

連携記事

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技術の取り組み

Waste Plastics Recycling Technology Using Coke Ovens

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

加藤健次 Kenji kato

新日本製鐵(株) 技術総括部
資源化推進グループリーダー(部長)

近藤博俊 Hirotoshi Kondo

1 はじめに

わが国の鉄鋼業の地球環境対策では、日本鉄鋼連盟が京都議定書締結(COP3)に対応する自主行動計画として2010年までに1990年比で10%の省エネルギー計画を打ち出し、さらに追加的取り組みとして廃プラスチックの製鉄原料化によって1.5%の省エネルギー目標を掲げた。この省エネルギー量に相当する廃プラスチックの処理量は年間約100万トン規模に相当する。家庭から排出される一般廃プラスチック量は約490万トン/年であるが、そのうち約70%を容器包装品に用いられるプラスチックが占めている¹⁾。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廃プラスチックをリサイクル処理することにより、一般廃棄物の減量および再生資源のリサイクル利用による資源の有効利用が確保される。このため、環境と経済の健全な発展を目的として容器包装リサイクル法が2000年に施行され、今年で9年目を迎えている。

鉄鋼業における容器包装リサイクル法の認定技術として、コークス炉化学原料化法および高炉で還元材代替として利用する高炉還元材法のふたつの方法がある。新日本製鐵は、循環型社会の構築に向けてコークス炉を使用する廃プラスチックの化学原料化技術を開発し、2000年の容器包装リサイクル

法の完全施行に伴って実機化した^{2,3)}。

本報では、新日本製鐵が2000年から実施中の「コークス炉化学原料化法」による廃プラスチック処理技術の現状と今後の展開について述べる。

2 コークス炉化学原料化法の特徴

2.1 コークス製造プロセスの概要

コークス炉化学原料化法による廃プラスチックのケミカルリサイクルプロセスを概説する。はじめに、コークス製造プロセスについて述べる。コークス製造プロセスは、石炭をコークス炉の炭化室に装入して高温還元雰囲気で乾留し、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、軽油などの油分(液体)を製造するプロセスである(図1)⁴⁾。海外から輸入される数十種類に及ぶ性状の異なる石炭を配合処理した後に、約3mm以下に粉碎する。コークス炉は炭化室と燃焼室がサンドイッチ状に交互に連なり、燃焼室の燃料ガスおよび空気の供給は下部の蓄熱室を介して行われる(図2)。石炭はコークス炉に装入されて、約1100～1200℃に加熱された両側のレンガ壁を介して間接的に加熱され、還元雰囲気中で炭中温度が約1000℃程度になるまで乾留されてコークスとなる(図3)。乾留後のコークスの消火方法

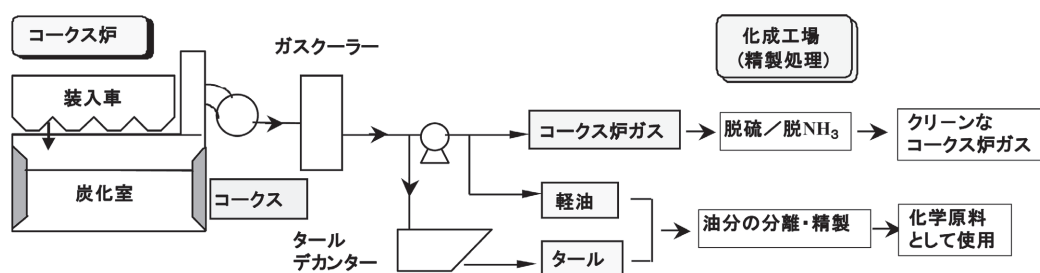


図1 コークス製造プロセスのフロー

としては、湿式消火設備で散水して消火する湿式消火法とCDQ (Coke Dry Quenching) 設備 (図4) による乾式消火方法がある。CDQ 設備は窒素ガスを主成分とする不活性ガスによって赤熱コークスを消火しながら顕熱を回収する設備であり、回収したエネルギーは発電用ボイラーの動力として利用される。石炭を乾留する際に発生す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 (図1)。コークス炉ガスは、ガスクーラーでさらに約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。

2.2 コークス炉化学原料化法の概要

コークス炉を用いた廃プラスチックのコークス炉化学原料

化法によるリサイクルフローを図5に示す^{5,6)}。容器包装リサイクル制度によって収集された廃プラスチックはバール状に梱包された状態で、製鉄所構内に受け入れられる。廃プラスチックは、製鉄所構内に設置された事前処理工程で破碎されて、異物が除去された後に、円柱形 (直径約25mm、長さ約30mm) に塊成化されて減容処理される (図6)⁵⁾。事前処理工程で塊成化された廃プラスチックは石炭とともにコークス炉に装入されて、約1100～1200℃の高温かつ無酸素の還元雰囲気中で乾留され、熱分解される。

プラスチックの基礎原料は石油で、炭化水素で構成される高分子化合物である。プラスチックは様々な材料機能の要求から多様な化学成分が化学結合されている。それぞれの元素は結合乖離エネルギーが異なるため、それぞれが特徴的な熱分解パターンを持っている。熱天秤を用いて、各種のプラスチックおよび石炭を窒素中で加熱した場合の重量減少曲線を

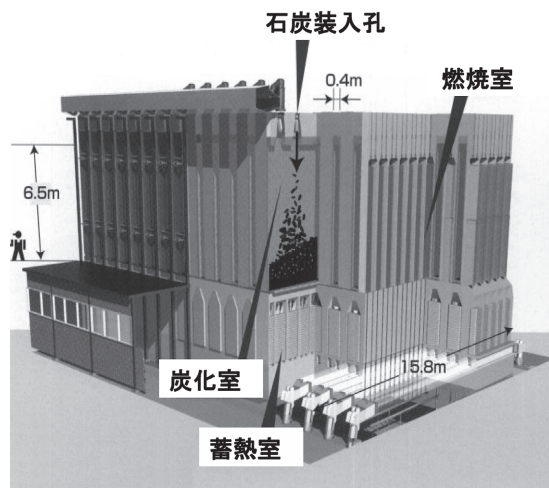


図2 コークス炉の概要

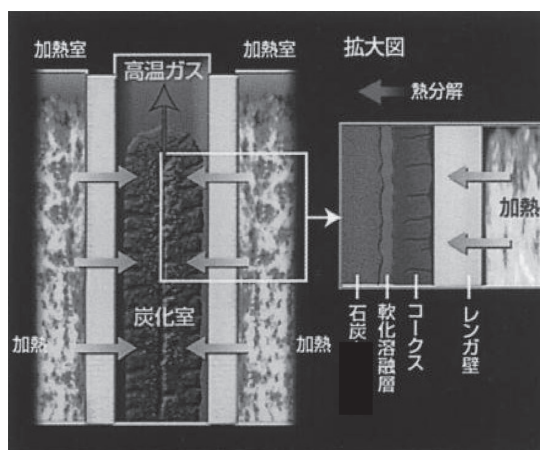


図3 コークス炉内での石炭の乾留状況

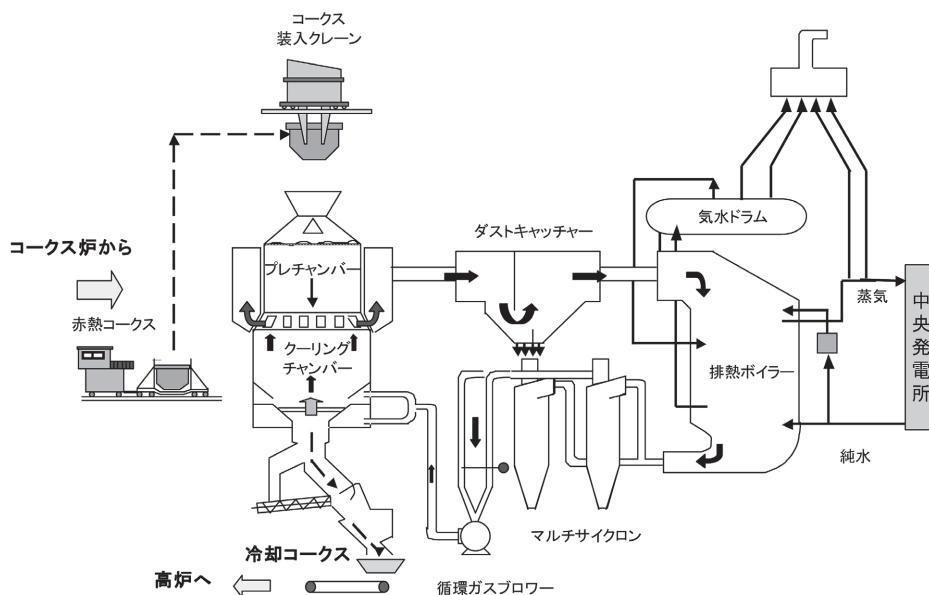


図4 CDQ 設備の概要

調べた結果について述べる^{2,3)}。プラスチックのサンプルは、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) を用いた。石炭試料はコークス製造用に使用されるグニエラ炭 (表1) を使用した。その結果、図7に示すように、ほとんどのプラスチックは石炭に比べて低温側の 250℃～480℃で熱分解し、約 500℃以上では残渣として炭化物を生成する²⁾。

表2におよび表3に性状を示す一般廃棄物の容器包装品プ

ラスチック (前述のプラスチックの他に、ポリ塩化ビニリデン (PVDC) が含まれている) を用いて、君津製鐵所の実機コークス炉 (高さ 6.5m、幅 430mm、石炭装入量 30 トン/窯) を用いて実炉試験を行い、乾留歩留を評価した²⁾。図6に処理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プラスチックを粗破砕機、磁力選別機、風力選別機で選別して異物を除去した後、ハンドリング製を向上させるために径が約 25mm のサイズに減容処理して塊成化した⁵⁾。上記の

表1 グニエラ炭の元素分析値および灰分量

元素分析値 (mass%, daf)				灰分量 (mass%)
C	H	N	S	
81.60	4.60	1.60	0.51	9.0

daf: dry ash free basis (無水無灰ベース) の略。水分と灰分を含まないと仮定した状態を基準にとった分析値。

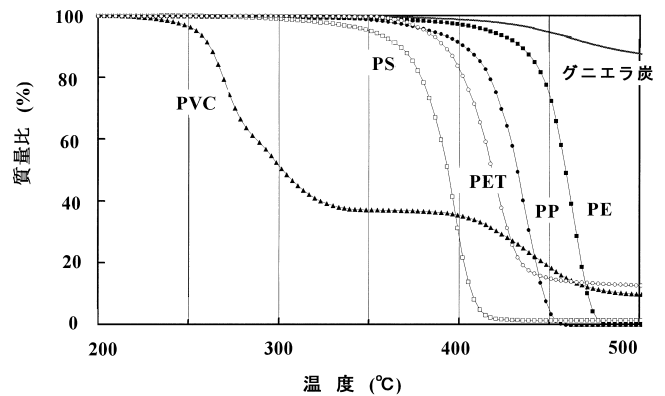


図7 各種プラスチックと石炭の重量減少曲線

図5 コークス炉化学原料化法による廃プラスチックの受け入れ～リサイクル処理フロー

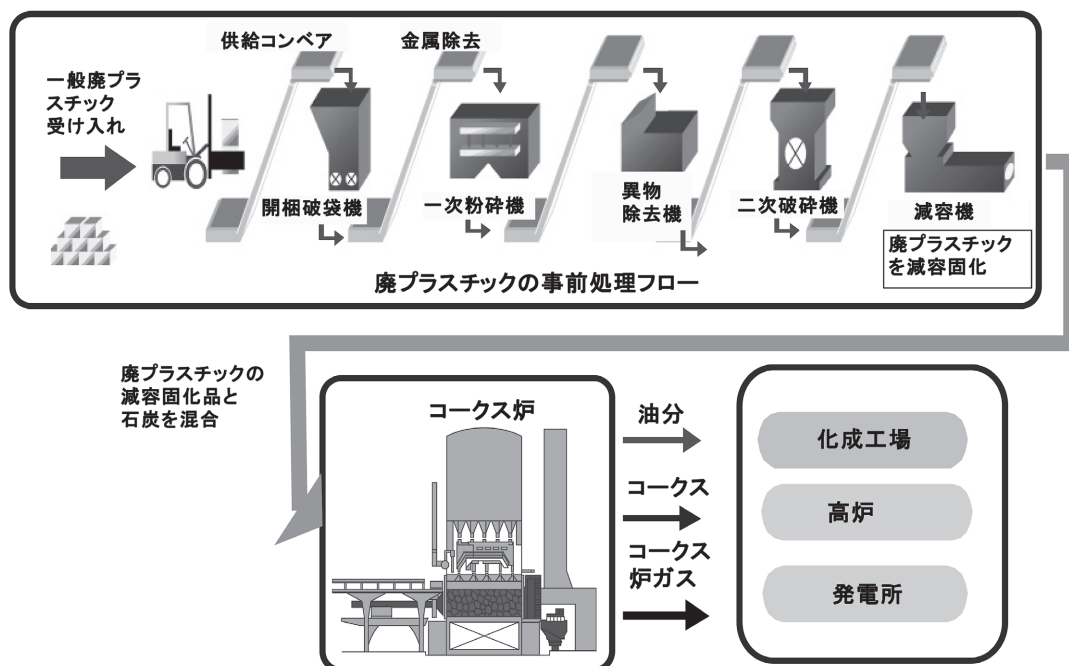
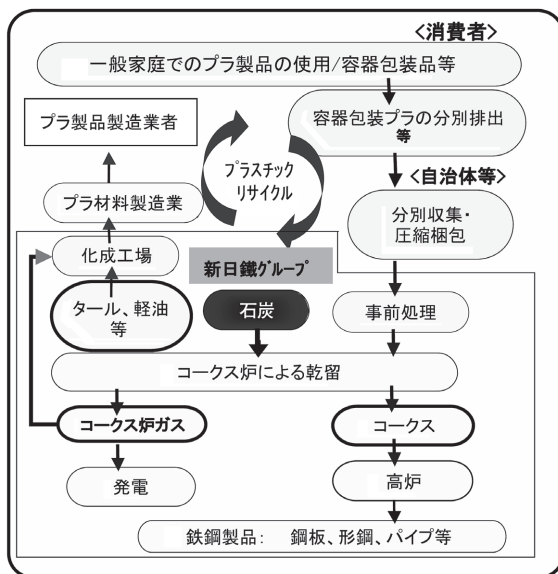


図6 廃プラスチックの事前処理プロセスおよびコークス炉化学原料化法プロセスフローの概要

廃プラスチック塊成化物を石炭に質量比で1～2%添加し、コークス炉に装入して乾留し、各製品への収率を評価した。その結果、図8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した場合、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ることがわかった²⁾。

コークス炉は、もともと化成設備を有しているため、廃プラスチック由来の油分およびガスは石炭由来の生成物とともに化成設備で処理され、化学プラント原料あるいは熱源としてリサイクルされる。廃プラスチックを乾留して得られるコークスは鉄鉱石の還元材として高炉で使用され、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、コークス炉ガスはクリーンエネルギーとして発電所等で利用される（図9）⁴⁾。従って、廃プラスチックの熱分解生成物は100%利用される。現在、わが国ではコークス製造用に約6千万トン／年の石炭が使用されている。コークス炉に装入する石炭に質量比で1～2%の廃プラスチックを添加して処理することにより、60～120万トン／年の廃プラスチックを化学原料としてリサイクル使用することが可能となる。

以上のように、コークス炉化学原料化法は製鉄所が保有す

る高温プロセスの大型設備であるコークス炉と化成工場を利用して、廃プラスチックを化学製品としてリサイクルする方法である。

3 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などの塩素を含むプラスチックが含まれている。コークス炉化学原料化法における塩素の挙動を調べた内容について述べる⁷⁾。実験には表2および表3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4）を用いた。これらを乾留した場合に各試料中の塩素分が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、ここでは実機コークス炉を使用した実験内容について紹介する。

君津製鐵所の実機コークス炉（高さ6.5m、幅430mm、石炭装入量30トン／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℃、乾留時間21hで乾留した場合の

表2 廃プラスチックの組成

組 成 (mass%)						
PE	PP	PS	PET	PVC	PVDC	その他
21.4	13.7	24.8	15.5	5.2	0.4	19.0

表3 廃プラスチックの元素分析値および灰分量

元素分析値 (mass%, dry)						灰分量 (mass%)
C	H	N	Cl	S	O(差分)	
71.1	9.0	0.4	3.0	0.02	10.8	5.7

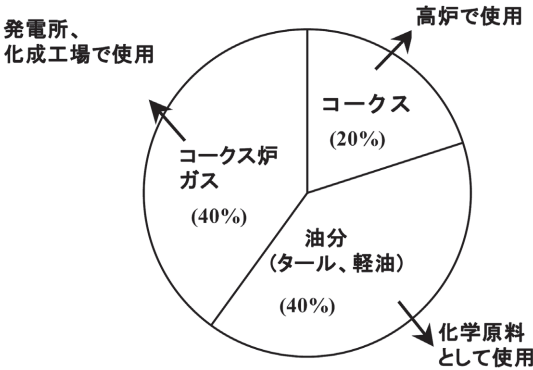


図8 廃プラスチックの各製品への転換率

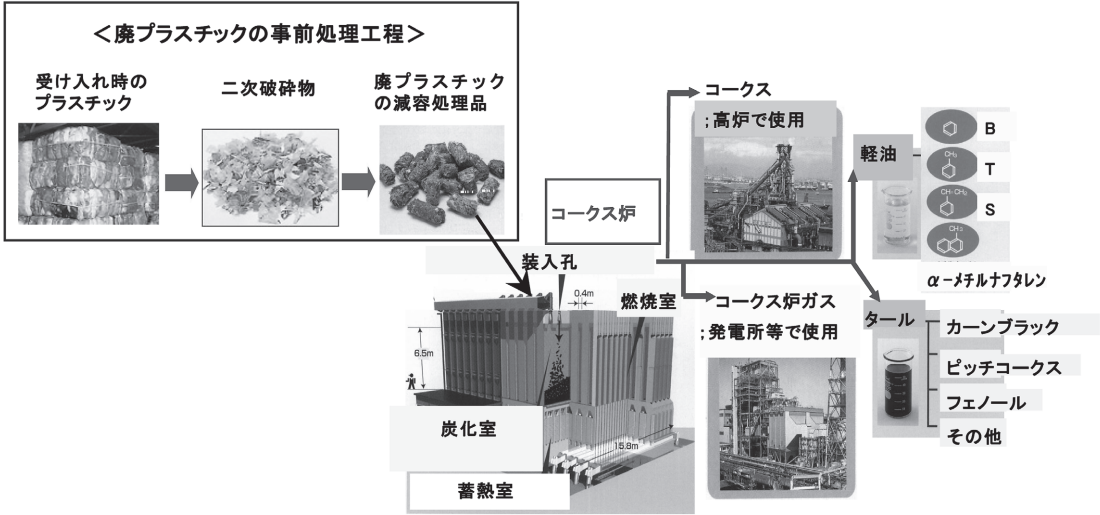


図9 コークス炉化学原料化法のプロセスフロー

塩素の挙動を調べた。はじめに、図7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2.2節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濃度は、各試料を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「燃焼間燃焼酸素処理—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に委細されている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℃条件で燃焼させた。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（社）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。

表2、表3に性状を示す一般廃プラスチックを表4に性状

表4 コークス製造用原料炭の元素分析値および灰分量

元素分析値 (mass%, daf)						灰分量 (mass%)
C	H	N	Cl	S	O (差分)	
87.36	4.59	1.59	0.045	1.02	5.40	8.9

daf: dry ash free basis (無水無灰ベース) の略。水分と灰分を含まないと仮定した状態を基準とした分析値。

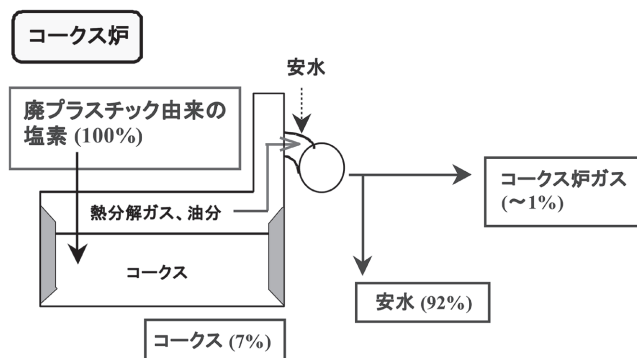


図10 廃プラスチック由来の塩素の各製品への転換収率

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。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収率を調べた。実験の結果、廃プラスチック由来の塩素はアンモニアを含む安水に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（図10）⁷⁾。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上昇するが、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中に移行し、塩類として固定化、無害化される。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。

4 コークス炉化学原料化法による廃プラスチック処理実績

新日本製鐵は廃プラスチック処理設備の処理能力を図11に示すように順次増大し、現在ではコークス炉を保有する全国の製鉄所5箇所では合計25万トン／年の処理能力を有している⁸⁾。2006年度の廃プラスチック処理実績は約15万トンであり、この数値は容器包装用廃プラスチックの用途別構成比で約40%のリサイクル処理に相当する。表5に示すように、

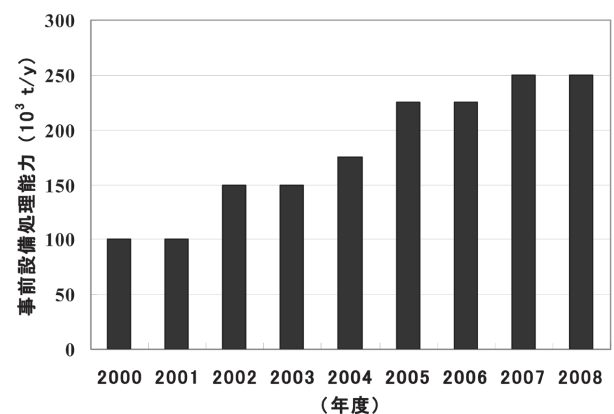


図11 廃プラスチック事前処理設備能力の推移

表5 コークス炉化学原料化法の再商品化製品および残渣の成分割合（ベースケース）

	[%]								
	PE	PP	PS	PET	PVC	その他	金属類	水分	合計
再商品化製品	30.2	21.1	17.7	13.8	4.3	2.4	0	2.0	91.5
残渣	0	0	0	0	0.6	0	2.6	5.3	8.5
合計	30.2	21.1	17.7	13.8	4.9	2.4	2.6	7.3	100

2006年度の実績では、バール状で受け入れた廃プラスチックを事前処理工程で減容処理して塊成化した際の廃プラスチックの再商品化率は平均で91.5%であり、事前処理工程で発生する残渣の比率は8.5%である。その内訳は水分5.3%、金属類2.6%、その他の比重の高い物質0.6%である⁹⁾。水分の除去を目的としている乾式の事前処理で環境負荷が低く、プラスチック成分の回収率が高い。

これまでに、コークス炉化学原料化法で処理した廃プラスチック量の推移を図12に示す。2000年のリサイクル事業開始から2008年5月1日までの廃プラスチック処理量は累計で100万トン进行した。今後、2010年に向けては、1年間の処理能力を35万トン規模まで増強する計画を検討中である。

5 CO₂ 削減効果

コークス炉化学原料化法では、図6に示すフローによって廃プラスチックがケミカルリサイクルされる⁵⁾。はじめに、バール状で受け入れられた廃プラスチックが選別、減容固化された後に、石炭とともにコークス炉に装入される。廃プラスチックはコークス炉内で熱分解され、コークス、ガス、炭化水素油(タール、軽油)に転換される。コークスは鉄鉱石の還元材として高炉で利用され、ガスは所内の加熱炉や発電所(発電端効率約38%)等の熱効率の高い省エネ型設備で燃

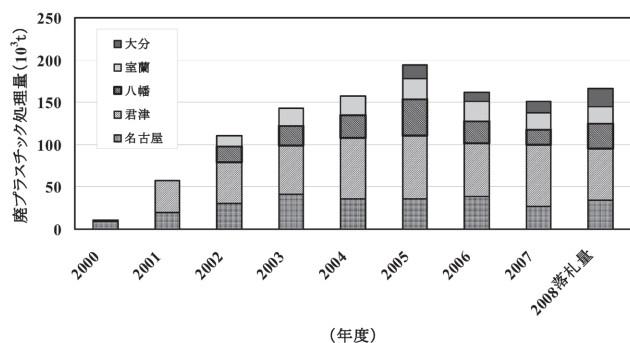


図12 廃プラスチック処理量の実績推移

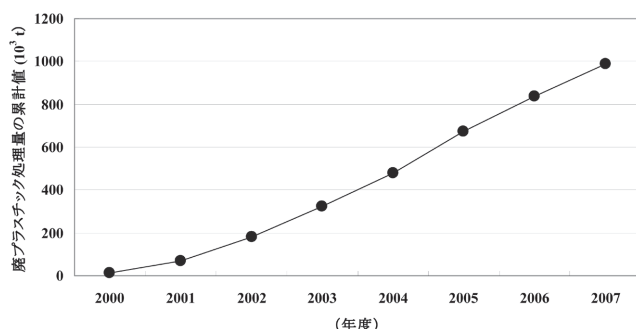


図13 廃プラスチック処理量の累計量

料として利用される。製鉄製造プロセスで利用される炭化水素物質はすべて原燃料と代替利用されるので、資源節約効果は100%評価できる。

図13および図14に、2007年6月に財団法人日本容器包装リサイクル協会のプラスチック製容器包装再商品化手法に関する環境負荷等検討委員会の検討結果に基づいてまとめられた「再商品化による二酸化炭素削減効果と各資源削減効果(まとめ)」を示す⁹⁾。この計算の前提として用いられたコークス炉化学原料化法の再商品化製品および残渣の成分割合を表5に示す。コークス炉化学原料化法による油分とガス分による原油削減効果は、他のリサイクル手法と比べ最上位である。コークス炉化学原料化法では油分とガス分の削減効果に加えて、炭素成分を直接還元材と代替するため1kgの廃プラスチック当たりのCO₂削減効果は約3.2kgであり、リサイクル手法として極めて高い。

新日本製鐵は容器包装リサイクル法が施行された初年度の2000年より、コークス炉化学原料化法による廃プラスチック処理を行って来ており、2008年5月に容器包装プラスチック有効利用累積100万トン进行した。これは、埋め立て容積に換算すると約400万m³、廃プラスチック焼却回避で換算

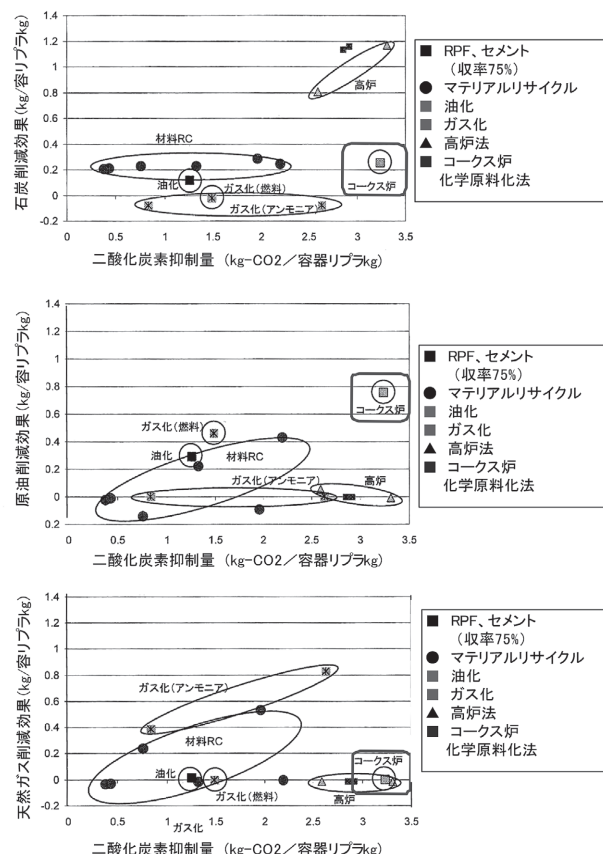


図14 再商品化による二酸化炭素削減効果と各資源削減効果(まとめ)

するとCO₂削減量で320万トンに相当する。上記の点から、コークス炉化学原料化法は、一般廃棄物として処理する場合に比べて、資源の適正処理だけではなく、今日の地球温暖化対策、資源枯渇問題にも極めて大きな寄与力を持つ手法として評価される。

6 おわりに

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9年目を迎え、コークス炉操業、廃プラスチック事前処理設備ともに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。

コークス炉化学原料化法は技術的にも実績でも循環型社会構築に取り組む日本のリサイクル制度の目的に合致した手法と考えられる。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および地球温暖化防止対策(CO₂削減)にも直接的に寄与できる手法であり、さらに貢献が期待される。継続的に拡大貢献して行くべき取り組みと考えられる。

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、益々研鑽し、努力して行きたい。

参考文献

- 1) 荷福正隆：日本エネルギー学会誌，81 (2002)，154.
- 2) 加藤健次，古牧育男，植松宏志：金属，71 (2001)，331.
- 3) K. Kato, S. Nomura and H. Uematsu：ISIJ Int. Supplement, 42 (2002)，S10.
- 4) 加藤健次：ふえらむ，8, (2003)，890.
- 5) 加藤健次：ふえらむ，10 (2005)，33.
- 6) 加藤健次：プラスチックの化学再資源化技術，シーエムシー出版，(2005)，287.
- 7) 加藤健次，野村誠治：鉄と鋼，90 (2004)，776.
- 8) 福田耕一，加藤健次，植松宏志：日本エネルギー学会誌，86 (2007)，866.
- 9) (財) 日本容器包装リサイクル協会：プラスチック製容器包装再商品化法に関する環境負荷の検討，平成19年6月.

(2008年8月11日受付)