

コークス炉における廃プラスチック乾留時の塩素の挙動

加藤 健次*・野村 誠治*

Chlorine Behavior of Waste Plastics Recycling Process Using Coke Ovens

Kenji KATO and Seiji NOMURA

Synopsis : 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 recycling society for efficient utilization of natural resources. To establish the waste plastics recycling method by using iron-making process, waste plastics recycling process using coke ovens was developed by Nippon Steel in 2000. In this process, waste plastics are charged into coke ovens with coal, and carbonized at about 1200°C under the reducing atmosphere. Waste plastics are converted to chemical products, such as coke, tar and light oil, and coke oven gas.

However, waste plastics involves chlorine-contained plastics, such as polyvinyl chloride and polyvinylidene chloride, etc. It is generally known that such chlorine-contained plastics cause corrosion problem at the incinerator or gasification equipment.

Therefore, the behavior of chlorine content of waste plastics was investigated. As a result, it was found that the chlorine content of waste plastics is mostly pyrolysed during carbonization with coal in a coke oven and effectively captured by ammonia liquor.

Key words: coal; coke; waste plastics; coke oven; chlorine; polyvinyl chloride.

1. 緒言

21世紀は、地球環境問題に対して資源を有効に利用して持続的な循環型社会を構築することが非常に強く求められる時代である。近年、リサイクルできずにゴミとして焼却される廃プラスチックの量が年々急激に増加しており、社会問題となっている。このような背景から、2000年4月に容器包装リサイクル法が施行され、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¹⁾。また、日本鉄鋼連盟は、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。

これらの課題を解決する方法として、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(コークス炉化学原料化法)が開発され、2000年に実機化された²⁻⁵⁾。コークス炉化学原料化法では、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、製鉄所の構内に受け入れられた後に、破碎処理・異物除去を行ってから粒状に塊成化して減容化処理され、石炭とともにコークス炉で乾留される。廃プラスチックはコークス炉内で約1100~1200°Cの高温、かつ無酸素の還元雰囲気の状態で石炭とともに乾留されることによって、コークス、タール・軽油等の油化物、およびコークス炉ガスに転換されて再利用されている⁶⁾。

家庭から排出される廃プラスチックの中には、塩素を含むプラスチックであるポリ塩化ビニル、およびポリ塩化ビニリデン等が含まれている。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^{7,8)}、油化技術⁹⁾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¹⁰⁾。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。

本研究では、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。

2. 実験

2.1 供試試料

実験に用いたプラスチック試料は、塩素を含むプラスチックであるポリ塩化ビニル(以下、PVCと記す)の試薬(和光純薬工業製)、および家庭から排出される代表的な組成を有する一般廃プラスチックの2種類である。PVCの組成は56.8%が塩素(Cl)であり、4.8%が水素(H)、残りの38.4%が炭素(C)である。

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

Table 3. Ultimate analysis and ash content of Goonyella coal.

Ultimate analysis (mass%, daf)						Ash (mass%)
C	H	N	Cl	S	O (diff.)	
90.53	5.12	1.62	0.047	0.36	2.32	8.8

Table 4. 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

実験に用いた一般廃プラスチックの組成、および性状を Table 1 と 2 に示す。石炭試料は、コークス製造用として使用される代表的な石炭であるグニエラ炭、および新日鐵化学 (株) 君津製造所で使用しているコークス製造用の原料炭を使用した。実験に使用したグニエラ炭、およびコークス製造用の原料炭の性状を Table 3 と 4 に示す。

2.2 PVC, および石炭の熱分解挙動の測定試験

コークス炉内における PVC, および Table 3 に性状を示すグニエラ炭の熱分解挙動を調べることを目的として、熱天秤を用いて PVC の試薬、およびグニエラ炭を窒素中で加熱した場合の重量減少挙動を調べた。熱天秤試験装置は、セイコー電子工業 (株) 製 SSC5200 を使用した。熱天秤用の測定試料は 0.1 mm 以下に粉碎し、1 回の測定に約 50 mg の試料を用いた。熱天秤の加熱条件は、窒素雰囲気下で 3°C/min の昇温速度で 1000°C まで加熱処理した。

2.3 PVC および石炭の乾留試験

PVC の試薬、一般廃プラスチック、および Table 4 に性状を示すコークス製造用の原料炭を乾留した場合に、各試料中の塩素分が乾留して得られる各製品に転換する収率を調べた。Fig. 1 に概要を示す乾留試験装置を用いて窒素雰囲気下で 3°C/min の昇温速度で 1000°C まで加熱処理した。乾留試験における石炭の装入条件は、石炭装入量 100 g, 石炭水分 3%, 石炭の高密度 0.78 g/cm³ である。

乾留によって得られる製品であるコークス (残渣)、油分 (タール、軽油)、およびガスを全量捕集して、各々の

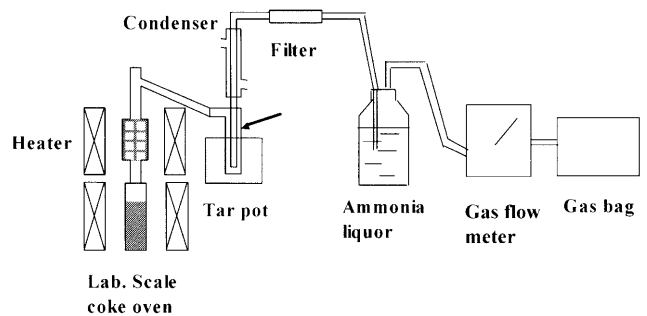


Fig. 1. Experimental Apparatus.

質量を測定するとともに、各製品に含まれる塩素濃度を測定した。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に含まれる塩素の濃度は、以下の方法で測定した。各試料を温度 1350°C 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」を適用した。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°C 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。なお、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、0.1~10 ppm である。

2.4 石炭と一般廃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

次に、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 30 t/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°C で乾留時間 21 h で乾留した場合の塩素の挙動を調べた。

実機のコークス炉を使用した試験では、初めに Fig. 2 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塊成化処理した。事前処理設備で廃プラスチックを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。さらに、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 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。

3. 実験結果

3.1 プラスチックおよび石炭の熱分解挙動

PVC および石炭を乾留した場合の重量減少曲線を Fig. 3

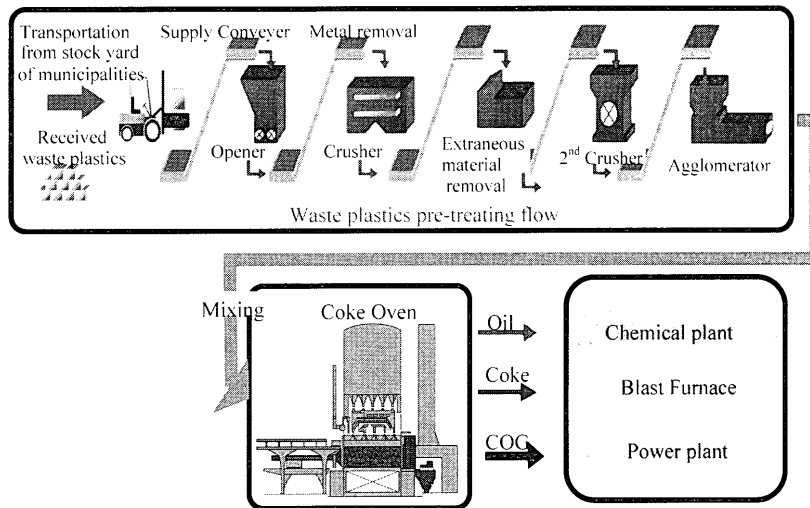


Fig. 2. Waste plastics pre-treating and recycling process flow.

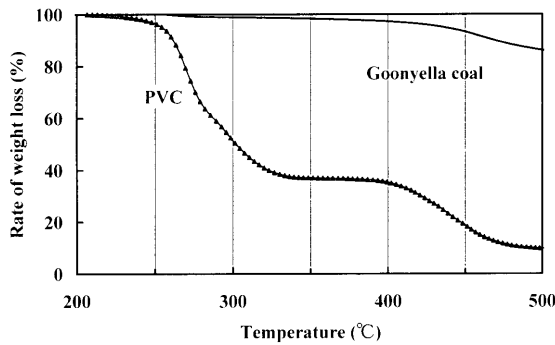


Fig. 3. Thermal decomposition curve of PVC and Goonyella coal.

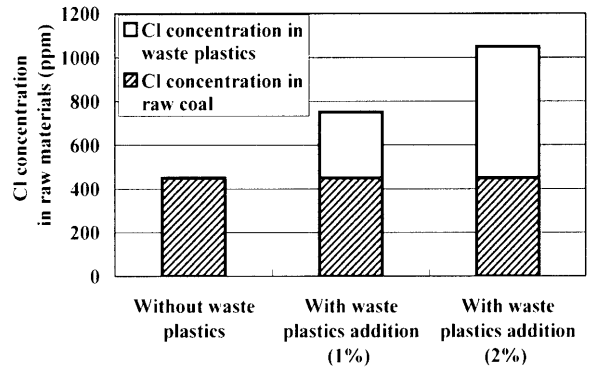


Fig. 5. Cl concentration in raw materials.

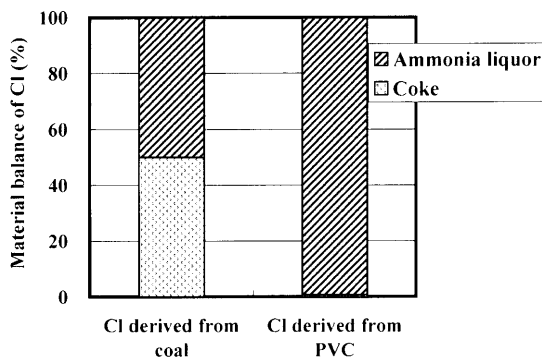


Fig. 4. Material balance of Cl.

に示す。PVCはグニエラ炭より低い温度で熱分解を開始し、約200~450°Cでガス化し、約500°C以上では残渣として炭化物が生成する。この結果、コークス炉の乾留条件は還元雰囲気であり、かつ約1100~1200°Cと非常に高温であることから、PVCはコークス炉内で容易に熱分解されることがわかる。

3.2 石炭およびPVCの塩素の各製品への転換率

Fig. 1に概要を示す乾留試験装置を用いて、石炭およびPVCを乾留した場合の塩素の各製品への転換率を調べた結果をFig. 4に示す。Table 4に示すように、今回の実験

で使用した原料炭中の塩素濃度は450 ppmである。乾留試験装置による実験によって得られた各製品の歩留、および各製品中の塩素濃度のデータから、原料炭中の塩素が各製品に転換する転換率を算出した。その結果、原料炭中の塩素の50%がコークスに移行し、50%がアンモニア水に移行することがわかった。

これに対して、PVC由来の塩素はアンモニア水に99.4%が移行し、残りの0.6%がコークスに移行することがわかった。

3.3 実機のコークス炉における塩素を含む廃プラスチック添加時の各製品への転換率

Table 1, およびTable 2に性状を示す一般廃プラスチックをTable 4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を700 ppmおよび950 ppmに変化させた。廃プラスチックを石炭に1%および2%添加することにより、石炭のみをコークス炉に装入する場合に比べて、コークス炉に装入する原料の塩素濃度は約1.5倍および2倍に増加した(Fig. 5)。

石炭に塩素を含む廃プラスチックを添加しない場合と、廃プラスチックを1%および2%添加した場合の各製品へ

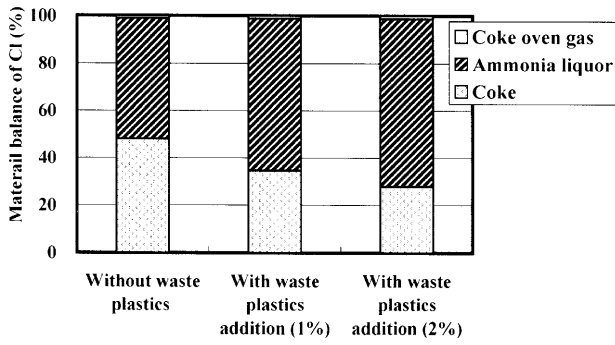


Fig. 6. Material balance of Cl derived from raw materials.

の塩素の転換収率を調べた結果を Fig. 6 に比較して示す。この結果、石炭に塩素を含む廃プラスチックを1%および2%添加した場合は、アンモニア水中の塩素濃度が廃プラスチックを添加しない場合の50.9%に対して、各々64.2%、70.9%に上昇することがわかる。

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する転換収率を調べた。はじめに石炭のみを乾留した場合の安水、コークス、およびコークス炉ガスへの塩素の転換収率を求めた。具体的には、石炭中を乾留して得られる安水およびコークスに含まれる塩素量を求め、石炭中の塩素量から安水およびコークス中の塩素量を差し引いてコークス炉ガス中の塩素量を算出した。

次に、石炭に廃プラスチックを1%および2%添加した場合の安水およびコークスの塩素量を測定し、石炭および廃プラスチックの塩素量から安水およびコークスの塩素量を差し引いてコークス炉ガス中の塩素量を算出した。塩素の転換収率の測定は、実炉試験で3回測定し、その平均値を算出した。

その結果を Fig. 7 および Fig. 8 に示す。この結果、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。実験結果における塩素の転換収率の測定値は、安水が89.1~91.6%、コークスが6.5~7.5%であった。

石炭に塩素を含む廃プラスチックを1%および2%添加した場合のコークス中の塩素濃度を調べた結果を Fig. 9 に示す。この結果、石炭に塩素を含む廃プラスチックを1%および2%添加した場合のコークス中の塩素濃度は、廃プラスチックを添加しない場合の238 ppm に対して、各々258 ppm および261 ppm であり、廃プラスチック添加によるコークス中の塩素濃度の上昇は僅かであることがわかる。

以上の結果から、コークス製造用の原料炭に廃プラスチックを1%および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、コークス炉で乾留して得られる製品であるコークス中の塩素濃度は増加しないことがわ

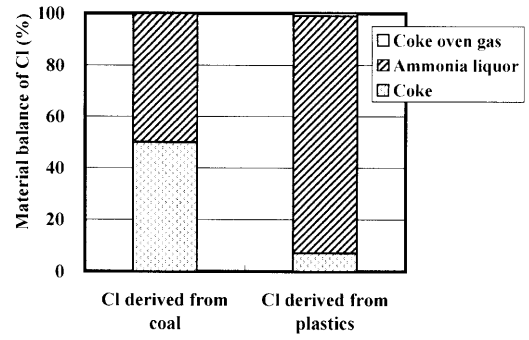


Fig. 7. Material balance of Cl derived from coal and plastics.

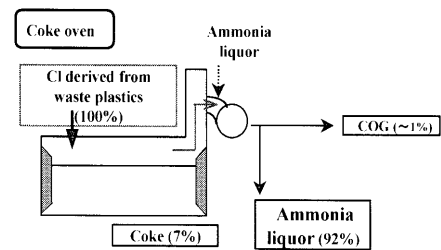


Fig. 8. Material balance of Cl derived from waste plastics.

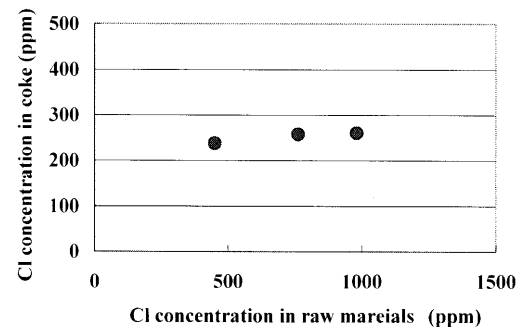


Fig. 9. Relationship between Cl and concentration in coke and in raw materials.

かった。

石炭中の塩素と廃プラスチック中の塩素の各製品への転換収率を調べた結果をまとめると、以下の通り。

- ① 石炭中の塩素の各製品への転換収率は、コークス50%、安水50%の比率である。
- ② これに対して、PVCに含まれる塩素の各製品への転換収率は、安水99.4%、コークス0.6%である。
- ③ コークス製造用の原料炭に塩素を含む廃プラスチックを1%および2%添加しても、コークス中の塩素濃度は上昇しない。

4. 考察

石炭とPVC中に含まれる塩素の各製品への転換収率には大きな差がある。この理由について、考察した。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いる¹¹⁻¹⁸⁾。石炭中の塩素は水溶性であり、大半が無機塩素

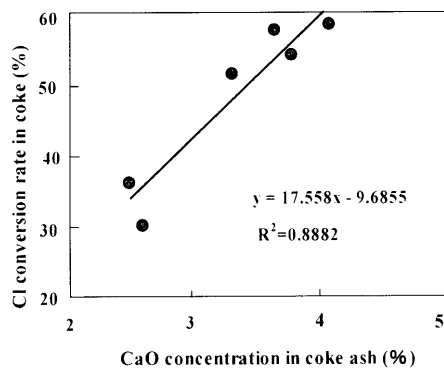


Fig. 10. Relationship between Cl conversion rate in coke and CaO concentration in coke ash.

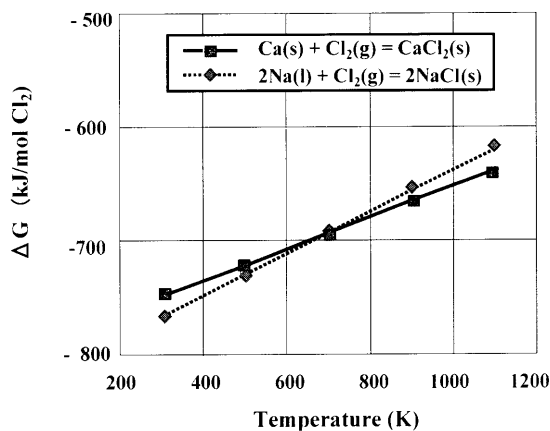


Fig. 11. Free energy-temperature diagram.

で主としてNaClに起因する塩素であると考えられる¹¹⁻¹³⁾。Herod¹⁵⁾ら、およそEdgcombeら¹⁶⁾は、塩素含有量の多い英国炭や米国炭に含まれる塩素の約40~60%が有機塩素であり、残りがNaClなどの無機塩素であることを報告している。

Fig.10に6種類の石炭を単味炭で乾留して得られたコークスについて、コークスの灰分中のCaO量とコークス中に残留する塩素の歩留の関係を示す。この図から、両者の間には良好な相関関係があることがわかる。

Fig.11に塩化物の自由エネルギーと温度の関係を表すエリンガム線図を示す¹⁹⁾。Fig.11から温度が700K以上の高温の温度域では塩化物の形態として、NaClよりもCaCl₂のアルカリ土類金属との化合物の方が安定であることがわかる。これらのことから、石炭中の塩素のうち乾留中に分解される塩素分は、高温で安定なアルカリ土類金属(CaCl₂, MgCl₂)を形成してコークス中に残留することが推察される。但し、NaClの融点は1074K、沸点は1686Kであり、CaCl₂の融点は1045K、沸点は1873K以上と非常に高温である。このことから、コークス炉内で石炭が加熱される過程で石炭中の無機塩素の反応機構は以下のように推察した。石炭の熱分解によりH₂Oが発生すると石炭表面にトラップされた塩素はH₂Oと反応して塩化水素ガスとして離

脱し、離脱した塩化水素の一部はCaと反応してCaCl₂として再びトラップされると推察した。この反応については、さらに詳細な検討が必要である。

以上のことから、Fig. 7に示すように、コークス中への塩素濃度の残留率が約50%と高いものと推察される。

これに対して、PVC由来の塩素は有機塩素のため、約200~450°Cで容易に分解され、ほとんどが気相に移行する。塩素を含む廃プラスチックをコークス炉内で石炭とともに乾留すると、廃プラスチック由来の塩素分は塩化水素ガスとなって気相であるコークス炉ガス中に移行して、コークス炉内で石炭由来のアンモニア分と接触するとともに、コークス炉の上昇管の出側で多量のアンモニア分を含む安水をフラッシングされて、約80°Cまで急激に冷却される。その結果、PVC由来の塩素のほとんどは塩化アンモニウムの形態でアンモニア水中に移行すると推察される(Fig. 8)。

5. 結言

製鉄用コークス炉を活用して、塩素を含む一般廃プラスチックを石炭とともに熱分解処理する工程における塩素の形態、および乾留過程における塩素の挙動について検討した。その結果、一般廃プラスチック中に含まれる塩素の形態は有機塩素であり、熱分解処理することにより、そのほとんどが安水中に移行することがわかった。

文 献

- 1) 環境省編：平成13年度循環型社会白書、ぎょうせい、東京、(2001)、103。
- 2) K.Kato, I.Komaki and H.Uematsu: *Met. Technol.*, **71** (2001), 331.
- 3) K.Kato, S.Nomura and H.Uematsu: *ISIJ Int.* (Supplement), **42** (2002), S10.
- 4) H.Kondo, H.Kuwatori and K.Soyama: *J. Jpn. Inst. Energy*, **81** (2002), 2.
- 5) K.Kato: *J. Jpn. Inst. Energy*, **81** (2002), 174.
- 6) K.Kato: *Resour. Processing*, **50** (2003), 182.
- 7) M.Asanuma, T.Ariyama, Y.Yamada, M.Fujii, I.Okochi, T.Sumigama and M.Tokuda: *J. Jpn. Inst. Energy*, **77** (1998), 423.
- 8) M.Asanuma, T.Ariyama, M.Sato, R.Murai, T.Nonaka, I.Okochi, H.Tsukiji and K.Nemoto: *ISIJ Int.*, **40** (2000), 244.
- 9) M.Nifuku: *J. Jpn. Inst. Energy*, **81** (2002), 154.
- 10) M.Asanuma, T.Ariyama and M.Iemoto: *J. Jpn. Inst. Energy*, **79** (2000), 210.
- 11) N.J.Hodges, W.R.Ladner and T.G.Martin: *J. Inst. Energy*, **56** (1983), 158.
- 12) P.Cross, A.Botting, P.Bircham and K.Nicholls: *Mine Quarry*, **25**, (1996), No. 5, 33.
- 13) F.E.Huggins and G.P.Huffman: *Fuel*, **74** (1995), 556.
- 14) G.Fynes, A.A.Herod, N.J.Hodges, B.J.Stokes and W.R.Ladner: *Fuel*, **67** (1988), 822.
- 15) A.A.Herod, N.J.Hodges, E.Pritchard and C.A.Smith: *Fuel*, **62** (1983), 1331.
- 16) L.J.Edgcombe: *Fuel*, **35** (1958), 283.
- 17) G.N.Daybell and W.J.S.Pringle: *Fuel*, **37** (1983), 1331.
- 18) A.Mianowski and Koszeorek: *Pol. J. Appl. Chem.*, **36** (1995), 295.
- 19) D.R.Dtull and H.Prophet: JANAF Thermochemical Tables Second Edition, NSRDS, Washington D.C., (1971), 488.