

ラマン分光識別をコア技術とする シュレッダーダストからのプラスチックリサイクル¹

土田 保雄^{2,3}・河済 博文³・有方 和義²・土田 哲大²

High Performance Recycling System for Shredded Plastics Based on Raman Scattering Identification

Yasuo TSUCHIDA^{2,3}, Hirofumi KAWAZUMI³,
Kazuyoshi ARIKATA² and Akihiro TSUCHIDA²

²Saimu Corporation,

³Department of Chemistry, Kinki University Kyushu

Abstract

New identification techniques for post-consumer plastic components have been developed usefully in the recycle industry in which massive and accurate sorting processes are required. The high-speed Raman spectroscopy is adopted with an appropriate wavelength scanning in less as 1.5 milliseconds and an analyzing methodology using discrimination function. Spectroscopic identification could show additives and degradation of the plastics. This technique is successfully implemented into the online sensing in a shredded plastic recycling plant with more than three hundred cycle decisions per second in one laser line. A practical-scale demonstration facility is constructed with the preprocessing system of gravity classification tank and metal remover.

Key words: Raman Spectroscopy, High-Speed and Precise Identification, Additives, Degradation

1. 結 言

プラスチックは、その用途と種類が多岐にわたることや生物由来プラスチックの使用が始まったもののほぼ全量を原油から作り出していることから、その廃棄物のリサイクル方法も色々なアプローチで検討されている。ライフサイクルアセスメントの観点から、焼却してエネルギー回収するサーマルリサイクルが選択肢になることも廃プラスチックリサイクルの特長である。しかし、マテリアルリサイクルが最も省資源・省エネルギーであることも明らかであり、経済的要素を含め、その効果を最大化するための技術開発は、非常に重要となっている¹。

廃プラスチックをマテリアルリサイクルするには、多くの種類のプラスチックをその成分ごとに選別回収する必要がある。我々が研究開発のターゲットにしている家電リサイクルでは、関連法案が 2001 年から施行され、再商品化率が義務づけられていることもあり、多くのリサイクル技術が開発されているが、金属の再商品化率に

比べ、プラスチックは種類による選別が難しいこともあり、低い値に留まっている。一方で、近年は「クローズドリサイクル」として、廃プラスチックを発生源と同じ家電製品の一部に再利用するといった、環境問題意識により配慮した方策も進められている²。このような高度なリサイクル率を向上させるには、手解体で容易に分別できるものを回収した後の破碎工程から発生する混合廃プラスチック（シュレッダーダスト、たとえば、家電リサイクルでは 2008 年に 7 万トン発生している）までも含めて、高い純度（99%以上目標）で目的プラスチックを選別回収する必要がある。これまで処理量を確保するため、主に比重差を利用した分別が行われてきたが、十分な精度を得るのは困難であった。

プラスチックを構成する分子の構造を示す情報を測定し、それから判定を行えば決定的な識別が可能となる。このような分子構造の情報を得る手段のひとつが分光測定であり、研究室レベルでは、赤外や近赤外領域の反射吸収測定が行われている。しかし、これらの方法では大量の破碎プラスチック片を、多種類の成分別に添加剤の有無も含めて要求される純度で分別することは速度と精度の両面において不可能である。そこで、我々は分光測定の一つであるラマン散乱法に着目し、これをプラスチ

1. 平成 22 年 11 月 4 日 本会第 125 回例会において発表

2. 株式会社サイム

3. 近畿大学産業理工学部

平成 22 年 8 月 3 日受理

ック識別のコア技術として、有効な前処理システムと組み合わせ、シュレッダーダストからのプラスチック分別実証システムを開発している。

2. ラマン散乱識別

分子はその形（構造）に応じそれぞれ固有の振動状態（基準振動）を複数持っている。赤外吸収とは、その基準振動のエネルギーに相当する波長の光を吸収する現象である。一方、入射した光が散乱するとき、大部分はレイリー散乱として同じ波長の光として散乱されるが、一部に基準振動のエネルギーだけ波長がシフトした光が発生する。これをラマン散乱と呼び、赤外吸収とはピークの強弱の関係が逆になる交互禁制律の元、同様の分子構造に関する情報を含んでいる。Fig. 1 に赤外反射吸収法 (IR)、近赤外反射吸収法 (NIR)、ラマン散乱分光法 (Raman) で測定した廃プラスチックの中のポリスチレンのスペクトルを示す。IR と NIR では吸収による入射光量の減少を波数あるいは波長毎にプロットしている。

Raman では入射光波長からシフトした波数毎に散乱光強度をプロットしている。図の左端 0 cm^{-1} の位置に強度の非常に大きなレイリー散乱があり、そのため右下がりのバックグラウンドが生じている。それぞれの測定法で通常使われる表示形式に従っているため単純な比較がやりにくくなっているが、測定原理からも IR と Raman は分子の持つ基準振動毎のシャープなピークを示している。たとえば、Raman の 1000 cm^{-1} 付近の大きなピークはポリスチレンが持つベンゼン環の全対称伸縮振動と同定される。IR の欠点は、赤外線測定であるため検出器の感度が低く、測定に大型の研究用機器で数分もかかることである。一方、市販されているハンディプラスチック識別機³の原理に採用されている NIR は、高速な測定が可能だが、分子の基準振動が複雑に組み合わせるためブロードな形状を示し、識別の精度が十分ではない。さらに、プラスチック識別において IR と NIR では、透過吸収ではなく表面での反射吸収を測定するため、参照信号の確保が困難であり、光学系の改良によっても SN 比が向上しにくく、表面状態の影響を受けやすいといった問題もある。Raman は散乱現象であるため入射光を強くすれば SN 比は向上し、その強度が弱いという問題をレーザー励起などの光学系の工夫により解決すれば、優れたプラスチック識別法になると期待される。

これまでラマン散乱測定は、高価な装置による特殊な用途に限られていたが、近年、光通信周辺技術として半導体レーザーや光学フィルターの性能向上とコストダウンにより、その適用範囲が広がりつつある⁴。そこでプラスチック識別に特化して、高出力半導体レーザー（中心波

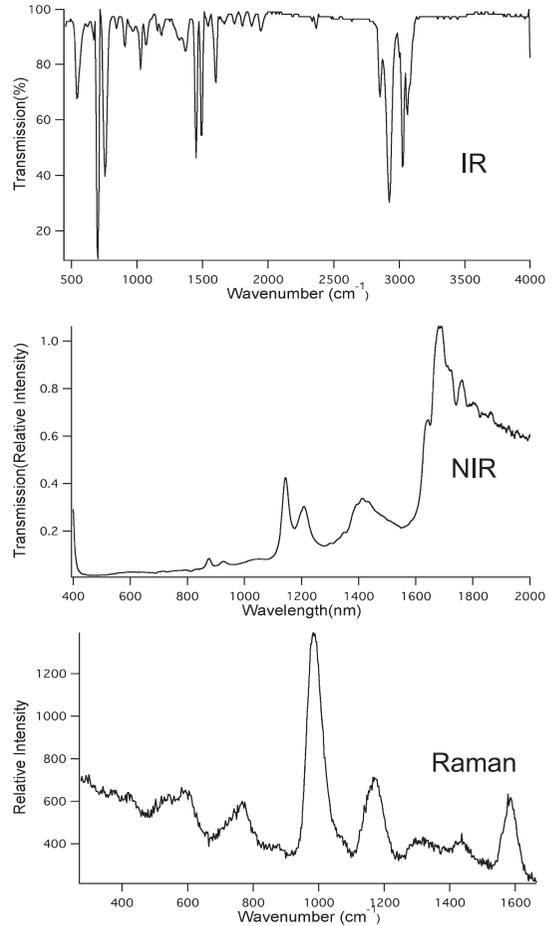


Fig.1 Spectra of waste polystyrene via various spectroscopic methods

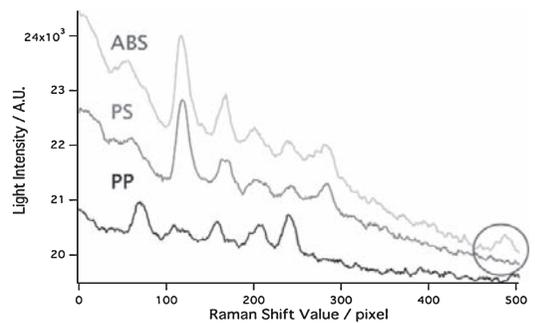


Fig.2 Raman spectra of PP, PS and ABS in the range of $600 - 2300\text{ cm}^{-1}$;
conveyor speed: 100m/min, accumulation time of CCD: 3ms

長：785 nm)、スループットの大きな光学系、オンボード高速信号解析部などを含むラマン散乱識別装置を開発した。Fig. 2 に家電廃プラスチックのほとんどを占める

ポリプロピレン (PP), ポリスチレン (PS), アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン樹脂 (ABS) のプラスチック片からのラマン散乱スペクトルを示す。他の識別法では判定が困難な PS と ABS の違いが、 2200 cm^{-1} 付近の CN 伸縮振動のピークによりはっきり現れている。ベルトコンベア上で高速 (100 m/分) に移動する数 cm サイズのプラスチック片から、ミリ秒オーダーの測定時間で十分に判別可能な SN 比の信号を得て、1 秒間に 300 回以上の識別が可能な装置を試作した。

試作したラマン散乱識別装置では、臭素系難燃剤であるデカ臭化ジフェニルエーテル(DeBDE)の添加も検出可

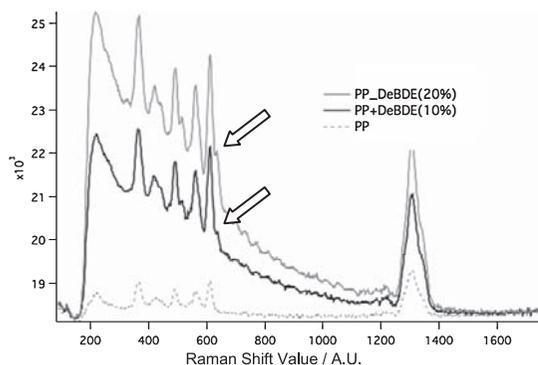


Fig. 3 Raman spectra of PP added DeBDE accumulation time of CCD: 100ms

能であった。Fig. 3 に 10%と 20%の DeBDE を添加した PP のラマン散乱スペクトルを示す。図中の矢印の位置に、明瞭に臭素含有に基づくピークが観測されている。他に、炭酸カルシウムの添加や一般用ポリスチレン (GPPS) と高衝撃ポリスチレン(HIPS)の違いも測定できることが明らかになった。プラスチックの種類判定は、得られたスペクトルを多変量解析することで行うが、現在、判定速度を重視して、プラスチックの差異を特徴付ける 4 つのピークの相対値の大小により行っている。

3. 実証分別システム

先に述べたラマン散乱識別をコア技術とし、家電リサイクル事業から排出されるシュレッダダスからプラスチックを分別回収する実証システムを開発した。システムの概要をFig. 4に模式的に示す。本システムの目標は、有価性の高いプラスチックPP, PS, ABSを高純度かつ高収率で回収することにある。適当に前処理された廃プラスチック片はベルトコンベア上を流れる。これにプラスチック片のサイズに応じて間隔の調整された複数台のラマン散乱識別機が設置され、1個毎の廃プラスチック片の種類を判定する。ベルトコンベア下流では、判定結果に同期して高速バルブ付きのエアガンが、当該のプラスチック片を吹き落として回収する。

これまでの経験を生かし、次の4段階の前処理後、ラマン散乱識別・選別装置にかける構成とした。

① 投入予備処理
連続処理で装置に詰まり等を引き起こしやすい長尺プラスチック除去と風力選別による異物除去をした後、定量で原料を供給する。

② 水比重選別
ラマン散乱識別での高回収率を達成するために、水によるPP (比重0.90) の分離を行う。通常の水比重分離では浮上回収物中のPP純度は80%台であるが、開発した装置により90%以上を達成している。

③ 重液比重選別
②の沈降物を、さらに比重1以上の溶液での分離によりPSとABSを浮上物として回収する。沈降物は塩化ビニル(PVC)、金属屑、配線屑、重比重ごみの混合物となる。

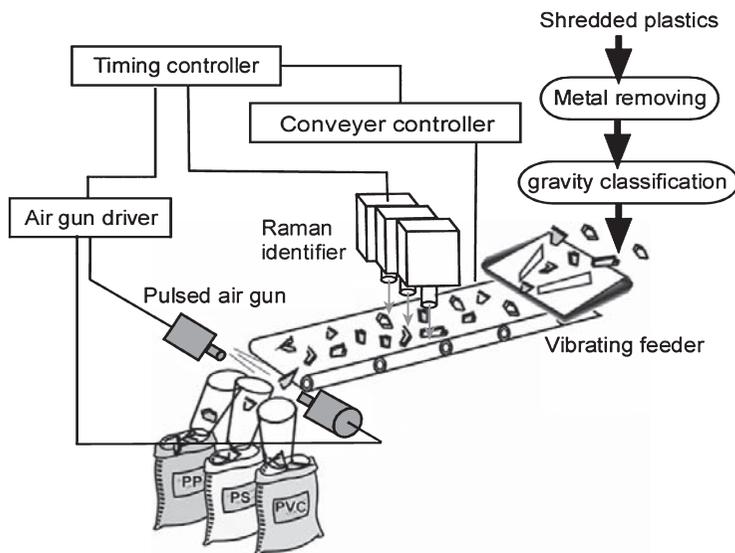


Fig. 4 Scheme of the plastic sorting system based on Raman scattering identification

④ ゴム・ナイロン・シリコン類異物除去

家電製品部品には、防水性確保などの目的で粘着性のパテ材が用いられており、混合廃プラスチック中にも異物として混入してくる。比重による除去は難しく、浮上物にも沈降物にも存在する可能性がある。純度向上の阻害要因の一つであり、別途、除去する必要がある。これら異物除去機器も開発予定である。

これらの前処理をした廃プラスチック片は、ベルトコンベア速度100 m/分で、25台のラマン散乱識別装置を並列に動作させることで、5-30 mmの小さな破砕プラスチック片を1時間当たり600 Kg処理する能力を得ている。実際に持ち込まれた簡単な水比重選別をしたシュレッターダストを原料としたときの選別回収結果をFig. 5に示す。水選別だけではシュレッターダストは多くの混合物のままであるが、ラマン散乱識別装置を使用することでプラスチック成分純度を98%まで高めることができた。純度の低下は、エアガンによる目的プラスチック片の吹き落とし時に、近くにあった関係ないプラスチック片と一緒に落ちることが大きな原因と考えている。また、廃プラスチック片は、その経年変化によりラマン散乱強度が低下するものがあり、SN比の低いスペクトルが誤判定を誘因していることも考えられる。純度の値は回収率と共に、持ち込まれるシュレッターダストの状態、前処理操作の状況、ラマン散乱識別機の判定能力などにより比較的大きく変化する。現在、安定に高純度かつ高回収率の運用

ができがえるよう検討を進めている。

4. 結 言

クローズドリサイクルで要求されるプラスチック成分純度99%を目標とし、改良を進めている。ラマン散乱により臭素系難燃剤や炭カルといった添加剤の有無、GPPSとHIPSの識別も可能なことが明らかになっており、今後は判定機能を向上させ、より高精度な分別システムに仕上げたい。

謝 辞

本研究の一部は、経済産業省「平成 21-22 年度地域イノベーション創出研究開発事業」および経済産業省「平成 21 年度産業技術研究開発委託費(プラスチック高度素材別分別技術開発)」により行われました。深く感謝の意を表します。

References

1. Sangyo Kyousouryoku Kondankai (COCN): Zyunkangatasyakai Keiseinotameno Koudorisaikurugizyutu (2008)
2. Y. Sumida, Y. Fukushima, H. Kohsaka: Sharp Giho, **89**, pp.71-77 (2004)
3. <http://www.iosys-seidel.de/>
4. H. Owen: J. Chem. Educ., **84**, pp.61-63 (2007)

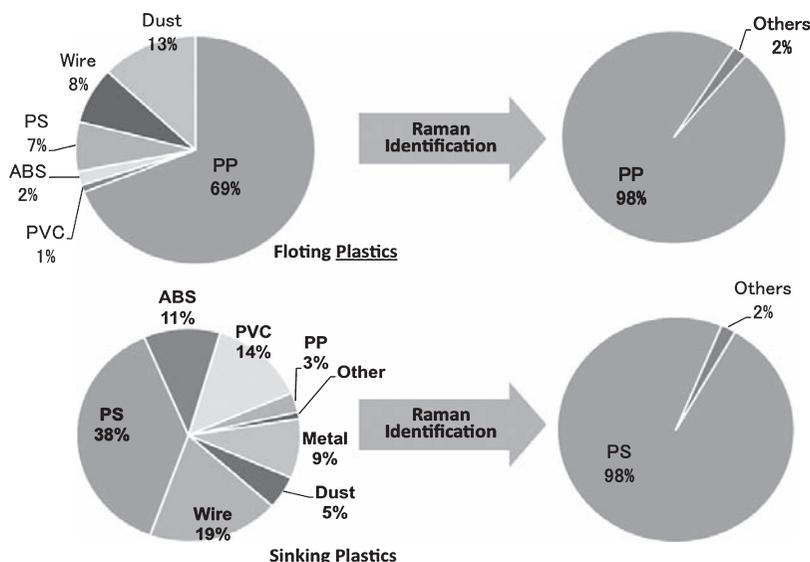


Fig. 5 Results of separate collection based on Raman scattering identification for shredded plastics from wasted electronic home appliances

一般廃棄物系廃プラスチックの油化プロセスの開発¹

藤元 薫²・谷 春樹²・芳賀 裕之²

Development of Liquefaction Process of General Waste Plastics

Kaoru FUJIMOTO², Haruki TANI² and Hiroyuki HAGA²

² Department of Chemical and Environmental Engineering, Faculty of Environmental Engineering, The University of Kitakyushu

Abstract

Waste plastics from general use could be cracked to oil and LPG by injecting it directly into heated and agitated spent FCC powder catalyst (SFC), continuously. Product was mainly composed of naphtha, kerosene and gas oil with small amount of heavy oil. The amount of chlorine in the product oil containing one-ring aromatic hydrocarbons could be reduced to less than 100ppm by using powder SFC catalyst with suitable chlorine absorbing material, even the feed stock contained chlorine with 1% by weight or higher. The non-catalyzed system gave solid oil and high organic chlorine (>1000ppm) content. A bench plant operation which utilize 10Kg of SFC catalyst could process the waste plastic in the rate of ca. 5-10Kg/h and in total more than 250Kg without regeneration while giving oil and gas(LPG) with the yield of 85% (by weight on plastic base) with the chlorine level lower than 100ppm and no free hydrochloric acid formation.

Key words: Waste plastics, Liquefaction, Catalytic cracking, Process development

1. 結 言

プラスチックの消費は世界的に社会の高度化と共に毎年増加しており、特に発展途上国におけるその使用量の増加が著しい。経済成長が停滞している日本においてもその消費、排出量はほぼ毎年増加し、年間約 1000 万 t 規模になっており、過去 10 年間で約 2 倍となっている。プラスチックは大部分がポリオレフィン系であり、自然界ではほとんど分解されない。廃プラスチックとは、企業より排出される産業廃棄物系プラスチックと家庭より排出される一般系廃プラスチックの 2 種に大別される。近年は産業廃棄物系のプラスチック排出量の伸びが大きく、ほぼ同量となっている¹。

排出される廃プラスチックのうち廃プラスチックの有効利用率は、年々上昇し、現在は約 75%にまで達している。廃プラスチックの種類が限定され、また用途も限定されている産業廃棄物系のプラスチックではマテリアルリサイクルの率がかかなり高いが(30%)、雑多のプラスチックの混合物である一般系では約 50%がサーマルリサイクルであり、ケミカルリサイクルやマテリアルリサ

1. 平成 22 年 11 月 4 日 本会第 125 回例会において発表
2. 北九州市立大学国際環境工学部

環境化学プロセス工学科

平成 22 年 8 月 2 日受理

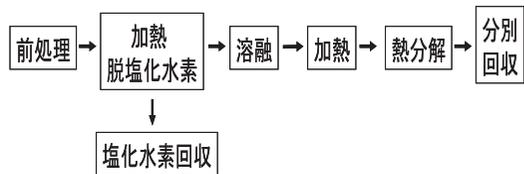


Fig.1 Flow of existing liquefaction process

イクル率は数%以下である。

そもそもプラスチック類は大部分石油を原料としており、廃プラスチックをもとの石油あるいは炭化水素系化学品に戻すことは LCA 的に優れたリサイクル法とされている²。また、近年のように原油価格が著しく高騰し、高油価が産業界のみならず一般生活にも多大な影響を及ぼす状況下においては、年間 1000 万 t 達する廃プラスチックからの油の回収は環境保護の観点からもまたエネルギー供給の観点からも無視し得ない。しかしながら、コークス炉あるいは高炉の原料化の場合には既存の設備を有効に利用することが可能であり、またガス化の場合には化学原料として製品の価格が評価されるため処理プロセスとして価格競争力を持つと言えるが、液化プロセスは得られる製品が必ずしも品質が高くないため現行では一般系廃プラスチックス油化プロセスの競争力は高くな

い。したがって、稼動している比較的大型のプラントは2基程度と少ない³。代表的なプラスチック油化のプロセスフローをFig.1に示す。このようにプロセスはかなり複雑であり、プラントコストが高い要因であろう。

一般系廃プラスチックの油化における課題は多く存在するが、以下のようにまとめられる。

- (1) 多様なプラスチック混合物を油化し得ること。
- (2) 得られる油の収率が高く、品位が高いこと。
- (3) 小型の装置においても有用であること。
- (4) 操作法が単純で故障の可能性が低いこと。
- (5) 設備費、運転費が安いこと。
- (6) 生成油中の塩素濃度が低いこと。

これらを目指して多数の油化プラントの開発が行われているが、必ずしも技術的、コストの競争力は十分とは言えないようである。

本研究は触媒を用いることにより前期の欠点を克服しつつ高効率のプラスチック油化プロセスを開発することを目的とした。触媒を用いること理由は以下のとおりである。

- (1) よりマイルドな条件で短時間に安全に実施し得る
- (2) より単純で安価な分解装置となる
- (3) 得られる生成物の品位が高く、利用性に優れる

しかし、同時に触媒は一般的に徐々に失活するため、廃触媒はその再生あるいは廃棄処理が容易であることが必要である。そのような観点から触媒としてFCCの廃触媒を使用することにした。FCC触媒は残油などのかなり高分子量の炭化水素を分解してガソリン分あるいは灯油分を与え、コーキングによる失活に対しても比較的耐性を持つ。また、廃触媒は日本においても年間3万トン程度ほとんどの製油所において発生するため、日本全国において入手が容易であろうと推定された。廃触媒は十分分解能を有するが、コーキング性は低い。

2. 実験

本研究では当初縦型のオートクレーブを実験装置として用いていたが、実用時のシンプルプロセスを想定した横型の反応器に変更した。基礎データは縦型で検討を行ったが、一般廃棄物については横型を用いて実施した。

Fig.2, Fig.3に反応装置を示す。オートクレーブ式装置では、反応器に原料となるプラスチックとFCC廃触媒を入れ、攪拌しながら加熱する。加熱により分解されてガスとなった油は、キャリアガスによって系外に排出し、2段の冷却器によって冷却し分解油として回収し、凝縮性のガス成分はGC-FIDによって定量した。含塩素プラスチックの分解を行う場合は、Ca化合物を原料、触媒とともにオートクレーブに入れて反応させた。

横型攪拌式反応器では、まずFCC廃触媒や脱塩素剤を反応器に投入し廃プラスチックの分解温度まで10-20rpmで攪拌しながら加熱する。分解温度に達した後、原料となる廃プラスチックを室温のまま投入する。投入された廃プラスチックは触媒に表面を覆われ、熱媒である触媒と接触することで熱の供給を受け、触媒と接触しているプラスチック表面から分解しガス化する。その際、含塩素プラスチックから塩化水素が発生するが、触媒と共に投入されている脱塩素剤によりその場で除去されるため系外に放出されることはない。分解・ガス化後の流れはバッチ式と同じである。この分解プロセスを用いることで従来のプロセスのような液化、脱塩素などの前処理が必要なくなり、油化プロセスの簡略化が可能となる。

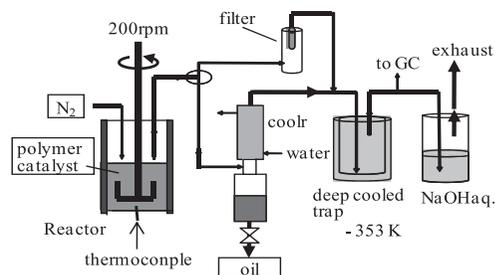


Fig.2 Reaction apparatus of batch type agitated system

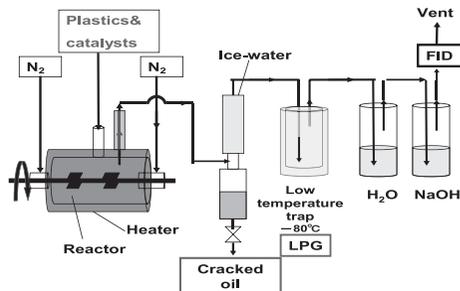


Fig.3 Reaction apparatus of continuous agitated system

3. 実験結果

3.1 分解特性の把握と分解機構

3.1.1 FCC 廃触媒の効果

この実験では、廃プラスチックの主成分のうち最も分解しにくいポリエチレン(PE)75g, FCC 廃触媒(FCC(U))10g を用いて反応させることで低温での分解を試みた。実験は、Fig.2の縦型反応器を用い分解油の流出がなくなるまで行った。反応は420℃、大気圧下、キャリアガス流量100ml/min、攪拌速度500rpmで行った。Fig.4にFCC廃触媒の有無による流出量への影響を示す。グラフは、分解油の流出時間に対して分解油の流出量を

とったものである。これから、反応温度を 5°C 下げたにも関わらず、流出速度が上がっていることがわかる。また、分解油収率も高くなったことが分かる。この分解油は Fig.5 に示すように、無触媒ワックス分が多く、室温で固体であったが、触媒を用いると分解油は淡黄色透明の液体でワックス分は生成しなかった。Table 1 にマテリアルバランスとしてまとめると、生成物の炭素数が小さくなりナフサ、灯油、軽油分が増えた。また、残留物はほとんどなく、炭化もほとんど起こらなかった。Table 2 には、ナフサ留分の構造を示す。これから、触媒を用いると、*i*-パラフィンや芳香族が増加し、生成物が多様化した。

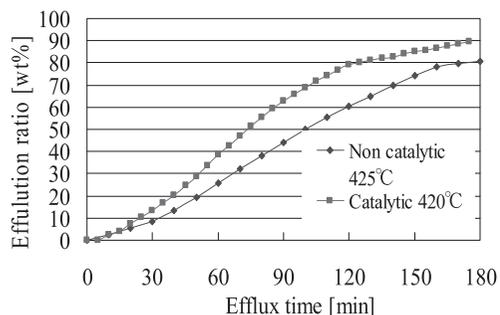


Fig.4 Catalytic cracking of molten polyethylene



Fig.5 Cracked oils of PE (L : Non catalytic, R : Catalytic)

Table1 Material balance of PE cracking

	Non catalytic [wt%]	Catalytic [wt%]
Gas (C ₁ -C ₂)	1.5	2.9
LPG (C ₃ -C ₄)	2.3	5.2
Naphtha (C ₅ -C ₈)	2.7	21.5
Kerosene (C ₉ -C ₁₂)	13.1	20.8
Gas oil (C ₁₃ -C ₂₄)	37.8	36.6
Heavy oil (C ₂₅ +)	29.9	12.1
Residue	12.6	0.9

Table2 Chemical structure of cracked oil

Product	Product composition [wt%]	
	Non-Catalytic	catalytic
<i>n</i> -Paraffin	55.4	11.0
<i>i</i> -Paraffin	2.1	22.5
Olefins	32.0	11.5
Aromatics	4.5	45.0
Not clear	6.0	10.0

このように、FCC 廃触媒を用いることで反応温度を下げ、炭化を抑制することができた他、生成物が低分子量化、多様化し、分解油中のワックス分を減らすことに成減らすことに成功した。この要因としては、分解の反応機構の違いが考えられる。Fig.6 に、無触媒での PE 分解機構、Fig.7 に FCC 廃触媒を用いた PE 分解機構をそれぞれ示す。この図からわかるように、無触媒ではラジカル連鎖反応によって分解する⁴。まず、熱エネルギーによって PE の構造中で最も弱い C-C 結合が切れ、フリーラジカルが生成する。このフリーラジカルがβ開裂により分解しパラフィンと再びフリーラジカルが生成する。このフリーラジカルが再び異性化を起こして分解を繰り返す連鎖反応によって分解が進行する。このため、生成物は直鎖状であり、結晶化しやすいためワックスとなりやすい。

FCC 廃触媒を用いた場合、分解はイオン反応によって分解すると考えられる⁵。FCC 廃触媒はゼオライトを含有する酸触媒である。分解は、まずこの酸触媒上でカルベニウムイオンとなる。このカルベニウムイオンは、3級構造が最も安定であるため多くのカルベニウムイオンがこの構造となる。このカルベニウムイオンは異性化、中間体を経由し、分解を繰り返す。

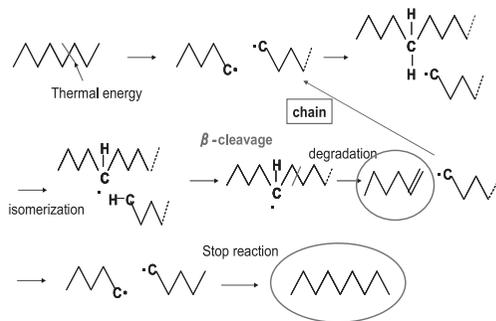


Fig.6 Reaction mechanisms of thermal cracking

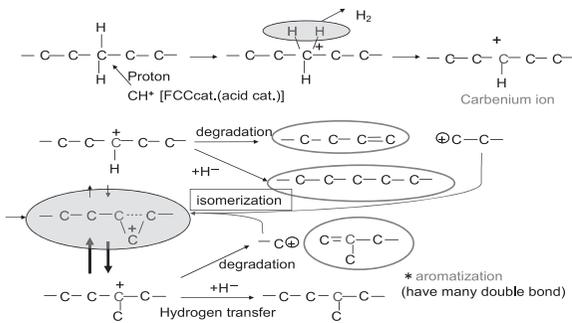


Fig.7 Reaction mechanisms of Catalytic cracking

その結果、分岐したものや芳香族が多くなるため結晶化しにくくなり、安定な液状油となる。また、カルベニウムイオンの生成反応はフリーラジカル反応より低温で起こるため、低温での分解が可能となる。PEの分解にはFCC廃触媒を用いることで低温分解が可能となり、炭化・ワックス化を解消でき、PEの分解における問題点が大幅に解消された。

3.1.2 触媒の耐久性

工業化において触媒の耐久性は重要な点であり、高い耐久性が求められる。そこで、1回の分解に用いるFCC廃触媒10gでPEの繰り返し分解実験を行なった。反応はバッチ方式であり、PEは75gずつ分解油の流出が著しく減った時点で供給した。

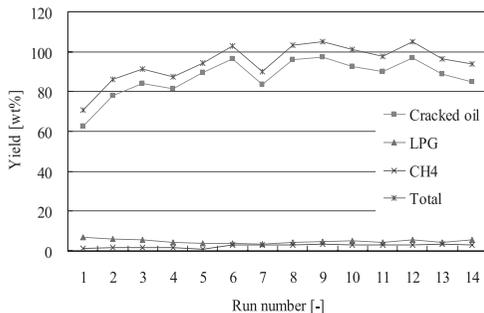


Fig.8 Experimental results of repeated runs

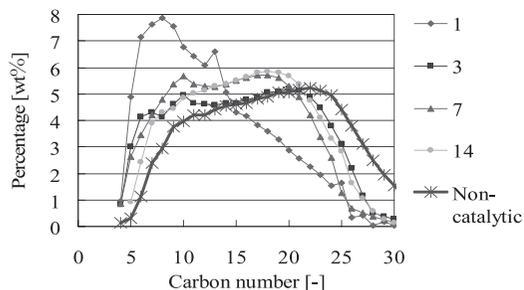


Fig.9 Carbon number distribution of cracked oil

実験は、触媒重量の100倍の1kgに当たる14回行なった。回数を重ねるにつれ流出時間は長くなっていったもののFig.8から分かるように流出量にはほとんど変化はなく、10gのFCC廃触媒で1kgのPEを分解できることが分かった。また、Fig.9より、生成物は3回目以降ほとんど同じ分布であり、FCC廃触媒の分解活性が高いのは2回目くらいまでであることが分かった。3回目以降の生成物は、1回目に比べると分子量は大きいほうに分布しているが、無触媒に比べると分子量は小さく、特に炭素数25以上の部分が少なく、炭素鎖を短くするFCC廃触媒の効果は損なわれていないことが分かった。ワックス分はいずれの場合も少量で生成油は透明な液体であった。また、生成物の構造も10回目でも*i*-パラフィンや芳香族の比率が多くイオン反応による分解の特徴である多様な生成物が生成されており、FCC廃触媒は耐久性に優れた触媒であると言える。

3.2 脱塩素法の開発

ここでは、ポリプロピレンを主プラスチックとし塩素分を含むポリ塩化ビニル(PVC)を10%添加し、同量の脱塩素剤としてカルシウム系化合物を用いてFig.2に示したバッチ反応方式を用いて脱塩素法の検討を行った。発生する塩化水素は中和滴定で、分解油中に残留した塩素分は簡易式検知管法を用いて定量した。

Table 3より、FCC廃触媒自体が多少の脱塩能力を持っていることが分かる。カルシウム系化合物の中では Ca(OH)_2 が高い脱塩能力を持つことが分かる。また、これらを併用することでさらに効率が上がり、低塩素濃度の分解油が得られた。反応後カルシウム化合物は CaCl_2 と Ca(OH)Cl になっていた。

3.3 一般廃プラスチックの分解

ここでは、横型反応器を用いて容器包装リサイクル法に基づいて収集された一般系廃プラスチック(RPF)を用いて分解実験を行った。用いたRPFの組成は樹脂量が重量基準で94.2% (うちPE44%, PP36%, PS15%)であり、残りは塩素分1.4%、灰分4.4%であった。

Table4に一般系廃プラスチックの分解結果を示した。

Table3 Reaction result of dechlorination

Catalyst		HCl generation [Cl/Cl in %]	Residual Chlorine [ppm]
Spent FCC	Ca Compound		
×	×	87.5	1150
○	×	66.1	830
×	CaCO_3	67.9	480
×	CaO	15.2	433
×	Ca(OH)_2	0.5	210
○	Ca(OH)_2	0.4	118

Table4 Reaction result of domestic plastic

	Cracked oil [wt%]	LPG [wt%]	Gas [wt%]	Residue [wt%]	Total [wt%]	HCl Generation [Cl/Cl in%]	Chlorine in oil [ppm]
Non catalytic	60.6	3.4	2.5	19.8	86.2	96.2	1258
Spent FCC	64.9	13.6	7.2	10.0	95.7	78.2	680
Spent FCC +Ca(OH) ₂ 20vol%	55.3	11.6	5.5	17.8	90.2	7.2	202
Spent FCC +Ca(OH) ₂ 30vol%	64.5	12.7	5.4	-	-	0	120
Spent FCC +Ca(OH) ₂ 30vol% +Iron ore 10vol%	48.2	11.1	2.9	16.7	78.9	0	85
Spent FCC +Ca(OH) ₂ 30vol% +FeOOH10vol%	50.8	14.7	6.4	23.1	95.0	0	74

Feed rate:0.08kg/kg-cat/h, Reaction temperature:430°C

Table4 より分解油の収率も触媒を用いた方が高く、LPG 分も多く得られたことがわかる。また、分解油は、PE の分解油と同様に無触媒の系で分解油がワックス分を多く含み固化化したのに対し、FCC 廃触媒を用いた系ではワックス分がほとんどなく液体の分解油であった。塩素分もモデルプラスチックと同様に無触媒に比べ低い値となった。Ca(OH)₂をFCC廃触媒に対して30%添加した時、高い脱塩素効果が得られた。発生する塩化水素の発生も見られず、発生する塩化水素をCa(OH)₂が十分に捕捉していることがわかる。

次に、Ca(OH)₂を用いた系で、さらなる塩素分の低減を目指し、鉄系化合物を用いて実験を行った。鉄鉱石とFeOOHを添加すると分解油中の塩素分がさらに低下しTR基準である100ppmを下回る値を与えた。鉄化合物を用いた場合の収率は、定常状態であればこれまでの傾向から分解油の収率が10%程度向上すると推定された。一般の廃プラスチックにはポリエチレンの他、ポリプロピレンポリスチレンPET等多種類のプラスチックが含まれる。これらについての同種類の触媒を用いて分解実施し、ポリプロピレンからは分岐パラフィン、オレフィンを中心とするC₄~C₂₀の炭化水素が、ポリスチレンからはBTX及び、より多くの側鎖を持つアルキルベンゼン類が生成した。また、電線被覆材等に使用される架橋ポリエチレンも容易に分解してLPG及び中間留分の炭化水素分を高収率で与えた。PETも一部分解し、BTX及びガス状炭化水素を与えた。

このように、FCC 廃触媒は幅広いプラスチックを効率よく分解し、主としてC₄~C₂₀程度の炭化水素を与えた。

3.4 分解油の成分・構造分析

Table5 に一般廃棄物系廃プラスチックと産業廃棄物系廃プラスチックの成分分析結果を示す。この結果より、一般廃棄物系廃プラスチックの分解油は50%以上が芳香族炭化水素であり、特に1環芳香族を多く生成している事が分かった。この1環芳香族はGC分析により、エチルベンゼン(約75%)を主成分とし、その他様々な1環芳

Table5 Chemical structure of cracked oil

	LLDPE [vol%]	RPF [vol%]
Saturate	36.6	19.3
Olefin	32.7	24.7
1ring Aromatic	22.4	41.8
2rings Aromatic	6.0	6.6
3+rings Aromatic	2.3	7.6

香族から構成されている事が分かった。

よってモデル廃プラスチックのみならず一般系廃プラスチックにおいても芳香族を多く含んだ分解油が得られることが分かった。

3.5 ベンチプラント試験

10kg/h程度の処理能力を有するベンチプラントを建設し(Fig.10参照)、ラボと同様の実験を行った。分解油の収率は60-70%ラボ装置と同等の収率が得られた。また、塩素分についてもラボ、ベンチプラント共に100ppm前後の値を示し、大きな違いは見られなかった。

Fig.11 にベンチプラントにおける連続試験の結果を示す。ここでの1回の試験は触媒重量と同じプラスチックの分解を行い、触媒重量の20倍の分解を行った。12回目で、ワックス分の非常に多い分解油が得られ触媒活性低下が伺えたため、分解油を分析したところ、分解油の

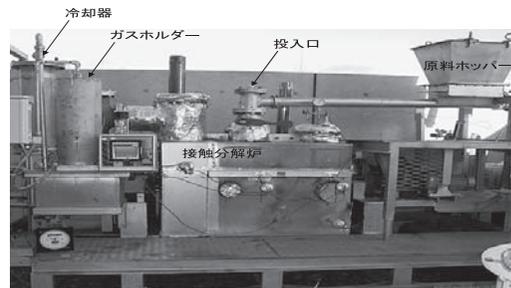


Fig.10 Bench plant of catalytic cracking system

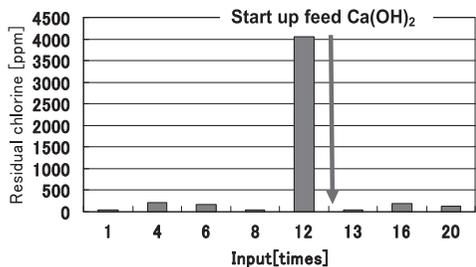


Fig.11 Residual chlorine of cracked oil (Bench plant)
Feed rate:0.25kg/kg-cat/h, Reaction temp.:430°C

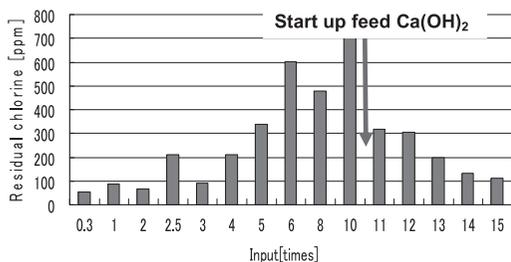


Fig.12 Residual chlorine of cracked oil (Lab)

成分は無触媒の分解油のように重油分が多くなっており、分解油中の塩素分も 4000ppm を超える高い値を示した。そこで、13 回目から $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を RPF に混合投入したところ、分解油の成分は触媒活性の高い時の状態に戻り、分解油中塩素分も 100ppm 以下を示し、脱塩素材が触媒寿命を延ばす効果があることが明らかとなった。

それを受け同様の実験を行った結果を Fig.12 に示す。これより、実験室においてもベンチプラント同様に触媒活性が低下し、分解油中の塩素分の高い状態から $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を RPF と混合投入することによって分解油のナフサ分が増加し、分解油中の塩素分は徐々に低下した。これは、脱塩素材が存在することで FCC 廃触媒に吸着している塩化水素と脱塩素材が速やかに反応することで触媒の塩素による活性点の被毒を防ぎ、分解に機能できるためであると考えられる。また、反応初期から $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を混合投入する実験も行った。この結果より、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を反応初期から混合投入することによって、触媒活性を安定的に高いレベルに保ち、分解油中の塩素分も一定のレベルを保持し得た。これより、塩化ビニル含有廃プラスチックの油化では、あらかじめ触媒中に一定量の脱塩素材を入れておき、廃プラスチック中の塩素分に応じた脱塩素材を混合投入することにより低塩素生成物を得た。

3.6 実証化の進捗

本プロセスについては、実証化あるいは工業化に向け、北九州 TLO からの実施許諾を受けて平成 22 年 8 月時点で 2-4t/day の処理能力を持つ実証プラントが 2 基試験運転中であり、安定的な運転性を示している。また、経済

産業省の予算支援を受けた平成 21 年度プラスチック高度原料化技術開発事業「廃プラスチックの FCC 廃触媒利用接触分解による石油化学向け高度原料化プロセス開発」(コーディネーター：(財)北九州産業学術推進機構、プロジェクトリーダー：藤元薫)の実証化研究チームが北九州エコタウンで処理能力 80kg/h の実証プラントを運転中である。

4. 結 論

FCC 廃触媒を用い、パドル攪拌型反応器により多種のプラスチックを含有する一般廃棄物系プラスチックを効率よく分解し得ることが分かった。含塩素プラスチックの混入時には、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ または $\text{Ca}(\text{OH})_2$ に加えて鉄鉱石や FeOOH を添加して用いることにより分解油中の塩素濃度も著しく低減し得た。また、原料中に脱塩素剤を混合投入することで FCC 廃触媒の長寿命化が図られる共に、分解油中の塩素分も 100ppm 程度の値を安定して維持することができる。

FCC 廃触媒は流動性が高く、容易に攪拌して固形プラスチックと混合し得、また熱の伝導も良好であるため優れた反応媒体であると共に優れた分解能を持つ。

また、本プロセスは、固形プラスチックを連続的に投入し、投入されたプラスチックは速やかに分解され、油蒸気として反応系外に導出される為、高温の反応器ゾーンに存在するプラスチックの量は従来の熔融分解法に比較して著しく少なく、安全性の観点からも優れていると結論される。

謝 辞

本研究は福岡県リサイクル総合センターおよび、(社)プラスチック処理促進協会の財政的援助によって実施された。また、生成油の詳細分析では、(社)プラスチック処理促進協会の多大な支援をいただいた。ここで深甚な謝意を表するものである。

References

1. Plastic management institute, <http://www.pwmi.or.jp/>
2. H. Ibe, Technology for Feedstock Recycling of Plastic Wastes, CMCSHuppan, pp.14-25, (2005)
3. H. Tachibana, Technology for Feedstock Recycling of Plastic Wastes, CMCSHuppan, pp.189-202, (2005)
4. K.Takuma, Y. Uemichi, A.Ayame, Appl. Catal. A 192, pp.273-280, (2000)
5. M. G. Yang, I. Nakamura, K. Fujimoto, Catal. Today 43, pp.273-280. (1998)

食品廃棄物エタノール化リサイクルシステム実験事業¹

日高亮太²・芝池秀治²・木内崇文²・Suthasinee. Praneetrattananon²

Experimental project on the system of recycling food waste by converting into ethanol

Ryota HIDAKA², Hideharu SHIBAIKE²,
Takafumi KIUCHI² and Suthasinee. Praneetrattananon²

Technology Headquarters Engineering R&D Institute, Nippon Steel Engineering CO., LTD.

Abstract

The food waste is drained about 20,000,000 t a year in Japan, and recycling rate of food waste in industrial waste system holding 3,400,000 t of those is 48%, but, as for the recycling rate of remaining business system / home system wastes, is less than 5%, which is processed destruction by fire without being used. In this business model, ①Even a few impurities mixed in the food waste, by using the process where the carbohydrate in food waste has been selected for saccharification, recycling has been enabled. ②The cost pressure factor is excluded by cascade uses both the exhaust heat which is not made utilization of existing garbage incineration facilities, and treating residual substance after recycling with an existing incinerator. ③The saccharification liquid of food waste could generated to be the absolute ethanol, which can be processed to the E3 gasoline that is the fuel for the vehicle as a final energy form. Although it does not spread at present, as for the use of fuel of ethanol, the spread is anticipated from a point of view of an anti-global warming measure several years later, and it is thought that a market of ethanol will be enlarged. This business model will break off the conventional problems and demonstrate for a new recycling system.

Key words : Ethanol, Food Waste, E3 gasoline, Incinerator

1. 結 言

新日鉄エンジニアリングでは、地域で収集された食品廃棄物からエタノールを製造し、その地域の中でエネルギー利用していく地産地消・地域循環型事業の成立性を実証するため、NEDO（新エネルギー・産業技術総合開発機構）の委託を受け、2005年度から5年間の事業化実験に取り組んだ。ここでは本実験事業の概要、これまでの成果を紹介する。

食品廃棄物は、家庭から排出される家庭系一般廃棄物、商店などの事業者から排出される事業系一般廃棄物、食品工場などから排出される産業廃棄物などその種類は多様である。しかしながら、これをバイオマス系原料としてとらえた場合、現状でも収集運搬のシステムができあがっており、その仕組みに少し工夫を加えるだ

けで、逆有償での原料調達が可能だと考えることができる点に大きなメリットがある。

また、食品廃棄物からエタノールを製造しようとする場合、エネルギー転換プロセスに必要となる熱や電気といった外部エネルギーの供給、またエネルギー化プロセス残渣の処理も大きな課題であるが、エタノール製造プラントを既存の廃棄物焼却施設に隣接させて建設することで、非常に有利な条件を提供することができる。すなわち、廃棄物焼却施設には可燃ごみを焼却した際に発生する大量の熱があり、これを回収して発電を行うようなケースですら低温の蒸気や安価な電力などが十分利用可能である。さらに、エタノール化設備から排出される残渣類も焼却施設を使って処理できるし、そこからの熱回収もまた可能である。

食品廃棄物のエタノール化実験事業は、まさにこのような大きな利点を生かした、バイオマスエネルギー利用の新しい取り組みであると言える。

1. 平成 22 年 11 月 4 日 本会第 125 回例会において発表

2. 新日鉄エンジニアリング株式会社技術開発研究所

平成 22 年 8 月 6 日受理

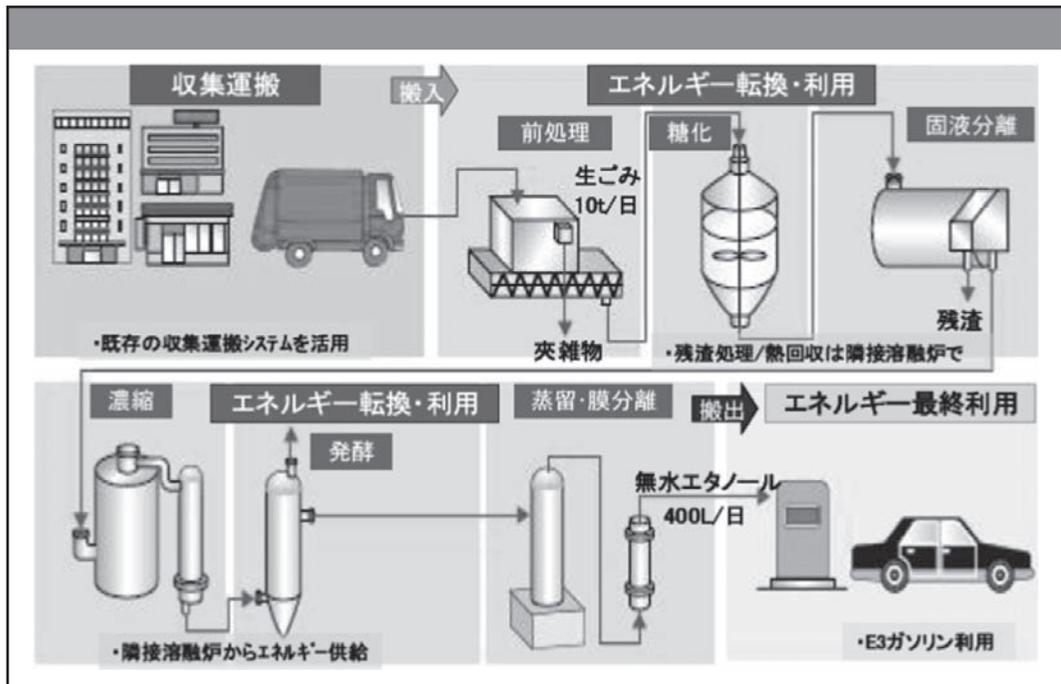


Fig.1 Outline of the experimental system

2. 実験概要

本実験事業は、NEDO が 2005 年度に公募した「バイオマスエネルギー地域システム化実験事業」の採択を受けた全国 7 箇所の実験のうちの一つで、新日鉄エンジニアリングが北九州市、西原商事（北九州市内の事業系一般廃棄物収集運搬事業者）とともに一貫の実験推進にあっているものである。2006 年度に実験設備の製作、建設を行い、2007 年度から 3 年間の実証実験を実行した。本実験事業では、食品廃棄物中に多く含まれるご飯やパンなどの炭水化物に注目し、この炭水化物を選択的に糖化、エタノール発酵を行い、食品廃棄物から液体燃料としてのエタノールを産み出す新規のリサイクルシステムの確立を目指している。Fig. 1 に実験の全体フローを示すが、収集運搬からエネルギー最終利用までの一連のシステムの技術、経済性、社会定着性等を実証、評価するのが実験の目的である。エネルギー化設備の規模としては、食品廃棄物 10t/日（夾雑物を含んで 12t/日）から、約 400L/日の無水エタノール製造を目標とした。

実証すべき主たる課題を収集運搬、エネルギー転換、エネルギー最終利用の別に以下のように設定した。

2.1 収集運搬システム

食品廃棄物のリサイクルが進まない大きな理由のひとつは収集運搬にある。すなわち、処理プロセスに悪影響を与えない完全な分別排出がなされにくいこと、分

別状態での収集運搬に手間とコストがかかることである。これらの課題を解決するため、本実験事業では以下のような工夫を導入してその効果を確認している。

- 1) 食品廃棄物中の炭水化物のみ選択的に糖化したのち固液分離するプロセスを活用し、多少の夾雑物が混入していても処理可能なシステムとすることにより、排出者の生ごみ分別のための負担を軽減した。
- 2) 食品廃棄物とその他可燃物を 1 台の車両で同時運搬可能とするため 2 室分別収集車を開発し、分別収集運搬費用の上昇を防止した。

さらに今回収集する食品廃棄物は、デパートやスーパー、ホテル、コンビニといった大規模事業者から排出される事業系一般廃棄物を主体として計画したが、将来は小規模排出者からの生ごみ、特に量的に最も多い家庭系一般廃棄物の取り込みを目指すため、住民に分別排出へのインセンティブを与える取り組みを行政、地元環境団体の協力を得て実験的に行った。

すなわち、北九州市の環境パスポート事業（環境保全に役立つ市民活動を、地域通貨等のポイントバックにより支援するもの）との連携によるモデル商店街・近隣家庭からの分別排出奨励や、モデル小学校・病院の給食残渣の分別収集などを行った。

2.2 エネルギー転換・利用システム

食品廃棄物に限らずバイオマスのエネルギー化について従来から指摘されている課題は、一般にエネルギー転換効率が低いこと、エネルギー化プロセスにおい

て外部エネルギーを必要とすること、またエネルギーを取り出したあとの残渣の処理に費用を要することなどである。これらの課題を克服するため今回の実験事業では、以下のような特長を持ったシステムを採用し、その効果を確認した。

1) 食品廃棄物を原料とした糖化液が窒素分やビタミンなどの栄養を豊富に含むことを利用し、エタノール製造工程のコスト高の要因ともなる栄養補助剤の添加を不要とする。

2) エタノール発酵に凝集性酵母を使用することにより、高速エタノール生成、高収率発酵を実現し、効率のよいエタノール連続発酵の実現を目指した。さらに蒸気滅菌を行う必要をなくしてエネルギーコストの大幅低減を目指した。

また、今回エネルギー転換工程での最大の特長として、隣接するごみ焼却炉の活用をあげることができる。本施設は廃棄物をガス化溶融処理し、排熱を蒸気として回収して発電を行っている施設であるが、これにエタノール化設備を併設することで、以下のようなメリットの享受を狙った。

3) 既存ごみ焼却炉の低圧蒸気を糖化、発酵、蒸留等のエタノール製造工程に利用、また焼却炉発電電力の供給を受けることでエタノール製造コストを低減する。

4) 食品廃棄物から糖分を除いた後の残渣を既存ごみ焼却炉で焼却処理し、電力や蒸気としてエネルギー回収することでバイオマス熱量のカスケード利用を行うとともに、残渣処理コストを低減する。

2.3 エネルギー最終利用システム

バイオマスエネルギーの活用においては、その用途の安定性、利用のしやすさもまた重要な要素である。エタノールの自動車用燃料としての利用には、単にガソリンに混合して利用する方法と、ガソリンのオクタン価向上材である ETBE の製造原料として使用する方法とがあるが、本実験事業では直接混合方式をとった。

1) ガソリンにエタノールを 3%混合して E3 ガソリンを製造し、北九州市の公用車、市内企業の業務用車に使用する。またエタノールは化石燃料代替として、北九州市内企業の産廃焼却炉の助燃材としても利用した。

3. 実験結果

これまでに得られた実験結果について、エネルギー転換を中心に、以下項目別に述べる。

3.1 食品廃棄物の組成

本実験事業で使用している食品廃棄物は、スーパーマーケット、デパート、コンビニ等の食品販売店舗や、ホテルやレストラン等の飲食店などから排出される事業系一般廃棄物を中心に、家庭からの生ごみ、病院・小学校の給食残渣を一部含んだものから構成されている。

これらの食品廃棄物の排出量加重平均組成を見ると、

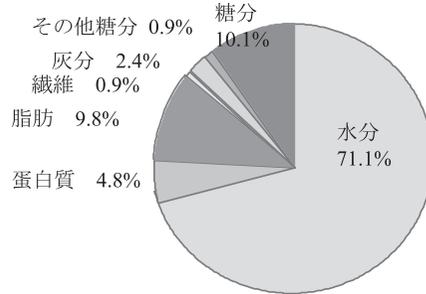


Fig.2 Component elements of the food waste

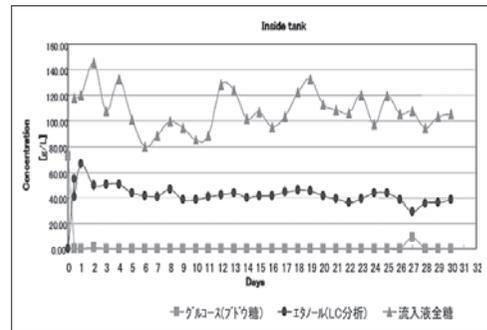


Fig.3 Result of the 30days continuous runs

Fig.2 に示すように水分が約 70%、糖分および糖に変わりうる炭水化物分が合計して約 10%であった。コンビニからの排出物では売れ残り弁当などが多いため糖分が 20%以上と高く、逆に家庭ごみは野菜くずなどが中心で平均よりやや低い結果であった。糖分とともに注目されるのが油分の比率の高さで、調理用植物油が中心と思われる油分が 10%程度あり、このために食品廃棄物全体の保有熱量も想定より高い数字となった。

この結果を見ると、エネルギー原料たるバイオマスとしては価値が低く考えられがちな食品廃棄物が、含有水分を除いた乾物ベースで判断すれば非常に価値の高い資源だということが言える。

3.2 凝集性酵母による連続発酵

本実験で使用しているエタノール発酵酵母は、熊本大学が保有している *Saccharomyces cerevisiae* KF-7 という耐酸性、耐塩性に優れ、かつ凝集性のある酵母である。このため、発酵は連続発酵で操作されており、これまでに条件をさまざまに変えた 2 週間程度の短期試験を 34 回行ったほかに、約 30 日間の連続試験を 2 回行ってきた。その連続試験結果の一部を Fig.3 に示すが、全期間を通じて安定した発酵が保たれており、残糖もほとんどなく、非常に効率のよいエタノール生産が行われていることを示している。発酵リアクタへの入口糖濃度か

Table 1 Analyze data of the ethanol from food waste

項目	単位	JASO規格	製品エタノール
外観		無色透明で懸濁物・浮遊物のないこと	無色透明
アルコール分	vol%	99.5以上	99.6
メタノール	g/L	4.0以下	2
水分	vol%	0.70以下	0.09
有機不純分	g/L	10以下	6.7
電気伝導度	μS/m	500以下	42
蒸発残分	mg/100mL	5.0以下	0.1
銅	mg/kg	0.10以下	0.05
酸度(酢酸として)	wt%	0.007以下	0.0002
pHe	—	7.0±1.0	6.3
硫黄分	mg/kg	10以下	3未満

ら見た理論エタノール生成量に対する発酵収率は、97-98%に達した。

3.3 製品エタノールの品質

発酵によって製造されたエタノールは、蒸留、脱水工程を経て無水エタノールにまで純度を上げているが、品質データ例は Table 1 のとおりである。自動車用燃料に使用するエタノールに対して自動車技術会が提唱している JASO 規格に対しても、同表に示すようにすべての項目で基準をクリアした。

基準をクリアしたことを踏まえ、2009年2月より12月まで北九州市公用車等約20台でE3の走行試験を実施し特に問題のないことを確認した。

3.4 糖化による油回収

本実験で初めて確認されたのが、糖化工程における油分の回収である。これは弁当や給食などの調理に用いられた植物油を主体とする油分が、糖化による炭水化物分の分解とともに分離し、回収されたものと考えられる。回収油の性状を見ると、Table 2 に示すように A 重油との比較において、動粘度と発熱量でやや劣るものの、硫黄分などは低く、燃料としての利用が十分可能なものと判断される。エタノール以外にエネルギー価値のある油分が得られることは、本プロセスの効率性をさらに高める可能性のあるものと言える。

3.5 エネルギー転換効率

個別プロセス確認実験、プラント全体の長期連続実験の結果に基づき、実用化規模での設備計画を行い、この計画におけるエネルギー転換効率、事業性等の評価を行った。ここでの想定条件は、対象人口45万人、収

Table 2 Analyze data of the recycled oil

	反応	引火点 ℃	動粘度 (50℃) Cst	流動点 ℃	残留 炭素分 Wt%	水分 Vol%	灰分 Wt%	硫黄分 Wt%	発熱量 kJ/kg
A重油 1号	中性	60 以上	20 以下	5 以下	4 以下	0.3 以下	0.05 以下	0.5 以下	39,100
C重油 1号	中性	70 以上	250 以下	—	—	0.5 以下	0.1 以下	3.5 以下	41,700
回収油	—	72.5	26.5	2.5	0.5	0.2 未満	0.01	0.01	36,469

Table3 Comparison the results with the targets

項目	開発目標	試験結果
生ゴミ処理	10t/日	10t/日
発生エネルギー	無水エタノール 312kg/日 (400L/日)	379kg/日 (486L/日)
	回収油 (A重油相当)	— 660kg
エネルギー転換率	エタノールのみ	15%以上 23%
	回収油込み	— 75%

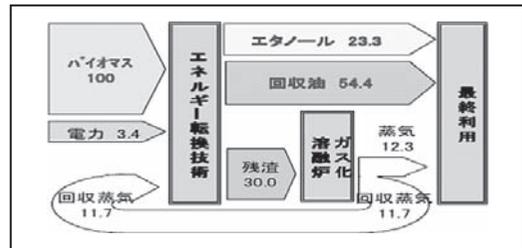


Fig.4 Energy balance

集エリア面積100km²の市街地、廃棄物発生量410t/日、うちエタノール化対象の食品廃棄物63t/日(事業系一般廃棄物を対象)、廃棄物ガス化溶融炉540t/日に隣接してエタノール化設備を建設することとした。

この前提におけるエネルギー収支は Fig.4 のように計算される。エネルギーバランス上、エタノール化で発生する残渣の保有するエネルギーから回収した蒸気をエタノールプロセスで必要とする蒸気はまかなえるので、エネルギー転換効率は約23%となる。また加えて回収油分を合計するとエネルギー転換効率は約75%と、さらに高くなる。

3.6 開発目標と実験結果総括

以上、2009年度までに行なった実証実験において、当初の開発目標と実験結果を比較したものが Table 3 である。当初は生ごみ10tから400Lの無水エタノール製造を目標としていたが、約500Lまでの無水エタノール製造が可能となった。糖分が生ごみ中に約10%含まれることから計算した理論エタノール収量は625Lとなるため、歩留まり約80%で生ごみからエタノールを製造する技術を構築したことになる。ロス分としては残渣とともに外部に出ていく糖、雑菌に消費されてしまう糖等があるが、設備及び運転の改善により Table 3 の開発目標はすべてクリアできた。

また、回収油については当初は回収できると想定していなかったが660kgものA重油相当の油が回収できるため、その用途によっては有効なエネルギー源となる。

4. おわりに

以上、食品廃棄物からエタノールを製造して自動車用燃料としてリサイクルする実験について述べてきた。これまでに技術面の課題はすべてクリアし、エンジニアリング面でも実用規模での確認ができたと考えている。あとは本技術をいかに世の中に理解してもらい、普及させていくかにかかっていると見えよう。

そういった視点で実は最大の課題は、食品廃棄物の収集（入口）と製造したエタノールの利用（出口）の問題である。言うまでもなく食品廃棄物の分別収集には自治体等、行政の仕組みの変革が必要であるし、また食品廃棄物を排出する住民や企業の積極的な協力が必要である。またエタノールの利用に関しても、行政主導の優遇政策や石油業界等の積極的な支援が不可欠だと思われる。

2002年に策定された「バイオマスニッポン総合戦略」（その後2006年に見直し）¹によると、わが国における食品廃棄物は全国で約2,000万トン/年発生、そのうち80%が未利用であるとされている。一方同報告の中で、中長期的な観点から国産バイオ燃料として、2030年頃にはエタノール600万kL/年、バイオディーゼル10-20万kL/年が生産可能と試算されている¹が、この中には食品廃棄物由来のエタノールは想定されていない。もし全国で発生する食品廃棄物をすべてエタノール化することができたと仮定するならば、600万kL/年の1割以上を作り出すことができることから、本システムの普及が大いに期待される。

References

1. http://www.maff.go.jp/j/biomass/b_energy/pdf/kakudai01.pdf

リサイクルガラス造粒砂「サンドウェーブG」を用いた ヒートアイランド現象の抑制¹

徳島 淳平²・中嶋 清実³・河野 伊知郎³・リサイクルガラス造粒砂協会⁴

Reduction of Urban Heat Island Phenomenon Using the Recycled Granular Glass Sand "Sandwave G"

Junpei TOKUSHIMA², Kiyomi NAKASHIMA³, Ichiro KONO³ and
The recycled granular glass sand association⁴

²Toei co., Ltd, ³TOYOTA NATIONAL COLLEGE OF TECHNOLOGY and ⁴The recycled granular glass sand association

Abstract

The purpose of this study is to clarify the surface temperature rise control effect of open graded asphalt pavement using the recycled granular glass sand "Sandwave G" through experimentation. In this paper, three kinds of asphalt pavement were used: open graded asphalt pavement using Sandwave G, open graded asphalt pavement, and dense graded asphalt pavement. The results showed that the surface temperature of open graded asphalt pavement using Sandwave G were significantly lower than surface temperature of the others pavement. Therefore, it be clarified to Sandwave G can control the surface temperature rise.

Key words: Recycle, Granular glass sand, Sandwave G, Urban heat island, Rainwater storage

1. はじめに

昨今、環境配慮型の循環資源を用いたリサイクル資材は非常に増えてきた。しかし、実際には既存の資材と置き換えて使用するまでの道のりは遠く積極的な循環型社会形成の推進は厳しい状況である。ところが、COP5以降特にコペンハーゲンで開催された COP15 では 2020 年までの地球温暖化抑制の取組が大幅に加速したものとなった。日本でもこれに合わせて法整備が進み、改正省エネ法や温対法をはじめとしてさまざまな施策が経済発展と合わせて行われてきている。本研究では、リサイクルが困難なガラスを用いた建設資材であるリサイクルガラス造粒砂「サンドウェーブG」を用いて、自然砂より突出した透水性と締固めた段階で 30%以上の空隙率を有する特性を活かし、地球温暖化抑制効果を得る用途を模索することを目的としている。その結果、これから加速する環境整備事業への積極利用につながることを望むものである。具体的には、愛知県の東浦町庁舎において環境治水(集中豪雨

対策)という側面の他にサンドウェーブGに隙間貯留された雨水が再び透水性舗装(開粒度アスファルト)を通して蒸発することによりどの程度、温度上昇抑制効果があるのか検証を行った。

2. リサイクルガラス造粒砂

今回、研究に用いたガラス造粒砂はガラスリソーシング株式会社が技術開発したものであり、色付きのガラス瓶およびガラスくずを原料として、トーエイ株式会社のガラス造粒砂作製プラントにて製造されたリサイクルガラス造粒砂である¹。このガラス造粒砂は「サンドウェーブG」という名称のものである。Fig.1に研究に用いたリサイクルガラス造粒砂サンドウェーブGを示す。また、製

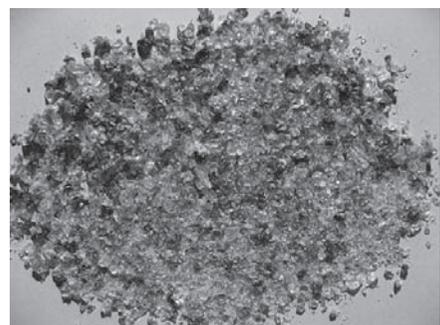


Fig.1 Recycled granular glass sand "Sandwave G"

1. 平成 22 年 11 月 4 日 本会第 125 回例会において発表

2. トーエイ (株)

3. 国立豊田工業高等専門学校

4. リサイクルガラス造粒砂協会

平成 22 年 8 月 20 日受理

品の特性を以下に記す。

1. これまで廃棄、埋立処分されていたガラスびんやガラスくずを 100%原料とするリサイクル材であり、資源の有効利用および埋立地の延命を図ることができる。
2. 鋭利なファセット（劈開面）がなく、土壌における環境基準をクリアした安全な造粒砂である。
3. 自然砂に比べ、粒度や性能にバラツキ（工場生産のため、地層による粒度が変化の心配がない）が無く、経時変化（腐食、劣化、性能ダウン等）もない。
4. 透水性が高い($10^1 \sim 10^2$ cm/s)。
5. 現場締固めにおいて、含水比の影響が少なく一定の密度が得られる。
6. 力学特性も山砂と比べて同等以上である。
7. 山林を伐採し砂を採取するのに比べ、自然環境破壊をしないとともに、30%の CO₂削減ができる。

以上の特性を活かし、軟弱地盤改良工事の工法の一つであるサンドドレーン工法やサンドコンパクション工法のパイル砂として利用されたり、サンドマットや液状化抑制効果を利用した埋設物の埋め戻しなどに利用されている。

3. 東浦町庁舎駐車場での施工

2006年5月、東浦町において環境治水の一環で庁舎内駐車場の一部に、サンドウェーブ G を路床材として使用した雨水貯留層を設け、庁舎内の雨水を透水性舗装より浸透させ、一時的に貯留できるように施工を行った。

この工事は、表層のひび割れなどが進む庁舎正面の駐

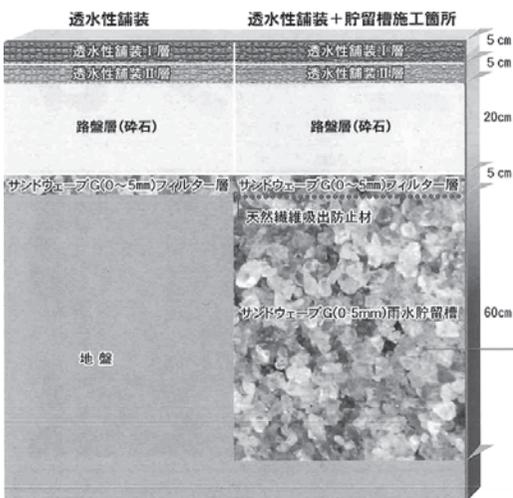


Fig.2 A schematic diagram illustrating the construction

車場を 729 平方メートルにわたり透水性舗装工を行い、障害者駐車場(56m²)と、東側駐車場(52.5m²)の 2 箇所に雨水貯留施設を設置した。透水性舗装工は、路床より上 1 層目にサンドウェーブ G をフィルター層として厚さ 5cm にて設置し、その上に路盤層（砕石）、透水性機能を持つアスファルト舗装で仕上げた。雨水貯留施設は、路盤より下を 60cm 掘削した路床部分にサンドウェーブ G を敷き詰めた。Fig.2 に施工概略図を示す。

4. 実験方法

4.1 物理試験項目

本研究で現場実測試験を行う前に、基本的な物理的性質を把握するために以下のような物理試験を行った。なお、それぞれの実験は JIS に準じて行った²⁾。

含水比試験（土の含水比試験 JIS A 1203）

密度試験（土粒子の密度試験 JIS A 1202）

粒度試験（土の粒度試験 JIS A 1204）

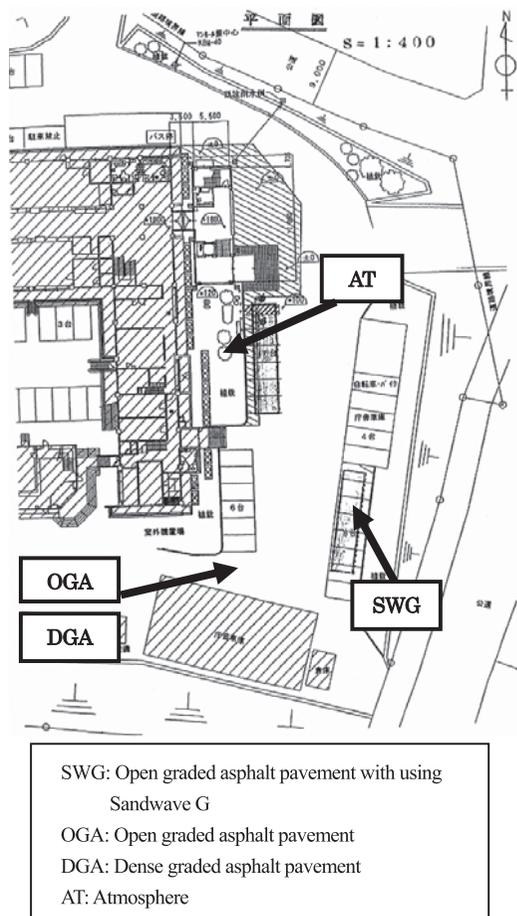


Fig.3 The location map of thermo couples



Fig.4 A data logger



Fig.5 A thermo couple

4.2 現場実測試験

雨水貯留施設にリサイクルガラス造粒砂を用いた場合の温度上昇抑制効果を確認するため、前述した東浦町役場駐車場で現場実測試験を行った。Fig.3に熱電対の設置場所を示す。測定箇所はサンドウェーブG施工の路面温度(SWG)、開粒度アスファルトの路面温度(OGA)、密粒度アスファルトの路面温度(DGA)、および外気温(AT)である。実測期間は平成19年6月27日～10月5日の約3ヶ月とし、データロガーと熱電対を用いて測定を行った。Fig.4にデータロガー、Fig.5に熱電対の写真を示す。

5. 実験結果および考察

5.1 物理試験結果および考察

Table 1 に含水比試験および密度試験の実験結果を、Fig.6 に粒度試験から得られた粒径加積曲線を示す。

まず、含水比については一般的な砂の含水比の値が約10-40%であるのに対して、今回実験に用いたリサイクル

Table 1 Water content test and Density test results

Water content test	
Water content	2.3%
Density test	
Density	2.51 g/cm ³

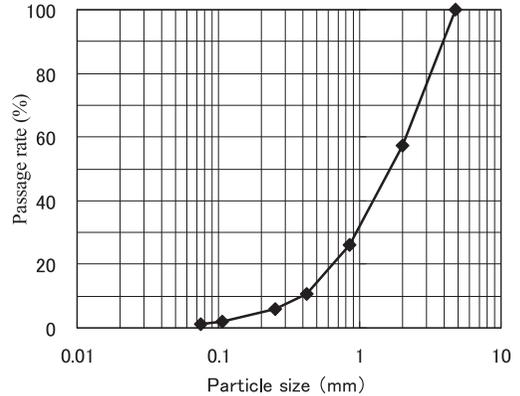


Fig.6 Grain size accumulation curve

ガラス造粒砂サンドウェーブ G の含水比は 2.3%であり、非常に小さい値となっている。密度試験結果に関しては一般的な砂の密度が 2.6-2.7g/cm³ であるのに対し、2.5g/cm³ となっており、僅かではあるが小さい値となっている。

粒度試験結果に関しては、Fig.6 の粒径加積曲線からサンドウェーブGの粒径は0.075-4.75mmの範囲に分布していることがわかる。また、0.075mm以下のシルト分は1.2%と少なく 0.075-0.425mm の粒径の粒子は全体の 10.8%に留まり、0.85-4.75mm の粒径の粒子が急激に増加していることがわかる。

5.2 現場実測試験結果および考察

今回の実測期間では、8月中旬に高気圧の勢力が強まり、8月16日に熊谷(埼玉県)、多治見(岐阜県)で40.9℃と、これまでの国内最高気温の記録を更新したほか、各地で日最高気温が観測史上1位の値を更新した。また、東浦町では、8月13日、14日に降雨があり、サンドウェーブGで施工を行った貯水槽に水を補給することができた。よって、本報告では、8月13日から8月19日までの7日間のデータを示す。

Fig.7 は各路面温度および外気温の経時変化を示したものである。この図より SWG は OGA よりも常に低い路面温度を示していることがわかる。国内最高気温が更新された8月16日の最高気温は午後1時頃であり、その時、5℃程度の温度低減効果がみられる。また、DGAについては OGA よりも若干低い温度を示しているが、ほぼ、同一と見なすことができる。よって、SWGはOGAおよびDGAよりも路面温度が常に低く、また、最高気温時に、5℃程度の温度上昇抑制効果があることが確認された。

6. まとめ

リサイクルガラス造粒砂を用いたヒートアイランド抑

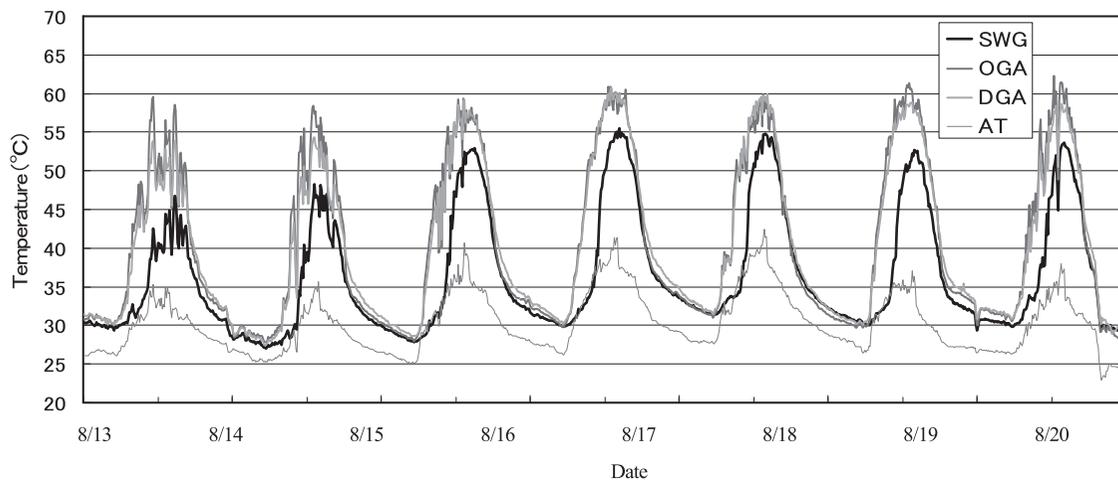


Fig.7 Change in temperature over time

制対策の研究を行った。以下にその要約を記す。

- (1) リサイクルガラス造粒砂サンドウェーブ G にはヒートアイランド抑制効果として温度を低減効果があり、ヒートアイランド抑制対策として有効である。
- (2) 計測期間約3ヶ月の結果、リサイクルガラス造粒砂サンドウェーブ G は温度低減効果として平均 5°Cの温度低減効果があり、最高では9°Cの温度低減効果がある。
- (3) リサイクルガラス造粒砂サンドウェーブ G の温度低減効果は、気温が 25°C以上で温度低減効果がより発揮さ

れる。

- (4) リサイクルガラス造粒砂サンドウェーブ G は環境整備事業に適した建設資材である。

References

1. Toei co., Ltd : Sandwave G Leaflet, Toei co., Ltd (2008)
2. The Japanese Geotechnical Society : *Doshitsu Jikkenn Kihon toTebiki*, The Japanese Geotechnical Society, (2001)

金子 敏行²

Effective Utilization of BOF slag for Hot Metal Dephosphorization and Stabilization of Fluorine

Toshiyuki KANEKO²

²Oita Works, Nippon Steel Corporation

Abstract

The recycling and reuse of BOF slags still faces many technical and environmental challenges. In the present work, we examined the dephosphorization of 50 kg hot metal at 1350°C when using a BOF slag. Although the BOF slag initially contains 2.2mass%P₂O₅, the efficiency of CaO utilization during dephosphorization while using BOF slag was determined to be higher than when using burnt lime. This is because the melting point of dephosphorization slag is lower than that of burnt lime. It was also found that addition of P₂O₅ to BOF slag up to P₂O₅/CaO=0.125 does not prevent dephosphorization. Therefore, it is believed that BOF slag could be reused for hot metal dephosphorization. When fluorine-bearing slag was added to BOF slag, the dephosphorization rate of the hot metal increased. It should be also noted that fluorine in the slag after hot metal dephosphorization was stabilized as 3(3CaO·P₂O₅)·CaF₂ in the case of using low basicity slag.

Key words: Hot Metal, Dephosphorization, BOF Slag, Converter, Recycle, Fluorine

1. 緒 言

溶銑炉と転炉を有する一貫製鉄所では、溶銑 1ton 当たり約 300kg の高炉スラグと約 100kg の転炉スラグが発生する。高炉スラグは主にセメント原料として活用されている。一方、転炉スラグは路盤材などに利用されているもののその量は限られており、更に資源価値の高いものに仕上げる開発が求められている。また、転炉スラグの発生量そのものを低減することも、もう一つの大きな課題であり、リサイクル活用の試みがなされている¹⁻³。

本報告では、転炉から排出された含りんスラグを溶銑脱りん処理の脱りん剤としてリサイクル活用し、スラグ発生量を低減しつつ、排出スラグ中のりん酸を濃縮してスラグの資源価値を高める方法について実験室規模での検討を行った結果について述べる。また、転炉スラグをリサイクルする際、フッ素が混入した場合の脱りんへの影響とフッ素の形態および溶出挙動についても述べる。

2. 実験方法

2.1 転炉滓と生石灰の溶銑脱りん挙動の比較

1. 平成 22 年 11 月 4 日 本会第 125 回例会において発表
2. 新日本製鉄(株)大分製鉄所
平成 22 年 8 月 3 日 受理

実機の転炉(BOF;Basic Oxygen Furnase)から排出された転炉滓を脱りん剤として 100%使用した溶銑脱りん挙動と、生石灰を使用した溶銑脱りん挙動を比較した。

実験には Fig. 1 に示す高周波大気溶解炉を用いた。所定の成分に調整した 50kg の溶銑を溶製して 1350°C 一定とした後、その中に転炉滓または生石灰と鉄鉱石の混合粉体を 20 分間、純酸素ガスで吹き込む方法を採用した。その際、酸素と生石灰の重量比 CaO/O を系統的に変化させ、両者の脱りん挙動を比較した。

処理中の溶銑の温度は、1350±15°C になるように炉の

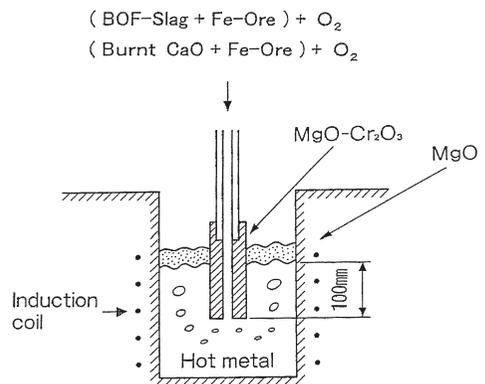


Fig. 1 Experimental apparatus

パワー調整により制御した。

2.2 りん酸を添加した転炉滓による溶銑脱りん挙動

溶銑脱りん反応におよぼす転炉滓中の P_2O_5 濃度の影響を調べる目的から、転炉滓($P_2O_5=2.2\text{mass}\%$)に事前によりん酸カルシウムを混合した粉体を使用し、上記と同じ要領で脱りん処理を行い、粉体中の P_2O_5 濃度を増やしたことによる脱りん反応への影響を調べた。

2.3 転炉滓とフッ素含有スラグによる溶銑脱りん挙動

フッ素を 0.66 mass%含有する製鋼スラグと転炉滓を 1:3 の重量割合で混合したスラグ粉体と鉄鉱石の混合粉体を溶銑中に吹き込み、脱りん反応およびフッ素の溶出挙動への影響を調べた。フッ素溶出量の測定は、いずれの実験も環境庁告示 46 号に準じて実施した。

3. 実験結果

3.1 転炉滓と生石灰の溶銑脱りん挙動の比較

Fig. 2 に CaO 源として生石灰のみを用いて脱りんした場合の CaO 吹き込み量と溶銑中りん濃度 [%P] の関係を、Fig. 3 には転炉滓のみを使用した場合の CaO 吹き込み量と [%P] の関係を示す。同一 CaO 吹き込み量で [%P] の低下代を比較すると、りん酸を含む転炉滓を用いた方が明らかに生石灰を用いるより脱りんが有効に進行している。

なお、横軸の CaO 供給量は処理時間に比例しているため、[%P] の時間推移にほぼ対応している。Fig. 3 の ■印は、供給粉体量が多すぎて吹き込みが困難であったため、鉄鉱石を混合せずに転炉滓のみを吹き込んだデータである。この条件では、吹き込みノズル先端における鉄鉱石の頭熱および分解吸熱による冷却効果が得られないため、低温で有利に進行する脱りんには不利な条件となっている。

Fig. 4 に CaO と酸素の重量比 CaO/O と脱りん CaO 利

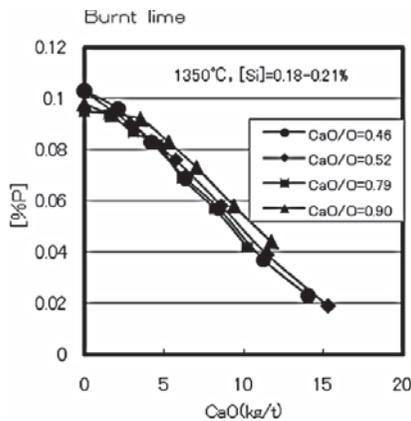


Fig. 2 Change in [P] with burnt lime based flux

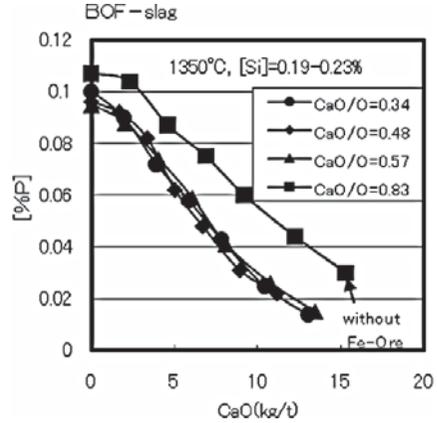


Fig. 3 Change in [P] with BOF-slag based flux

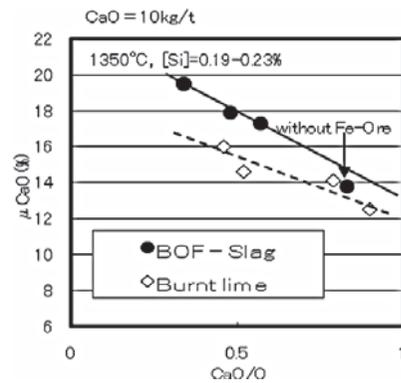


Fig. 4 Relationship between CaO/O and μ CaO

用効率 (μ CaO) の関係を示している。CaO/O の全範囲で、転炉滓で脱りんの方が生石灰を使用するより脱りん反応が高い効率で進行していることがわかる。

なお、脱りん CaO 利用効率は、CaO を 10kg/t 供給した時点での脱りん量 $\Delta[\%P]$ から、反応生成物を(1)式の脱りん反応式で生成する $3CaO \cdot P_2O_5$ と仮定して、全 CaO 供給量に対して $3CaO \cdot P_2O_5$ の形態で脱りに使われた CaO 量の比率を算出した値である。



3.2 りん酸を添加した転炉滓による溶銑脱りん挙動

りん酸を添加して P_2O_5 濃度を高めた転炉滓と鉄鉱石の混合粉体を吹き込んで、脱りん挙動を比較した結果を、Fig. 5 に示す。◇印は CaO 源を転炉滓 ($P_2O_5=2.2\text{mass}\%$)のみとした場合の溶銑脱りん曲線であるが、それに対して転炉滓にりん酸を添加して P_2O_5

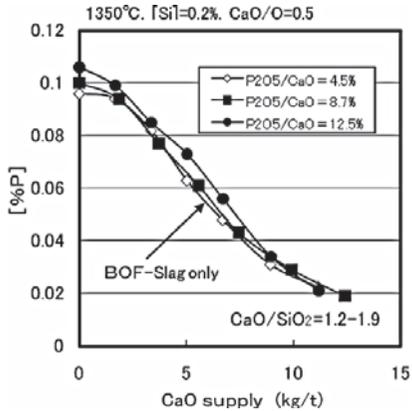


Fig. 5 Change in [%P] with P₂O₅ added BOF-slag

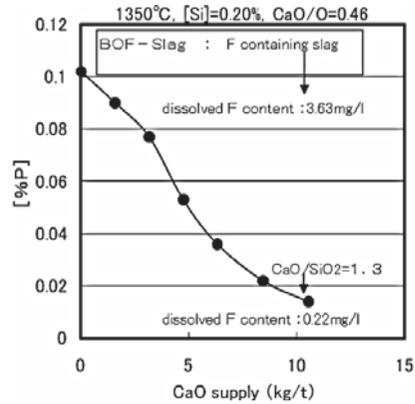


Fig. 7 Change in [%P] with mixture of BOF-slag and F-containing slag

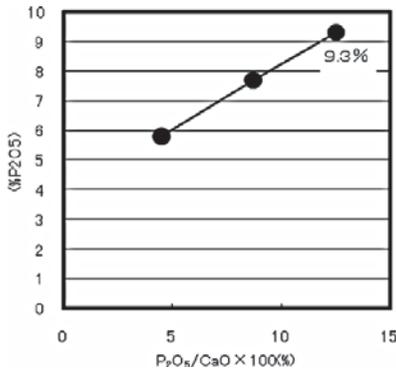


Fig. 6 Relationship between P₂O₅/CaO and (%P₂O₅)

濃度を最大で3倍近くに増やしたにも関わらず、脱りん
の進行にほとんど差が認められない。りん酸を添加する
ほど処理後のスラグ中 P₂O₅ 濃度は当然ながら高く成る
が、本実験の範囲では Fig. 6 に示すようにりん酸添加量
に対して直線的に増大した。りん酸を最も多く添加した
水準では、P₂O₅ 濃度が9.3mass%まで濃縮している。

3.3 転炉滓とフッ素含有スラグによる溶銑脱りん挙動

Fig. 7 に転炉滓とフッ素含有製鋼スラグ(0.66 mass%)を
3 : 1 に配合した混合スラグによる脱りん挙動を示す。

フッ素含有製鋼スラグのフッ素溶出値は3.63mg/lと環
境基準の0.8mg/lを超えていたが、転炉滓と混合して溶
銑の脱りんを行った後の生成スラグからのフッ素溶出値
は0.22mg/lと上記溶出値の1/10以下となり大きく下まわ
っている。これは、単なるスラグボリューム増による希
釈効果では説明がつかない低い値である。

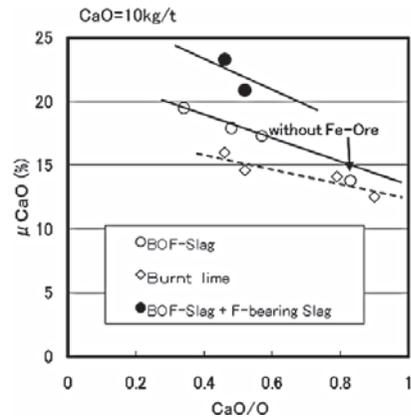


Fig. 8 Effect of F-containing slag on efficiency of CaO utilization for dephosphorization

Fig. 4 と同様に、CaO を10kg/t 供給した時点での脱りん
CaO 利用効率を、転炉滓のみによる脱りんおよび生石灰
のみによる脱りんと比較して Fig. 8 に示しているが、フ
ッ素含有スラグを転炉滓に混合した場合はフッ素の効果
により脱りん反応が大きく促進している⁴。

つまり、この方法によれば、フッ素含有スラグを脱り
ん促進剤としてリサイクル活用できるとともに、フッ素
を固定し安定化する2つの効果が同時に享受できる。

4. 考 察

4.1 転炉滓活用による溶銑脱りん促進の機構

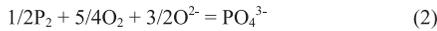
りん酸を含有する転炉滓を用いた脱りんの方が、生石
灰による脱りんより高い反応効率で進行するとの結果を

Table 1 Comparison of dephosphorization slag compositions between with BOF-Slag and with lime

CaO Source	CaO/O	CaO	SiO ₂	T.Fe	Fe ₂ O	MnO	P ₂ O ₅	freeCaO	CaO/SiO ₂
BOF-Slag	0.34	29.36	20.95	16.73	21.51	14.21	5.57	0.12	1.4
	0.57	27.49	21.9	14.63	18.82	14.6	6.04	0.13	1.26
	0.83	32.62	21.15	14.08	18.11	13.29	5.14	0.16	1.54
Burnt lime	0.46	36.35	17.75	15.69	20.17	13.32	5.56	2.4	2.05
	0.79	34.25	17.27	18.85	24.24	13.59	5.65	1.1	1.98
	0.9	37.76	19.22	14.44	18.56	12.47	4.41	1.15	1.96

解釈するため、処理後のスラグの組成を比較した。

それぞれのスラグ組成を Table 1 に示す。(1)式で示される脱りん反応の進行のためには、溶銜中の[%P]を酸化して P₂O₅にするための酸化力が大きいほど、また酸化生成した P₂O₅をスラグに吸収固定する能力、すなわち、(3)式で定義される⁵フオスフェートキャパシティー(C_{PO4³⁻})が高いほど有利である。脱りん平衡分配値は(3)式を展開して(4)式で表される。(A,B は定数)



$$C_{PO_4^{3-}} \equiv (\%PO_4^{3-}) / P_2^{1/2} \cdot P_{O_2}^{5/4} \quad (3)$$

$$\log(P)/[P] = \log C_{PO_4^{3-}} + 5/2 \log a_{FeO} + A/T + B \quad (4)$$

先ずフオスフェートキャパシティーの支配要因である CaO/SiO₂を比較すると、SiO₂源が持ち込まれない生石灰脱りんの方が高い値⁴となっており有利である。また、酸化力の指標である(FetO)濃度の比較では、生石灰脱りんの方がやや高目の濃度である。

すなわち平衡論的には転炉滓脱りんより生石灰脱りんの方が明らかに脱りん反応に有利になっている。

一方、実験中の炉内観察より転炉滓脱りんの際にはスラグが生石灰脱りんより良好に熔融しフォーミングしていたのに対し、生石灰脱りんでは硬い塊状のスラグだった。そこで、Table 1 に示した両者の処理後スラグの融点を測定してスラグの熔融状況を比較した。

方法は、スラグを粉末に砕いて円柱状に成形したサンプルを 2°C/min で昇温し、半球状に溶けた時点と見なす簡便法⁶を採用した。その結果をグラフにしたのが Fig. 9 である。図からわかるとおり、転炉滓を使用したスラグは CaO 以外の持ち込み酸化物の量が多いため、生石灰脱りんのスラグより融点が 200-300°C も低くなっている。しかも、処理温度 1350°C との比較を行うと、転炉滓脱りんのスラグは完全液相であるのに対し、生

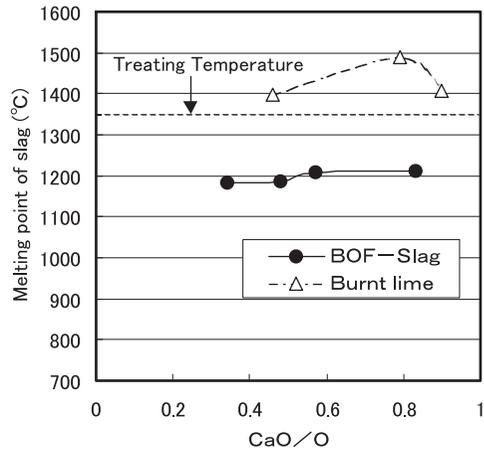


Fig. 9 Relationship between CaO/O and melting point of slag after dephosphorization

灰脱りんの場合は固液共存となっており、反応速度の視点からすると転炉滓脱りんの方が遥かに有利である。

すなわち、生石灰脱りんスラグの方が平衡論的には有利な組成だが、転炉滓脱りんでは完全液相と言う速度論的に決定的に優位な条件が得られていることが、反応を大きく促進したものと考えられる。

4.2 りん酸を添加した転炉滓の脱りん能について

転炉滓に初期含有量の約3倍のりん酸を添加したにもかかわらず、無添加と同等の脱りんが得られたことについては、平衡論的視点からすれば溶銜の低温条件では平衡りん分配値が大きく、スラグ側の(%P)の拡散律速とされる⁷脱りん反応の界面の平衡(%P)が極めて高いため、反応の駆動力がいずれも大きく差が出にくかったこと、あるいは Tagaya⁸が測定したスラグ中の P₂O₅濃度が高くなるとイオン種が PO₄³⁻から P₂O₇⁴⁻に変化して平衡りん分配が上昇する効果などが考えられる。また、速度論的視点からすれば、潘⁹らが明らかにしているように、P₂O₅濃度が高いほど P₂O₅が界面活性成分として働いて(Fc₂O)

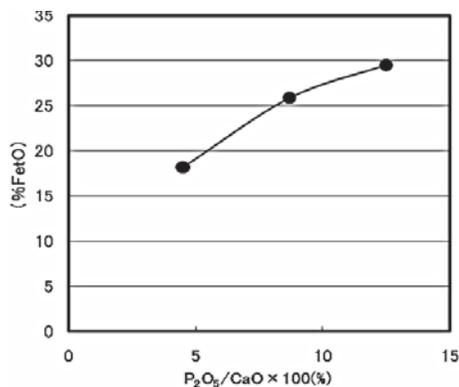


Fig. 10 Relationship between P_2O_5/CaO and (%FeO)

の還元速度を低下させ、結果として(FeO)の高位維持により酸化力が増大して脱りん反応を促進する効果も考えられる。りん酸添加量と処理後スラグの(% FeO)の関係を見たのが Fig. 10 であるが、その効果が本実験でも明確に認められている。

未測定だが、 P_2O_5 濃度の増加によるスラグの融点の低下による反応の加速効果の可能性もあり、どの要因がどの程度効いているかの寄与率の分離は困難である。転炉滓中の P_2O_5 濃度を濃縮しても脱りん反応への弊害がないという結果は、転炉スラグは繰り返しサイクルであることを示しており、同時に P_2O_5 濃縮によりスラグの資源価値も上がることを示している。スラグ中の P_2O_5 はカルシウムシリケート相の中に存在しているが、スラグ全体の P_2O_5 濃度を上げるということは、カルシウムシリケート相中の P_2O_5 を濃縮することになる。スラグを粉砕して、このカルシウムシリケート相のみを取り出すことができれば、脱りんスラグをりん資源として活用することができる。製鋼スラグを粉砕して、磁力選別や浮遊選鉱する試みが過去になされているが^{10,11}、繰り返しサイクルを行った高 P_2O_5 スラグを対象にすれば、りん鉱石代替も夢ではないと考えられる。

4.3 脱りん反応中におけるフッ素の固定機構

今回の実験は全てフッ素源となる蛍石を使用せずに脱りんを行う目的から、 CaO/SiO_2 は 1.2-1.9 と低塩基度、低融点組成とし、(FeO)を高位維持する条件を基本として実施した⁴。この条件でフッ素溶出が抑制出来た原因を解明するため Fig. 1 に示した装置を用いた同様の実験方法で、脱りん処理後スラグの CaO/SiO_2 が 3.5 以上、フッ素を最大 2mass% 含むように生石灰と CaF_2 および鉄鉱石の混合粉末を溶銜に吹き込む高塩基度脱りん実験を実施し、低塩基度脱りんスラグとフッ素の溶出量を比較した。その結果を Fig. 11 に示す。図から明らかなように、高塩

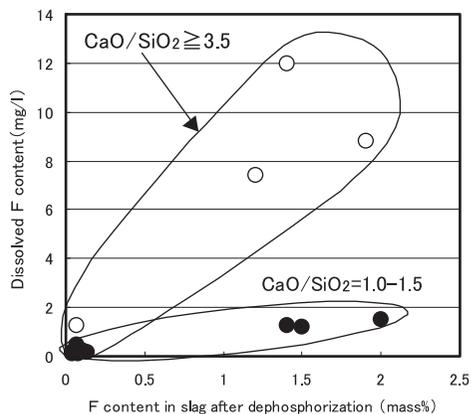


Fig. 11 Effect of CaO/SiO_2 on dissolved F content

基度脱りんスラグでは、僅かなフッ素濃度でもフッ素の溶出量が大きくなる。一方、低塩基度脱りんスラグからのフッ素溶出量は低位安定しており、スラグのフッ素濃度を低くおさえればフッ素溶出は抑制できる。

そこで、それぞれの処理後スラグの鉱物相を比較した。その結果、高塩基度脱りんでは $3(3CaO \cdot P_2O_5) \cdot CaF_2$ (フルオロアパタイト)¹² に極めて近い組成以外に CaF_2 単独相が数多く存在することが EPMA 分析により判明した。

一方、低塩基度脱りんスラグのフッ素含有相は、フルオロアパタイト相に近い組成の相のみで CaF_2 単独相は認められなかった。これは、高塩基度スラグでは CaO の活量が高いために、安定鉱物相であるフルオロアパタイト相だけでなく CaF_2 単独相も生成した結果と推定される。

高塩基度脱りんスラグのフッ素溶出は基準値(0.8mg/l)を超えたが、これは CaF_2 単独相の存在によるフッ素溶出の増大によると考えられる。一方、低塩基度脱りんスラグはフルオロアパタイト相に相当する相のみで CaF_2 単独相が存在しないため、フッ素の溶出量が抑制されたものと考えられる。製鋼スラグからの海水へのフッ素溶出については三木ら¹³の研究があり、製鋼スラグの組成を低 CaO 、高 P_2O_5 となるように制御してフルオロアパタイト相に固定することによりフッ素の溶出を抑えることができることを示しているが、今回の結果も同様の現象が見られた。また、低塩基度脱りんスラグでは FeO - MnO 主体の相が認められ、この相にはフッ素もりんもほとんど含まれていない。フッ素はフルオロアパタイトに相当する相に固定されているが、この相は FeO と MnO をそれぞれ約 1mass% のわずかな量を含有している。酸化力が大きな高(FeO)スラグを生成すれば溶銜中[Mn]も酸化され、スラグの(MnO)も高くなる。高塩基度脱りんスラグのフルオロアパタイト相には FeO や MnO はほとんど含まれて

いない。フッ素化アパタイトのCaの一部をFeで置換すると安定度が増してPとCaの溶解が抑制されることが歯科材料の世界で示されており¹⁴、上記実験結果と一致する。更に上記の現象を確認するために、各種CaO系フッ化物からのフッ素溶出実験を行った。電融MgO坩堝に目的組成の混合試薬を200g入れてタンマン炉内で完全溶解し、

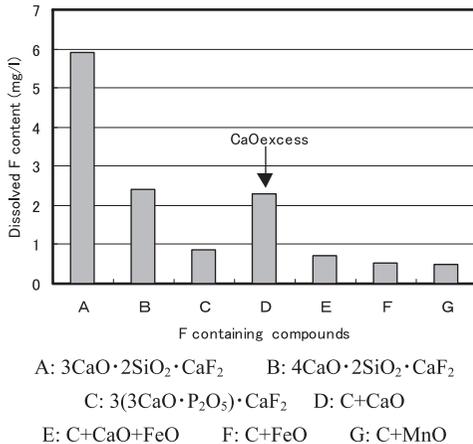


Fig. 12 Dissolved F content of various F containing compounds

炉内冷却した後の試料をフッ素溶出試験に供した。その結果をまとめてFig. 12に示す。

フルオロアパタイト ($3(3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5) \cdot \text{CaF}_2$) ; 図中C) に過剰なCaOを添加するとフッ素の溶出量が大きく増加する (図中D)。本要素実験でも、この溶出量の増加が CaF_2 相の生成によることをEPMAにて確認した。しかし、CaOとFeOを混合して固溶体化すれば、フッ素溶出量は大きく減少した (図中E)。更に、図中FおよびGに示すように、フルオロアパタイトにFeOあるいはMnOを混合して溶解したものは、図中Cに示す純粋なフルオロアパタイトよりもフッ素溶出量が大きく減少しており、微量FeO、MnOの含有効果がここでも認められた。

また、フルオロアパタイト以外のフッ化物である $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$ (図中A) と $4\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$ (図中B) のフッ素溶出量は、フルオロアパタイトに比べてはるかに大きい値となった。

以上の粉体吹き込み脱りん実験およびタンマン炉による要素実験より、低塩基度、高(Fe₂O₃)組成で脱りんして、

P₂O₅濃度を十分に確保してFe₂O₃やMnOを微量含む安定なフルオロアパタイトを形成することが、フッ素溶出抑制に有効である。この脱りん条件を活用すれば、フッ素を含むスラグを脱りん促進剤としてリサイクルでき、かつフッ素の固定化も図れることが判明した。

5. 結 言

転炉スラグを前工程である溶銑脱りんプロセスの脱りん剤としてリサイクル活用する基礎実験を行ない、転炉スラグは溶銑脱りんの条件さえうまく設定すれば生石灰よりも優秀な脱りん剤として繰り返し使用できることが判明した。また、フッ素を含むスラグは溶銑脱りんの反応促進剤としてリサイクルできるとともに、フッ素を安定なフルオロアパタイト相に固定することによりスラグからのフッ素の溶出を大幅に抑制することが可能であることがわかった。

References

1. T.Matsuo,S.Masuda: Tetsu-to-Hagane, **76** (1990), 1809
2. Y.Ogawa,M.Yano,S.Kitamura,H.Hirata: Tetsu-to-Hagane, **87**(2001), 21
3. I.Hoshikawa,T.Mimura: CAMP-ISIJ,17(2004), 662
4. K.Ito, N.Sano: Tetsu-to-Hagane, **69** (1983), 1714
5. C.Wagner; Metall.Trans.B,6(1975), 405
6. T.Kaneko,T.Matsuzaki; Tetsu-to-Hagane, **79** (1993), 472
7. K.Mori,S.Doi,T.Kaneko,Y.Kawai: Trans. Iron Steel Inst, Jpn.,18(1978),p.261
8. A.Tagaya,H.Chiba,F.Tsukihashi,N.Sano:Metall.Trans. **B,22** (1991),499
9. P.Wei,M.Sano,M.Hirasawa,K.Mori: Tetsu-to-Hagane, **76**(1990), 552
10. T.Fujita,I.Iwasaki: Iron & Steel Maker ,**16**(1989), -47
11. H.Kubo,Y.Maruyama,T.Nagasaka:CAMP-ISIJ,**19**(2006), 884
12. A.Tagaya,F.Tsukihashi,N.Sano: Iron & Steel Maker ,**18** (1991) -63
13. T.Miki,T.Nagasaka,M.Hino: CAMP-ISIJ,**15**(2002), 152
14. M.Okazaki,J.Takahashi,H.Kimura: Shikazairyuu-Kikai,**9** (1990),552

エコタウンにおけるリサイクルの動向と環境負荷削減効果¹

松本 亨²

Present Situation and Environmental Load Reduction Effect of Eco-town Project

Toru MATSUMOTO²

²Department of Life and Environment Engineering, Faculty of Environmental Engineering,
The University of Kitakyushu

Abstract

This study aimed to conduct a comprehensive assessment in order to quantitatively and fundamentally understand the role of Japanese Eco-town projects in relation to material circulation. For this objective, the contribution of Eco-town in regional and national material circulation was analyzed by using flow data for materials passing through Kitakyushu Eco-town. First, material flow in Kitakyushu Eco-town was examined. In addition, inputs into Eco-town were classified by distance from origins, and outputs from there classified by distance to destinations. As the next step, life cycle assessment of Kitakyushu Eco-town was executed by using CO₂ and the resource consumption index.

Key words: Eco-town project, LCA, MFA, CO₂, resource consumption index

1. 結 言

平成9年に創設されたエコタウン事業は、現在までに26地域が承認された。事業開始後10年以上を経て、所期の目的を達成しているか、その評価を受けるべき時期にきている。第2次循環型社会形成推進基本計画では、「地域循環圏」の考え方が述べられている¹。それは、地域で循環可能な資源はなるべく地域で循環させ、地域での循環が困難なものについては循環の環を広域化させていくといった考え方であるが、特に広域的な資源循環についてエコタウンの役割が期待されている。しかし、実状がどうなっているのか、具体的なデータを用いてそれが検証された例はなく、この観点からの検証も必要である。

さらに、近年アジア諸国にエコタウン建設あるいは循環拠点形成の動きがあり、日本の経験の移転が期待されている²。一言で循環拠点形成といっても、産業間連携に主眼を置くEIP (Eco-industrial Park)と呼ばれるものや、個別品目のリサイクル拠点あるいは複数品目のリサイクル産業集積地が含まれる。日本の経験移転のためには、まず拠点間の比較分析が必要であること、比較分析の項目としては、①外部環境、②立地・運営支援、③実績、④波及効果に関する総合的観点が必要であることは既報³

にて論じた。

このような背景認識のもと、本研究では、物質フローの面から定量的・客観的に評価することで、北九州エコタウン事業の環境負荷削減効果を定量化することも試みる。以上で概説した比較分析項目の中の、環境面の定量的情報を提供するための総合的評価手法を提示し、それを実際のエコタウン事業へ適用することでその有用性を検証することを目的とする。分析対象エコタウンを、第1号承認地域の1つであり、全国的にも企業立地数が最多で、最も成功していると言われている北九州エコタウン事業とする。

2. 北九州エコタウン事業のMFA

2.1 物質フロー調査

北九州エコタウン立地企業の物質循環を分析するために、立地企業を対象としたアンケート及びヒアリング調査を実施した。詳細については既報⁴で報告したが、ここでその概要を説明する。調査項目は、①エコタウン外から受入れた量、②エコタウン内から受入れた量、③処理等のため新たに投入した原材料、④エネルギー等の使用量、⑤再資源として商品化した量、⑥エコタウン外へ搬出した量、⑦エコタウン内へ搬出した量であり、19企業に対してアンケートを実施し、回収後全企業に対してヒアリング調査を平成17年4月-9月に実施した。調査は北九州市と協働で実施し、企業・行政・大学の3者で個別情報の秘匿契約を締結した上でデータの提供を受け

1. 平成22年11月4日 本会第125回例会において発表

2. 北九州市立大学国際環境工学部環境生命工学科

平成22年8月27日受理

た。

投入品目として循環資源・廃棄物、バージン資源、エネルギー他ユーティリティ、産出品目として、再生資源、排気・排水・廃棄物を想定した。対象企業は、北九州エコタウン内に立地する全22企業中の18企業である。その業種をTable 1に示す。なお、集計データは2005年度に統一し、月別平均データとして整理した。

2.2 投入産出構造の分析

Fig. 1は、単独企業のマテリアルバランスを示す。これについて、18企業分のデータを集計して企業毎の物質収支表を作成し、収支が一致しない場合には、投入側データを優先させ、産出側の調整は重量で比例配分する方法でバランス調整を行った。具体的には、収支評価対象とした18企業の物質フローをまとめて表したのがFig. 2である。ここでは、投入された循環資源、廃棄物、産出された再生資源、廃棄物以外にも、燃料、用水等のユーティリティ、環境中へ放出されたCO₂排出、蒸発、下水

Table 1 Outline of located enterprises (as of July, 2009)

	従業員 人	資本金 万円
ペットボトル		10,000
自動車	35	10,000
家電	50	40,000
OA機器	25	3,000
蛍光管	21	5,000
医療用具	18	4,500
古紙	7	4,000
食用油	4	210
有機溶剤	40	1,000
建設混合廃棄物	15	8,000
	32	1,000
パチンコ台		40,000
飲料容器	28	1,523,100
	10	5,000
プリンター	10	4,380
発砲スチロール	11	6,100
廃木材・廃プラスチック	30	30,000
複合中核施設	47	38,500

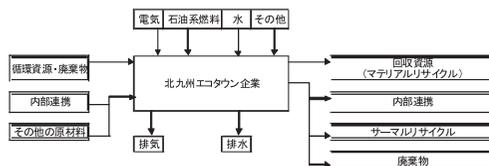


Fig.1 Conceptual diagram of material balance of enterprises

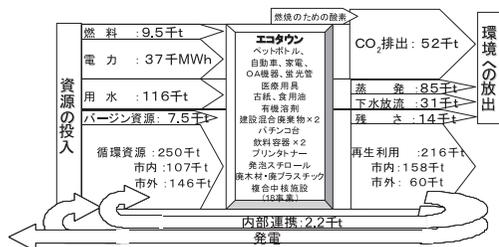


Fig.2 Material flow of 18 enterprises in Kitakyushu Eco-town

放流についても分析した。これは事業活動に付随して発生する、水・エネルギーといった資源投入やCO₂排出等の環境負荷を捉えるためであり、次章のLCAの解析にも用いる。また、立地企業データの単純な積算ではなく、溶融施設を用いたサーマルリサイクルも含めて、エコタウン域内の相互連携も考慮する必要がある。そのために、ダブルカウントが起こらないような配慮をしつつ、域内の相互連携フローについては、市内とは別に集計、表示した。

以上により、循環資源・廃棄物のフローだけでなく、事業活動に起因する物質フロー全体を包括的に把握することが可能となった。Fig. 2に示すとおり、北九州エコタウン事業における循環資源の搬入量は年間約250千t、再生資源、再商品化物の搬出量は約216千tであることを把握した。また、市内率は投入側が約43%、産出側が約73%であること、CO₂、排水等の環境中へのアウトプット量についても明らかにした。

2.3 物質別輸送距離の詳細分析

投入、産出の各フローを、物質別・距離帯別に詳細に分析する。距離については、北九州エコタウンを中心として、20 km, 50 km, 300 km, 500 km, 1,000 km, 1,000 km以上とした。すなわち、北九州市内、福岡県内、九州圏内、東京圏まで、それ以上という距離に概ね対応している。また、物質別の分類については14分類まで細分化した。これにより「地域循環圏」について考察を試みた。

結果をFig. 3, 4に示す。投入側では、50-300 km圏から搬入されるものが多く(約80%)、300-1,000 km圏内から少ないことがわかる。これから、概ね50-300 km圏というのが、エコタウンで再生処理される物質の循環圏といえる。1,000 kmを越えるエリアからの搬入もあることも見逃せないが、これはプラスチック、鉄、木材等である。複合部材による特殊製品で、業界内でリサイクル拠点が少ないことが主な理由である。一方、産出側では、20 km圏内が多く、全体の約69%である。特に、鉄が多いが、これは北九州市の産業構造に起因している。建設廃棄物で20 kmの場合の多くは、エコタウン域内の相互連携である。非鉄やプラスチックの場合は、市内に再商品化できる産業が無い場合は距離が長くなる。また、特殊なガラスやリユース部品等で、1,000 kmを超えるようなケースもある。

3. 北九州エコタウン事業のLCA

3.1 手法概要

2章で集計した物質フローデータを用いて算出した。また、2章で触れた物質フローデータ以外にも、同時に調査した、搬入・搬出時の運搬方法、廃棄物の処理方法、代替効果を算出するために必要となる再商品化の製品

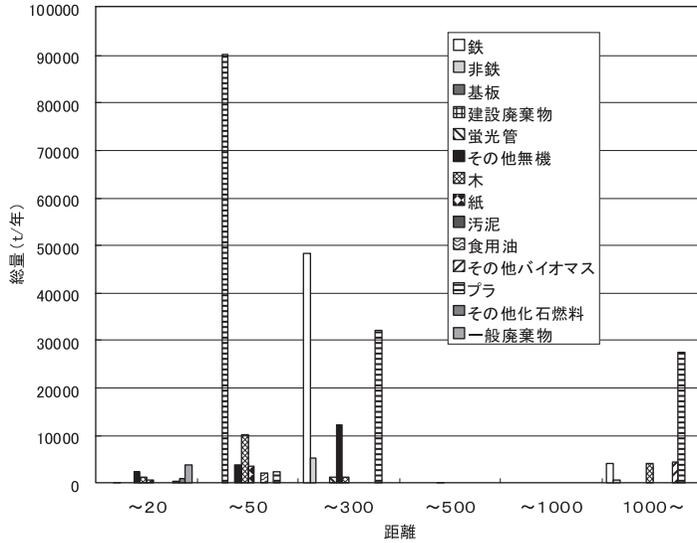


Fig.3 Classification of transportation process according to distance and materials (Carrying into Eco-town: km)

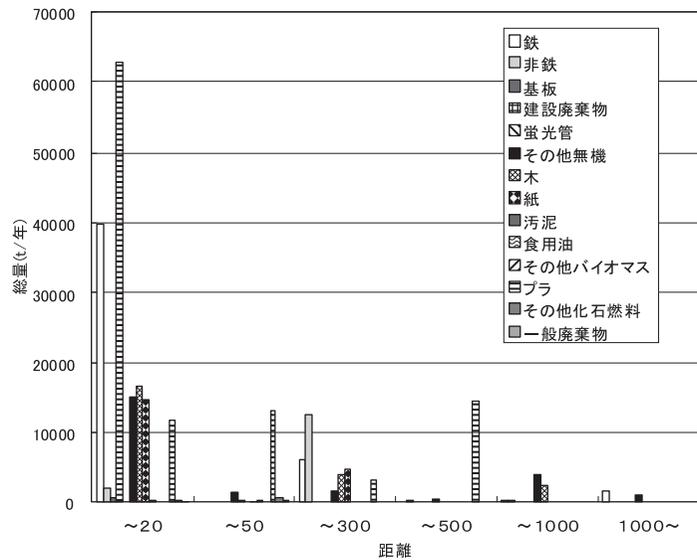


Fig.4 Classification of transportation process according to distance and materials (Carrying out from Eco-town: km)

情報についても用いた。LCAの実施概要は、Table 2 に示すとおりである。また、Fig. 5 に、企業単位の LCA のシステム境界を示す。破線内が評価対象範囲であり、リサイクル工程は、北九州エコタウンに立地する各企業の処理工程を意味する。再商品化工程の結果算出される製品は、このリサイクルループにより天然資源消費の一部あるいは全部を削減できる。同様に、従来廃棄物処理・処分していた工程も不要となる。これら天然資源代替効果、廃棄物処理・処分工程削減効果を算出するために、製品ごとに個別に比較対照システムを設定し、クレジット法にて差し引く。

なお、評価指標には、CO₂と資源消費指数を用いる。

3.2 LCCO₂における評価

CO₂ 排出原単位は、主に日本建築学会⁵と産業環境管理協会⁶のものをを用いたが、状況に応じて他も含め複数のデータベースに頼った。北九州エコタウンに立地する18企業のLCCO₂の評価結果はTable 3, Fig.6に示す値となった。輸送時に約9.5×10³ t-CO₂/年、リサイクル工程で約53×10³ t-CO₂/年、廃棄物処理で約1.1×10³ t-CO₂/年の排出という結果となった。各企業のリサイクル処理による天然資源代替効果は、約272×10³ t-CO₂/年となった。以上により、18企業による環境負荷削減効果は、約208

Table 2 Outline of LCA procedure

対象	北九州エコタウン立地企業18社
イベントリ分析の原単位	建築のLCA、JEMAI、CA、文献資料、ecoセレデータ
評価指標	CO ₂ 、SO _x 、NO _x 、資源消費
評価対象時期	マテリアルフローの月間データをもとに年間値を推計
フォアグラウンドデータ(リサイクルプロセス)	①ヒアリング ②不明データは業界平均値等を利用 ③バランス調整を行い物質収支表を完成
バックグラウンドデータ(輸送、廃棄プロセス)	①ヒアリング
バックグラウンドデータ(リサイクルの代替効果)	①リサイクルの代替関係を設定(物質、量) ②原単位を乗じた後、控除

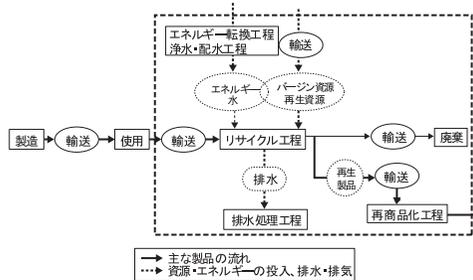


Fig.5 System boundary of LCA

Table 3 Result of life cycle inventory analysis

ライフサイクルステージ	Energy 10 ³ GJ	CO ₂ 10 ³ t-CO ₂	SO _x t-SO ₂	NO _x t-NO ₂
運搬	144	9.5	14	63
リサイクル工程	414	53	30	50
廃棄物処理	19	1.1	1.0	1.7
リサイクルによる効果	-3,399	-272	-471	-576
合計	-2,823	-208	-425	-461

である。以上により、資源消費が鉄何トン相当の資源消費に匹敵するかを定量評価できる。

Fig. 7 に、資源枯渇性特性化係数を用いた資源消費の算出結果を示す。投入エネルギーにより約 6,300、輸送工程で約 1,700 の資源消費の負荷があることがわかった。一方、マテリアルリサイクルで約 140×10³、サーマルリサイクルで約 17,000、そして廃棄物処理削減で約 4,300 の資源消費削減効果があることがわかった。合計すると約 150×10³となる。これは北九州エコタウンに立地する 18 企業によって、年間に約 150×10³t 分の鉄資源に相当する資源消費の削減効果があるという意味である。Fig. 8 は、資源消費指数で算出された値のうち、消費削減効果を物質別に分類したものである。これを見ると、鉄・非鉄金属による資源消費削減効果が圧倒的に大きいことがわかる。

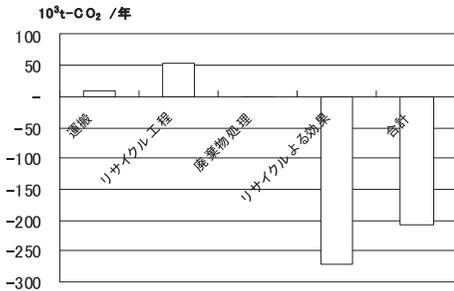


Fig.6 Result of life cycle inventory analysis

×10³ t-CO₂/年という結果が得られた。

3.2 資源消費指数による評価

元来、循環型社会構築の目的は、最終処分量の削減とともに資源の有効利用が目的とされる。そのため、本報では資源消費を重視した評価も重要であると考え、資源消費指数を採用した。資源消費の算出式は以下で示される⁷。

$$\text{資源消費} = \sum (\text{材料重量} \times \text{資源枯渇性特性化係数}) \quad (1)$$

資源枯渇性特性化係数とは、鉄 1t の消費相当に匹敵する資源消費を表す特性化係数として重み付けされたもの

5. 結 言

本研究では、地域資源循環拠点の持つ環境負荷削減効果を総合的に評価するために、エコタウン事業を対象に、その物質フロー調査で得た情報を基に、MFA による循環資源の距離別輸送距離分析、LCA によるエコタウン事業の環境負荷削減効果の分析手法を提示し、北九州エコタウンについて評価した。

その結果、北九州エコタウンの場合、「地域循環圏」において 50-300 km の広域的な資源循環に対して大きな役割を果たしていることが判明した。一方、搬出側を見ると、再生品の資源需要が身近にあることがエコタウンの立地要件として重要であるという仮説が見えてきた。

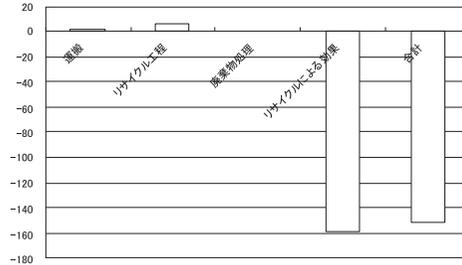


Fig.7 Result of resource consumption index

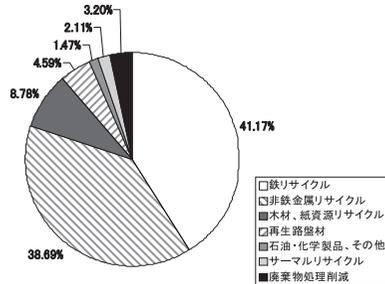


Fig.8 Classification of effect of load reduction according to material by resource consumption index

これは二次資源の需要先の確保やリサイクル産業の技術的・経営的資源の存在といった面が要因と考えられるが、この実証には別途経営的観点からの調査が必要となる。また、CO₂と資源消費指数を用いたLCAにより、エコタウンにおけるリサイクル事業による環境負荷削減効果を定量化した。いずれの指標においても、リサイクル工程で発生する環境負荷より、新規製造工程の代替効果と廃棄物処理・処分工程の削減による環境負荷削減量が圧倒的に多いことを示した。

今後の研究課題としては次のように考えている。

- ・「地域循環圏」におけるエコタウンの役割について、さらに物質別、地域別の詳細な分析が必要である。そのためには、複数地域を対象とした悉皆調査が必要である。
- ・アジア諸国のエコタウン建設への日本の経験移転のためには、物質フローと制度面あるいは資源循環に係わる主体（企業経営）の面での、定性・定量双方に係わる分析をさらに深化させることが必要である。

謝 辞

本研究の一部は、科学研究費補助金・平成18-20年度基盤研究C(18605003)の助成金により行われました。深く感謝の意を表します。

References

1. Chuo Kankyou Shingikai: *Chiiki Junkanken ni Tsuite* (2007)
2. T. Matsumoto: *Kikan Kankyougijutsukai-shi*, **130**, pp.23-27 (2008)
3. T. Matsumoto, J. Liu, H. Koyanagi, A. Ogihara: *Proc. 35th Annual Meeting of Environmental System Research*, pp.135-141 (2007)
4. S. Otoma, T. Matsumoto, Y. Sakaguchi: *Haikibutsu Gakkai-shi*, **18**, 6, pp.410-416 (2007)
5. Architectural Institute of Japan: *Tatemono no LCA Shishin* (2003)
6. Life Cycle Assessment Society of Japan: *LCA database* (2007)
7. CEIS: Web-site of "Eco-sele" (2007)