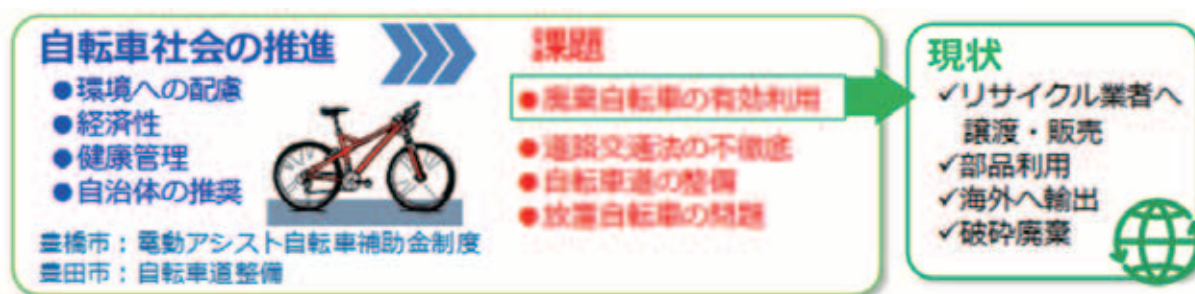


11. 廃棄自転車タイヤ、チューブのケミカルリサイクル

環境・生命工学系 教授 角田 範義

11-1 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。豊橋市においても電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。産業環境管理協会の資料¹⁾によれば、廃棄自転車の発生量は、平成19年度で約711万台と推計されている。放置された自転車で廃棄処理されたものが147万台(21%)、廃棄自転車の小売店引取りが80.4万台(11%)、大型店引取りが26.4万台(4%)となっており、残りの457.4万台(64%)が粗大ごみとして回収されている。廃棄自転車 約711万台のうち508万台(71%)が鉄くず等の金属資源として再資源化され、さらに88.9万台(13%)が輸出、70万台(10%)が再生自転車となっている。そして、残りの40.3万台(6%)は最終処分場で埋め立てられる。しかし自転車用タイヤやチューブに至っては、自動車用タイヤ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。たとえば、低炭素社会を進める豊橋市では“自転車の古タイヤ、古チューブですが、タイヤやチューブのみであれば「こわすごみ」になりますので、月に1度の「こわすごみ」の日にごみステーションへ持ち出してください。自転車本体を廃棄する場合は「大きなごみ」になります。”と住民に告知し、自治体自ら回収・処理すること示している。しかし、その再資源化という観点での処理方法は確立していないのが現状である。



11-2 研究構成

本研究は、自転車タイヤやチューブの多岐にわたる再利用方法を総合的に評価することを目的としている。そのために、タイヤやチューブの構成成分を知る必要がある²⁾。自転車や自動車のタイヤは、ゴム(天然、合成)、カーボンブラック、硫黄が主成分であり、機能性を発現させるために補助材料が添加されている。一般社団法人日本自動車タイヤ協会³⁾によれば、自動車タイヤの場合、ゴムの重量を100とした場合、カーボンブラックが50、硫黄が3という比率になっている。カーボンブラックはゴムの強度を向上させるため、硫黄はゴムに弾力性を与えるためという重要な役割をしており、両者とも必須成分である。そのため、再資源化やエネルギー回収においてのこれら成分がどの様に作用す

るかを知る事が重要となる。3種類の使用済み試料（1. 汎用自転車チューブ、2. 汎用自転車タイヤ、3. マウンテン自転車タイヤ）を対象として、熱天秤—質量分析装置（TG-MS）を用いて評価した。本装置により、熱天秤（TG）での昇温加熱により試料から発生したガスをオンラインで質量分析計（MS）に導入して物質の解析を行うことが可能である。TGのみでは重量減量時に発生した成分の特定が困難であるが、発生ガス成分を質量分析計に導入することによって、揮発ないしは熱分解によって生成する成分の化学種や生成量の変化を温度変化に対して追跡することが可能となる。

今回の実験条件は以下の通りである。

・温度範囲：30～900℃、・ガス流速：100ml/min、・昇温速度：10℃/min、・雰囲気：He and 10.2vol% O₂/He、試料重量：1.0mg、使用パン：Pt。

11-3 汎用自転車のチューブ

(1) He 雰囲気下での分解挙動

He 雰囲気下タイヤのチューブを TG-MS を用いて 30～900℃にて測定を行った。図 11-3-0 の TG-DTA より 2段階の重量変化が明らかになった。1段階目は 300℃まで約 18%の重量減少が見られ、図 11-3-1、図 11-3-2 の MS スペクトルからここで最も重量変化が大きいものは水分だと考えられる MW18 のピークである。また、MW2 の水素ガスのピークも著しいであるため、チューブの炭化に伴い MW44 の CO₂ が発生され、脱水反応および脱水素反応が進行していると考えられる。

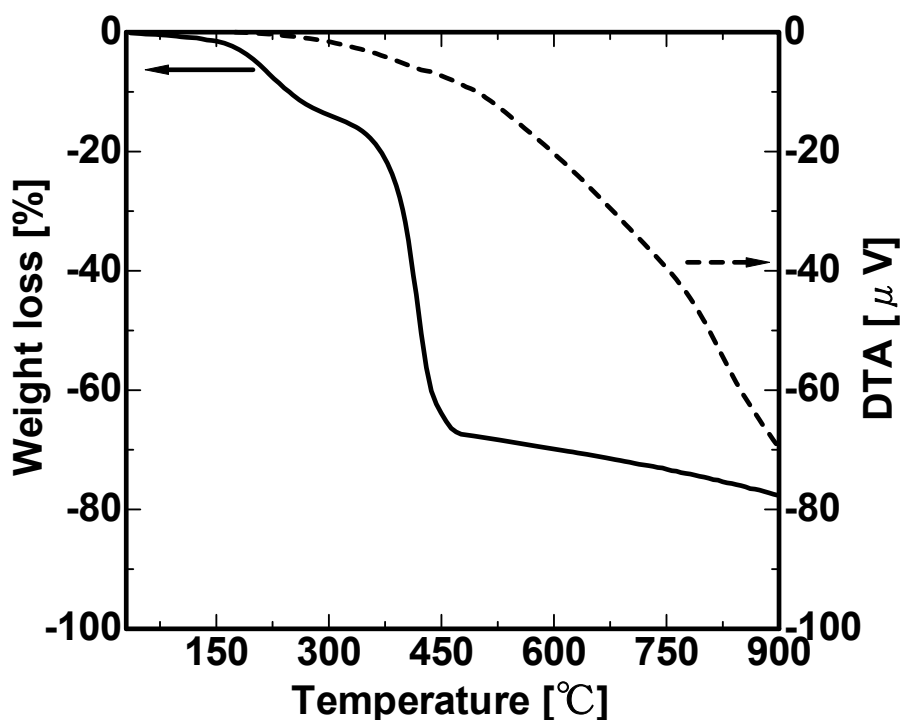


図 11-3-0 He 雰囲気下の TG-DTA

2 段目 300°C~450°C付近で約 50%重量減少を示した。MS において MW44 (CO₂) のほか、MW12 (C), MW24 (C=C), MW25 (C=CH), MW26 (C=CH₂) のフラグメントピークが観測され、これはチューブの骨格成分であるポリビニルがモノマー単位で分解されたと考えられる。また、図 11-3-3 よりわずかであるが、イソプレンだと考えられる MW66~MW68 のフラグメントが検出された。一方、ベンゼンのフラグメントである MW76 および MW77 はそれぞれ 150°C および 350°C に分かれた事と、ポリスチレンのフラグメントだと推測される MW99~100 もノイズレベルで検出したため、ポリスチレンはわずかに存在する事を示した。S 化合物の熱分解挙動は図 11-3-4 に示した。400°C 付近では MW48 の SO および MW97~98 の H₂SO₄ のフラグメントが特定できたものの、MW33 (HS) および MW34 (H₂S) のピークがないため、わずかであるが S 成分が不活性雰囲気下で H₂O と反応し、酸化物として分解されたと考えられる。

450°C~900°Cの重量減はおおよそ 8%であり、主に H₂, H₂O, CO₂ が分解され、ゴム成分の炭化が進行するとともに、更なる脱水素, 脱水反応が進行していると考えられる。

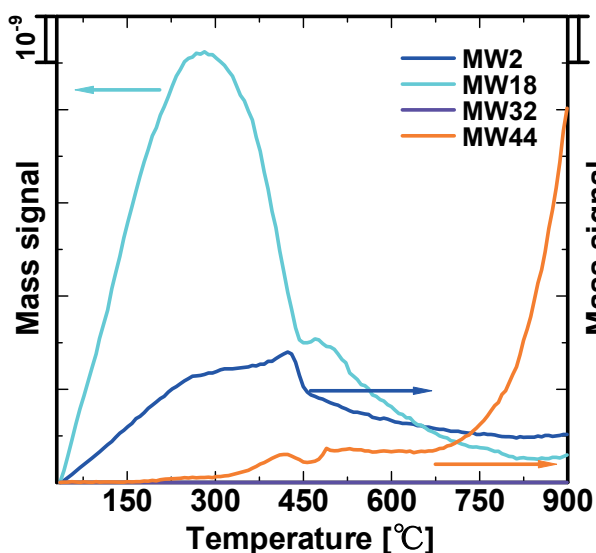


図 11-3-1 H₂, H₂O, O₂, CO₂ MS スペクトル

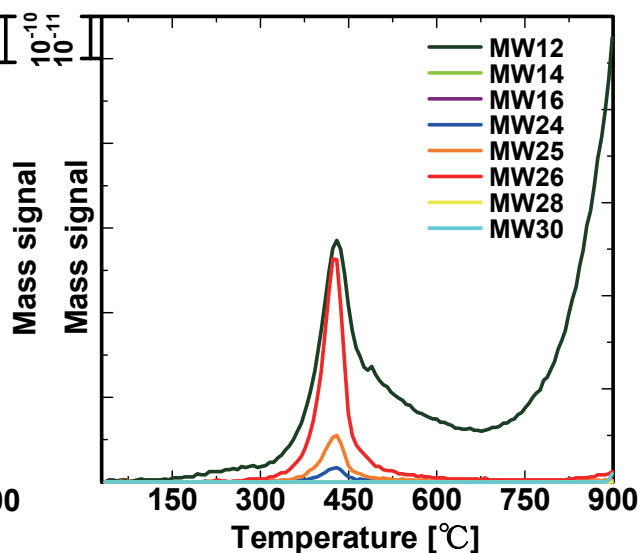


図 11-3-2 C1, C2 の MS スペクトル

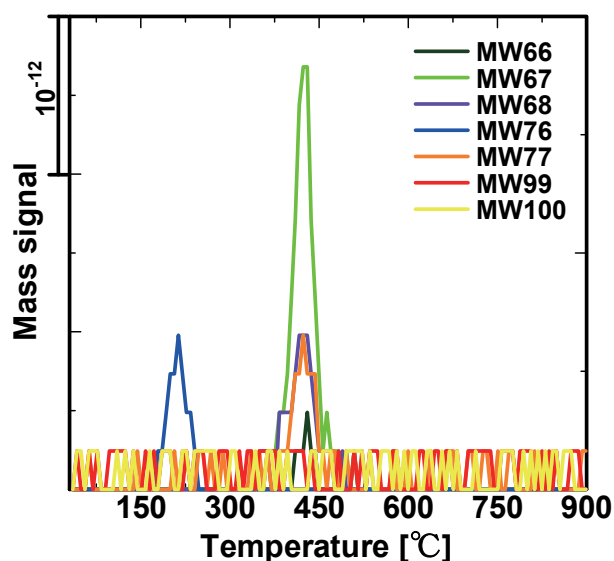


図 11-3-3 C3~C6 の MS スペクトル

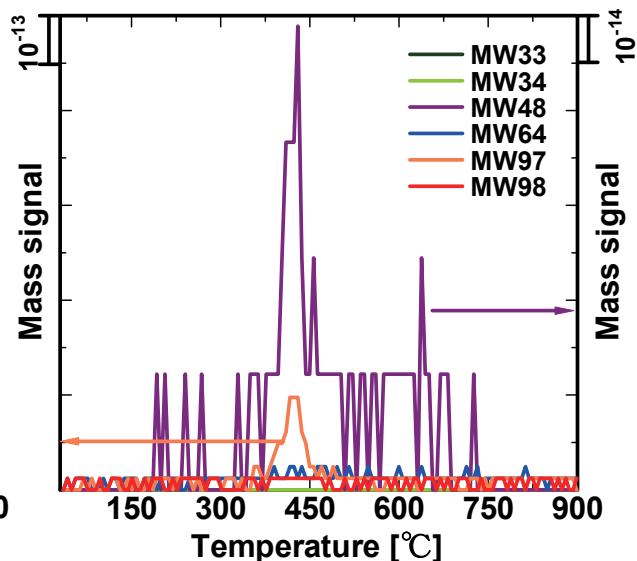


図 11-3-4 S 化合物の MS スペクトル

(2) 酸素存在下での分解挙動

O_2/He の混合ガスを用いてチューブの熱分解挙動を検討した。図11-3-5にTG-DTAの結果をまとめた。酸素混合ガスで熱処理した場合、3段階の熱分解が進行すると伴い、図11-3-7のMW16より副生成物として CH_4 を発生していると明らかになった。

1段目の熱分解は $300^\circ C$ にて約13%の重量減少を示した。図11-3-6より $300^\circ C$ までの領域では供給酸素(MW32)のピークを除き、 H_2 および H_2O のピークが検出された。この結果は不活性雰囲気でも同様な傾向が認められたため、低温側においてタイヤのチューブは脱水素および脱水反応が進行している事が明らかになった。但し、重量減少はHe雰囲気と約5%の差を示し、MW44の CO_2 はこの段階で特定できない事から、炭化が進行していないのではないかと考えられる。

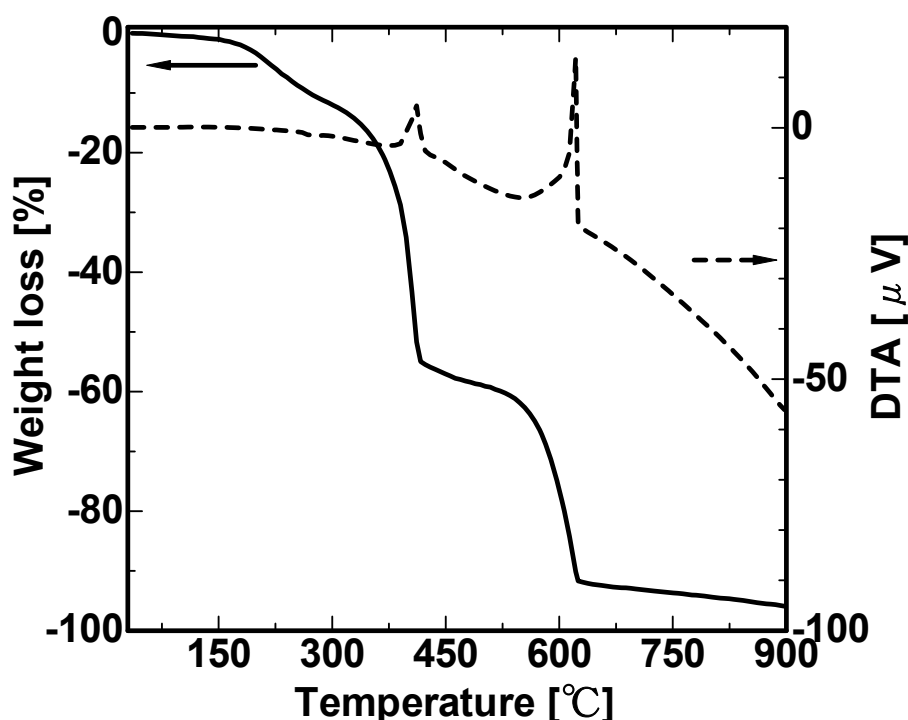


図11-3-5 O_2 雰囲気下のTG-DTA

$300^\circ C \sim 415^\circ C$ では約44%の重量減少を示し、DTAより発熱反応である事が明らかである。図11-3-6のMSスペクトルより、燃焼による酸素の消費、 H_2 、 H_2O および CO_2 のピークが確認されたため、酸素による燃焼が進行した事が明らかになった。また、図11-3-7のMSスペクトルより、MW24(C=C)、MW25(C=CH)、MW26(C=CH₂)のフラグメントピークが観測され、これはチューブの骨格成分であるポリビニルがモノマー単位で分解されたと考えられる。MW12(C)のスペクトルはMW44の CO_2 との形がほぼ一致するためMW12のCは CO_2 の炭素のフラグメントだと考えられる。この炭素の由来はタイヤの補強材のカーボンブラックに由来しているのではないかと考えている。図11-3-8よりわずかであるが、イソプレンだと考えられるMW67~MW69のフラグメントが検出された。図11-3-9のMW33, 34, 48はS化合物だと推測していたものの、 HO_2 、 H_2O_2 、 CH_4O_2 である可能性も考えられる。

これはMW33, 34, 48のピークの形はMW32のO₂と同様に415°Cおよび624°C付近の発熱反応とともに変動している為である。一方、H₂SO₄のフラグメントは確認できるものの、検出レベルのため、S成分の含有量がわずかしかな存在しない事を示している。

3段目の重量減少は624°C付近に図11-3-5のTG-DTAから明らかになっている。ここも発熱反応で、酸素の消費とともにCO₂の発生に繋がっているものの、水素及び水が発生されていない。この事から、ゴムの主成分が415°C付近で燃焼し、無くなった事から、624°Cにおける発熱反応は有機物系添加剤の燃焼によるものだと考えられる。

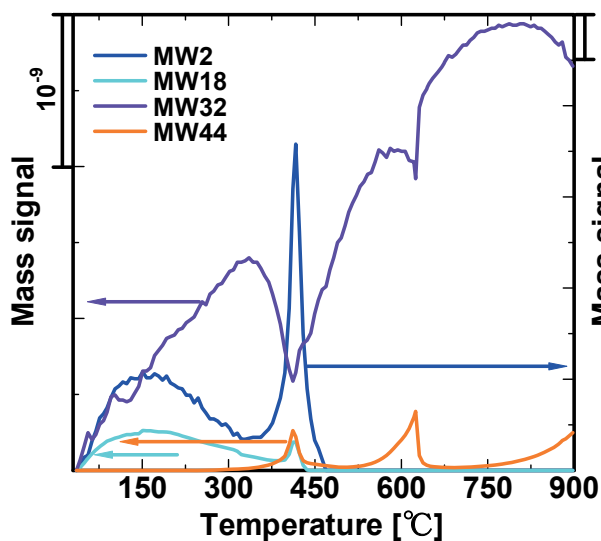


図11-3-6 H₂, H₂O, O₂, CO₂ MS スペクトル

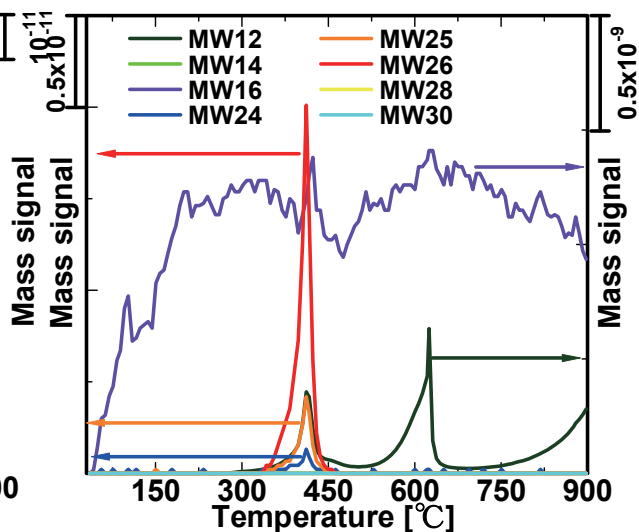


図11-3-7 C1, C2のMS スペクトル

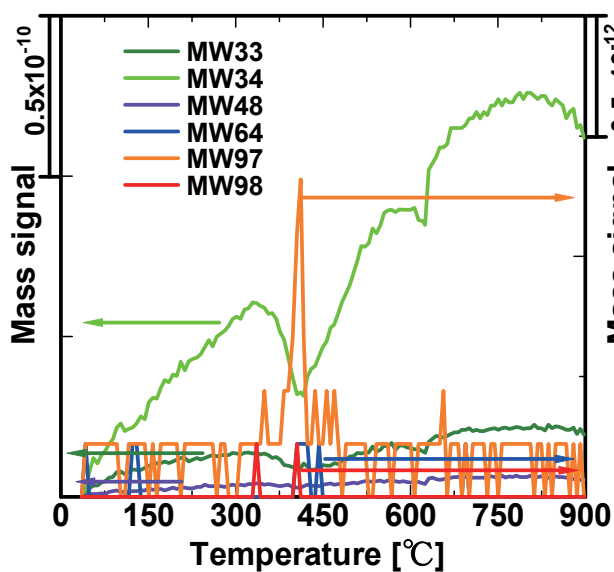


図11-3-8 C3~C6のMS スペクトル

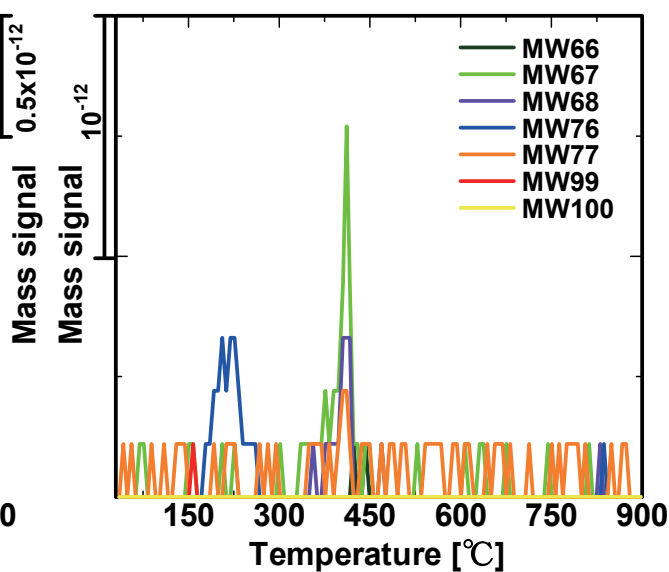


図11-3-9 S化合物のMS スペクトル

11-4 汎用自転車のタイヤ

(1) He 雰囲気下での分解挙動

He 雰囲気下で汎用自転車のタイヤを TG-MS を用いて 30~900°Cにて測定を行った。図 11-4-0 の TG-DTA より 3段階の重量変化が明らかになった。1 段階目は 300°Cまで約 18%の重量減少が見られ、図 11-4-1 の MS スペクトルからここで最も重量変化が大きいものは H₂だと考えられる MW2 のピークである。この段階では脱水素反応が進行していると考えられる。

2 段階目および 3 段階目 300°C~450°C付近で約 60%重量減少を示した。図 11-4-1 の MS スペクトルにおいて 2つの MW2 に由来する H₂ピークのほか、図 11-4-2 に示した MS スペクトルではわずかな MW25 (C=CH), フラグメントピークが観測された。また、図 11-4-3 よりイソプレンだと考えられる MW66~MW68 のフラグメントが検出された。4 段階目の重量変化は 450°C~900°Cに示した。ここでは主に CO₂ と H₂ピークが検出された。S 化合物の熱分解挙動は図 11-4-4 に示したようにわずかである。

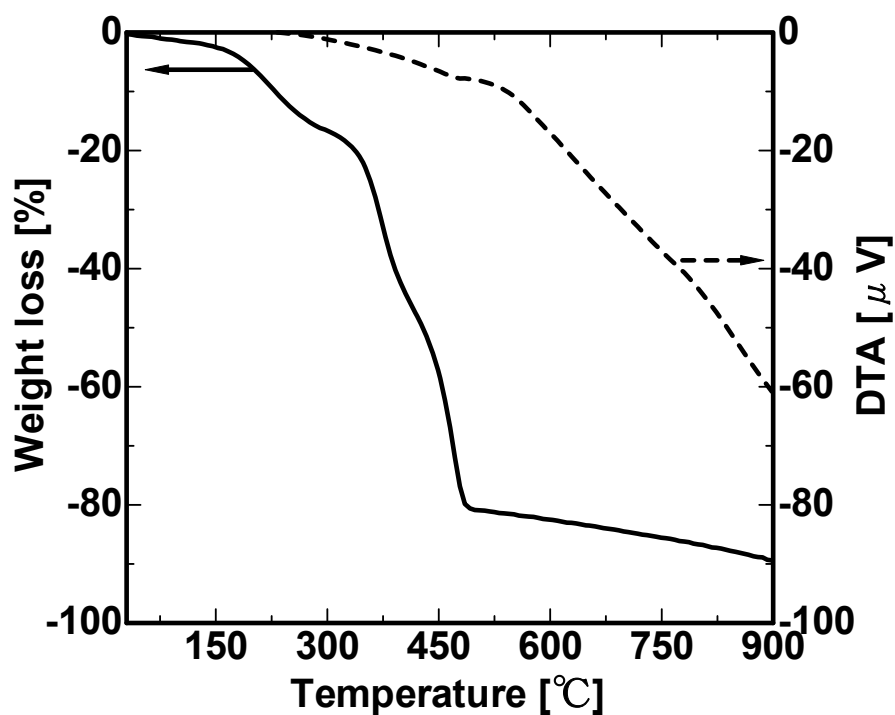


図 11-4-0 He 雰囲気下の TG-DTA

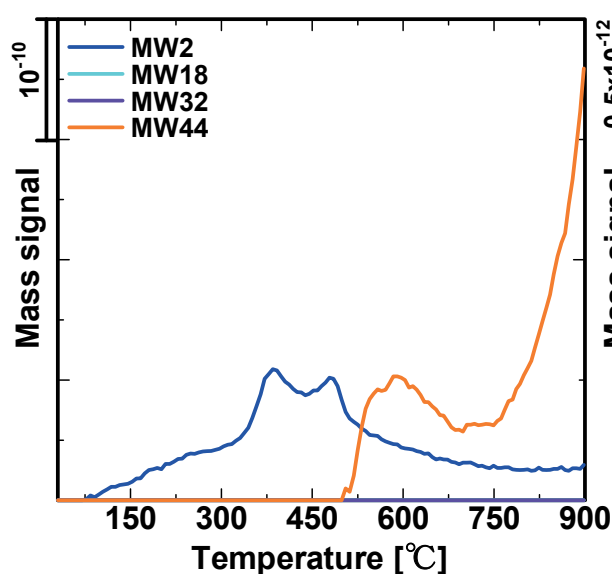


図 11-4-1 H₂, H₂O, O₂, CO₂ MS スペクトル

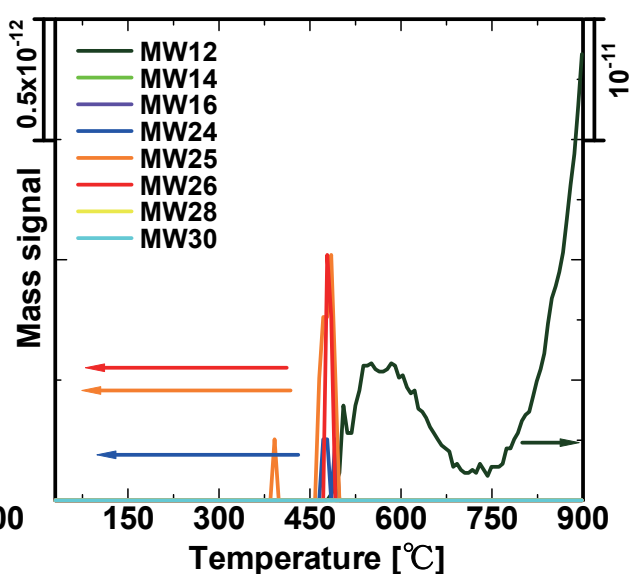


図 11-4-2 C1, C2 の MS スペクトル

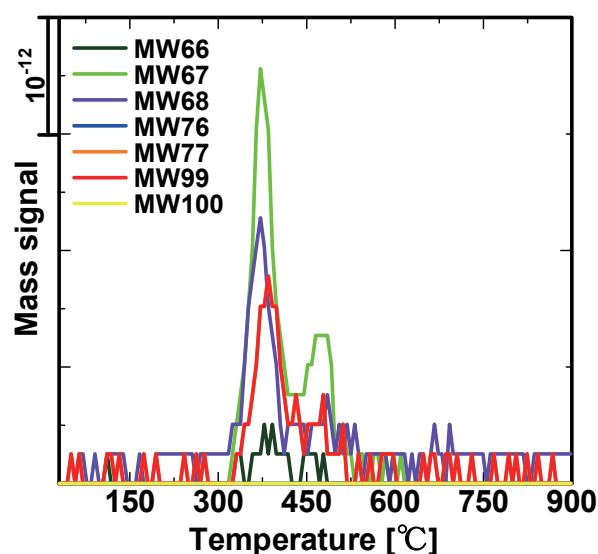


図 11-4-3 C3~C6 の MS スペクトル

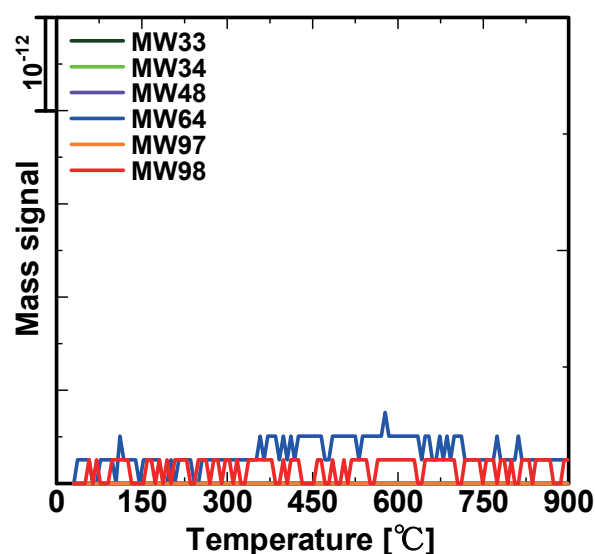


図 11-4-4 S 化合物の MS スペクトル

(2) 酸素存在下での分解挙動

O₂/He の混合ガスを用いて汎用自転車タイヤの熱分解挙動を検討した。図 11-4-5 に TG-DTA の結果をまとめた。酸素混合ガスで熱処理した場合、5 段階の熱分解が進行すると伴い、図 11-4-7 の MW16 より副生成物として CH₄ を発生していると明らかになった。

1 段目の熱分解は 300°C にて約 18% の重量減少を示した。図 11-4-6 より 300°C までの領域では供給酸素 (MW32) のピークを除き、H₂ および H₂O のピークが検出された。低温側において汎用自転車タイヤは脱水素および脱水反応が進行している事が明らかになった。300°C~450°C では約 50% の重量減少

を示し、DTAより発熱反応である事が明らかである。図 11-4-6 の MS スペクトルより、燃焼による酸素の消費、 H_2 、 H_2O および CO_2 のピークが確認されたため、酸素による燃焼が進行した事が明らかになった。また、図 11-4-7 の MS スペクトルより、MW24($C=C$)、MW25($C=CH$)、MW26($C=CH_2$) のフラグメントピークが観測され、これは汎用自転車タイヤの骨格成分であるポリビニルがモノマー単位で分解されたと考えられる。MW12 (C) のスペクトルはMW44 の CO_2 との形がほぼ一致するため MW12 の C は CO_2 の炭素のフラグメントだと考えられる。この炭素の由来はタイヤの補強材のカーボンブラックに由来しているのではないかと考えている。図 11-4-8 より $C_4 \sim C_6$ の化合物のフラグメントがノイズレベルを示し、これら化合物の存在が極めて低い事が明らかになった。図 11-4-9 の MW33, 34, 48 は S 化合物だと推測していたものの、 HO_2 、 H_2O_2 、 CH_4O_2 である可能性も考えられる。これは MW33, 34, 48 のピークの形は MW32 の O_2 と同様に $415^\circ C$ および $600^\circ C$ 付近の発熱反応とともに変動している為である。一方、 SO_2 のフラグメントは $300^\circ C \sim 450^\circ C$ 付近に確認できた事から、S 成分がわずかにタイヤの中に混合し、酸素雰囲気下で酸化物として分解したと考えられる。

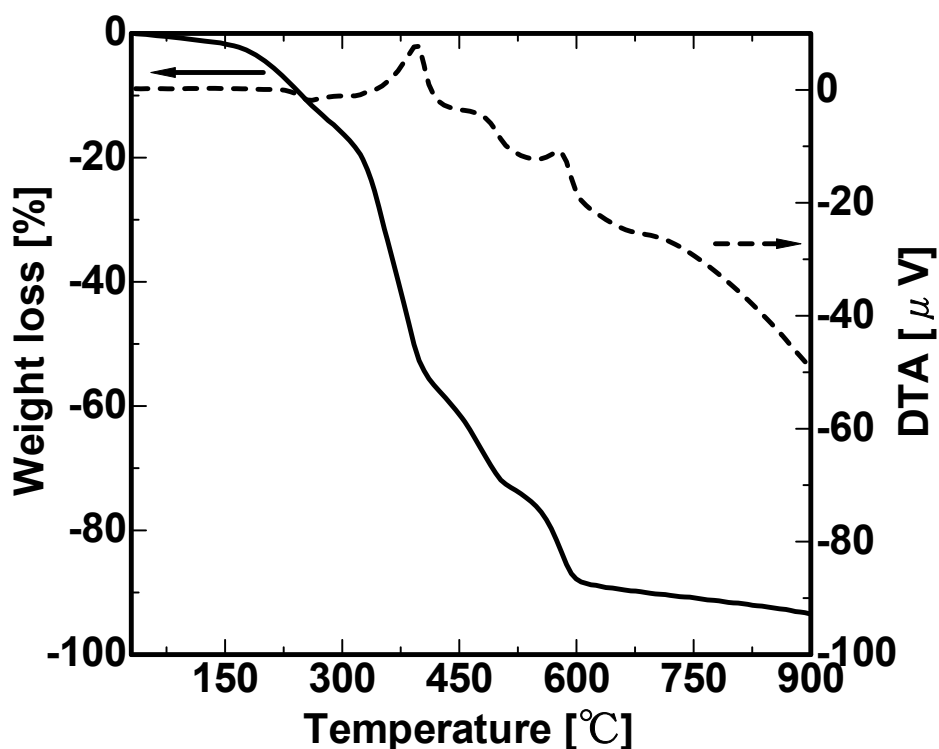


図 11-4-5 O_2 雰囲気下の TG-DTA

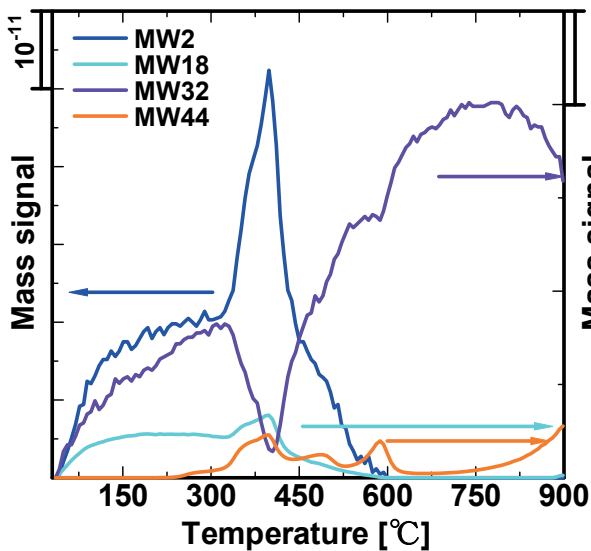


図 11-4-6 H₂, H₂O, O₂, CO₂ MS スペクトル

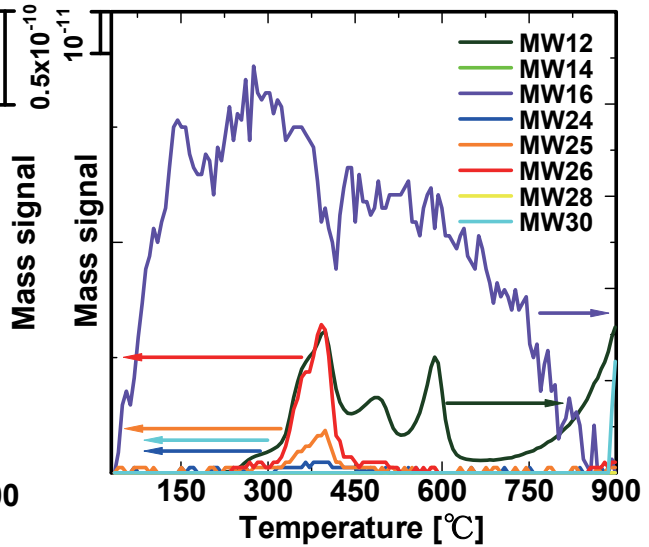


図 11-4-7 C1, C2 の MS スペクトル

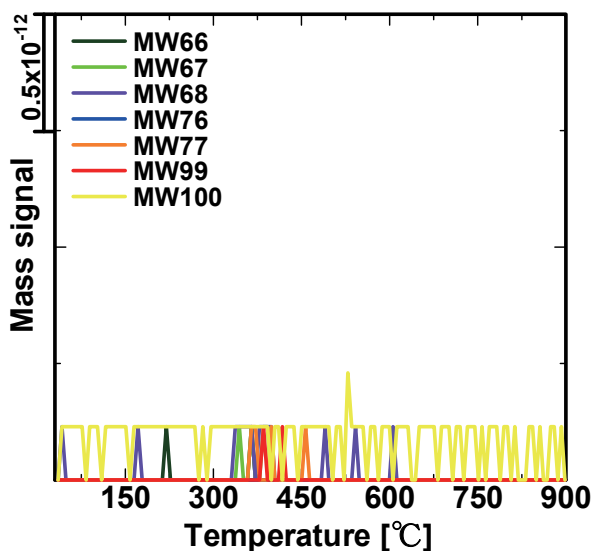


図 11-4-8 C3~C6 の MS スペクトル

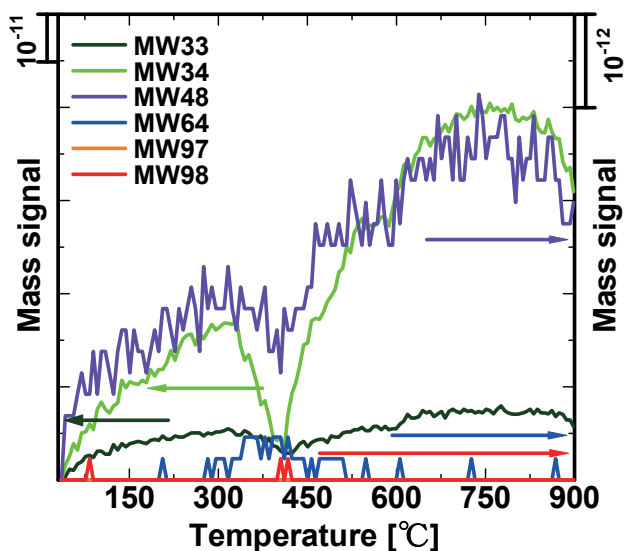


図 11-4-9 S 化合物の MS スペクトル

11-5 マウンテン自転車タイヤ

(1) He 雰囲気下での分解挙動

He 雰囲気下マウンテン自転車タイヤを TG-MS を用いて 30~900°Cにて測定を行った。図 11-5-0 の TG-DTA より 3段階の重量変化が明らかになった。1 段階目は 300°Cまで約 20%の重量減少が見られ、図 11-5-1 の MS スペクトルからここで最も重量変化が大きいものは水分だと考えられる MW18 のピークである。また、MW2 の水素ガスのピークも著しいであるため、マウンテン自転車タイヤは炭化に伴い MW44 の CO₂ が発生され、脱水反応および脱水素反応が進行していると考えられる。一方、図 11-5-2 のより、MW16 の CH₄ が現れたため、ゴム成分には枝分かれ構造が存在していると考え

えられる。

2 段目 300°C~450°C付近で約 40%重量減少を示した。MS において MW44(CO₂)のほか、MW12(C), MW24(C=C), MW25(C=CH), MW26(C=CH₂)のフラグメントピークが観測され、これはロードバイクタイヤの骨格成分であるポリビニルがモノマー単位で分解されたと考えられる。また、図 11-5-3 よりわずかであるが、イソプレンだと考えられる MW66~MW68 のフラグメントが検出された。一方、ベンゼンのフラグメントである MW77 が 350°Cに現れた事と、ポリスチレンのフラグメントだと推測される MW99~100 もノイズレベルで検出したため、ポリスチレンはわずかに存在する事を示した。S 化合物の熱分解挙動は図 11-5-4 に示した。400°C付近ではわずかにもかかわらず MW48 の SO および MW97~98 の H₂SO₄のフラグメントが特定できた一方、MW33 (HS) および MW34 (H₂S) のピークが特定できなかった。この事から、S 成分がわずかにタイヤに添加された事を示した。

図 11-5-0 より 3 段目の重量減少は 450°C~700°Cに示した。この重量減はおおよそ 10%であり、図 11-5-1 主に CO₂が分解された。

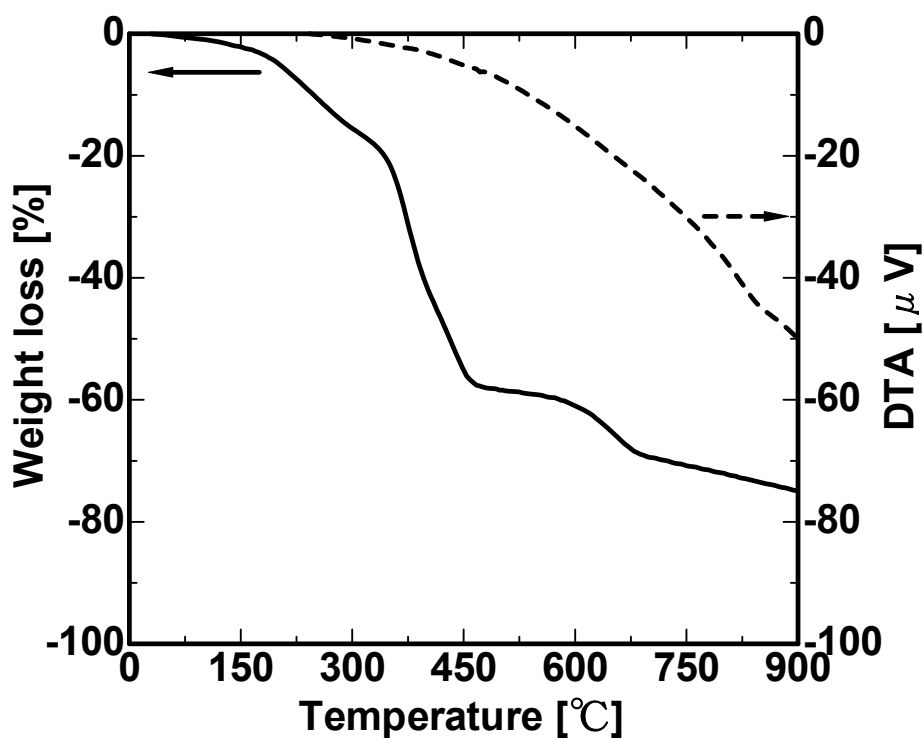


図 11-5-0 He 雰囲気下の TG-DTA

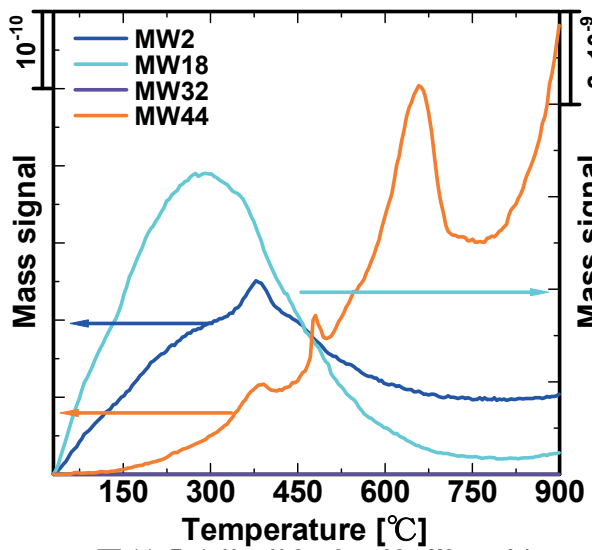


図 11-5-1 H₂, H₂O, O₂, CO₂ MS スペクトル

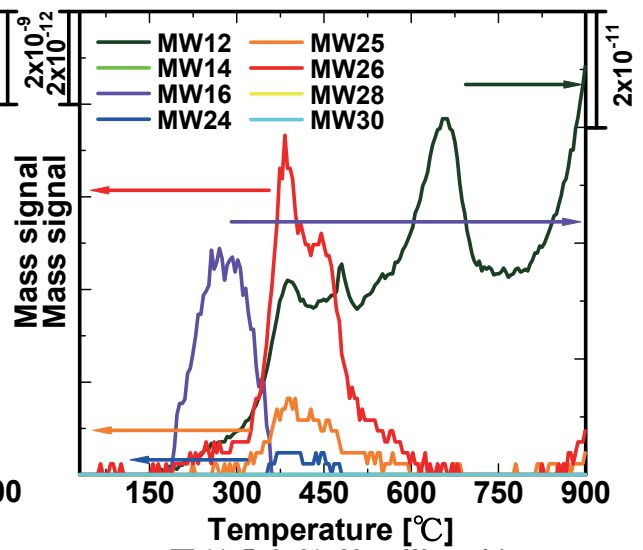


図 11-5-2 C1, C2 の MS スペクトル

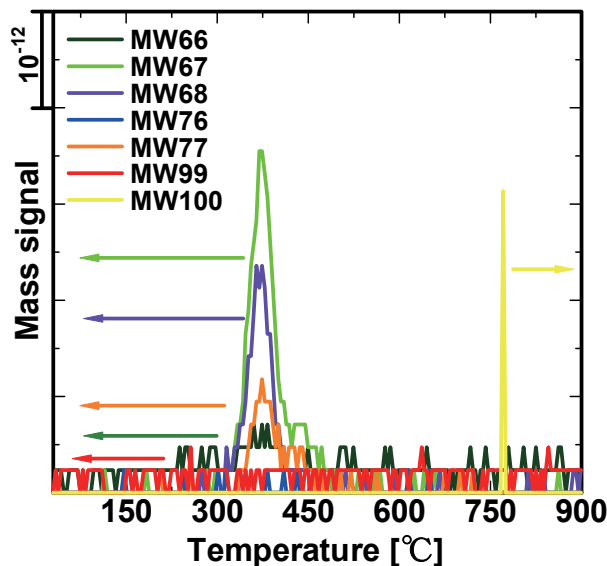


図 11-5-3 C3~C6 の MS スペクトル

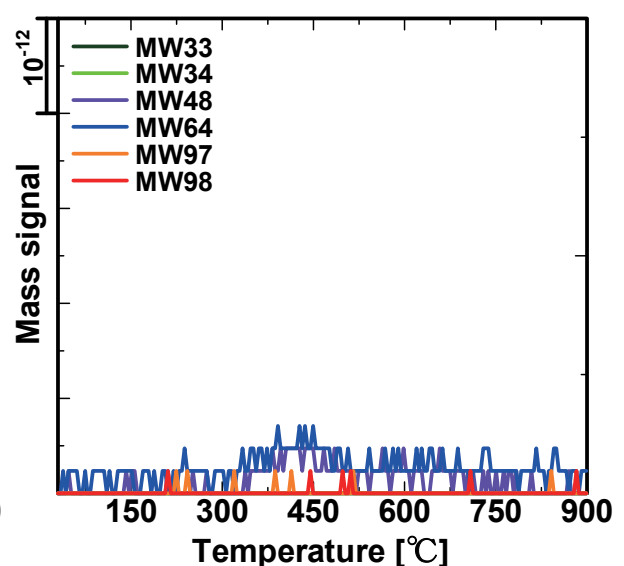


図 11-5-4 S 化合物の MS スペクトル

(2) 酸素雰囲気下での分解挙動

O₂/He の混合ガスを用いてマウンテン自転車タイヤの熱分解挙動を検討した。図 11-5-5 に TG-DTA の結果をまとめた。酸素混合ガスで熱処理した場合、5 段階の熱分解が進行し、図 11-5-6 より CO₂ ピークの形がいくつかの山に分かれ、酸素も消費された事から、それぞれ吸熱または発熱反応が進行している事が明らかであった。

1 段目の熱分解は 300°Cにて約 20%の重量減少を示した。図 11-5-6 より 300°Cまでの領域では供給酸素 (MW32) のピークを除き、H₂O のピークが検出された。この結果から、表面吸着水が分解されたと考えられる。He 雰囲気ではイソプレンやポリスチレンの分解ピークがわずかに観測されたものの、

図 11-5-8 より O_2 雰囲気中で測定する際これらのピークが現れなかった。酸素雰囲気中で熱処理を行ったため、完全分解された結果、図 11-5-6 に示した MW44 の CO_2 として放出されたと考えられる。一方、図 11-5-7 に示した MW12 (C) のスペクトルは MW44 の CO_2 との形がほぼ一致するため MW12 の C は CO_2 の炭素のフラグメントだと考えられる。この炭素の由来はタイヤの補強材のカーボンブラックに由来しているのではないかと考えている。図 11-5-9 の MW33, 34, 48 は S 化合物だと推測していたものの、 HO_2 , H_2O_2 , CH_4O_2 である可能性も考えられる。これは MW33, 34, 48 のピークの形は MW32 の O_2 と同様に $415^\circ C$ および $624^\circ C$ 付近の発熱反応とともに変動している為である。

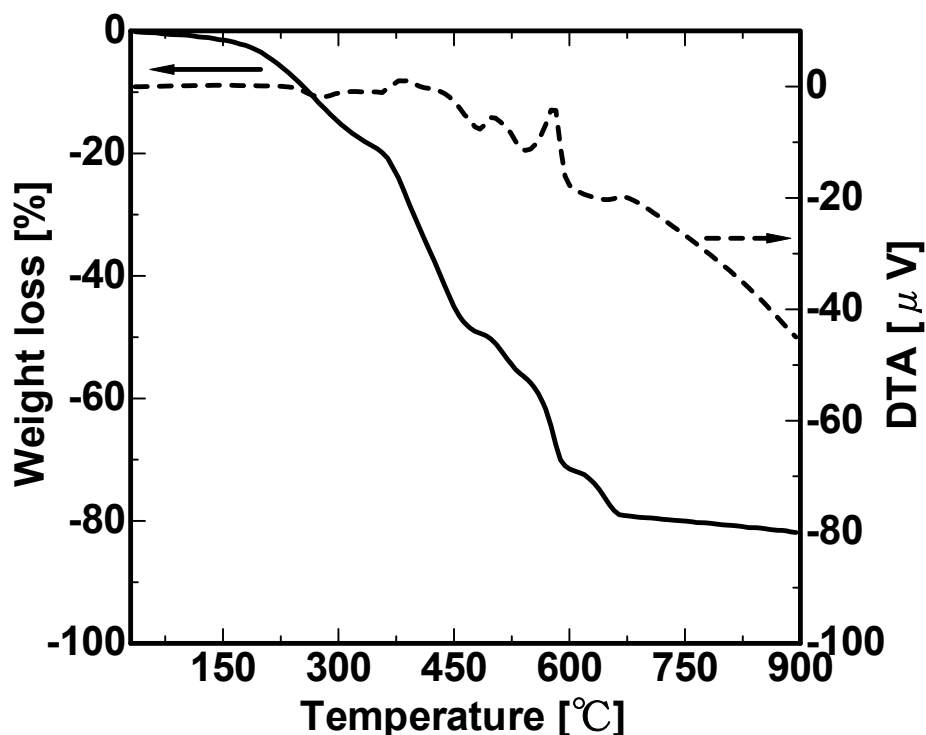


図 11-5-5 O_2 雰囲気下の TG-DTA

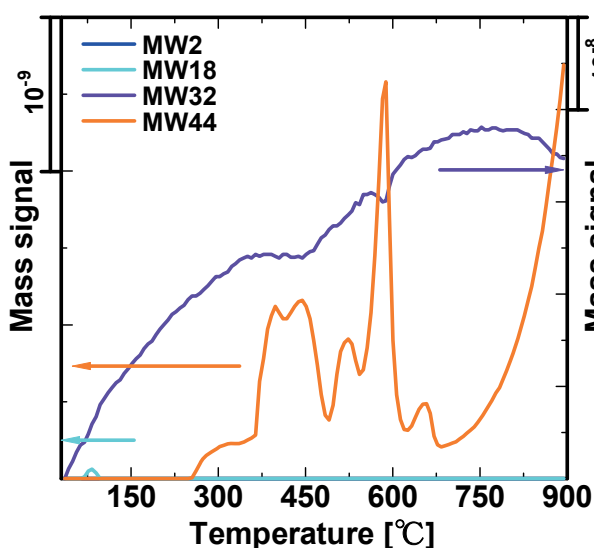


図 11-5-6 H_2 , H_2O , O_2 , CO_2 MS スペクトル

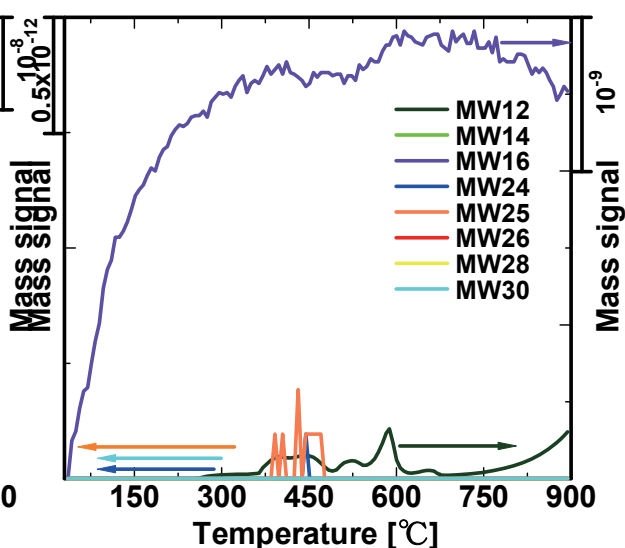


図 11-5-7 C1, C2 の MS スペクトル

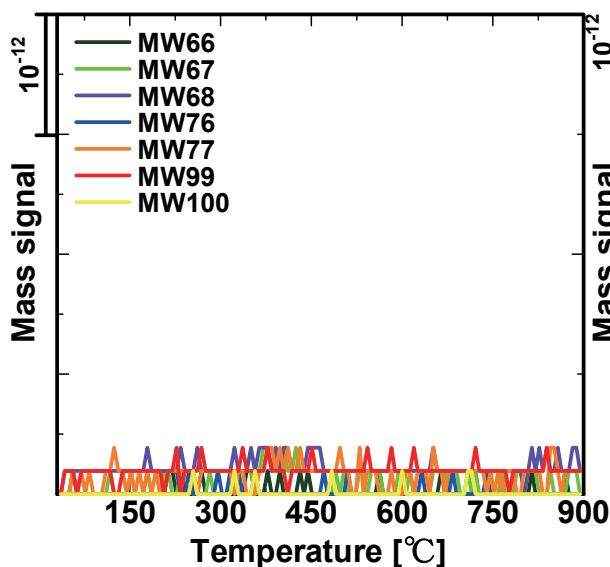


図 11-5-8 C3~C6 の MS スペクトル

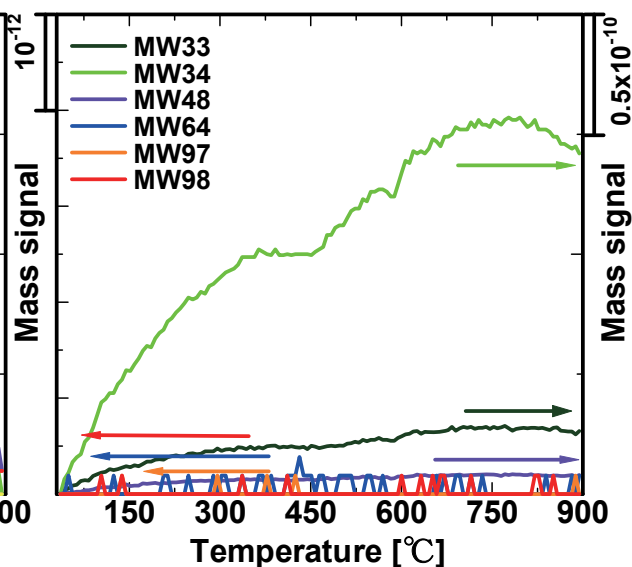


図 11-5-9 S 化合物の MS スペクトル

11-6 まとめ

・自転車チューブの重量減少（炭化，あるいは脱水）が 400°Cで起こる。しかし，硫黄に帰属する化合物の生成量は少ない。

・汎用自転車タイヤの場合，炭化処理工程では水の脱離による重量減少が 500°Cまで起こり，その後，炭酸ガスの脱離が起こることから，使用済みタイヤには水分が大量に存在するとともに，酸化していると考えられる。また，硫黄化合物が少ないことから使用による摩耗等で比率の減少があるかもしれない。このタイヤは，3段階で燃焼が起こる。たぶん混入している成分（ゴム，カーボンブラック等）が個別に燃焼しているのではないかと考えられる。



実験に使用した試料

・マウンテン自転車タイヤについても，汎用自転車タイヤと同じ挙動が観測された。酸素雰囲気下では，同様に硫黄酸化物が観測されず，酸素の有無によって SO_x の発生挙動が異なると思われる。

11-7 今後の展望

使用済み自転車タイヤあるいはチューブの熱分解挙動について質量分析計を使って観測したが，使用状況による環境の影響，特に水と酸素，の影響が大きいことが分かった。そのため，再資源化する

ためには、使用条件による影響を定量化した観察を行う必要がある。エネルギー転換あるいはリユース以外のケミカルリサイクル的手法を行う場合、含酸素と水の存在を考慮した方法の構築が必要であると思われる。

最後に、今後の課題として、電動アシスト自転車の利用が進む事で、使用されている二次電池のリサイクルが重要な課題となる可能性がある⁴⁾。

参考文献

- 1) 財団法人自転車産業振興協会, 平成 19 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, (2008).
- 2) ブリジストン編集, 自動車用タイヤの基礎と実際 (単行本), (2008).
- 3) 一般社団法人 日本タイヤ協会, タイヤの LCCO₂ 算定ガイドライン, (2012).
- 4) 社団法人 自転車協会, 廃棄自転車の処理調査補助事業報告書, (2014).