 Changes in newly scrapped tires.

Fig. 2 Material composition of automobile tire tread 1996 (wt %).

* 1997年8月29日受付 11月8日受理

1. 正会員 資源環境技術総合研究所エネルギー資源部

[著者連絡先] FAX 0298-58-8409 (資源研・エネルギー資源部)

キーワード: 廃タイヤ, 液相分解, リサイクル

Fig. 3 Recycling of used tire in Japan (1996).

るものであり、乗用車では少ないが、バス、トラックでは約 20 % 程度を占める需要がある。これらは、いわゆるマテリアルリサイクルの範囲であり、同様に廃タイヤを粉末にして、マットや舗装用アスファルトに混合する技術が凍結防止あるいは低騒音化の効果があると期待されている。これに対してセメント焼成やボイラ燃料用などとしての利用は、サーマルリサイクルであり、タイヤの発熱量約 8,000 kcal/kg が C 重油の約 9,000 kcal/kg および石炭の 6,000 kcal/kg 等に匹敵すること、タイヤを丸ごとあるいは簡単にカットするだけで処理できるため、多量に利用されている。タイヤはゴムが 300～350 ℃ で着火して急激に燃焼した後 450 ℃ 以上ではカーボンブラックが燃焼し 650 ℃ 程度でスチールを除いて、ほぼ完了する。スチールは 1,200 ℃ 程度で溶融しはじめるため、セメントキルンではすべて利用できるようになる。しかし Fig. 3 中には 9 wt % すなわち 8 万 5 千 t の用途不明分があり、その中には野積や不法投棄分も含まれており、これらは放置しておく、劣化するだけでなく発熱、自然発火する等の恐れがある。一方で燃焼時に有害な亜硫酸ガスを発生すること等から処理困難物質として業者に回収義務を負わせる等法律による規制が強まりつつある。これらの状況を背景に、環境保全と資源の有効利用の立場から、再資源化を目的としたいくつかの研究が報告されている。本稿は用済みタイヤの液相分解に関する報告²⁾に他の処理法との対比などを加え、より現実的なイメージで論じたものである。

2. ケミカルリサイクル技術

2・1 熱分解反応

タイヤを乾留あるいは熱分解して油やカーボンブラックを製造する方法は古くから行われ、最近でも続けられているが、ガスの発生量が 20～30 % と高いうえ、生成する油中の硫黄濃度が高いため、燃料油としての評価は低く、また脱硫装置を必要とするなど問題点が多い。残ったカーボンブラックを活性炭などとして利用する研究も行われているが、製品の付加価値としての評価は低い。最近の熱分解研究の一例を紹介する。

新川ら³⁾は攪拌流動層によるタイヤ廃棄物の熱分解を 350～550 ℃ で行い 40～50 % の収率で燃料油を得たと報告している。Table 1 に生成油の性状を示した。沸点範囲が重質留分までと高いうえ、燃料油中の硫黄濃度が約 1.5 wt % と高いため、燃焼時

Table 1 Analyses of oil products.

Dec.temp. (℃)	150～200	200～350 boiling point	350～440 (℃)	S (wt%)
400	34.6	24.3	41.0	1.35
450	40.5	26.5	33.1	1.38
550	40.3	31.4	28.2	1.36

に脱硫設備を必要とするなど問題点がある。またガスの生成量が 20～30 % と多く、さらに 20～40 % 生成する残渣はゴム製品用原材料としての再利用は困難と考えられる。類似の熱分解に関する研究例はいくつか解説^{4)～7)}されているが、上記のような難点をかかえている。最近では石炭⁸⁾⁹⁾あるいは残油¹⁰⁾との共処理による燃料油の製造に関する研究例も報告されているが、石炭液化反応系等への添加剤的性格が強いと考えられる。

2・2 液相分解反応

本稿では廃タイヤの再資源化を目的として、種々の溶剤および水素または窒素加圧下でタイヤ試料の液相分解反応を行った実験結果について解説する。生成油の収率向上および硫黄含有量を主とする性状解析、さらに未反応残渣についても物理特性の解析を基にしてゴム製品用のカーボンブラックとしての再資源化の可能性を検討した。

(1) 液相分解実験方法 液相分解反応は内容積 200 ml の電磁攪拌式オートクレープにより反応温度：300～440 ℃、水素または窒素の初期圧力：2.0～8.5 MPa、反応時間：20～60 分ならびに石炭液化油、石油系 LCO (Light Cycle Oil) およびテトラリン等の溶剤対タイヤ試料の混合重量比：1～2.5 の条件で行った。分解実験に使用したタイヤ試料はトラック、バス用廃タイヤからスチールコード、テキスタイルコードおよびビートワイヤを除いて、粉碎したものである。構成成分は主に天然ゴム、カーボンブラックおよび配合剤よりなり、その元素分析値を Table 4 に示した。灰分のはほとんどは加硫促進剤として含まれていた亜鉛華である。実験手順は通常のオートクレープ操作法と同様であり、まず溶剤とタイヤ試料の合計が 80 g になるように混合原料をオートクレープに仕込み、ガスを置換、加圧して気密テストを行った。その後、所定圧に調圧してから加熱し所定の反応温度に達した時点を反応開始とした。反応終了後は空冷によって室温まで冷却した。生成ガスは湿式ガスメータによって総ガス量を測定するとともにガスクロマトグラフィーによって組成分析を行った。スラリー状生成物は減圧ろ過によって固体と液体生成物とに分離し、前者については THF (Tetrahydrofuran) 洗浄および減圧乾燥後の重量を測定し未反応残渣とした。一方液体生成物は 2 Torr, 330 ℃ までの減圧蒸留法によって留出油、水と減圧残油 (VR) とに分離した。生成した全留出油量から溶剤量を差し引いたものをタイヤからの生成油量とした。生成油の組成解析はガラスキャピラリーカラムを備えたガスクロマトグラフおよび GC-MS によって行った。また、全窒素含有量の測定にはドーマン社製の化学発光分析計を使用した。さらに、蒸留性状解析には簡易型蒸留ガスクロマトグラフを、C, H 元素分析には通常の CH コーダーを使用した。実験装置と操作法の詳細についてはすでに報告¹¹⁾してあるので省略する。

(2) 結果および考察

a. 種々の条件下での反応挙動 Fig. 4 に種々の溶剤および共存ガスを使用し、さらに触媒の有無の条件下、440 ℃、溶剤対タイヤ試料の重量比 2.5 ならびに反応時間 60 分で行った液相分解実験の結果を示した。ガスの生成率はタイヤ試料基準で 2～5 wt % と低く、その 20～30 wt % が CO₂ および CO、他は炭化水素ガスが占めている。反応条件による組成変化はあまり大きくなかった。一方未反応残渣量は 32～33 wt %, daf (無水無灰基準) と実験誤差範囲でよく一致しており、次節で残渣の性状について述べるが、有機質のほとんどが分解されていることを示している。

石炭液化油を溶剤とし Fe₂O₃-S 触媒を加えた場合と無添加の場合の生成物分布結果が Fig. 4 のように同じであったことから、

Fig. 4 Liquid-phase cracking of used tires with various solvent.
(solvent/tire wt ratio : 2.5, react. temp. : 440 °C, react. time : 60 min)
(initial H₂ press : 8.5 MPa, *initial N₂ press : 2.0 MPa)

鉄触媒の添加効果は認められず、したがってタイヤ試料中に含まれている亜鉛化合物が良好な触媒としての役割を果たしたものと推測できる。なお未反応残渣の X 線解析結果によると亜鉛のほとんどが硫化亜鉛の形態で含まれていることがわかった。また溶剤として石油系 LCO とテトラリンとを使用し、おのおの水素および窒素ガスの共存下で行った実験結果を比較すると、高压水素存在下ではいずれの溶剤を使用しても、ガス、生成油等の生成物分布に大きな差はない。しかし 2.0 MPa の窒素存在下の場合には溶剤がテトラリンであれば生成物分布に変化はないが、LCO では生成油の収率が 44 wt % と 10 wt % も低下し、相対的に減圧残渣が増加した。このことはタイヤ中の有機成分が液相分解して生成するラジカル種が軽質成分に安定化する際、気相水素または水素供与性能の高いテトラリンあるいは石炭液化油のような溶剤を必要とすることがわかる。窒素存在下で LCO を溶剤とした場合には、気相からも溶剤からも十分な水素の供給が得られないため重縮合反応が生起したと考えられる。この結果より以後の実験はすべて溶剤としてテトラリンを使用し、初期圧力 2.0 MPa の窒素加圧下で行った。

Fig. 5 には反応時間 60 分の一定条件下で反応温度を変化させたときの生成物分布の変化を示した。未反応残渣量は低温になると 33.6 wt % (350 °C), 35.02 wt % (300 °C) と若干増加するが、あまり大きな変化はない。ガス収率も 2.4 wt % (440 °C) から 0.4 wt % (300 °C) とわずかに低下する程度であるが、生成油および減圧残渣の収率は大幅に変化した。すなわち反応温度の低下によって生成油収率は 57 wt % (440 °C) から段階的に低下し、

Fig. 5 Effect of reaction temperature on the liquid-phase cracking of used tires.
(tetralin/tire wt ratio : 2.5, initial N₂ press : 20 kg/cm², react. time : 60 min)

Fig. 6 Effect of reaction time on the liquid-phase cracking of used tires.
(tetralin/tire wt ratio : 2.5, initial N₂ press : 20 kg/cm², react. temp. : 440 °C)

Fig. 7 Effect of tetralin/tire wt ratio on the liquid-phase cracking of used tires.
(react. temp. : 440 °C, initial N₂ press : 20 kg/cm², react. time : 60 min)

300 °C では 12.5 wt % となった。生成油収率の減少量はほとんど減圧残渣の増加と対応しており、減圧残渣収率は 300 °C では 52.1 wt % まで増加した。したがってタイヤ試料から軽質油を生成する場合には、最低 400 °C 以上の反応温度を必要とし、反応温度 440 °C でほぼ最適な条件に達したと考えられる。

440 °C の反応温度で反応時間を短くした場合、テトラリン対タイヤ試料の重量比を小さくした場合の生成物分布結果を Fig. 6 および Fig. 7 におおの示した。反応時間を 60 分から 40 および 20 分に短縮して行った場合、Fig. 6 に示したように、減圧残渣の収率が 13~14 wt % まで増加している。しかし未反応残渣から算出される全転化率、ガス収率はほとんど変わらず、生成油収率も減圧残渣の増加に見合った量だけ低下したのみであった。溶剤とタイヤとの混合原料中のテトラリン/タイヤ試料の重量比の低下による生成物分布も Fig. 7 に示したようにほとんど変化せず、タイヤ試料の原料中における濃度を 50 wt % 程度まで高めることも可能と考えられる。なお 440 °C、テトラリン対タイヤ試料の混合比 2.5 および反応時間 60 分の反応の場合のテトラリンからナフタレンへの転換率は 10~11 wt %, すなわちタイヤ試料基準では 1 wt % 弱の水素が反応系に供給されているにもかかわらず反応後に検出された生成ガス中の水素量は同様にタイヤ試料に対して 0.08 wt % ときわめて少量であった。したがって非常に効率よく水素が分解反応に使用されていることがわかる。テトラリンのナフタレンへの転換率は反応時間を 20 分に短縮すると約 8 wt % に減少し、一方テトラリン/タイヤ試料の重量比 1 の場合には 18~20 wt % に増加した。したがってテトラリン以外の溶剤を使用して廃タイヤの液相分解を行う場合にはテトラリンとの水素供与性能の違いを考慮して溶剤とタイヤ試料との混合比

Table 2 Elemental analyses of oil products.

React. temp. (°C)	React. time (min)	Solv./Tire wt ratio	C	H	N (wt%)	S	O	H/C Atomic Ratio
440	60	2.53	89.4	9.8	0.09	0.08	0.28	1.31
350	60	2.53	89.7	9.9	0.05	0.06	0.08	1.32
300	60	2.54	89.7	9.7	0.06	0.04	-	1.30
440	20	2.50	90.2	9.9	0.09	-	-	1.32
440	60	1.00	89.8	10.2	0.12	0.22	-	1.36

Table 3 Elemental analyses of VR.

Solv.	React. temp. (°C)	React. time (min)	Solv. / Tire wt ratio	C	H (wt%)	N	S+O	H/C Atomic Ratio
Coal liquid *1	440	60	2.48	86.1	10.7	1.1	2.2	1.48
Coal liquid *2	440	60	2.51	87.2	9.1	1.6	2.1	1.24
LCO *2	440	60	2.53	87.7	10.3	0.2	1.8	1.41
Tetralin *2	440	60	2.54	87.2	11.3	0.8	0.8	1.54
LCO *3	440	60	2.53	89.7	8.4	0.3	1.6	1.12
Tetralin *3	440	60	2.53	86.9	11.3	0.3	1.5	1.55
Tetralin *3	350	60	2.53	86.7	11.9	0.1	1.4	1.63
Tetralin *3	440	20	2.50	87.2	11.0	0.4	1.4	1.51
Tetralin *3	440	60	1.00	87.8	11.0	0.3	0.9	1.50

* 1 : Fe₂O₃ catalyst and H₂, * 2 : H₂, * 3 : N₂

を決定することが必要となる。

b. 液状生成物の性状 Table 2 および Table 3 に種々の反応条件で得られた留出油および減圧残油の元素分析結果を示した。留出油の値は溶剤と混合されたままなので、溶剤が異なっている場合には、直接タイヤ試料からの生成油として比較することは困難であるため、Table 2 にはテトラリンを溶剤とした場合の結果のみを示した。Table 2 によると反応温度等を変化させた場合の留出油の炭素、水素含有量および H/C 原子比に大きな差はなく、反応条件によって生成油の収率が変化してもその性状に大きな違いはないと推測できる。Fig. 8 にテトラリン/タイヤ試料重量比 2.5 および反応時間 60 分で反応温度を変化させた場合の沸点分布ごとの生成油収率を示した。溶剤として使用したテトラリンは同一反応条件下で単独に反応させた場合と同様の挙動を示すと仮定して差し引いてある。また図中に示した硫黄含有量もすべてタイヤ基準で算出した。反応温度が高くなるにつれて生成油収率が全体的に増加する様子が確認できる。またいずれの反応温度でも沸点 310~350 °C の留分が他に比べて極端に少なく、重質成分から軽質成分への分解反応がある種の構造ユニットを単位として進行していることを示唆している。石炭液化油および LCO を溶剤とした場合にも、同様の算出方法で、ほぼ類似した沸点分布を示し

ている。GC-MS 解析によると沸点 310 °C までの生成油に含まれるタイヤ試料からの化合物中では C₄-ベンゼン、C₄-シクロヘキサンが最も多く、その他 C₁₀ 程度までのパラフィン、BTX およびアルキルシクロヘキサン類が検出された。Fig. 8 中に付記した生成油中の硫黄含有量は反応温度が高くなる程低下し、脱硫反応がより進行したことを示している。

本研究で得られた生成物の収率および生成油の性状を、熱分解法による結果と比較すると、例えば新川らの報告³⁾では第一にガスの生成率が 20~30 wt % と本法よりも非常に大きいことが相違点としてまず注目される。生成油の沸点分布は 400 °C での結果と比較すると熱分解から得られたものの方が重質であり、水素が効果的に供給されている本法の方がより軽質な分解油を生成しているといえる。水素供与性溶剤の効果は生成油中の硫黄濃度の低下にも顕著に表れており、熱分解法の場合の 1.4 wt % に対して 1/2~1/3 に低下している。

減圧残油の性状は Table 3 に示すように溶剤の種類によって変化する。すなわち石炭液化油および石油系 LCO を使用した場合には水素共存下の反応で生成した残油の H/C 原子比も 1.4 程度とテトラリンの場合に比較して低く、共存ガスを窒素に代えると 1.1~1.2 とさらに低下している。テトラリンの場合には共存ガスおよび反応条件によらず 1.5~1.6 と高い値を示している。溶剤の水素供与性能の差が顕著に表れていると考えられる。

c. 未反応残渣の性状と利用法 前節で述べたように種々の条件下で得られた残渣の収率はいずれの場合も 33 wt % とほぼ同じであり、Table 4 に示した元素分析値にも大きな差は認められない。残渣中の灰分量は Table 4 に付記したタイヤ試料中の灰分量と残渣の収率とからの計算値とほぼ一致している。一方残渣の元素分析値をタイヤ製造用で標準的な ASTM による分類 N-330 のカーボンブラックと比較すると本研究で得られた残渣の炭素含有率は約 4 wt % 低く、逆に水素含有量および H/C 原子比は若干高い値を示している。反応残渣の熱天秤および示差熱解析結果によると、残渣中の組成はカーボンブラック : 79 wt %, 灰分 : 17.2 wt %, 有機質 : 3.8 wt % であった。すなわち残渣のほとんどはカーボンブラックであるが少量のポリマー残基が残存しているものと推測される。

Fig. 8 Boiling point distribution of oil products.

Table 4 Elemental analyses of reactant and residue.

Solv.	React. temp.(°C)	React. time(min)	Solv. /Tire wt ratio	C	H	N	S+O	Ash (wt%, dry)	H/C Atomic Ratio
	(Reactant tire)			86.9	8.1	0.7	4.3	5.03	1.11
	(Carbon black)			97.7	0.7	0.4	1.2	0.0	0.08
Coal liquid *1	440	60	2.48	89.9	1.2	0.4	8.6	27.3	0.15
Coal liquid *2	440	60	2.51	93.6	1.2	0.4	4.9	13.4	0.15
LCO *2	440	60	2.53	94.0	1.0	0.4	4.6	13.4	0.13
Tetralin *2	440	60	2.54	93.3	1.3	0.5	5.0	13.7	0.16
LCO *3	440	60	2.53	94.1	1.2	0.8	3.9	13.3	0.15
Tetralin *3	440	60	2.53	93.8	1.1	0.6	4.5	13.9	0.14
Tetralin *3	350	60	2.53	92.7	1.2	1.3	4.8	13.6	0.15
Tetralin *3	440	20	2.50	93.2	1.1	0.6	5.1	12.8	0.14
Tetralin *3	440	60	1.00	93.8	1.1	0.7	4.4	13.5	0.14

* 1 : Fe₂O₃ catalyst and H₂, * 2 : H₂, * 3 : N₂

Fig. 9 TEM picture of carbon black

本研究では未反応残渣について、そのままあるいは若干の処理したものについてカーボンブラックとしての補強性能の評価試験を行った。Fig. 9にカーボンブラック N-330 および種々の条件下で生成した未反応残渣の TEM 写真を示した。カーボンブラックおよび反応温度 440 °C、テトラリン溶剤、水素または窒素共存下で生成した残渣ではあまり大きな粒子への凝集はみられないが、反応温度 350 °C で得られた残渣では 0.4 μm 以上の大きな粒子が観測された。ASTMD3849-80 に準拠して測定した画像解析結果でも、Table 5 に示したように 350 °C で得られた残渣のみが平均投影面積が著しく大きく、粒子の凝集度が高いためカーボンブラックとしての補強性能はあまり期待できないと考えられる。テトラリンを溶剤とし、反応温度 440 °C、窒素共存下の条件で得られた残渣および熱処理を行った試料を使用して以下の要領でのおおの加硫ゴム試料を調整し、引っ張り強度を測定した。加硫ゴム試料は SBR (スチレンブタジエンゴム)、1500 番 100 g に対してカーボンブラック N-330 または残渣 : 50 g, ステアリン酸 : 2 g, 亜鉛華 : 3 g, 老化防止剤 : 1 g, 加硫促進剤 : 1.8 g および硫黄 : 1.5 g の重量で密閉式混練機により混練し、145 °C、30 分間加硫を行った。調整した加硫ゴム残渣試料の引張試験は JISK6301 法に従って行った¹²⁾。Table 6 の試験結果によると、残渣 D の場合、破断強度および伸びは非常に大きく、カーボンブラック N-330 以上の補強効果を有することがわかった。ただし、引張応力は低く、特に低歪時の応力は補強剤無添加のものに近い。一般に

Table 5 Residue aggregate size measurement.

Sample	Carbon Black		Residue	
	N-330	A	B	C
Average Projected Aggregate Size (nm ²)	10,600	10,977	15,976	46,955
Number of Measured Aggregates	320	390	730	226
Residue A : 440°C, Tetralin, Produced under High Pressure Hydrogen				
Residue B : 440°C, Tetralin, Produced under Low Pressure Nitrogen				
Residue C : 350°C, Tetralin, Produced under Low Pressure Nitrogen				

Table 6 Tensile test for vulcanized rubber.

Type of Carbon Black	N-330	No Addition	Residue D	Residue E	Residue F
100% modulus (kg/cm ²)	40	10	20	18	22
300% modulus (kg/cm ²)	190	20	70	71	84
Tensile Strength (kg/cm ²)	280	20	310	255	191
Elongation (%)	410	400	640	610	503

Residue D : 440°C, Tetralin, Produced under Low Pressure Nitrogen

Residue E : Heat Treatment of Residue D at 550°C under Nitrogen Flow for 3 h.

Residue F : Heat Treatment of Residue D at 550°C under Air Flow for 3 h.

Fig. 10 Process flow sheet for liquid-phase cracking of used tires.

はカーボンブラックの添加によって加硫ゴムは応力、強度ともに増大するが、本研究で得られた未反応残渣は、破断強度のみが非常に大きくなるという特徴ある補強効果を示し、ゴム製品用等のカーボンブラックとして再資源化できる見通しが得られた。さらに、窒素または空気気流中で熱処理を行った残渣 E および F のうち、空气中で処理した残渣 F で 300 % モジュラス（伸長時の引張応力）の値の上昇傾向がみられた。このことは今後、詳細な処理条件の検討により残渣中のカーボンブラック上に残存するポリマーを酸化分解することができれば、伸長時の引張応力を高めるための補強剤として利用できる可能性も高いと考えられる。

3. 結 言

廃タイヤの液相分解反応を種々の条件下で検討したところ、水素供給性溶剤を用いると、低圧窒素の存在下、反応温度 400 °C 程度の反応温度でタイヤ中の有機成分をほぼ完全に軽質燃料に転換できることがわかった。反応によるガスの発生は非常に少なく、得られた軽質燃料中の硫黄濃度は 0.5 wt % 程度と極めて低く、熱分解法等他の廃タイヤ処理方法に比べて高品質な油が得られた。また未反応残渣は特徴ある補強性能を示し、ゴム製品用原材料として使用できる見通しが得られた。さらに分解生成油ばかりでなく、未反応残渣も高品質の補強剤として完全に再資源化できる可能性が示唆された。本液相分解反応では、(1) 分解過程で高圧水素を必要としない、(2) 軽質油ばかりでなく残渣も高付加価値を有する回収カーボンブラックとして再資源化できる、(3) 溶剤は簡便な水素化処理装置を経て循環が容易である、等の優位性を有し、したがって経済性にすぐれていると評価できる。

本研究の結果をもとに想定される廃タイヤリサイクルプロセスのイメージを Fig. 10 に示した。タイヤの粉碎コストを低減するため、この装置では 2~5 cm 角にカットすることを考えており、テトラリンあるいはそのアルキル誘導体を含む溶剤と混合してスラリー化した後、低圧の窒素圧下、400 °C 前後の反応条件で処理される。反応後、高温および低温分離器を通過した反応生成物は蒸留によって軽質油、溶剤およびカーボンブラックを含む残渣に分離される。分解反応による溶剤からの水素の供給量は、本文にも書いたようにタイヤに対して数 % であるが、溶剤を繰り返し使用するためには、溶剤の簡易水素化処理装置を設定することが望ましい。

引 用 文 献

- (社)日本自動車タイヤ協会編：「日本のタイヤ産業」，(1997)
- 佐藤芳樹・倉橋純信：日本エネルギー学会誌，Vol. 74，No. 2，p. 91，(1995)
- 新川一彦・細田栄雄・荒木富安・三木茂夫・遠藤一夫：化学工学，Vol. 38，No. 5，p. 385，(1974)
- 松本 一：月間廃棄物，Vol. 6，No. 64，p. 71，(1980)
- 前田 勇：機械設計，Vol. 24，No. 4，p. 36，(1980)
- 小松忠昭：日本ゴム協会誌，Vol. 66，No. 3，p. 174，(1993)
- 井上公雄・酒井民春・生野ハナ：石油と石油化学，Vol. 17，No. 9，p. 35，(1973)
- Farcasiu, M. and Smith, C. M. : ACS Preprint, Division of Fuel Chemistry, Vol. 37, No. 1, p. 472, (1992)
- Strobel, B. O. and Dohms, K. D. : ICCS preprint(I), p. 536, (1993)
- Anderson, N. E. and Berger, D. J. : ACS Preprint, Division of Petroleum Chemistry, Vol. 38, No. 2, p. 335, (1993)
- 佐藤芳樹・伊牟田和敏・山川敏雄：石油学会誌，Vol. 27，No. 5，p. 413，(1984)
- 日本ゴム協会編：「新版ゴム試験法」(1988 年日本ゴム協会)