



日本鉄鋼業における独自技術の開発と現在-5

廃プラスチックのコークス炉化学原料化技術の開発

Development of Waste Plastics Recycling Process Using Coke Ovens

加藤健次
Kenji Kato

新日本製鐵(株) 環境・プロセス研究
開発センター 主幹研究員

1 はじめに

21世紀は、地球環境問題に対して資源を有効に利用する持続的な循環型社会の構築が非常に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/y規模の莫大な量であり、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⁾。容器包装品に用いられるプラスチックは一般廃プラスチックの約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。わが国の循環型社会の構築に向けた取り組みのひとつとして、廃プラスチックを有効に利用する技術の開発が重要な課題である。そこで、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⁾。

また、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³⁻⁷⁾。

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紹介する。

2 コークス製造プロセスの機能

コークス製造プロセスの概要をFig.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(Ammonia liquor)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と考えた³⁻⁵⁾。

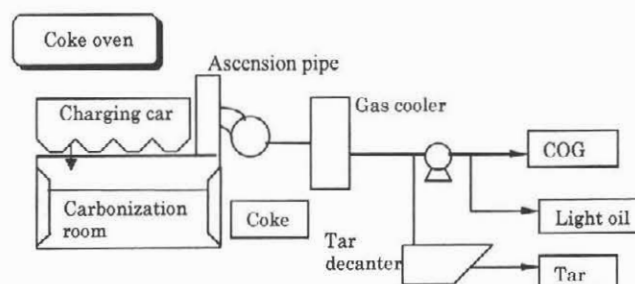


Fig.1 Coke-making process flow

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 (1994~2000年)

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を紹介する^{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）を窒素雰囲気下で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Fig.2に示す³⁾。この図から、PE、PS、PET、PP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ことがわかる。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ことがわかった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ことがわかる。

ラボ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、Table 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)}。

Fig.3に設備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塊成化処理した。事前処理設備では、廃プラスチックを約20 mm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10 mm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、径が約25 mm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て乾留して各製品への転換収率を調べた。

その結果、Fig.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

Table 1 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

Table 2 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

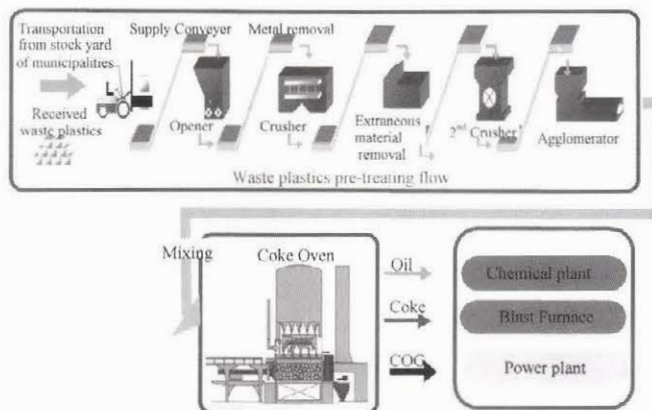


Fig.3 Waste plastics pre-treating and recycling process flow

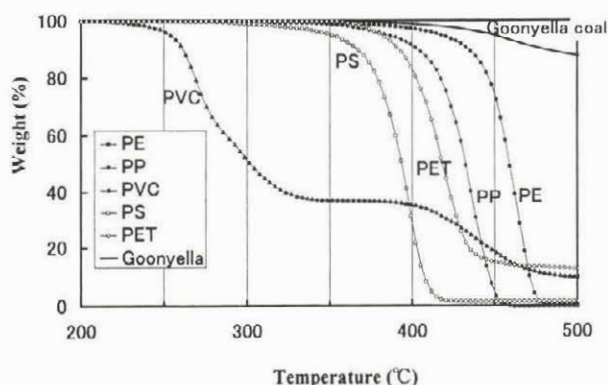


Fig.2 Thermal decomposition curve of various plastic and coal

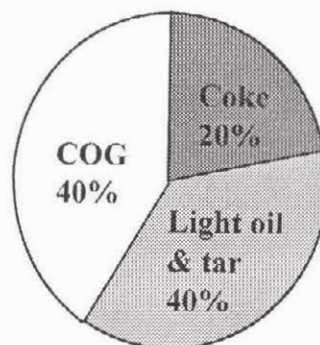


Fig.4 Waste plastics conversion ratio in a commercial coke oven

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³⁻⁵⁾。

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5000万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50万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50％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 (DI^{150}_{15}) 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 (Fig.5, Fig.6)^{3,4)}。

廃プラスチックを石炭に対して、さらに多量に添加する場合には、石炭の粘結性が低下するとともに、コークス塊内に廃プラスチックに由来する空隙が形成され、コークス強度が低下することが予測されるので^{8,9)}、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Fig.7, 8に示す。容器包装リサイクル制度によって収集され、パール状

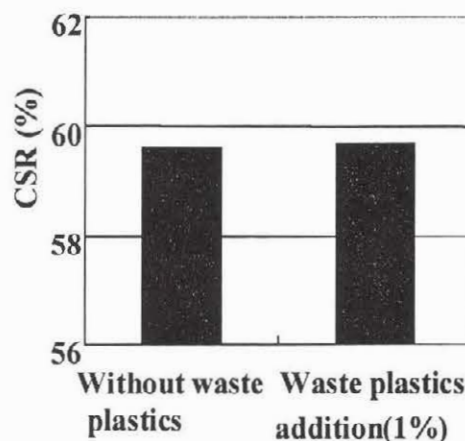


Fig.6 Influence of waste plastics addition on CSR

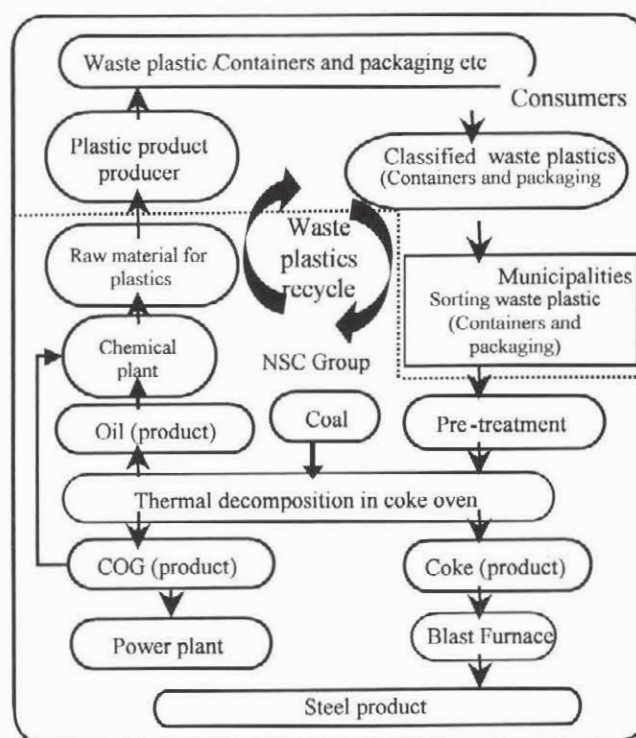


Fig.7 Waste plastics recycling process flow

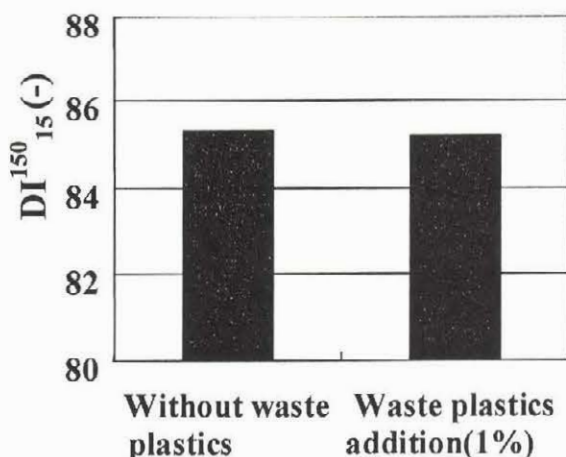


Fig.5 Influence of waste plastics addition on DI^{150}_{15}

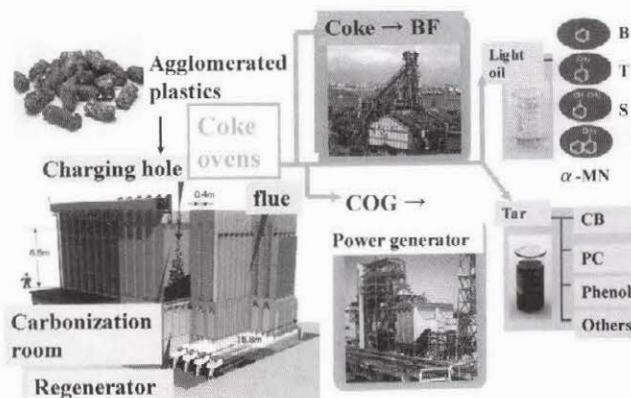


Fig.8 Waste plastics recycling process using coke ovens

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、Fig.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て、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・軽油等の油化物約40%、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（Fig.8）。

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^{10,11)}、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きた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¹²⁾。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¹³⁾。

実験にはTable 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（Table 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調べた。実験はラボ試験装置、および実機のコークス炉を使用して行ったが、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紹介する¹³⁾。

新日鐵化学（株）君津製造所の実機のコークス炉（高さ6.5 m、幅430 mm、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で乾留した場合の塩素の挙動を調べた。初めにFig.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25 mm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0.2 g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80 ml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：DIONEX2000i/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。

Table 1, 2に性状を示す一般廃プラスチックをTable 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る転換収率を調べた結果をFig.9に示す¹³⁾。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。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

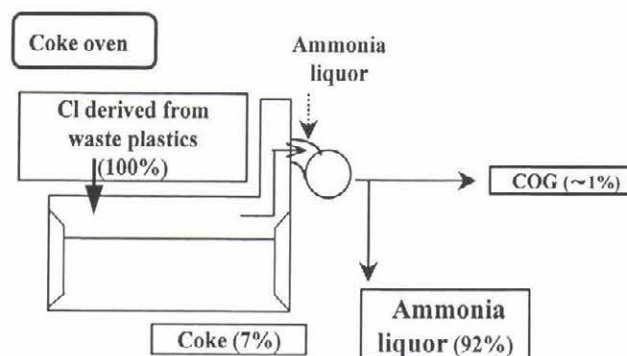


Fig.9 Material balance of Cl derived from waste plastics

Table 3 Ultimate analysis and ash content of raw coal

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

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¹³⁾。

3.5 コークス炉化学原料化法のLCA評価

コークス炉化学原料化法による廃プラスチックリサイクルプロセスの省エネルギー効果、およびCO₂削減効果について、LCA評価法を用いた検討を行った。LCA評価の方法としては、システム拡張法を用いて、従来は燃焼処理してい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乾留することによるエネルギー消費熱量、およびCO₂発生量の変化をFig.10に示す考え方にしたがって比較し、評価した¹⁴⁻¹⁷⁾。

Fig.11に従来の仕組みと、廃プラスチックを燃焼処理せずにコークス炉でリサイクル使用する場合の比較を示す。システム拡張法における評価条件は下記のように設定した。コークス炉化学原料化法の適用による製鉄プロセスでのエネルギー使用量、およびCO₂排出量の変化については、下記の

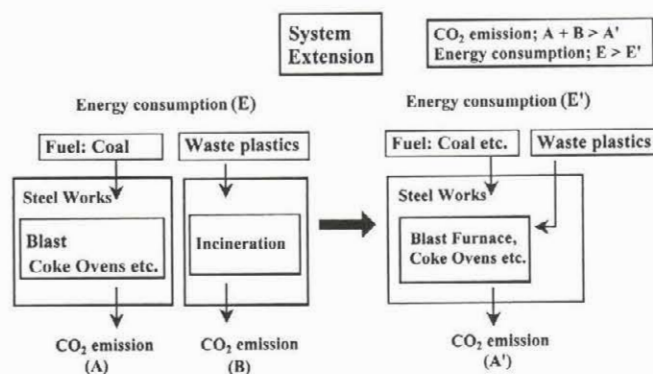
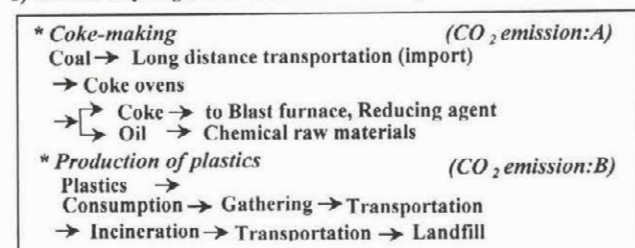


Fig.10 Method for evaluating the effect of waste plastics recycling process on CO₂-emission reduction, using System Expansion

1) Without recycling (Total CO₂ emission:A+B)



2) With recycling (Total CO₂ emission:A')

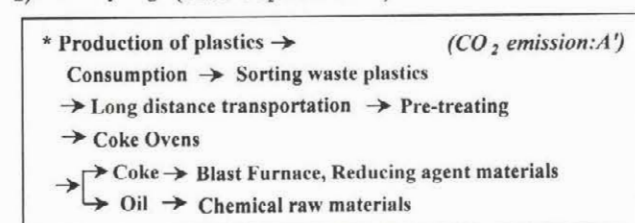


Fig.11 Life cycle of waste plastics with and without the recycling process

前提によって算出した。通常はコークス炉において1tの石炭を乾留するためには、550 Mcal/tの乾留熱量を要し、平均的には740 kgのコークス、170 kgのコークス炉ガス、50 kgのタール・軽油、および40 kg程度の水分(安水)が生産されている。この平均的なマスバランスを用いて、廃プラスチックをコークス炉にてリサイクル処理する場合のカーボン消費量の低減量を試算した^{14, 15)}。

前提条件として、コークス工場で生産するコークス製造量は一定とおいた¹⁵⁾。コークス炉内で生成する固体のカーボンは、由来が廃プラスチックあるいは石炭の場合ともに、高炉にて還元材として利用される。このため、コークス生産量を一定にした場合、石炭と廃プラスチックからの各製品への転換収率の差に起因して、廃プラスチックを石炭に添加してコークス炉内で乾留した場合に発生するコークス炉ガス、およびタール・軽油の発生量は、コークス炉で石炭のみを乾留した場合に比べて増加することになる。コークス炉ガスは製鉄所内でエネルギー源として利用されているが、コークス炉で石炭のみを乾留して得られるコークス炉ガス量の不足分は、何らかの方法で補充しなければならず、ここでは発電所における重油使用量で補充するとした。また、廃プラスチックの乾留に伴って生成するタール及び軽油は、石炭のみを乾留した場合には得られない資源として存在することになる。これらのタール・軽油は、コークス炉による廃プラスチック化学原料化法が無ければ、製鉄所外の石油精製工場でカーボン消費を伴いながら製造する必要があり、製鉄所外でのカーボン消費量低減に貢献しているものと考えられる。さらに、廃プラスチックリサイクルプロセスが無い場合の廃プラスチック焼却に伴うカーボン消費量を削減することができる。

廃プラスチックは分別処理、中間処理、事前処理を行った後にコークス炉化学原料化法で使用した場合のエネルギー消費量、およびCO₂排出量の削減効果を試算した。コークス炉化学原料化法の適用によるカーボン消費量の低減効果を試算した結果をFig.12に示す^{14, 15)}。この結果、廃プラスチック1kgに対して、約1.2 kgのカーボン消費量低減効果を得られる計算になる。

Fig.12に示したカーボン消費量の変化をもとに、コークス炉化学原料化法の導入によるCO₂ガス削減効果を試算した結果をFig.13に示す。ここでは、廃プラスチックリサイクルに伴う分別回収、中間処理、輸送、および事前処理工程でのCO₂発生量についても考慮した。前提条件として、ごみ1t当たり廃プラスチックが44 kg分別収集され、廃プラスチックの分別収集輸送距離を100 kmと仮定した。この結果、コークス炉化学原料化法の適用によるエネルギー削減効果はごみ1tあたり、220 Mcalと試算される。その結果、Fig.13に示すように、コークス炉化学原料化法の適用によるCO₂

排出量の削減効果は3278 kg/t-plasticと算出された¹⁴⁻¹⁷⁾。この結果、コークス炉化学原料化法はCO₂削減効果の観点から非常に優位であると考えられ、環境負荷低減に大きく貢献するものであることがわかった¹⁴⁻¹⁷⁾。

4 コークス炉化学原料化法の実機化～稼働状況(2000年～)

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4万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。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ラインによって精

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。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の廃プラスチックのリサイクルを実施している(Fig.14)¹⁸⁾。現在の廃プラスチックの事前処理設備の能力は、合計で17.5万t/年(君津7.5万t/年、名古屋5万t/年、八幡2.5万t/年、室蘭2.5万t/年)である。2005年には、さらに廃プラスチックの事前処理設備を増設し(大分2.5万t/年、八幡2.5万t/年)、合計で22.5万t/年の再商品化設備に能力を拡大する予定である。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。

Waste plastics recycling process using coke ovens			Conventional coke-making process		Comparison
Waste plastics 1kg	Coke (20mass%) 0.20kg	Amount of Carbon 0.18kg	Coke (74mass%) 0.20kg	Amount of Carbon 0.18kg	
	Coke Oven Gas (40mass%) 0.40kg		Coal 1kg	Coke Oven Gas: (17mass%) 0.05kg	
	Light oil & tar (40mass%) 0.40kg			Light oil & tar: (5mass%) 0.01kg	
				Heavy oil consumption: 0.31kg	
		0.25kg		0.02kg	
		0.35kg		0.01kg	
		(Total) 0.78kg		0.27kg	
		(→ Plastic raw materials)			
					in a Steel-making plant
					in Ironmaking process: 0kg
					in the other processes: -0.05kg
					Outside a steel-making plant
					Plastic raw materials: -0.35kg
					Use alternative to incineration: -0.78kg
					Change in LCA: -1.18kg

Fig.12 Carbon balance in the waste plastics recycling process using coke ovens

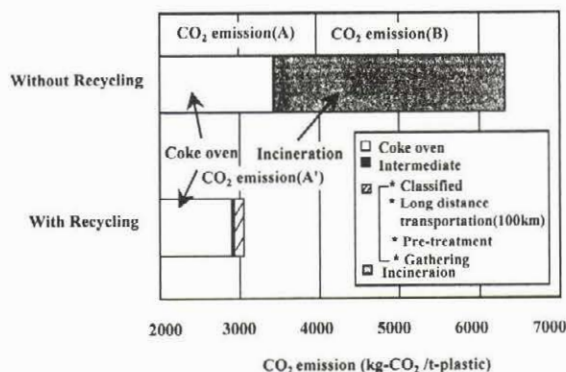


Fig.13 Comparison of CO₂ emission between the conventional process and the waste plastics recycling process using coke ovens

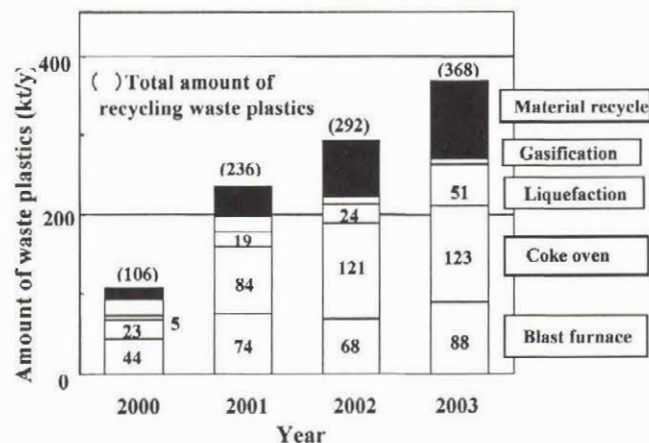


Fig.14 Amount of recycling waste plastics in Japan

5 おわりに

鉄鋼業における循環型社会構築への取り組みの技術開発の一例として、コークス炉を活用した廃プラスチックのリサイクル技術の基礎研究から工業化までを解説した。

現在、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の実機化開始から5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鉄所の既設インフラを活用して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。本技術の発展により、今後も循環型社会の構築をめざした社会的なシステム作り及び地球温暖化防止対策に対して、さらに貢献することが期待されている。

この様に新たな社会的なニーズに対して、鉄鋼業の有するインフラ、および鉄鋼業で培った技術を応用して資源を有効に利用し、社会に貢献する新技術が開発されることを強く望むとともに、ますます研鑽し、努力して行きたい。

参考文献

- 1) M. Nifuku : J. Jpn. Inst. Energy, 81 (2002), 154.
- 2) 平成13年度循環型社会白書, 環境省編, ぎょうせい, 東京, (2001), 103.
- 3) K. Kato, I. Komaki and H. Uematsu : Metals & Technologies, 71 (2001), 331.
- 4) K. Kato, S. Nomura and H. Uematsu : ISIJ Int. Supplement, 42 (2002), S10.
- 5) H. Kondo, H. Kuwatori and K. Soyama : J. Jpn. Inst. Energy, 81 (2002), 2.
- 6) K. Kato : J. Jpn. Inst. Energy, 81 (2002), 174.
- 7) K. Kato, S. Nomura and H. Uematsu : J. Mater. Cycles Waste Manag, 5 (2003), 98.
- 8) S. Nomura, K. Kato and I. Komaki : J. Jpn. Inst. Energy, 81 (2002), 728.
- 9) S. Nomura and K. Kato : J. Jpn. Inst. Energy, 82 (2003), 143.
- 10) M. Asanuma, T. Ariyama, Y. Yamada, M. Fujii, I. Okochi, T. Sumigama and M. Tokuda : J. Jpn. Inst. Energy, 77 (1998), 423.
- 11) M. Asanuma, T. Ariyama, M. Sato, R. Murai, T. Nonaka, I. Okochi, H. Tsukiji and K. Nemoto : ISIJ Int., 40 (2000), 244.
- 12) M. Asanuma, T. Ariyama and M. Iemoto : J. Jpn. Inst. Energy, 79 (2000), 210.
- 13) K. Kato and S. Nomura : CAMP-ISIJ, 17 (2004), 69.
- 14) K. Kato, S. Nomura, K. Fukuda, H. Uematsu, N. Takamatsu and H. Kondo : CAMP-ISIJ, 15 (2002), 765.
- 15) K. Kato : Resources Processing, 50 (2003), 182.
- 16) K. Fukuda, S. Nomura, K. Kato, H. Uematsu, N. Takamatsu and H. Kondo : Proc. The Fifth International Conference on Ecobalance, Tsukuba, (2002), 811.
- 17) K. Fukuda, S. Nomura, K. Kato, H. Uematsu, N. Takamatsu and H. Kondo : Proc. 12th ICCS, Cairns (2003), 15A3.
- 18) (社)日本容器包装リサイクル協会, 日刊工業新聞, 2003.6.11.

(2004年8月23日受付)