



バイオマス，廃プラの高効率エネルギー利用における 粉体ハンドリング操作の重要性

Importance of Powder Handling Operation in High-Efficiency Energy Utilization of Biomass and Waste Plastic

前 一廣¹，林 茂也²

¹ 京都大学工学研究科化学工学専攻 教授

² 宇部興産株式会社 建設資材カンパニー エネルギー事業部 プロジェクトリーダー

Kazuhiro MAE¹, Shigeya HAYASHI²

¹Professor, Department of Chemical Engineering, Kyoto University, JAPAN

²Project Leader, Energy Div., Construction Materials Company, Ube Industries, Ltd., JAPAN

抄 録

バイオマス利用によるCO₂削減，廃プラリサイクルは喫緊の課題となっている。本稿では，バイオマスと廃プラスチックを固体ハンドリング容易な均質な固体燃料に変換する新規の前処理プロセスの検討を行った。まず，木質バイオマスに金属化合物を添加するという簡単な操作によって，炭化物収率倍増（タール発生ほぼゼロ），脱塩素，粉碎性向上を実現できることを示した。新規プロセスフローを提案し，7 wt% NaOH 添加，500°C の最適条件でエネルギー及びコスト評価し優れたプロセスであることを明らかにした。次に，混合廃プラに微粉炭を添加し340°C に加熱処理して粉碎性，燃焼特性，安全性に優れた熔融付着しない粒状固体を製造する方法を確立した。以上，粉碎やハンドリング困難な廃棄物をハンドリング容易な高品位固体原料として再生する方法を確立した。

ABSTRACT

CO₂ reduction by using biomass and recycling of waste plastic are urgent issues. In this paper, we investigated new pretreatment processes that convert biomass and waste plastic into high quality solid fuels that are easy to handle. First, it was shown that the pyrolysis of biomass with a metal compound can be produced to a valuable solid fuel dechlorinated and easy grindability. We proposed a new process, evaluated the energy and cost under the optimum conditions (NaOH 7 wt% added, 500°C), and clarified that it was an excellent process. Next, we established a method of adding pulverized coal to mixed waste plastic and heat-treating it at 340°C to produce a granular non-fused solid with excellent grindability, combustion characteristics, and safety. Thus, we have established two methods for regenerating wastes that is difficult to crush or handle as a high-quality solid raw material with easy handling.

1 はじめに

地球環境の視点から低炭素循環社会形成が叫ばれている昨今、バイオマス利用、廃プラのリサイクルに関する技術開発を進めていく必要がある。しかしながら、バイオマスに関しては収集コスト高、廃プラに関しては分別の困難さからマテリアル、ケミカルリサイクルコストは Virgin プラに対して理論的（熱力学的）に安価にはならないという障壁がある。一方、バイオマスや廃プラのエネルギー利用に関しては、筆者個人の意見としては、中山間地域などのローカルエネルギーとしてのバイオマス利用や、工場や市町村などローカルで分別不可能なバイオマス、プラスチック廃棄物からのエネルギー回収に限って意味があると考えられる。例えば、これらの活用で、各工場から利用時の CO₂ まで考慮した CO₂ の Negative emission 製品を出荷するような挑戦をすべきと考えている。本論文では、ジャーナルの主旨を鑑みて、バイオマス廃棄物、混合プラのエネルギー利用のための固体の製造に係る粉砕、成型などのハンドリング性能向上に関する研究内容を紹介する。

2 バイオマス、廃プラ利用の現状と課題

カーボンニュートラルである木質バイオマスの利用はエネルギー安全保障の他、地球温暖化防止対策の観点からも重要である。我が国における木質バイオマスの年間の利用可能量は、間伐材・林地残材が約 20 万トン、製材廃材が約 78 万トン、果樹剪定枝が約 76 万トン、建設廃材が約 200 万トン等となっている (NEDO, 2006)。大規模かつ高効率での木質バイオマスの利用形態としては、化石資源代替としての発電設備における熱エネルギー利用があげられる。しかしながら、現在、国内電力会社で発電用燃料として利用されている国内調達の木質バイオマスは、年間約 9 万トンにとどまっており、収集システムの開発とともに利用技術の開発も進めていく必要がある。一方、木質バイオマスは、発電燃料などの熱エネルギー利用の他、化学品合成のような物質利用も可能である。物質利用では、これまで石油などの化石資源に大きく依存してきた化学工業原料の一部を非化石資源に代替することが可能となる。

廃プラスチックは我が国において年間約 1,000 万

トンが排出され、一般廃棄物と産業廃棄物の分類では、年間約 500 万トンずつの排出となっている (Ohmukai et al., 2008a)。このうち、熱利用を含めた有効利用量は年間約 740 万トンである。有効利用のための法整備もなされており、これまでに容器包装リサイクル法 (1995 年第 1 段階施行, 2000 年完全施行) や家電リサイクル法 (2001 年施行) などが制定、施行された。(財) 日本容器包装リサイクル協会によるプラスチック製容器包装の引取量は参加自治体数の増加とともに年々増加し、2000 年度には約 7 万トンであったものが、2008 年度には約 60 万トンに拡大した (日本容器包装リサイクル協会, 2010)。容器包装プラスチックの再商品化設備からは、リサイクルに適さない塩化ビニルを多く含んだプラスチックが排出されるが、2008 年度からは単純焼却が禁止となり、それらの一部は固形燃料化 (RPF 化) やセメント製造設備で利用されている。このような廃プラスチックを、腐食性物質を含まないクリーンな燃料として再生できれば、高効率で運転される熱回収設備での利用量が増加し、燃料として消費されている化石資源の低減につながると考えられる。

これらの炭素資源を燃焼やガス化などのエネルギー転換プロセスにおいて、高効率に利用していく上で、それぞれ次のような課題を抱えている。バイオマスでは高含水率、低発熱量、粉砕エネルギーが石炭粉砕と比較して数十倍必要である。バイオマスの粉砕エネルギーの低減には熱分解炭化が有効であるが、本質的な問題として、1) 熱分解では固体収率が大きく低下し固体の熱利用におけるエネルギー利用量が低下する、2) 熱分解時に発生するタールが後段プロセスで付着閉塞を引き起こす、といった問題が発生する。

一方、廃プラスチックは、1) かさ密度が小さく効率的なハンドリングが難しい、2) 微粉砕が困難であり効率的な燃料利用が難しい、3) 加熱によって廃プラスチック中に含まれている塩化ビニルから塩化水素が発生し装置腐食の原因となる、といった問題点を有している。

以上の課題を解決するべく、本研究では木質バイオマスと廃プラスチックを対象とし、熱分解技術に着目して、原料特性に見合った新規の前処理プロセスやエネルギー転換プロセスの確立を行うことを目的に、2 種類の処理法を紹介したい。

3 バイオマスの新規熱分解炭化法開発 (Hayashi et al., 2010)

地球温暖化防止の問題から、工業プロセスから排出される温暖化ガスである二酸化炭素を削減する一つの方法として、既存プロセスの廃熱を利用して再生可能資源を使用していくことが考えられる。木質バイオマスはカーボンニュートラルである点から今後、発電用のグリーン燃料の一つとして期待されているが、前述のように、バイオマスを利用するには、粉砕コストの大幅低減、発熱量アップの課題がある。これを解決する手段として熱分解処理があるが、石炭と同等の粉砕レベルには 500°C 以上の熱分解炭化が必要となり、固体収率が 20~30% と少なく発生タールによるトラブル（配管閉塞など）を克服する新技術が必要である。ここでは、バイオマスの欠点である含水性を逆に利用し、安価なアルカリ、アルカリ土類の水酸化物（NaOH, KOH, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂）を物理混合するという単純な処理で、バイオマス官能基の分解挙動を制御し、タールの大幅低減（=炭化収率大幅増加）の熱分解法を提案し、その有効性をセメント製造プロセス利用での経済性の観点から検証した。また、建築廃材などを原料とする場合に想定される PVC などの塩素含有廃プラが混入した場合の脱塩効果も検討した。

3.1 水酸化物添加バイオマスの熱分解

図 1 に種々の金属水酸化物を添加したバイオマス試料の 300~500°C 炭化におけるチャー収率を示す。湿式混合によって金属水酸化物を添加した試料の 500°C におけるチャー収率は、NaOH 添加試料で 37.5 wt%、KOH 添加試料で 33.7 wt% となり、未処理試料に比べて約 1.3~1.5 倍の収率となった。このとき、物質収支より NaOH 添加ではタールの発生はほぼゼロという結果であった。

これは、図中低温（~300°C）での熱分解は添加試料の方が促進されていることから推測でき、セルロースにアルカリ金属水酸化物を添加した効果によって低温で架橋形成され、タール発生が抑制されてチャー収率が増加したと考えられる（Ohmukai et al., 2008a）。さらに、Mg(OH)₂, Ca(OH)₂ 添加試料と乾式混合した NaOH 添加試料では、未処理試料のチャー収率とほぼ同じ傾向を示した。この結果から、

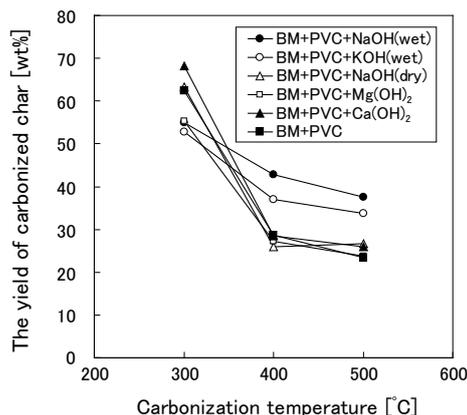


図 1 種々の金属水酸化物を添加したバイオマスの炭化物収率 (Hayashi et al., 2010)

Fig. 1 Char yield carbonized from biomass with various metal hydroxides. Reprinted with permission from (Hayashi et al., 2010). Copyright: (2010) American Chem. Soc.

上記のようなチャー収率増加などの効果のある NaOH を添加する際、乾式では NaOH とバイオマスの混合が十分ではなく、バイオマスとの混合に適量の水を使用して溶解した NaOH によって均質試料とすることが、チャー収率増加のために必要であると考えられた。これより、バイオマスの欠点の一つである高含水を利用して処理する有効性が明らかになった。

3.2 脱塩効果

図 2 に種々の金属水酸化物を添加したバイオマス混合試料の炭化温度とチャーに残存した塩素の重量割合を示す。未処理試料では、300°C 炭化において、チャー残存の塩素の割合は 10 wt% 以下となり、さらに高温の 400~500°C での炭化においてはゼロを示した。この結果から、添加剤なしの試料では塩化水素の生成によってチャー中に塩素が存在しなくなったと推定され（プラスチック化学リサイクル研究会, 2005）、現状設備にあるようにダイオキシンなどの対応が必要となる。一方、金属水酸化物の添加によってチャーに残存した塩素の割合は増加した。各試料とも炭化温度の上昇とともにチャーに残存した塩素の割合は増加し、Ca(OH)₂ 添加試料では、炭化温度 500°C において 70 wt%、NaOH と KOH の湿式混合添加試料では、300°C 炭化で 90 wt% 以上となった。これは、金属イオンが湿式混合によって

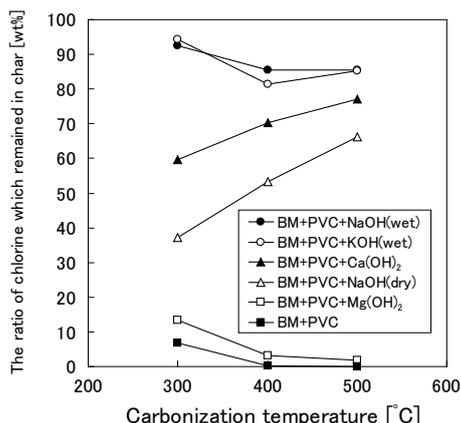


図2 種々の金属水酸化物を添加したバイオマス炭化物の塩素残存率 (Hayashi et al., 2010)

Fig. 2 Ratio of chlorine in char carbonized from biomass with various metal hydroxides. Reprinted with permission from (Hayashi et al., 2010). Copyright: (2010) American Chem. Soc.

試料中に均質に分散し、塩化ビニル由来の塩化水素分子が金属水酸化物により効率よく補足されたことを示している。X線回折から塩素はNaClで補足されていることが判ったので、これを除去すべく、500°Cで炭化したチャーを60°Cの温水と25°Cの冷水を使用して水洗した。その結果、水洗前7.1 wt%であったチャー中の塩素濃度は、温水水洗後0.3 wt%、冷水水洗後0.4 wt%となり、チャーからの塩素除去率は温水、冷水いずれの使用でも約95%に達した。以上、塩化ビニルを含むバイオマスの炭化においてチャー中の塩素は単純な水洗方法によって安全確実に除去できることを確認した。

3.3 NaOH添加量の最適化の検討

次に、塩化ビニルの共存、非共存の木質バイオマス混合試料にNa添加量を変化させて500°Cで炭化し、チャー収率を比較することで、最適なNaOH添加量を検討した。図3にその結果を示す。バイオマスのみの試料では、4 wt%のNa添加で十分にチャー収率は20 wt%から37 wt%まで増加した。一方、塩化ビニル共存の試料では、チャー収率はNa添加量の増加とともに一定の割合で増加し、8 wt%のNa添加で38 wt%となった。これは、塩化ビニルと金属水酸化物間の中和反応の2つの反応が同時並行的に進行していることを示している。以上の2つの反応を考慮して、塩化ビニルを混合した

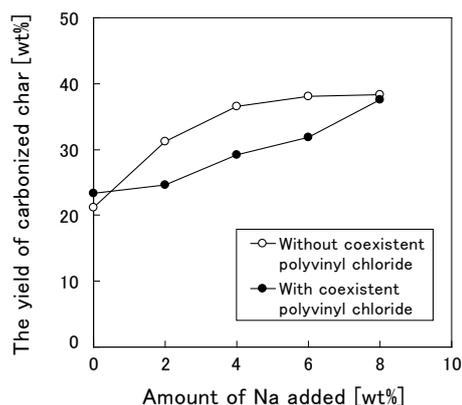


図3 炭化物収率へのNa量の影響 (Hayashi et al., 2010)

Fig. 3 Effect of amount of Na added on char yield. Reprinted with permission from (Hayashi et al., 2010). Copyright: (2010) American Chem. Soc.

バイオマス試料に添加する最適な金属水酸化物の量を検討した。中和反応に必要なNa量は2.6 wt%であり、バイオマスの金属水酸化物による脱水反応に必要なNa添加量は、チャー収率が約37 wt%でほぼ一定となった4 wt%であるため、最適量は7 wt%程度と推定された。

3.4 新プロセス提案とその経済性評価

以上、無添加の木質バイオマス試料では、500°Cで炭化するとタール収率は36 wt%であったが、NaOH添加試料では同条件での炭化でタール収率はほとんどゼロとなることを示した (Ohmukai, 2008b)。さらに、得られた炭化物のハードグロブ粉砕性指数 (HGI) は、石炭レベルの40程度の粉砕特性をもつことも確認した。このように、添加剤の効果によって、粉砕エネルギーの大幅な低減、単位質量あたりの発熱量が向上した炭化物の収率向上、塩素の簡便な無害化除去など、高収率で固体燃料を製造する技術になり得ることが判ったので、最後に、図4で示した単純なタール燃焼と塩素除去を組み込んだ炭化システムを提案し、そのエネルギー効率、経済性の評価を実施した。

図4の提案プロセスをセメント工場に組み込み、700°Cレベルの工場廃熱を利用する場合を想定し、新プロセスの経済性を検討した。その結果を表1に示す。Case IIでは、セメント製造設備のクリンクーラ出の廃熱 (700°Cレベル) を使用し、NaOHを湿

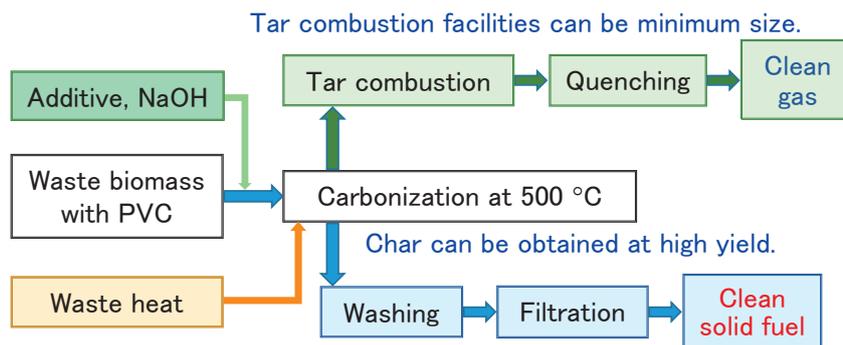


図4 提案する新炭化プロセス (Hayashi et al., 2010)

Fig. 4 Proposal of new carbonization process. Reprinted with permission from (Hayashi et al., 2010). Copyright: (2021) American Chem. Soc.

式添加した廃棄物系バイオマス（湿基準で年間50,000トン（年間運転時間8,300h）を処理して炭化物を製造するとした。また、比較プロセス（Case I）として、湿基準で年間50,000トンの廃棄物系バイオマスを添加剤は用いずにA重油を熱源として炭化物を製造するケース（従来技術）とした。両ケースとも、廃棄物系バイオマスの水分は湿基準で25 wt%、発熱量は無水無灰基準で16.2 MJ/kg、炭化物はセメント製造設備（仮焼炉やキルンバーナ）や発電設備で使用することとした。Case IIにおけるNaOHの湿式添加後のバイオマス水分は湿基準で33 wt%とした。

表より、Case IIではCase Iに比べて石炭削減量は約1.6倍となり、二酸化炭素削減量は約2.0倍となった。さらに、熱回収効率は41.7%から66.9%に、熱回収倍数（炭化プロセスに使用する廃熱量に対する回収熱量の比）は、4.1から5.4にそれぞれ上昇した。実際には受入廃棄物の水分等の性状変動によって上記数値よりも回収熱量は低下してしまうことも考えられるが、同条件の比較においては相対的にCase IIがCase Iに比べて高効率の炭化プロセスであるといえる。以上の考察から、NaOHを添加する新しいバイオマス炭化プロセスは、省エネルギーと二酸化炭素排出削減を可能とするバイオマス利用の新システムであることを示した。

この結果に基づき、Case IIにおける木質バイオマス炭化にかかるコストを算出したところ、10,750円/トン（バイオマス湿基準）となった。一方、廃棄物処理費収入を15,000円/トンとし、石炭削減による利益を約3,100円/トンとすると（石炭価格

表1 提案プロセスの評価 (Hayashi et al., 2010)

Table 1 Evaluation of proposed new process. Reprinted with permission from (Hayashi et al., 2010). Copyright: (2010) American Chem. Soc.

	Case I	Case II	
Chlorine content in waste [wt%]	4	4	
Ratio of Na added [wt%]	-	8.0	
Carbonization temperature °C	500	←	
Input heat	Amount of heat [GJ·year ⁻¹]	61,420	74,700
	Heavy oil A used [kL·year ⁻¹]	1,571	-
	Waste gas [Nm ³ ·year ⁻¹]	-	2.0 × 10 ⁸
Char	Production [ton·year ⁻¹]	8,775	14,063
	Heat retrieved [GJ·year ⁻¹]	253,600	406,400
	Reduction in coal [ton·year ⁻¹]	9,754	15,630
Amount of CO ₂ reduced [ton·year ⁻¹]	18,700	36,760	
Heat recovery efficiency [%]	41.7	66.9	
Heat recovery factor [-]	4.1	5.4	

10,000円/トン)、湿基準で年間50,000トンの処理設備において経済的に十分成立する可能性を示した。

3.5 まとめ

廃棄物系バイオマスに金属水酸化物による木質バイオマスの炭化物収率増大・タール発生抑制技術を検討し、炭化温度500°Cでのチャー収率の大幅な増加と脱塩素の同時処理できる方法を提案した。この結果に基づいて経済性評価を行った結果、化石燃料を使用する従来型の炭化プロセスに比べて、省エネルギーと二酸化炭素削減に有効となるバイオマス

利用の新しいシステムであることを示し、さらに、廃棄物処理収入や化石資源価格の条件を整えば、経済的にも十分に成立する可能性を示した。

4 安価な添加材を用いた廃プラスチックからの高品質固体燃料製造方法の開発 (林ら, 2011)

前述のように、廃プラは、1) かさ密度が小さく、ハンドリングのための大きな貯留設備や装置が必要、2) 微粉砕が困難であり効率的な燃料利用が難しい、3) 廃プラに含まれる塩化ビニルからの塩化水素が設備を腐食させる、といった問題点を有しており、これらの解決は廃プラのサーマルリサイクルプロセスのさらなる効率的運転や廃プラリサイクル率アップに繋がると考えられる。想像できるように、廃プラの主成分であるポリエチレンやポリプロピレン等の熱可塑性プラスチックは融点以上に加熱すると溶融して、装置内壁への融着やプラスチック同士の塊状化といったトラブルが発生し易く、温度条件によってはエネルギー収率が低下する。さらに、燃料として付加価値を上げるには、製造した固体が高カロリー、粉砕エネルギーが石炭レベル、固体流動性に優れているなどの特性が求められる。ここでは、この雑多な混合廃プラごみを添加材のもと、加熱造粒する手法を開発し高品質な固体原料を製造することを目的に検討を実施した。これにより、廃プラが抱える溶融性や品質（例えば発熱量）のばらつきなどの致命的欠点を克服し、粒径、熱量などの品質が揃った価値ある造粒固体としてサーマルリサイクルに安定供給できる原料となり得る。

4.1 小型 (φ50 mm) 炉を用いた提案法の検討

プラスチック試料には、PE ペレット (米粒大)、PVC ペレット (米粒大、塩素濃度 46.4 wt%)、PE フィルム (50 mm×50 mm×t 0.03 mm, 100 mm×100 mm×t 0.02 mm)、PP フィルム (100 mm×100 mm×t 0.09 mm)、PS フィルム (100 mm×100 mm×t 0.05 mm)、PET フィルム (100 mm×100 mm×t 0.19 mm) および容器包装リサイクル法に基づいて市町村によって一般家庭から収集された「プラスチック製容器包装」の、マテリアルリサイクル工場で発生した2種類 (容り残渣 A, B) を用いた。一方、融着・塊状化防止のための添加材には、主成分が発電用ボイラから発生するフライアッシュ (添加材 A と略記する) と石炭ガス化炉から排出される微粒スラグ (添加材 B と略記する) および燃料である微粉炭 (添加材 C および添加材 D と略記する) を用いた。添加材 A~D の性状を表 2 に示す。

加熱造粒処理には、実機を想定して内壁に攪拌板を取り付けたロータリーキルン型式 (内径 50 mm, 250 mm, 600 mm) のものを使用しスケールアップ検討を実施した。いずれの実験においてもプラスチック試料と添加材を予め炉外の容器内で単純混合してからロータリーキルンに投入し、回転数 2.5 rpm もしくは 5 rpm のもと、窒素ガス流通下で昇温速度平均 5°C/min, 230°C~360°C まで加熱したのち 0~1 h 保持した。

まず、添加材 A と添加材 B を用いたときの結果 (5 rpm, 300°C, 1 h) を表 3, 図 5 に示す。添加材 A では装置内壁への PE ペレットの融着は見られなかったが、溶融した PE ペレット同士が塊状化した (RUN 1)。添加材 B 重量を PE ペレット重量の 1 お

表 2 添加材の性状 (Hayashi et al., 2011)

Table 2 Properties of additives. Reprinted with permission from (Hayashi et al., 2011). Copyright: (2011) The Japan Institute of Energy.

Additive	U.A. [wt%-dry base]				P.A. [wt%-arrival base]			D_{p50}^a [μm]	HHV ^b
	C	H	O	Ash	Moisture	VM	FC		
A: Fly ash	2.6			97.4				10	
B: Fine slag	71.7	0.5	0.0	30.2	0.5	2.0	67.5	57	23.9
C: Pulverized coal	66.8	3.8	3.8	23.8	0.5	20.2	55.6	13	27.1
D: Pulverized coal	71.1	4.3	20.3	3.3	15.4	42.8	39.0	11	24.3

^a Average particle diameter.

^b MJ·kg⁻¹ on arrival basis.

表 3 各添加材による PE の加熱造粒結果 (Hayashi et al., 2011)

Table 3 Results of heating granulation of PE by additives. Reprinted with permission from (Hayashi et al., 2011). Copyright: (2011) The Japan Institute of Energy.

	Plastic	Additive	Results
RUN 1	PE pellet 3 g	A 6 g	Not Fusion but Massive
RUN 2	PE pellet 3 g	B 3 g	Not Fusion and Pellet remains
RUN 3	PE pellet 3 g	B 1 g	Not Fusion and Pellet remains

よび 0.33 としたいずれの実験においても内壁への融着は発生せず、PE ペレット同士の塊状化も見られなかった (RUN 2, 3)。一方、別実験から、PE シートは約 110°C から熔融を開始し、添加材 A 上では約 280°C 以上の温度で球状となったが、添加材 B 上では低温の約 200°C から球状となることが観察された。以上の結果より、添加材 A と比べて添加材 B は、熔融プラスチックに対して親和性が悪い、すなわち添加材が熔融プラスチックの表面に付着しやすいために、RUN 2, RUN 3 の結果が示したようなプラスチックの融着・塊状化防止が可能であったと推察された。

4.2 スケールアップ検討

まず、ロータリーキルン径を φ250 mm とするスケールアップ検討を行った。プラスチック試料は PE フィルムおよび容り残渣 A とし、添加材 B を用いた。試料温度は 300°C、ロータリーキルンの回転数は 2.5 rpm、300°C での保持時間は 1 h とした。PE フィルム、容り残渣 A とともに、添加材 B をプラスチック試料の 0.5 重量としても装置内壁への融着は発生せず、加熱前にフィルム状であったプラスチック試料は、加熱後には添加材 B と一体化した粒状物となり、φ50 mm 実験と同様の結果を得た。加熱後固体の平均粒子径は 10 mm 以下、かさ密度は 4 倍程度にアップした。このように提案法はスケールアップしていても十分適用できるものと判断できる。

次に、φ600 mm とするスケールアップ検討では、これまでに効果を確認した添加材 B 及び炭素が主成分である添加材 C を用いて行った。プラステッ

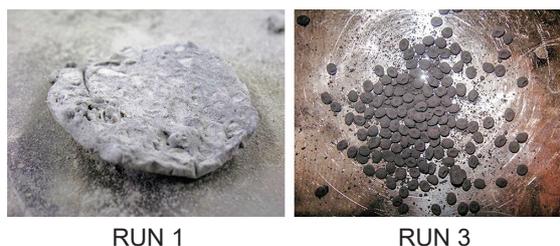


図 5 各添加材による PE の加熱造粒物写真 (Hayashi et al., 2011)

Fig. 5 Photographs of heating solids of PE by additives. Reprinted with permission from (Hayashi et al., 2011). Copyright: (2011) The Japan Institute of Energy.

ク試料は、プラスチック種による違いを明らかにするために PE, PP, PS, PET の各フィルムとし、さらに実際の廃プラである容り残渣 A, 容り残渣 B とした。ロータリーキルンの回転数は 2.5 rpm、保持時間は 0 h で実施した。

まず、添加材 C によるプラスチックの融着・塊状化防止を確認するために、PE ペレットに添加材 C を等重量加え φ600 mm 炉を用いて試料温度 340°C で確認を行った。結果、添加材 B を用いた φ50 mm 炉での実験結果と同様、PE ペレット同士の塊状化は見られず、粒状物が得られることを確認した。次に、各種プラスチック試料に添加材 C を加えた実験を行った。試料温度は 340°C とした。実験結果を図 6 に示す。図より、プラスチック試料毎に融着・塊状化防止効果があった添加材 C の重量が異なり、最も少ない添加量で融着・塊状化の防止が確認できたプラスチック試料は PE フィルムおよび PS フィルムであり、最も添加材を必要としたプラスチック試料は PET フィルムであった。軟化を開始する温度は、PE<PS<PP<PET の順であり、今回の実験では、熔融プラスチックの軟化温度が高いほど必要な添加材量が多くなるという相関が見られた。これより、融着・塊状化防止は融点と添加材量によって決定され、プラスチックの物性 (融点) を測定しておくことで、適切な添加材量が決定できることがわかった。

次に、添加材 C を容り残渣 A および容り残渣 B に等重量添加した際の粒子径に及ぼす試料温度の影響を調査した。試料温度は 230°C~340°C とした。結果を図 7 に示す。容り残渣 A, B とともに、粒子径は温度の上昇とともに大きくなり、特に 330°C を超えるあたりから急激に大きくなる傾向を示した。

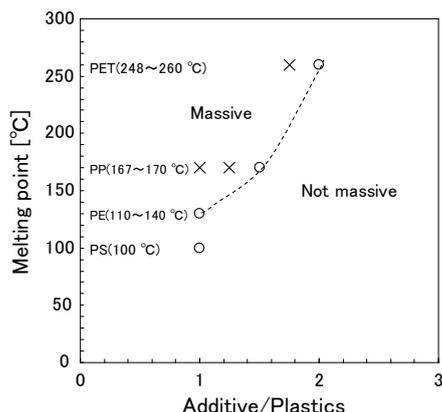


図6 粒状化に関する樹脂融点と添加材比の関係 (Hayashi et al., 2011)

Fig. 6 Relationship between fusion point of resin and ratio of additive for granulation. Reprinted with permission from (Hayashi et al., 2011). Copyright: (2011) The Japan Institute of Energy.

ただし、両者とも 340°C でも炉壁への溶融プラスチックの融着などは見られなかった。一方、加熱後の固体収率は 250°C 程度から温度とともに低下し、340°C で約 90 wt% であった。このように、試料温度上昇に伴って粒子径が大きくなるのは、粒状化した溶融プラスチックの粘度が低下し、粒状化粒子の表面が湿潤状態となって、それが粒子間で造粒のバインダーの役割を果たし、粒子の成長を促進するものと考えられた。加熱処理固体の粉碎性の観点からは、粒子径は出来るだけ小さい方が好ましく、さらに熱回収率の観点からは、固体収率が大きい低温での加熱が望ましいことから、試料の加熱温度は最大でも 330°C~340°C 程度であるという結論を得た。

以上実施した $\phi 250$ mm と $\phi 600$ mm での添加材 B を容器残渣 A に対して等重量添加した結果から試料温度と加熱処理固体の平均粒子径の関係を図 8 に比較した。温度が同一であれば、平均粒子径はほぼ同じであり、炉径は粒子径にあまり影響しないものと判断できる。これより、実装置へのスケールアップ時の操作条件の決定において、炉サイズの影響を考える必要はなく、廃プラスチックの融点に対して添加材量、加熱温度を適切に選べばよいことが示唆された。

一方、廃プラを加熱する際の課題として、塩素対策が必要であるが、本加熱条件では、塩ビ中の塩素は塩化水素として固体から脱塩素されることが期待

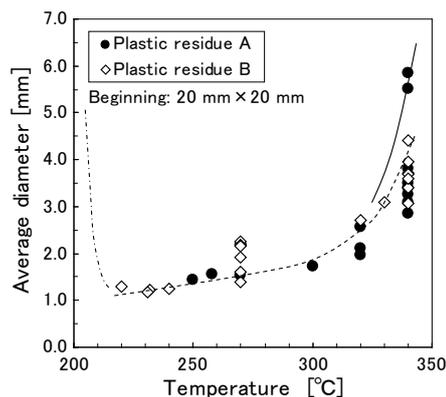


図7 粒状化固体の平均粒径の加熱温度による変化 (Hayashi et al., 2011)

Fig. 7 Change in average diameter of granular solid with heating temperature. Reprinted with permission from (Hayashi et al., 2011). Copyright: (2011) The Japan Institute of Energy.

できる。 $\phi 600$ mm 炉を使用して、PE ペレットと PVC ペレットを塩素濃度が 5 wt% となるように混合して、添加材 C を用いて窒素ガス流通下で試料温度が 340°C のときの脱塩率を測定し結果、90% 程度脱塩できることを確認した。

4.3 固体燃料としての特性評価

まず、最適条件での加熱処理固体 ($\phi 600$ mm のロータリーキルン、容器残渣 A および添加材 C を等重量混合して試料温度 340°C で加熱した) の燃焼性を空気流中で熱重量分析を行うことにより評価した (図 9)。粒子径 45~90 μm の添加材 C (微粉炭) 単独の場合は 300°C 程度でいったん酸素が石炭に化学吸着 (重量が 1 以上に増加) したのち 350°C から燃焼した。これに対して、提案法で製造した固体は、いずれの試料でも、重量増加することなく着火温度が 350°C \rightarrow 250°C に約 100°C 低温側にシフトし、さらに固体の燃え切りの温度も 600°C \rightarrow 550°C に約 50°C 低下することがわかった。これより、加熱処理固体の燃焼性は、バーナー燃料として単独で使用される添加材 C (微粉炭) よりも優れていることが明らかとなった。

次に、安全性評価において重要である固体の自己発熱性を、DSC を用いて加熱処理固体の 80°C の空気流中での酸化熱を測定した結果、添加材 C 単体では 4.2 J/g、加熱処理固体では 2.9 J/g であり、加

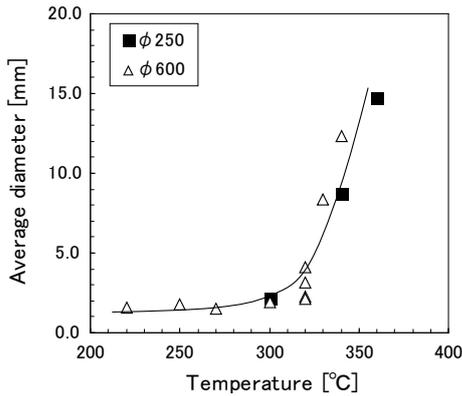


図 8 異なる炉サイズで製造した粒状化固体の平均粒径の比較 (Hayashi et al., 2011)

Fig. 8 Comparison of average diameter of granular solid produced by different furnace size. Reprinted with permission from (Hayashi et al., 2011). Copyright: (2011) The Japan Institute of Energy.

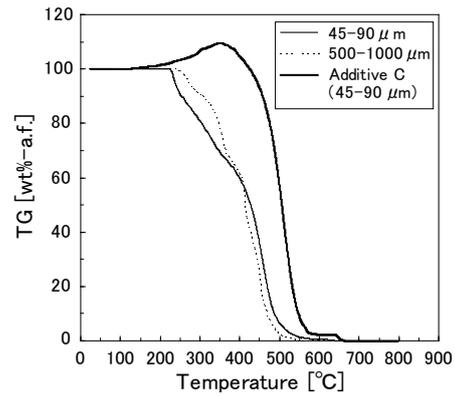


図 9 粒状化固体の燃焼挙動 (Hayashi et al., 2011)

Fig. 9 Combustion profiles of granular solid. Reprinted with permission from (Hayashi et al., 2011). Copyright: (2011) The Japan Institute of Energy.

熱処理固体の安全性は、燃料として単独で使用される添加材 C (微粉炭) より優れていることが示された。また、加熱処理固体の粉碎性指数 (HGI) は、石炭には若干劣るものの 20 程度の良好な粉碎特性をもつことも確認した。

4.4 プロセス提案と熱回収率の評価

以上の結果に基づいて、安価な添加材を用いた廃プラからの高品質固体燃料製造プロセスフローを図 10 に示す。プロセスを適用する工場は、例えばセメント工場や発電所などの既存設備を想定し、添加材には工場で燃料として利用されている微粉炭を使

用することとした。また、試料加熱のための熱源には 400°C 程度の工場内の廃熱などを利用することとした。廃プラ中の塩ビから発生する塩化水素は水に吸収させ塩酸として利用可能とした。一方、加熱固体である固体燃料は、ローラーミルなどの粉碎装置で微粉燃料とすることとした。このプロセスに基づく熱回収率を評価した。600 mm のロータリーキルンを用いて、容り残渣 A (HHV 35.5 MJ/kg-a.d.) および添加材 C (HHV 27.1 MJ/kg-a.d.) を等重量混合して試料を 320°C および 340°C で加熱した試料での計算結果を図 10 中に示した。固体収率、加熱処理固体の高位発熱量はいずれも試料温度の上昇により若干低下傾向にあったが、試料温度 340°C に

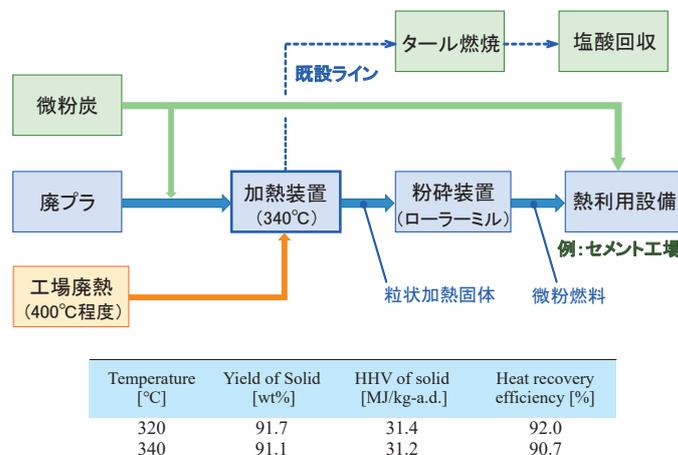


図 10 提案プロセスフロー (Hayashi et al., 2011)

Fig. 10 New process flow proposed. Adapted with permission from (Hayashi et al., 2011). Copyright: (2011) The Japan Institute of Energy.

においても 90% 以上の熱エネルギーが固体燃料として回収可能であることがわかった。

4.5 まとめ

廃プラ破砕物と炭素系材料の混合物を 330°C~340°C の廃熱で加熱するだけというシンプルなプロセスによって 90% 以上の熱エネルギーを固体燃料として回収できるプロセスを開発した。また、粒状の加熱処理固体は、廃プラの高揮発分の影響によって、微粉炭よりも、着火性、燃え切り性に優れており、さらに自己発熱量の測定からは十分に安全な固体燃料であることを示した。

5 さいごに

以上、工場廃熱を利用して、バイオマス廃棄物、混合廃プラの熱分解時の物理的・化学的変化を制御することで、サーマルリサイクルの高品質固体原料を製造するための 2 種類の技術とその有効性を紹介した。今後、カーボンリサイクルを実現するには、社会の使用後の静脈から排出される雑多な品質が異なる廃棄物を社会に供給する製品の原料、エネルギー資源と滞りなく循環するには、“脱炭素社会”ではなく、“蓄炭素社会”をどのように構築するか視点に立つ必要がある。その蓄炭素の最も安定した相は固体であり、今後、循環の TPO、速度も視野に入れた固体の廃熱による増エネ技術は必須である。この中で、炭化は入口組成が様々であっても、廃熱を利用して出口固体の組成やハンドリング性を一定範囲

で均一にできる有効な手段である。また、積極的に無機廃液と融合させて、触媒や電磁遮蔽材、導電材などの高品位炭素製品としてシーケンシャル・ユースできる可能性も十分ある。これには固体の分離、粉砕、造粒、輸送などのハンドリング技術が不可欠で、粉体関連機器のさらなる高度化を期待したい。

References

- Hayashi S., Amano H., Niki T., Yokota M., Mae K., A new pyrolysis of metal hydroxide-mixed waste biomass with effective chlorine removal and efficient heat recovery, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49 (2010) 11825–11831. <https://doi.org/10.1021/ie1008234>
- 林 茂也, 天野 宏, 前一廣, 安価な添加材を用いた廃プラスチック類からの高品質固体燃料製造方法の開発, *日本エネルギー学会誌*, 90 (2011) 866–873. <https://doi.org/10.3775/jie.90.866>
- NEDO, バイオマス賦存量・利用可能量の推計 GIS データベース (2006).
- (財)日本容器包装リサイクル協会, 日本容器包装リサイクル協会ニュース, 48 (2010).
- Ohmukai Y., Fujimoto K., Hasegawa I., Hayashi S., Mae K., Structure-controlled pyrolysis of biomass with sodium hydroxide for suppression of tar formation, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 41 (2008a) 312–318. <https://doi.org/10.1252/jcej.07we262>
- Ohmukai Y., Fujimoto K., Hasegawa I., Hayashi S., Mae K., Effect of metal compounds on pyrolysis profiles of douglas fir, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 41 (2008b) 319–324. <https://doi.org/10.1252/jcej.07we275>
- プラスチック化学リサイクル研究会 [監], プラスチックの化学再資源化技術, “粗分解油塩素化合物の生成経路と脱塩素精製の考え方”, pp. 179–181, シーエムシー出版, 東京 (2005), ISBN4882315130.

著者紹介



前一廣 Kazuhiro MAE

〔経歴〕1982年京都大学大学院工学研究科化学工学専攻修士課程修了。神戸製鋼研究員、京都大学工学部助手、助教授を経て、2001年から現職。

〔専門〕反応工学、環境プロセス工学。

最近は、バイオマス、マイクロリアクターの研究に取り組んでいる。

〔連絡先〕kaz@cheme.kyoto-u.ac.jp



林 茂也 Shigeya HAYASHI

〔経歴〕1993年岡山大学大学院修了。宇部興産(株)入社。2011年 京都大学大学院工学研究科化学工学専攻博士後期課程修了(社会人特別選抜)。

〔専門〕ガス化、熱分解分野におけるプロセス開発・設計。これまでに廃プラガス化設備、廃プラ脱塩設備、バイオマス炭化燃料製造設備等の開発、設計、設備運転に従事。