

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, 教授 大門 裕之

11-1 はじめに

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。

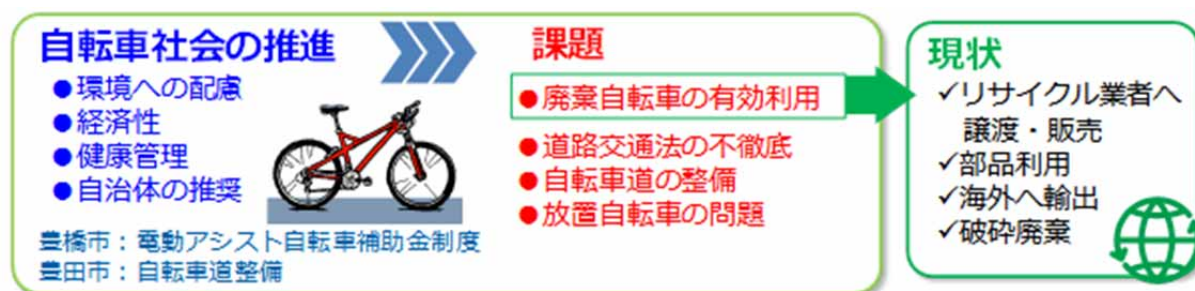


図11-1-1 自転車社会推進に伴う課題

11-2 研究構成

本研究では、1) 対象物質の基本物性の化学的な評価、2) 水熱反応を用いたケミカルリサイクルの適用を行った。

(1) タイヤ、チューブ等の基本物性の化学的な評価

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ためには、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。

①汎用自転車のチューブ

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 11-2-1 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 11-2-3 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 11-2-2 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。

$300^\circ C \sim 415^\circ C$ 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 11-2-2 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

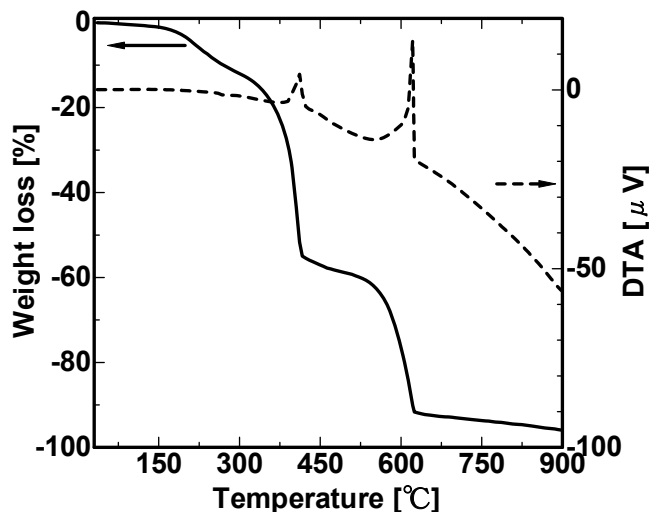


図 11-2-1 He/O_2 雰囲気下の TG-DTA

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 11-2-3 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

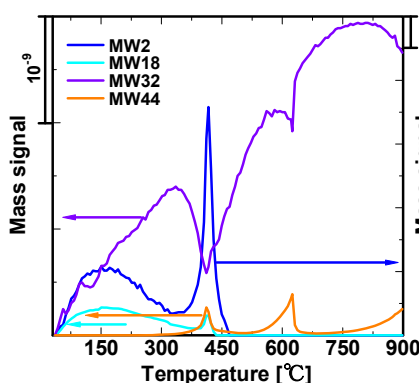


図 11-2-2 H_2 , H_2O , O_2 , CO_2 MS スペクトル

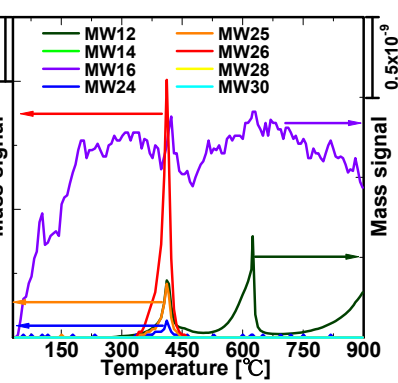


図 11-2-3 C_1 , C_2 MS スペクトル

かと考えている。図 11-2-4 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 11-2-5 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。一方、 H_2SO_4 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。

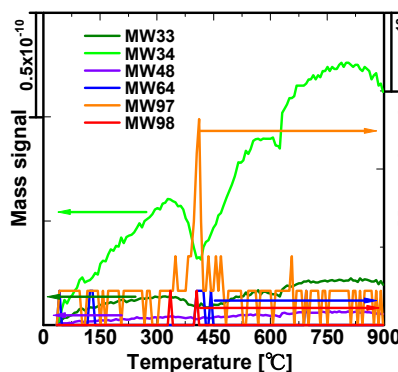


図 11-2-4 $C_3 - C_6$ MS スペクトル

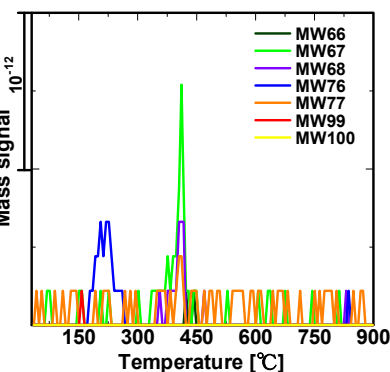


図 11-2-5 S 化合物 MS スペクトル

3 段目の重量減少は 624℃付近に図 11-2-1 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。このことから、ゴムの主成分が 415℃付近で燃焼し、無くなったことから、624℃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。

②汎用自転車のタイヤ

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 11-2-6 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 11-2-8 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℃にて約 18% の重量減少を示した。図 11-2-7 より 300℃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。

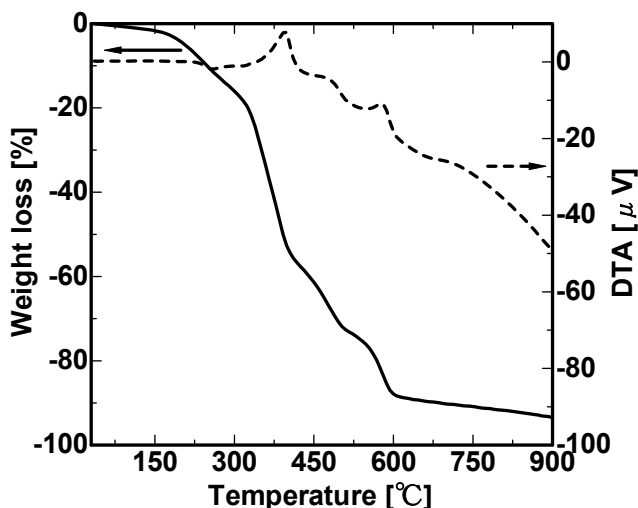


図 11-2-6 He/O₂雰囲気下の TG-DTA

300℃～450℃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 11-2-7

の MS スペクトルより、燃焼による酸素の消費、H₂, H₂O および CO₂ 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 11-2-8 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、これは汎用自転車タイヤの骨格成分であるポリビニ

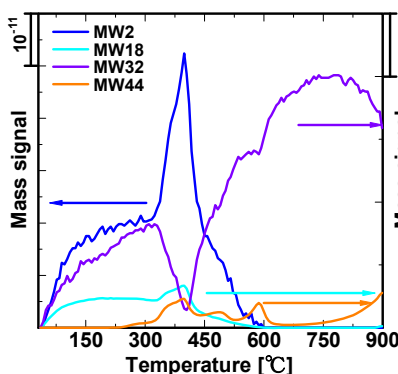


図 11-2-7 H₂, H₂O, O₂, CO₂ MS スペクトル

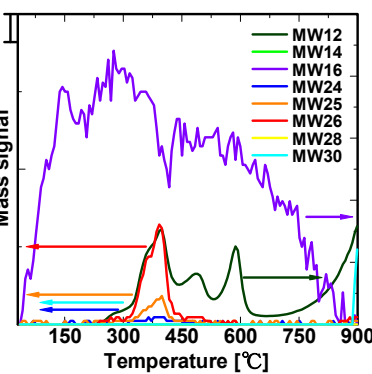


図 11-2-8 C1, C2 MS スペクトル

ル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 CO₂ との形が

ほぼ一致するため MW12 の C は CO₂ 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 11-2-9 より C₄～C₆ 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

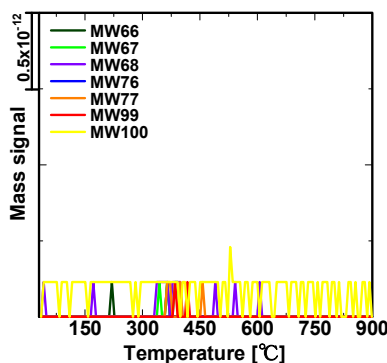


図 11-2-9 C₃ - C₆ MS スペクトル

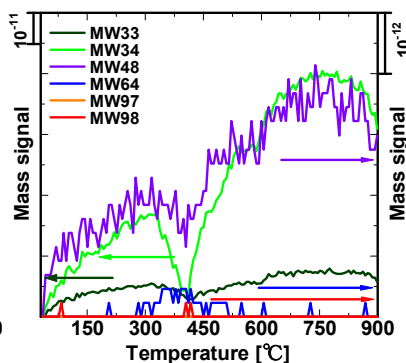


図 11-2-10 S 化合物 MS スペクトル

11-2-10 の MW33, 34, 48 は S 化合物だと推測していたものの、HO₂, H₂O₂, CH₄O₂ 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℃および 600℃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 $300^\circ\text{C}\sim 450^\circ\text{C}$ 附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。

③マウンテン自転車タイヤ

O_2/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 11-2-11 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 11-2-12 より CO_2 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 段階目の熱分解は 300°C にて約 20%の重量減少を示した。図 11-2-12 より 300°C までの領域では供給酸素 (MW32)のピークを除き、 H_2O 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 11-2-13 より O_2 雰囲気で測定する際これらのピークが現れなかった。酸素雰囲気下で熱処理を行ったため、完全分解された結果、図 11-2-12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 11-2-13 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 11-2-15 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°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。

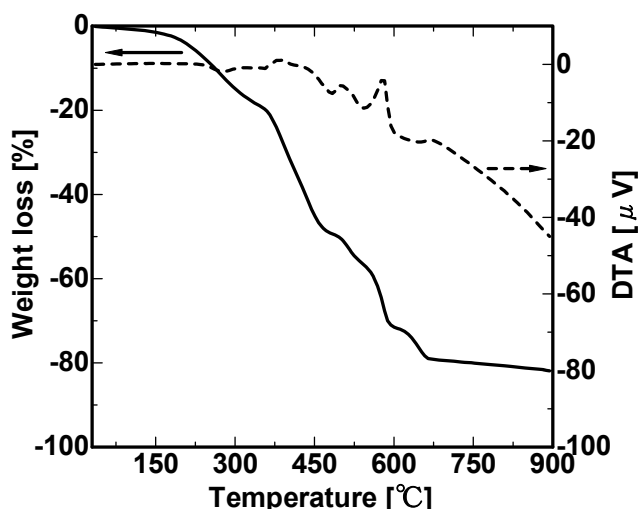


図 11-2-11 He/O_2 雰囲気下での TG-DTA

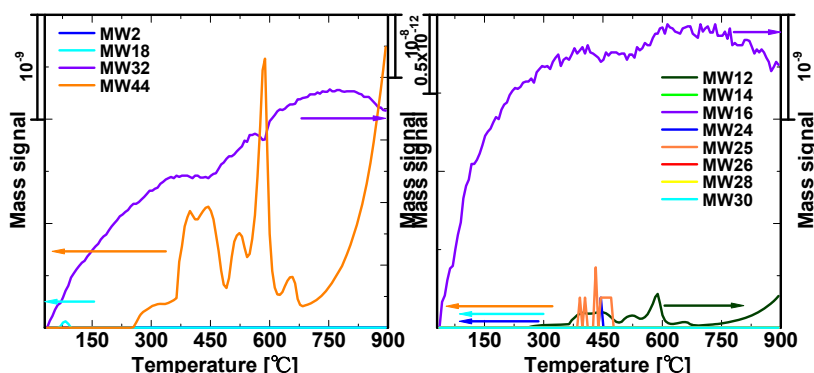


図 11-2-12 H_2 , H_2O , O_2 , CO_2 MS スペクトル

図 11-2-13 C1, C2 MS スペクトル

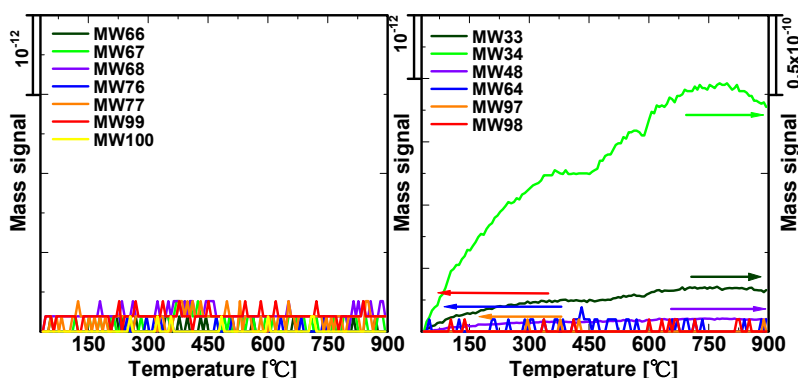


図 11-2-14 C3 - C6 MS スペクトル

図 11-2-15 S 化合物 MS スペクトル

④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℃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。
- ・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。

（２）水熱反応による検証

本研究の高温高压反応には、ステンレス製反応容器と、温度制御が可能な溶融塩恒温槽（ソルトバス仕様）を用いる。ソルトバス内には、溶融塩があり、その組成は KHNO₃ (45%), NaHNO₃ (55%) で、150℃から 450℃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 製継手を用いる。

図 11-2-16 に実験操作を示す。実験操作としては、まず廃棄された汎用自転車用チューブを 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。

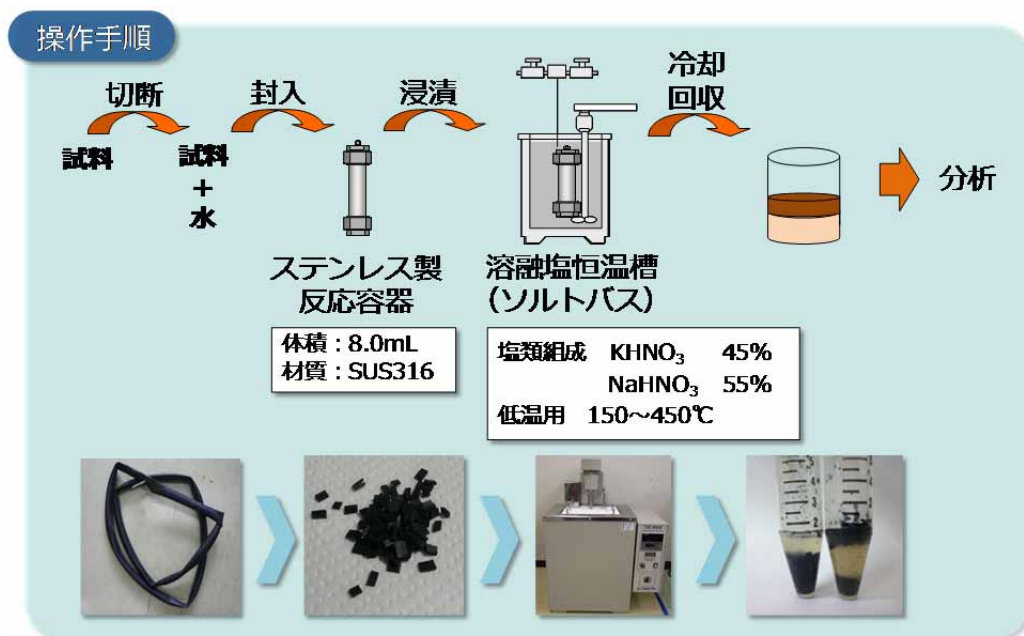


図 11-2-16 水熱反応の実験操作

①水熱反応による汎用自転車チューブの油化実験

水熱反応後の自転車タイヤチューブの油化率を求めた。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⁴⁾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。

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図 11-2-17 に、反応温度 450℃で得られた固形残渣の様子を図 11-2-18 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



図 11-2-17 固形残渣 (390℃)



図 11-2-18 固形残渣 (450℃)

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。図 11-2-19 に反応温度 390℃で反応した際に得られた回収液の様子を、図 11-2-20 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。

汎用自転車タイヤを用いて反応を行った。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、汎用自転車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。



図 11-2-19 回収液 (390℃) 図 11-2-20 回収液 (450℃)

②水熱反応による汎用自転車チューブの炭素挙動

汎用自転車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℃、30 分を参考とし、反応時間 30 分、反応温度 370℃、400℃、430℃を用いた。また、汎用自転車チューブの対象として汎用自転車タイヤに対しても同条件で反応を行った。

炭素挙動については、元素分析計を用いて、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11-2-21に汎用自転車チューブの結果を示し、図 11-2-22に対象として行った汎用自転車タイヤの結果を示す。反応温度の上昇に伴い汎用自転車タイヤおよび汎用自転車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、汎用自転車タイ

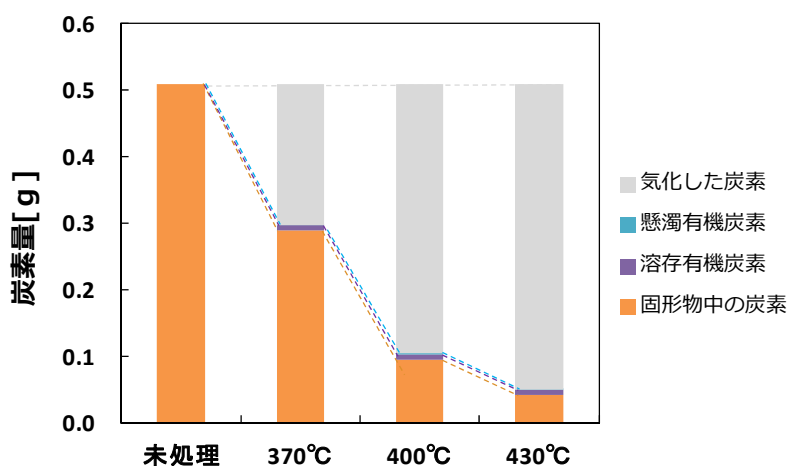


図 11-2-21 汎用自転車チューブの炭素挙動 (反応時間 : 30 分)

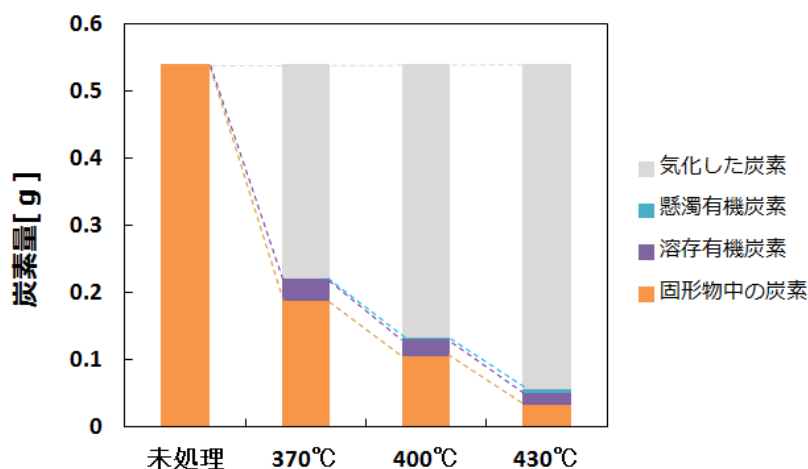


図 11-2-22 汎用自転車タイヤの炭素挙動 (反応時間 : 30 分)

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。汎用自転車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。

③まとめ

- ・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。

11-3 リサイクルに関するヒアリング調査

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。



図 11-3-1 S 社の様子（外観）



図 11-3-2 S 社の様子（回収された状態）

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。ヒアリングによる回収された材料の流れ図を図11-3-3にまとめたものを示す。

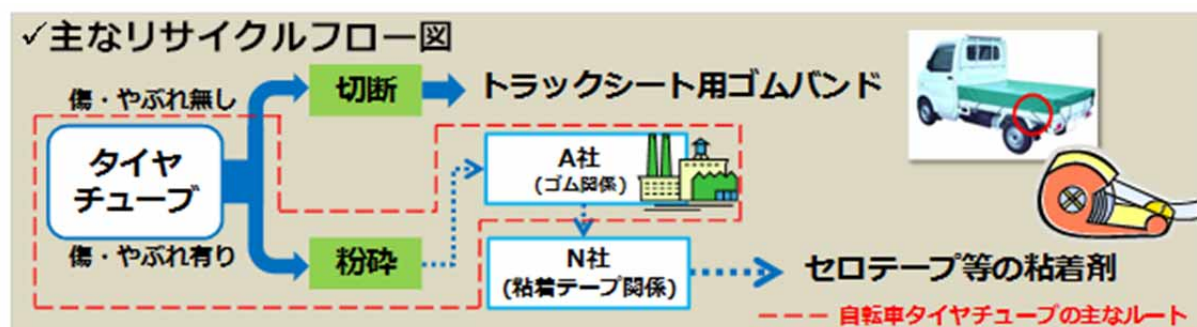


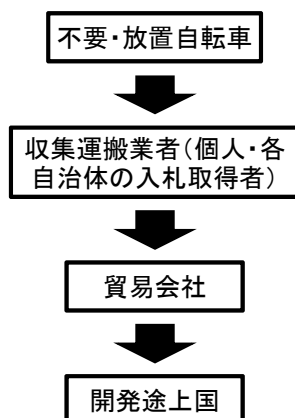
図 11-3-3 S 社におけるタイヤチューブのリサイクルフロー

11-4 自転車のリサイクル活動

放置自転車対策の一環として、レンタサイクルなどを導入する市町村が増えている。回収した放置自転車を共同で利用することにより、自転車総量および放置自転車の削減を図ろうとするものである。さらに、近距離交通手段として位置付けることも目的としている。

他に、中古自転車を輸出販売している業者もある。そのフローチャートを図 11-4-1 に示す。不要となった自転車を買い取り輸出する。輸出先は、東南アジア、中東およびアフリカ地域が中心である。

図 11-4-1 自転車輸出販売のフローチャート



一方で、有償ではなく無償で自転車をケニア中心に送る支援活動を行っている NGO 団体もある。現地では、自転車は重い荷物を運ぶための貴重な手段となっている。自転車はかさばるため、ペダル等を外して分解してからコンテナに積み、現地で組み立てられる。本体だけでなく、スペアのチューブおよび部品も一緒に梱包しなければならず、コスト面での課題が残っている。

電動自転車においては、「資源有効利用促進法」の施行に伴って、2001 年 4 月から、電池メーカーとそれを内蔵する機器のメーカー各社に小形充電式電池のリサイクルが義務づけられた。これを受けて、電動アシスト自転車に使用されている二次電池のリサイクルも広まった⁵⁾。

自転車タイヤのリサイクルでは、2010年6月に自転車の使用済みタイヤチューブを採用したショルダーバックが発売された。バックの全面にタイヤチューブが利用されており、素材の粉碎および特殊な加工は施さず、素材そのままの状態で行われている。そのため、タイヤチューブの特性を生かした耐衝撃および防水効果が期待できる。しかし、11-3の回収業者のヒアリング報告にあるようにタイヤやチューブ類の場合、傷が少ないもののリユースは可能であるが、それ以外は破砕されて処理されているのが実情である。

11-5 今後の展望

回収業者にヒアリングの結果、自転車のタイヤチューブの有効な再利用法が現在確立されていないことが分かった。そして、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において、通常の水熱反応を適応する方法での油化は困難であった。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、触媒等を添加する等の方法の適用が必要であると考えられる。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ことにより熱分解と比べた水熱反応の優位性が発揮されるものと考えられる。

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⁵⁾。

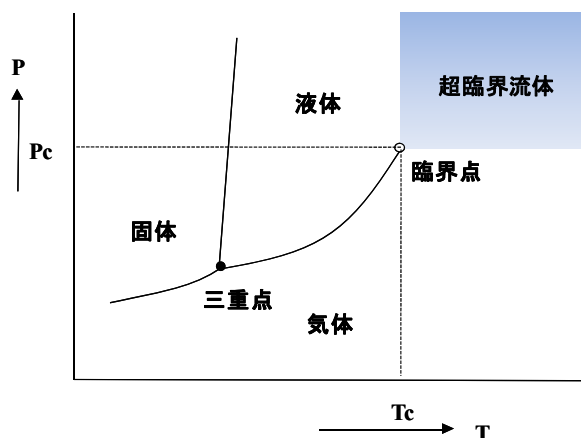
参考文献

- 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) 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).
- 5) 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).

補足資料

1) 水熱反応について

横軸に温度を, 縦軸に圧力をとった水の状態図で, 気体, 液体, 固体の三相が共存する三重点が存在する。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, 高压側に終点があり, 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。本研究で使用した水熱反応は, これらの超臨界流体と亜臨界流体等の高温高压の水が共存する条件下で進行する化学反応を意味している。



水の状態図

2) 自転車チューブの化学成分

ブチルゴム: 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。

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°C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。