

-平成22年 5月21日現在

研究種目：基盤研究（B）  
 研究期間：2007～2009  
 課題番号：19310054  
 研究課題名（和文） 還元反応を利用した有機系廃棄物の高効率ガス転換に関する研究  
 研究課題名（英文） High efficiency gas conversion of waste plastic material using reduction reaction  
 研究代表者  
 清水 正賢（SHIMIZU MASAKATA）  
 九州大学・大学院工学研究院・教授  
 研究者番号：30325500

研究成果の概要(和文):ポリエチレン(P.E.)とゴミ固形化燃料(RDF)を用いて、ウスタイト(FeO)を還元した際のガス発生挙動および還元挙動を調査した結果、発生する主なガスは共にH<sub>2</sub>、COであり、P.E.を配合した試料の最終還元率が33%であったのに対し、RDFを配合した試料の最終還元率は78%となり、RDFを用いた方が高還元率を得ることができた。したがって、プラスチック系一般廃棄物と酸化鉄混合体を加熱することによって還元鉄を得ると同時に、熱分解するのと同程度のH<sub>2</sub>を得ることができる。

研究成果の概要(英文): Mixtures of waste plastic materials (polyethylene:P.E., and Refuse Derived Fuel:RDF) and iron oxide (FeO) were mixed and the reduction behavior and concentrations of generated gases from samples were investigated. Main generated gases were H<sub>2</sub> and CO, and the final fractional reductions of samples containing P.E. and RDE were 33% and 78%, respectively. In conclusion, the metallic iron and H<sub>2</sub> gas were obtained by heating the mixture of waste plastic materials and iron oxide and the conversion ratio of H<sub>2</sub> by reduction of mixture sample was almost the same ratio by thermal decomposition of waste plastic materials alone.

交付決定額

(金額単位：円)

|        | 直接経費       | 間接経費      | 合計         |
|--------|------------|-----------|------------|
| 2007年度 | 7,300,000  | 2,190,000 | 9,490,000  |
| 2008年度 | 5,000,000  | 1,500,000 | 6,500,000  |
| 2009年度 | 900,000    | 270,000   | 1,170,000  |
| 年度     |            |           |            |
| 年度     |            |           |            |
| 総計     | 13,200,000 | 3,960,000 | 17,160,000 |

研究分野：材料反応制御学

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：有機系廃棄物、ポリエチレン、ゴミ固形化燃料、酸化鉄

## 1. 研究開始当初の背景

膨大なエネルギーを消費する鉄鋼業においてCO<sub>2</sub>排出量10.5%の削減(対'90年度比)が喫緊の課題である。高炉各社は高炉の熱効

率、還元効率の改善など省エネに向けた様々な取り組みをおこない、約4%のCO<sub>2</sub>削減を達成しているが、さらに6.5%の削減は非常に厳しいと予想される。

しかしながら、「還元材と鉄鉱石を稠密かつ極限的に近接配置することにより、還元反応における酸化鉄-炭素の熱力学的相互作用（カップリング反応効果）を最大限まで高められ、反応の超高速化と低温化が実現される」という報告がなされ、この高速化は水素成分を多量に含む廃プラスチック等の有機系廃棄物や木質系バイオマスを利用することにより極めて効果的に実現される可能性が見出された。この画期的な成果は、CO<sub>2</sub>問題の抜本的な解決のみならず製鉄エネルギーの脱化石燃料化への可能性を示唆している。

## 2. 研究の目的

炭素および水素成分に富む未利用有機系廃棄物や木質系バイオマスを熱分解、還元ガス化等によって製鉄用エネルギーに転換するとともに、得られる水素系ガスと活性炭素を用いた低温高速還元の実現を目標に、その基礎となる以下の3課題について研究を行う。

(1) 廃棄物・酸化鉄混合物の高強度高密度成型化技術の確立

(2) 廃棄物を利用した高速還元および高効率ガス転換技術の確立

(3) 酸化鉄・廃棄物成型体の高効率加熱技術の確立

## 3. 研究の方法

(1) 廃棄物・酸化鉄混合物の高強度高密度成型化技術の確立のために、次のような実験を行った。鉱石としてMBR 鉱石（粒度45～75 $\mu$ m）、還元材としてポリプロピレン（PP）、ポリエチレン（PE）およびPE、PPを主とするごみ固化燃料（RDF）を用いた。上記の試料をそれぞれC/O=1（モル比）になるように混合し、加熱、プレス（2t）の処理を施した後、圧縮試験により強度を測定した。加熱温度はDTAの結果を基にPEでは130、140、PPでは170、180、190、PE+PPでは130、140、170、180、190とした。

(2) 廃棄物を利用した高速還元および高効率ガス転換技術の確立のために、次のような実験を行った。まず、PE、PP、RDFの1000～1300における熱分解挙動をしらべた。次にPE、PP、RDFと酸化鉄を混合して作製した酸化鉄混合体を不活性雰囲気中で加熱することによって還元実験を行った。

(3) 酸化鉄・廃棄物成型体の高効率加熱技術の確立のために、次のような実験を行った。酸化鉄・石炭成型体の伝熱特性をハロゲンフラッシュ法によって、成型体内のガス拡散特性をWicke-Kallenbach法によって測定した。さらに、直接加熱や間接加熱と異なるマイクロ波加熱実験を廃棄物・酸化鉄混合試料を用いて行った。

## 4. 研究成果

(1) 廃棄物・酸化鉄混合物の高強度高密度成型化技術の確立

プレスしていない試料の加熱温度別の強度（図1）を比較すると130と140のPE

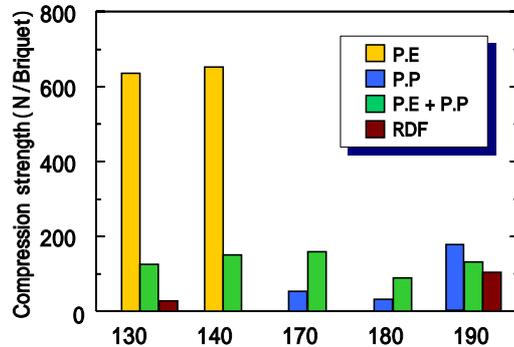


図1 圧潰強度に及ぼす温度の影響（プレスなし）

は同じぐらいの強度であった。PPは190で強度の上昇が見られるが、これはPPの融解した割合が増えたためと思われる。RDFは130よりも190の方が強くなっている。これはRDF中に多量に含まれるプラスチック（主にPEとPP）が融解しバインダーとして働いたため強度が増加したと考えられる。またRDFの加熱温度による変化はPPと同じような変化をとっている。このことから、RDFに対する加熱温度の影響はPPによるものが大きいといえる。プレスした試料の加熱温度別の強度（図2）ではRDFの加熱した試料

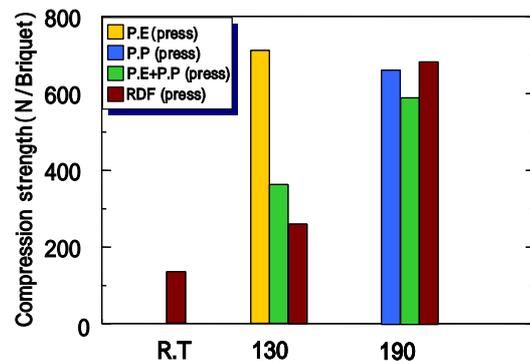


図2 圧潰強度に及ぼす温度の影響（プレスあり）

は加熱しなかった試料に比べて、強度が上昇していた。PE+PP、RDFは共に130より190加熱のほうが強度は高い。これよりプレスしたRDFでもPEよりPPの融解による影響の方が大きいといえる。プレス成型の強度への影響（図3）をみるとPEはプレスによる強度の上昇は小さいが、PE+PP、RDFではプレスをした方が強度は大きく上昇している。また130と190では190の方が強度は大きく

なっている。これより PP はプレスして加熱することによりプレスせずに加熱するより

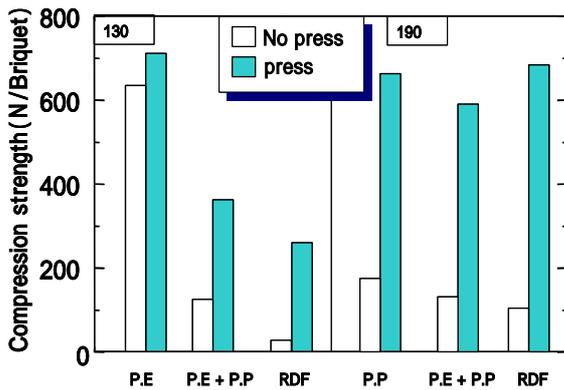


図3 プレス成型の圧潰強度への影響

も高い強度が得られることがわかる。圧潰強度に関して RDF は PP と同じような強度変化になっているので、PP の影響が大きいと考えることができる。

(2) 廃棄物を利用した高速還元および高効率ガス転換技術の確立

PE、PP、RDF を 1000 ~ 1300 で熱分解させると主に H<sub>2</sub> や CO、CH<sub>4</sub> などの炭化水素系ガスが得られ、熱分解温度が高いほど還元性ガスである H<sub>2</sub> や CO の発生量が増加する。特に、1300 では廃棄物中の水素の 6~7 割程度が H<sub>2</sub> に転換する (図 4)。

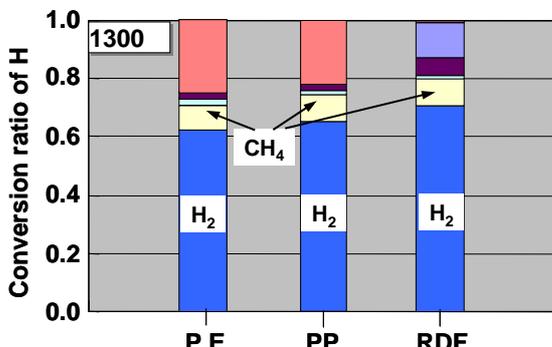


図4 熱分解時の水素への転換率

PE、PP、RDF と酸化鉄を混合して作製し

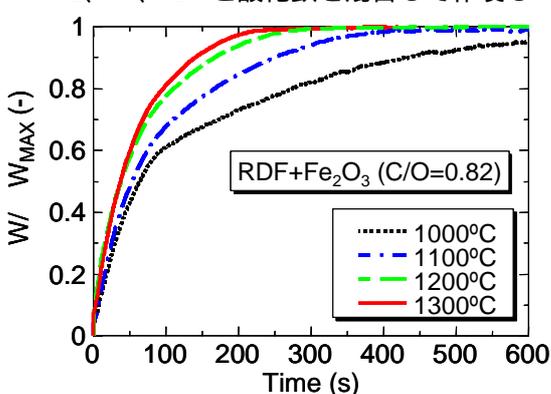


図5 還元速度に及ぼす温度の影響

た酸化鉄混合体を加熱することによって還元鉄を得ることができ、還元温度が上昇するほど高い還元率が得られる (図 5)。

PE と PP では酸化鉄混合体の表面付近で CH<sub>4</sub> の分解が生じ、酸化鉄混合体内部に炭素が残留しにくいいため酸化鉄の還元反応が進行しにくい。一方、RDF では熱分解により多量のチャーが混合体内部に残留するため酸化鉄の還元反応が速やかに進行する。

プラスチック系一般廃棄物と酸化鉄混合体を加熱することによって還元鉄を得ると同時に、プラスチック系一般廃棄物単体を熱分解するのと同程度の H<sub>2</sub> を得ることができる (図 6)。

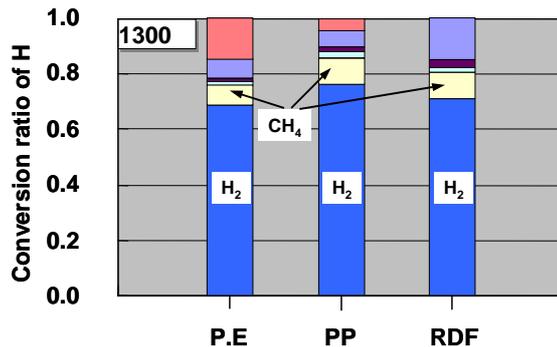


図6 還元時の水素への転換率

(3) 酸化鉄・廃棄物成型体の高効率加熱技術の確立

流動度の大きい石炭は鉱石-石炭間が面接触となるため熱拡散率が大きくなり、反応が進行すると鉱石が熱拡散率の大きい Fe へ還元されるため熱拡散率がさらに大きくなる (図 7)。

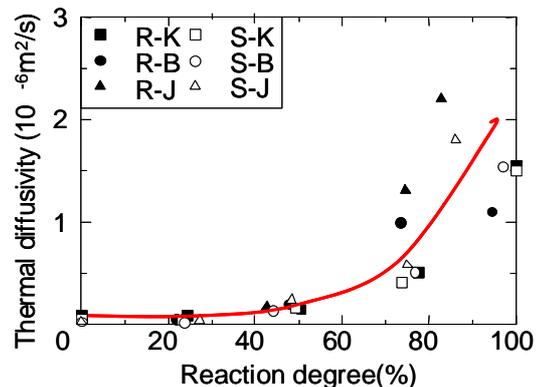


図7 熱拡散率に及ぼす反応率の影響

成型体内のガス拡散は Kundsén 拡散が無視でき、表面拡散の影響も小さいことが分かった。また、反応率の上昇にともない炭材のガス化と酸化鉄中の酸素除去により気孔率が増加するため、CO-CO<sub>2</sub> 混合ガスの有効拡散係数は上昇し、有効拡散係数は  $r^{.50}$  に比例することが分かった (図 8)。

廃棄物 - 酸化鉄混合試料を用い、マイク

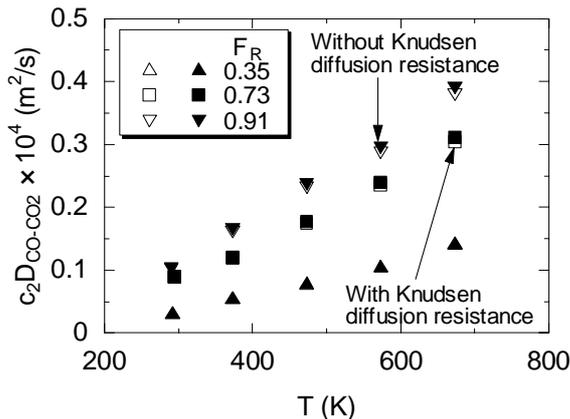


図8 有効拡散係数の温度依存性

口波加熱で還元を行ったところ、4分間の加熱で還元率がほぼ100%の還元鉄が得られた。鉄は溶融しており、炭素も析出していた。加熱開始後は短時間で高温域に到達し、それに伴い大量のガスが発生した。発生したガスは反応初期の段階ではCO<sub>2</sub>とCH<sub>4</sub>も発生はしているが大半をH<sub>2</sub>及びCOが占めることから、熱分解、還元、改質が同時に進行していることが分かった(図9)。

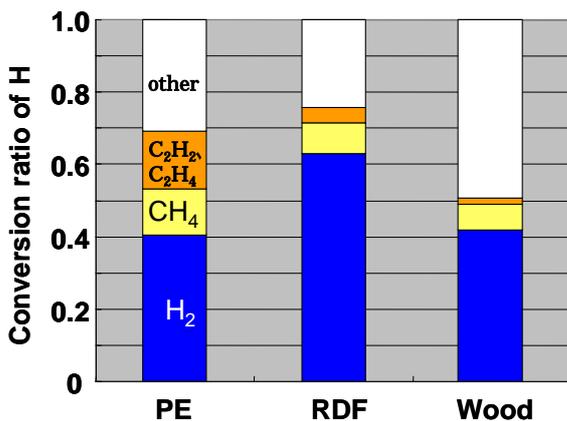


図9 廃棄物-酸化鉄混合試料のマイクロ波加熱時の水素への転換率

以上の測定結果を基に、熱伝導、拡散、反応、ガス流動を考慮した成型体の非定常数学モデルを開発し、解析を行った結果、実験値と比較的良好一致を示した。しかし、実測値を完全に再現するためには、さらに多くのパラメータを設定する必要があるものと考えられる。

##### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計5件)

植木保昭、大菅宏児、大野光一郎、前田敬之、西岡浩樹、清水正賢、炭材内装塊

成鉱の反応挙動に及ぼす鉄鉱石および石炭性状の影響、鉄と鋼、査読有、95巻、2009、453-459

植木保昭、新田和明、大野光一郎、前田敬之、西岡浩樹、清水正賢、Wicke-Kallenbach法を用いた炭材内装熱間成型ブリケットのCO-CO<sub>2</sub>混合ガスの有効拡散係数の測定、鉄と鋼、査読有、95巻、2009、17-21

Yasuaki UEKI, Ryutaro Mii, Ko-ichiro Ohno, Takayuki Maeda, Koki Nishioka and Masakata Shimizu, Reaction Behavior during Heating Waste Plastic Materials and Iron Oxide Composites, ISIJ International, 査読有、Vol. 48, 2008, 1670-1675

〔学会発表〕(計2件)

四橋弘幸、大野光一郎、前田敬之、西岡浩樹、清水正賢、有機系廃棄物の熱分解炭素のガス化速度に及ぼす炭材性状の影響、日本鉄鋼協会第158回秋季講演大会、2009年9月15日、京都大学

植木保昭、大野光一郎、前田敬之、西岡浩樹、清水正賢、有機系一般廃棄物と酸化鉄混合体の還元挙動に及ぼす固定炭素の影響、日本鉄鋼協会第154回秋季講演大会、2007年9月20日、岐阜大学

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕  
出願状況(計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況(計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

6 . 研究組織

(1)研究代表者

清水 正賢 (SHIMIZU MASAKATA)  
九州大学・大学院工学研究院・教授  
研究者番号：3 0 3 2 5 5 0 0

(2)研究分担者

西岡 浩樹 (NISHIOKA KOKI)  
九州大学・大学院工学研究院・准教授  
研究者番号：8 0 2 9 4 8 9 1  
前田 敬之 (MAEDA TAKAYUKI)  
九州大学・大学院工学研究院・助教  
研究者番号：5 0 1 5 0 4 9 6  
大野 光一郎 (OHNO KO-ICHIRO)  
九州大学・大学院工学研究院・助教  
研究者番号：5 0 4 3 2 8 6 0