

コークス炉を利用した廃プラスチック化学原料化技術

Development of Waste Plastics Recycling Process Using Coke Ovens

加藤 健次^{*(1)} 野村 誠治^{*(2)} 福田 耕一^{*(2)} 植松 宏志^{*(3)}
 Kenji KATO Seiji NOMURA Koichi FUKUDA Hiroshi UEMATSU
 近藤 博俊^{*(4)}
 Hirotoshi KONDOH

抄 録

21世紀は、資源を有効に利用して持続可能な循環型社会を構築することが強く求められる時代である。2000年4月に容器包装リサイクル法が完全施行され、容器包装品を対象とした一般廃プラスチックの再資源化が開始された。また、日本の鉄鋼業界の動きとしては、日本鉄鋼連盟が地球温暖化防止対策のための省エネルギー自主行動計画として2010年までに1990年に比較して10%のエネルギー削減に加え、100万t/年規模の廃プラスチックを製鉄原料化することによって1.5%のエネルギー使用量を削減する目標を掲げている。このような背景で、新日本製鐵(株)はコークス炉を使用した廃プラスチックの化学原料化技術を開発し、2000年に世界で初めて実機化した。循環型社会の構築に向けた取り組みとして、コークス炉を活用した廃プラスチックの再資源化技術の開発について述べた。

Abstract

At the advent of the 21st century, mankind is facing a global environmental problem, and the industrial sector is required to take initiatives in the establishment of a recycling society for efficient utilization of natural resources. The Containers and Packaging Recycling Law was enforced in 2000. The Japan Iron & Steel Federation (JISF) as its voluntary energy-saving action plan, proposed a 10% energy reduction by 2010 compared with 1990 as the basis. Further, it has put forward an additional 1.5% energy saving by the use of waste plastics as a metallurgical raw material. To solve these problems Nippon Steel developed waste plastics recycling process using coke ovens. This paper describes the technology for waste plastics recycling process into chemical raw materials using coke ovens.

1. 緒 言

近年、リサイクルできずにごみとして焼却される廃プラスチックの量は年々急激に増加して社会問題化しており、資源有効利用の観点から廃プラスチックリサイクル技術の開発は重要な課題である。21世紀は、資源を有効に利用して持続可能な循環型社会を構築することが強く求められる時代である。1999年におけるわが国の廃プラスチック排出量は976万t/年であり、このうち家庭から排出される一般廃プラスチックの量は490万t/年と非常に多い¹⁾。一般廃プラスチックのうち、容器包装品に用いられるプラスチックは約70%を占めているが、従来は一般廃棄物として焼却や埋め立て処理が行われてきた。この問題に対して、2000年4月に容器包装リサイクル法が完全施行され、容器包装品を対象とした一般廃プラスチックの再資源化が開始された²⁾。

一方、日本の鉄鋼業界の動きとしては、日本鉄鋼連盟が地球温暖化防止対策のための省エネルギー自主行動計画として2010年までに

1990年に比較して10%のエネルギー削減に加え、100万t/年規模の廃プラスチックを製鉄原料化することによって1.5%のエネルギー使用量を削減する目標を掲げている。

このような背景を踏まえて、新日本製鐵(株)は循環型社会の構築に向けて鉄鋼業におけるエネルギー使用量の削減を達成するための技術として、コークス炉を使用した廃プラスチックの化学原料化技術(以下、コークス炉化学原料化法と記す)を開発し、2000年に世界で初めて実機化した³⁻⁶⁾。

本稿では、循環型社会の構築に向けた取り組みとして、鉄鋼業の有するインフラストラクチャーの中でも特徴的な高温プロセスのコークス炉を活用した廃プラスチックの再資源化技術の開発について述べる。

2. コークス製造プロセスの概要

コークス製造プロセスの概要を図1に示す。コークス製造プロセスでは、石炭をコークス炉の炭化室に装入して約1100~1200の

^{*(1)} 環境・プロセス研究開発センター
 製鉄研究開発部 主幹研究員 博士(環境科学)
 千葉県富津市新富20-1 〒293-8511 TEL: (0439)80-3054

^{*(2)} 環境・プロセス研究開発センター 製鉄研究開発部 主任研究員 Ph. D
^{*(3)} 技術総括部 製鉄技術グループ 部長
^{*(4)} 技術総括部 資源化推進グループ 部長

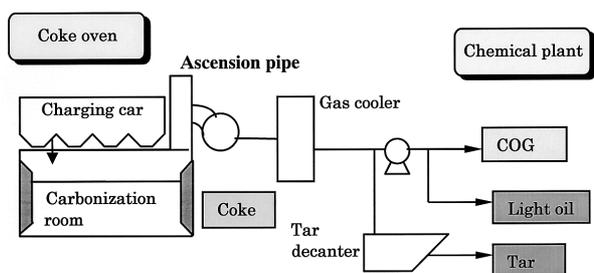


図1 コークス製造プロセスのフロー
Cokemaking process flow

酸素がない高温還元雰囲気中で乾留し、コークス(固体)および副産物のコークス炉ガス(気体)とタール、軽油等の油分(液体)を製造するプロセスである。コークス炉ガスは、コークス炉頂部の上昇管でアンモニア分を含む安水をフラッシングすることにより、約700~800程度から約80以下に急激に冷却される。さらに、ガスクーラーで約35程度に冷却され、凝縮した液分はタールデカンターでタールと安水に分離され、回収される。

以上のように、コークス製造プロセスは、固体である石炭を高温の還元雰囲気中で乾留してコークスを製造するとともに、副産物であるタール、軽油等の油分およびコークス炉ガスを精製処理する化成工場を有していることから、廃プラスチックの熱分解処理に非常に適したプロセスである^{3,5)}。

3. コークス炉の機能を活用した廃プラスチックリサイクル技術の研究

3.1 コークス炉内における廃プラスチックの熱分解挙動の評価と乾留生成物収率の評価

コークス炉内における廃プラスチックの熱分解挙動を調べることが目的として、プラスチックと石炭の熱分解挙動を調べた結果について述べる^{3,4)}。熱天秤を用いて、各種のプラスチック(ポリエチレン(PE)、ポリスチレン(PS)、ポリプロピレン(PP)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、塩化ビニル(PVC))および石炭(グニエラ炭)を窒素雰囲気中で10 /minの昇温速度で加熱した場合の熱分解による重量減少曲線を調べた結果を図2に示す³⁾。

PE, PS, PET, PPIは300前後で熱分解が開始され、420~470で熱分解反応が完了する。PVCは250以上において第一次の急激な熱分解反応が見られる。さらに、約400の温度域で第二次の熱分解反応、即ち、主鎖の熱分解が起こる。以上の結果から、一般的

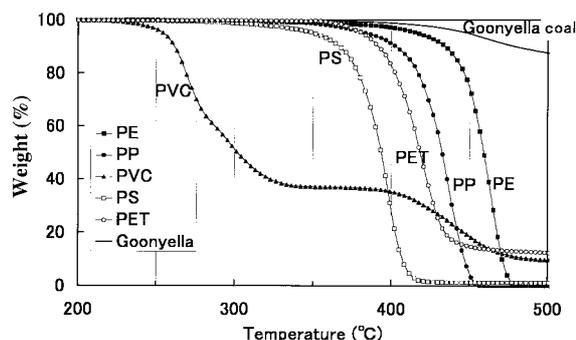


図2 各種プラスチックと石炭の重量減少曲線
Thermal decomposition curve of various plastic and coal

なプラスチックは石炭(グニエラ炭)に比べて低温で熱分解を開始し、約200~450でガス化し、約500以上では残渣として炭化物が生成する³⁾。コークス炉の乾留条件は還元雰囲気であり、かつ約1100~1200と非常に高温であることから、廃プラスチックはコークス炉内で容易に熱分解される。

実験室試験によって廃プラスチックをコークス炉内で熱分解した場合の転換収率に関する基礎検討を行った上で、表1, 2に性状を示す容器包装品を対象とした一般廃プラスチックを用いて、実機のコークス炉を用いた試験を行い、廃プラスチックを石炭とともに乾留した場合の各製品への転換収率を調べた^{3,4)}。

図3に設備フローを示す事前処理設備⁷⁾を用いて、一般廃棄物系の容器包装品プラスチックを塊成化処理した。事前処理設備では、廃プラスチックを約20mm以下に粗破砕機で破砕処理した後に、磁力選別機、および風力選別機を用いて、廃プラスチック中に混入している金属類や重量物などの異物を除去した後に、約20mm以下に2次破砕した。破砕した廃プラスチックをコークス炉に搬送して石炭とともに装入する際のハンドリング性を向上させるために、直径が約25mmのサイズに減容処理して塊成化した。実炉試験では、廃プラスチックの塊成化物を石炭に対して質量比で1~2%添加し、コークス炉に装入し、乾留して各製品への転換収率を調べた。

その結果、図4に示すように、一般廃プラスチックを石炭とともにコークス炉で乾留することにより、廃プラスチックは油分(タール、軽油)約40%、コークス約20%、コークス炉ガス約40%等の化学原料に転換され、廃プラスチックのほぼ全量が有効利用されることが確認された^{3,4)}。

3.2 コークス強度に対する影響の評価

わが国の鉄鋼業でコークス製造用に使用される石炭の使用量は1年間に約6000万tである。コークス製造用の原料である石炭に対して、コークス炉で平均的に1mass%の廃プラスチックの添加が可能となれば、1年間に約60万tと非常に大量の廃プラスチックを処理することが可能となる。この廃プラスチック処理量は、日本鉄鋼連盟が廃プラスチック有効利用による省エネルギー目標で掲げた処理量の約60%に相当する量である。そこで、廃プラスチックを石炭に添加した場合のコークス品質に与える影響について、実炉試験を行って評価した。コークス強度の指標として、常温でのコークス強度を示すドラム強度(DI¹⁵⁰₁₅)とコークスの熱間反応後強度(CSR)を調べた結果、石炭に対して廃プラスチックを1mass%添加した場合は、コークス品質を劣化させることなく、廃プラスチックの処理が可能であることがわかった(図5, 6)^{3,4)}。

表1 廃プラスチックの組成
Component of waste plastics

Component (%)						
PE	PS	PP	PVC	PVDC	PET	Others
21.4	24.8	13.7	5.2	0.4	15.5	19.0

表2 廃プラスチックの元素分析値および灰分量
Ultimate analysis and ash content of waste plastics

Ultimate analysis (mass%, dry)						Ash (mass%)
C	H	N	Cl	S	O (diff.)	
71.1	9.0	0.4	3.0	0.02	10.8	5.7

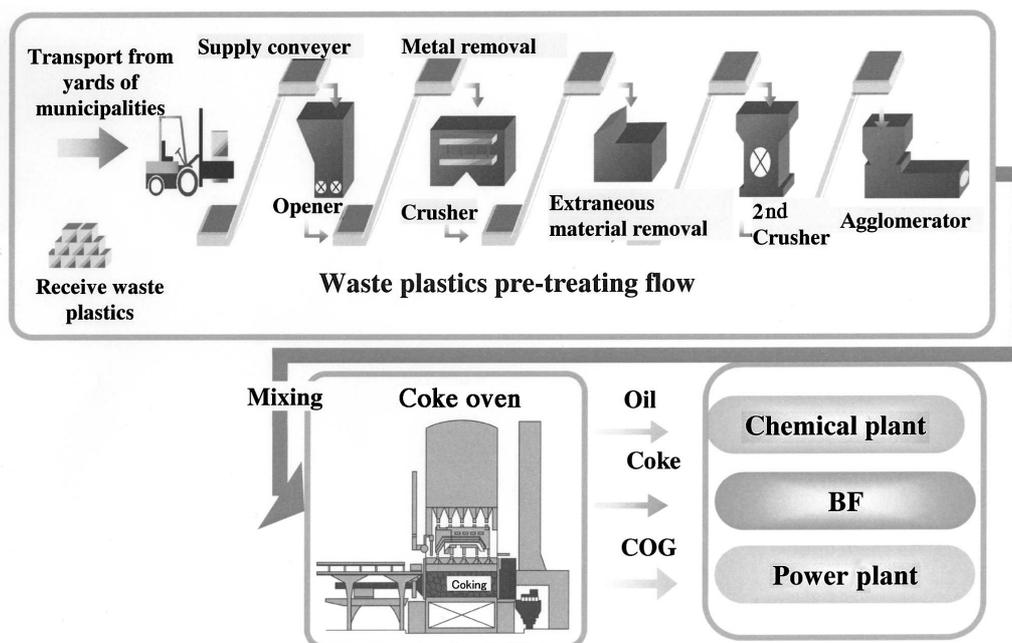


図3 廃プラスチックの事前処理設備およびコークス炉化学原料化プロセスフローの概要
Waste plastics pre-treating and recycling process

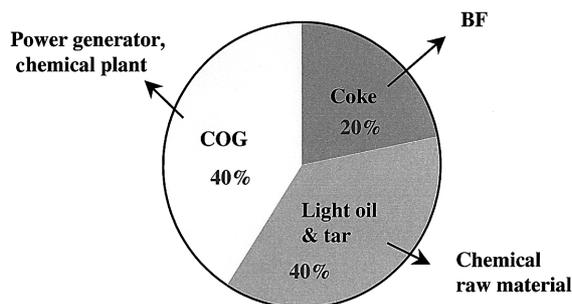


図4 廃プラスチックの各製品への転換率
Waste plastics conversion ratio

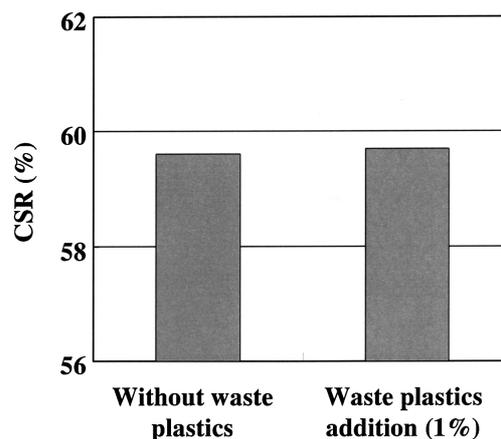


図6 廃プラスチック添加のCSRに対する影響
Influence of waste plastics addition on CSR

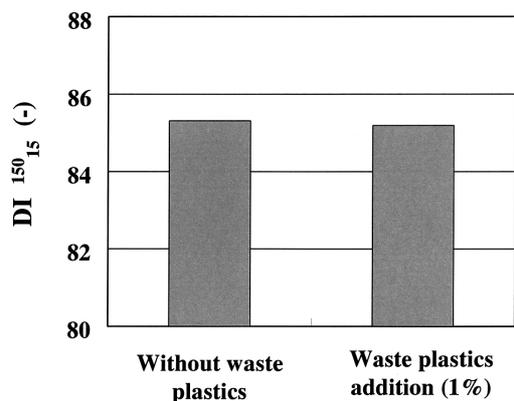


図5 廃プラスチック添加のDI¹⁵⁰に対する影響
Influence of waste plastics addition on DI¹⁵⁰

図2に示すように、プラスチックは石炭の軟化開始温度(約400)より低温で熱分解するので、石炭に廃プラスチックを添加してコークス炉で乾留する場合には、石炭が軟化熔融する前に廃プラスチックの熱分解によって空隙が形成され、プラスチック周囲の石炭

はこの空間に向かって自由膨張する^{7,8)}。このため、プラスチックが熱分解した後に生じる空隙の表面には自由膨張して発泡した石炭とプラスチックの熱分解残渣によって構成される脆弱なコークス組織が形成される。また、プラスチックは石炭に比べて低温で熱分解し、石炭が軟化熔融する温度範囲(約400~500)で熱分解ガスを発生するので、プラスチックの種類によっては石炭の粘結性に影響を及ぼす^{7,9-14)}。そこで、石炭に対して廃プラスチックをさらに多量に添加すると、コークス強度の低下が懸念される^{7,8,15)}。

コークス炉化学原料化法でコークスの強度を低下させずに石炭に混合する廃プラスチックの量を増加させるためには、廃プラスチックの減容処理時の粒径および嵩比重等を調整して石炭と廃プラスチックの接触面積を減少させることが有効であると考えられる^{7,8,15)}。廃プラスチックを多量に使用する技術については、事前処理技術およびコークス炉操業技術を含め、今後さらに検討が必要である。

3.3 コークス炉化学原料化法による廃プラスチックのリサイクルプロセス

コークス炉化学原料化法のプロセスの概要を図7に示す。容器包装リサイクル制度によって収集され、ペール状に梱包された廃プラスチックを製鉄所構内に受け入れた後、図3に示す事前処理工程によって、廃プラスチックを破碎し、異物を除去してから粒状に塊成化して減容化処理する。事前処理工程で塊成化した廃プラスチックを石炭とともにコークス炉に装入して、約1100~1200の高温かつ無酸素の還元雰囲気の状態に乾留することによって廃プラスチックを熱分解して、コークス約20%、タール、軽油等の油分約40%およびコークス炉ガス約40%に転換する。廃プラスチックを乾留して得られる化学製品のコークスは鉄鉱石還元材として高炉で使用され、油化物(タール、軽油)はプラスチック等の化学原料として使用され、コークス炉ガス(COG: Coke Oven Gas)はクリーンエネルギーとして発電所等で利用される(図7)⁶⁾。

3.4 コークス炉化学原料化法における塩素の挙動評価

家庭から排出される廃プラスチックの中には、ポリ塩化ビニルおよびポリ塩化ビニリデン等の塩素を含むプラスチックが含まれている。現在、廃プラスチックのリサイクル技術として高炉原料化技術¹⁷⁻¹⁹⁾、油化技術¹⁾等の各種のリサイクル技術の開発が進められている。しかしながら、廃プラスチック中に含まれる塩素は燃焼処理または熱分解処理時に設備腐食の問題を引き起こしたり、処理の方法によっては有害物質生成の懸念などの問題を来す可能性があるため、いずれの技術においても廃プラスチック中に含まれる塩素の脱塩素技術の開発が必須である¹⁹⁾。塩素を含む廃プラスチックを処理する場合には塩素の挙動の評価が重要な課題であることから、コークス炉化学原料化法において塩素を含むプラスチックをコークス炉で乾留した場合の塩素の挙動について検討した^{20,21)}。

実験には表1、2に組成と性状を示す一般廃プラスチックおよびコークス製造用の原料炭(表3)を用いて、これらを乾留した場合に各試料中の塩素分が得られる各製品に転換する収率を実験室試験装置および実機のコークス炉を使用して調べた。ここでは実機のコークス炉を使用した実験内容について述べる²⁰⁾。

表3 コークス製造用原料炭の元素分析値および灰分量
Ultimate analysis and ash content of raw coal

Ultimate analysis (mass%, dry)						Ash (mass%)
C	H	N	Cl	S	O (diff.)	
87.36	4.59	1.59	0.045	1.02	5.40	8.9

新日鐵化学(株)君津製造所の実機のコークス炉(高さ6.5m、幅430mm、石炭装入量30t/窯)を使用して、石炭に一般廃プラスチックを添加して炉温1100で乾留時間21h乾留した場合の塩素の挙動を調べた。初めに図3にフローを示す事前処理設備を用いて、一般廃棄物系の容器包装品プラスチックを3.1項と同様の手順で直径が約25mmのサイズに減容処理して塊成化した。実機のコークス炉を使用した試験では、廃プラスチックの塊成化物を石炭に対して質量比で1%および2%添加した後にコークス炉に装入して乾留し、各製品への塩素の転換収率を調べた。

実験に使用したプラスチック試料と石炭試料中の塩素濃度および各試料を乾留することによって得られる製品中に含まれる塩素の濃度は、各試料を温度1350で燃焼管を用いて燃焼させ、発生する燃焼ガスを吸収液に吸収させてイオンクロマトグラフィーによって塩素濃度を測定する“燃焼管燃焼酸素処理-イオンクロマトグラフィー法”によって測定した。燃焼管燃焼は、JIS M 8813に記載した全硫黄の燃焼容量法に準じて0.2gの試料を酸素気流中の1350で燃焼させた。燃焼ガスを1/500規定のNaOH水溶液80mlに吸収させて適量にメスアップした後に、イオン交換クロマトグラフィー(日本ダイオネクス(株)製: DIONEX 2000 i/sp型)により、塩素濃度を測定した。イオン交換クロマトグラフィーで測定可能な塩素濃度の範囲は、0.1~10ppmである。

表1、2に性状を示す一般廃プラスチックを表3に性状を示す原料炭に対して質量比で1%および2%添加することによって、コークス炉で乾留する原料中の塩素濃度は原料炭の450ppmから750ppmおよび1050ppmに上昇する。ここでは、実機のコークス炉で塩素を含む廃プラスチックを2%添加した場合と廃プラスチックを添加しない場合との差から、廃プラスチック中の塩素が各製品への転換す

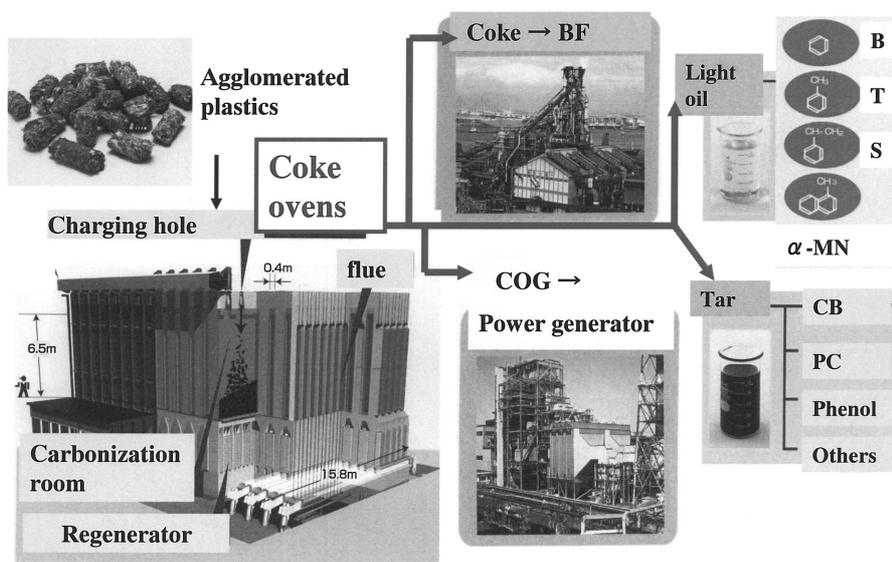


図7 コークス炉化学原料化法のプロセスフロー
Waste plastics recycling process using coke ovens

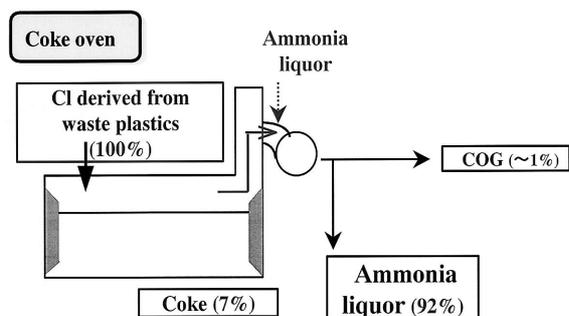


図8 廃プラスチック由来の塩素の各製品への転換収率
Material balance of Cl derived from waste plastics

る転換収率を調べた結果を図8に示す²¹⁾。実験の結果、廃プラスチック由来の塩素は安水に92%、コークスに7%、コークス炉ガスに1%の比率で各々移行することがわかった。石炭中の塩素の形態については、従来から多くの研究が行われており、石炭中の塩素の大半は無機塩素で、主としてNaClに起因する塩素と考えられている²²⁻²⁸⁾。

コークス製造用の原料炭に塩素を含む一般廃プラスチックを1~2%添加することによって原料中の塩素濃度が増加しても、一般廃プラスチック中に含まれる塩素(有機塩素)は熱分解処理するとほとんどが安水と反応して塩化アンモニウムに転換されて安水中に移行し、コークス炉で乾留して得られる製品であるコークスおよびコークス炉ガス中の塩素濃度の上昇は僅かである²⁰⁾。

4. コークス炉化学原料化法の実機化および稼働状況

2000年の容器包装リサイクル法の完全施行とともに、実機の第1号機として、2000年より新日本製鐵(株)名古屋製鐵所および君津製鐵所において各5万t/年規模の廃プラスチック処理設備の稼働を開始し、さらに、2002年より八幡製鐵所及び室蘭製鐵所において各2.5万t/年規模の廃プラスチック処理設備の稼働を開始した^{7,8)}。コークス炉化学原料化法の特徴は、鉄鋼業の有する大規模な高温還元プロセスのインフラストラクチャーであるコークス炉設備を活用することにより、廃プラスチックを効率良く熱分解するとともに、廃プラスチックを熱分解して生成する油分およびガスを既設のインフラストラクチャーによって精製処理し、化学原料としてほぼ100%リサイクル使用するプロセスを構築したものである。コークス炉化学原料化法は容器包装リサイクル法におけるケミカルリサイクルとしての再資源化技術の認定を受けている。

コークス炉化学原料化法による廃プラスチックの処理量は年々、着実に増加している^{29,30)}。2002年度は上記の4箇所の製鐵所で1年間に合計で12.1万t、2003年度は12.3万t、2004年度は16万tの廃プラ

スチックのリサイクルを実施している。2005年は、大分製鐵所に処理能力2.5万t/年の設備を新設するとともに、八幡製鐵所の設備能力を2.5万t/年から5万t/年に増強しており、現在の設備能力は合計で22.5万t/年である。各製鐵所の廃プラスチック再商品化設備およびコークス炉ともに順調に操業中である⁹⁾。

5. 結 言

コークス炉化学原料化法による廃プラスチックのリサイクル技術は、2000年の実機化開始から6年目を迎え、操業、設備とも順調に稼働している。コークス炉化学原料化法は、日本特有の大型都市型製鐵所の既設インフラストラクチャーを活用し、循環型社会の構築に向けて鉄鋼業の取り組みのひとつとして開発され、実機化されたものである。本技術は、循環型社会の構築を目指した社会システム作りおよび地球温暖化防止対策に対して、今後さらに貢献することが期待される。

参考文献

- 1) 荷福正隆:日エネ誌 81(3) 2002, 154(2002)
- 2) 環境省編:平成13年度循環型社会白書.ぎょうせい 東京 2001, p.103
- 3) 加藤健次 ほか:金属 71(4) 331(2001)
- 4) Kato, K. et al.: ISIJ Int. 42 (Supplement), S10(2002)
- 5) 加藤健次:日本エネ誌 81(3) ,174(2002)
- 6) Kato, K. et al.: J. Mater. Cycles Waste Manag. 5, 98(2003)
- 7) 野村誠治 ほか:日エネ誌 81(8) ,728(2002)
- 8) 野村誠治 ほか:日エネ誌 82(3) ,143(2003)
- 9) 齋藤信雄 ほか:第6回日エネ大会講演要旨集 .1997, p.183
- 10) Uzumekesici, E. S. et al.: Fuel. 78, 1697(1999)
- 11) 林潤一郎 ほか:化学工学シンポジウムシリーズ 48 ,1995, p.57
- 12) Palmer, S. R. et al.: Prepr. Am. Chme. Soc. Div. Fuel Chem. 40, 1995, p.29
- 13) 天本一馬 ほか:CAMP-ISIJ. 7(4) ,944(1994)
- 14) T. Brzozowska, J. et al.: J. Anal. Appl. Pyrolysis. 48, 45(1998)
- 15) 加藤健次:ふえらむ .10(1) 33(2005)
- 16) 加藤健次:ふえらむ 8(12) 890(2003)
- 17) 浅沼稔 ほか:日エネ誌 77(5) ,A23(1998)
- 18) Asanuma, M. et al.: ISIJ. Int. 40, 244(2000)
- 19) 浅沼稔 ほか:日エネ誌 79(3) 210(2000)
- 20) 加藤健次 ほか:鉄と鋼 90(10) ,776(2004)
- 21) 加藤健次 ほか:CAMP-ISIJ. 15(4) ,765(2002)
- 22) Hodges, N. J. et al.: J. Inst. Energy. 56, 158(1983)
- 23) Cross, P. et al.: Mine Quarry. 25(5), 33(1996)
- 24) Huggins, F. E. et al.: Fuel. 74, 556(1995)
- 25) Fynes, G. et al.: Fuel. 67, 822(1988)
- 26) Herod, A. A. et al.: Fuel. 62, 1331(1983)
- 27) Edgcombe, L. J.: Fuel. 35, 283(1958)
- 28) Daybell, G. N. et al.: Fuel. 37, 1331(1983)
- 29) (社)日本容器包装リサイクル協会:日刊工業新聞 2003
- 30) 加藤健次:環境資源工学 50(4) ,182(2003)