水熱科学の未来像

— 21世紀の科学技術を目指して —

Future Aspects of Hydrothermal Technique
— Application to Closed System —

山崎 仲道

Nakamichi Yamasaki

The important subjects of technology in the 21th century are predicted to be the balance of environmental and resource and/or energy problems. These problems will only come to satisfactory solution by exploitation of resource in wastes.

Nowadays, the hydrothermal reaction has been applied in inorganic fields such as crystal growth, powder synthesis, wet metallurgy, and so on. Some following new processes and technologies which relate the organic waste problems to resource, are presented;

1) Geo-chemical process; a) Application to liquefaction and gasification of organic wastes in geochemical reactor for advanced geothermal energy utilization. b) Hydrothermal degradation of toxic and hazardous materials such as chlorinated organic materials (PCBs, Dioxines, BHC, etc.).

2) Wet combustion process; Combination of organic waste treatment with wet combustion (application to make a liquid fertilizer for sterile land and ocean and to make a new power plant process).

1. はじめに

天然の石油の産出については経済的可採年数は後数十年といわれている。一方大気中の炭酸ガスの増加がこのまま進めば、環境問題からも危機的な状況になると言われている。炭酸ガスの放出源としては生物の代謝作用の結果というよりはむしろ燃焼によるものが多く、有機廃棄物の燃焼による炭酸ガスの放出はますます増加の傾向にある。しかもこれら廃棄物の燃焼のエネルギーは、その一部が蒸気に転換されて利用されているものもあるが大半は環境中に放出されている。しかし酸素を含有する有機化合物はアルカリ性の水熱溶液の中では、脱炭酸および加水分解作用によって容易に液化する[1]。

地殻中の高温岩体相を高圧水で破碎し、ここで発生した熱水を利用して発電をするいわゆるHDRプロセスはサンシャイン計画以来検討されているが、この破碎体そのものを巨大なオートクレーブと考え、これを利用した化学プロセスについては東北大学の高橋教授を中心として最初に提案された[2]。これらの原理については、化学反応の熱源として地熱を利用すること、地下の空間を利用しているので、反応のための設

備も不要であり、輸送などによるエネルギー損失がなく、また反応中の安全性も高いなどの特徴があげられる。水熱反応による工業は、先進セラミックス粉末の合成やあるいは単結晶の育成などがあげられるが、その激しい加水分解作用を利用した場合には、難分解性の環境汚染物質の処理、汚泥や生ごみ、あるいは場合によっては低品位の石炭などの液化やガス化など新しい工業も想定される。これらのプロセスの多くは地殻中の高温岩体相水熱反応容器の概念への展開が期待される。この論文の前半では、その可能性を追求する例として、特に低品位の石炭の液化および有機塩素化合物の分解について紹介する。

論文の後半ではクローズドシステムへの水熱反応のもう一つの応用例として、し尿の湿式燃焼と漁場育成のための液肥への転換、ならびにエネルギー回収の可能性について述べる。天然の漁場となる基本条件は、基底生物としてのケイ藻にある。湧昇流は海底の栄養塩を上層に運び、太陽エネルギーを利用してまずケイ藻が増殖し、ついで幼生などのプランクトンがそれを餌として、つぎに小魚そしてそれを餌とする大型の魚類が増えるような植物連鎖をたどる。即ち漁場の基本条件はまずケイ藻の増殖にある。陸上の植物も海洋の

植物も基本は同じであって、植物は有機化合物を吸収することはできず、無機イオンの形でしか体内にとりこむことができない。つまりかつてし尿を田畑の肥料として使用する場合には長い期間熟成して分解無機化していた。一方1958年F. J. Zimmermannはパルプ廃液を水熱条件下での空気あるいは酸素ガス酸化によって300℃程度の温度でも自然燃焼をおこさせることができることを報告している[3]。現在し尿や下水汚泥あるいはなまごみなどの有機廃棄物は、そのまま廃棄できずに燃焼等の処理をしているが、この水熱条件下での酸化分解によって瞬時に液肥への転換が図れることが予測される。論文の後半ではし尿の湿式酸化とその肥料効果について述べ、21世紀への新しいシステム概念の例として提言したい。

2. 地化学反応炉への応用として

2.1 低品位石炭(亜炭)のガス化と液化について(有機廃棄物への展開として)

Fig.1に地化学反応炉の概念図を示す。水とのスラリー混合物の状態にある有機廃棄物は自然あるいは人工破砕体中に圧入される。この高温域で有機廃棄物はアルカリ分解あるいは還元されて液状あるいはガス状に転換し、そのまま天然の油田と似た状態で貯溜され、必要に応じて抜き取られ使用することになる。この地化学反応炉では単に圧入と抜取りの装備だけを完備すればいいことになり、エネルギーも容器も地球そのものを利用することになる。汚染の拡大などについては1000メートル以深の高温岩体相で、周囲への拡大はむ

しろ貯溜槽の拡大として好ましいものである。地殻深部であることは掘削などのコストを大きくするが、地表面の環境への影響を無視することができる。

さて、有機物の液化やガス化を工夫する場合には自然界の石油や天然ガスの成因を考慮しなければならない。石油の成因については現在でもまだ明確ではない。わが国では田口氏の解説[4]があるが、大きくLandesによるsyngenetic説[5]と田口氏のepigenetic説に分けて議論されている。つまりこれらの説は堆積作用の前後でのプロセスの相違の議論であって、本質的には、動物質の有機物質が堆積岩の生成過程を経て油状物質に転換していくと考えられている。最近では炭酸塩鉱物を起源とし、地殻中の還元作用で石油前駆物質をつくるという無機成因説もあるが、定説とはなっていない。一方堆積岩の主体がケイ酸を主体としたチャートであり、このチャートの起源がケイ酸質を骨格とした生物であることが判明しつつある。また同時に堆積岩の一つの主体である炭酸塩鉱物は、動物の器官を主体とした石灰石ばかりではない[6]。石油は脂肪酸族を主体としたつまり水素リッチの化合物であり、一方石炭は芳香族を主体とした炭素リッチの化合物である。石油が動物質起源というのもその成分が動物質つまり脂肪酸族であることによる。しかし植物の主成分である炭水化物は酸素を多く含んでおり、脱水反応では石炭状に、そして脱炭酸では油状になる。Abelsonは、石油の前駆物質であるケロゲンは植物プランクトンではないかと推察している[7]。石油は常にかつての大陸棚とおぼしき場所に存在していること、また石油の存在する場所の近傍には石灰岩があること、

Fig.1. Reactor with single well (a) and coupled well (b) proposed by H. Takahashi.

また石油胎胚層のキャップロックが炭酸塩鉱物であることなどを考えれば、ケイ酸質を骨格とした植物が弱アルカリの海水の作用で脱炭酸反応を起こして石油状になると同時に、生成した炭酸イオンを海中のカルシウムやマグネシウムが受け取って石灰石やドロマイトを生成したのではないかという推察も可能である。水熱条件を利用した有機物質の液化は、これらの石油の成因の考察を参考にして、酸素の多い有機廃棄物をアルカリ水熱溶液によって脱炭酸反応を加速して石油状にしようとするものである。一般に水熱溶液による石炭の液化については、石炭に不足する水素を高压で無理やりに押し込んで、水素リッチの石油にしようとするものである。研究の歴史は古く、1921年のFisherとSchraderのCOとH₂の混合ガスを水熱条件下で石炭に反応させた例を最初とし、そのあとはいろいろな溶媒による分解、あるいは各種の添加物の効果を検討したりするような研究が続いた[8-12]。

Fig.2. Microautoclave with pressure valve. 1: pressure valve, 2: thermocouple well, 3: Hastelloy-C, 4: reaction chamber, 5: ball for stirring, 6: cone packing, 7: holding nut.

本報告では、石油の成因の推論に立ちもどり、アルカリ水熱溶液のみを使用して、酸素を含む有機物から脱炭酸によって水素リッチの石油を生成する試みについて述べる。したがって試料としては酸素含量の多い炭化の殆どすすんでいない亜炭を使用した。汚泥や廃木材、あるいは可燃性都市ごみは酸素含量の多い植物質であることが多く、亜炭で液化が進行すれば、一般の可燃性有機廃棄物にも適用して液化をはかることができると思う。

〔実験結果〕

本実験に使用した亜炭は高知県の奈半利の六本松層のもので、約1千万年前のものである。この試料の化学組成をTable 1に示す。この組成を化学組成式で表現すればC₁₀₀H₁₁₆O₅₀になる。この亜炭の0.5gをアルカリやあるいはカルシウムイオンとともにFig.2に示したような小型のオートクレーブを使用し、Fig.3に示したような商用周波を利用したふりまぜのできる加熱炉の中で急速昇温反応させた。反応の終了後オートクレーブを冷却して先ずガス状の反応生成物を高压バルブから採取する。ついでオートクレーブを開封して液状の試料を取り出し、液化の程度やあるいは組成の分析を行った。液化の程度つまり転換率と反応温度の関係をFig.4に示す。この転換率は、溶媒の一種であるTHF(テトラヒドロフラン)への溶解残滓の比率で表現したものである。250℃程度の温度で完全に分解が進んでいることが分かる。またFig.5にはオイル収

Fig.3. Induction heater with rocking motion. a: pressure valve, b: thermocouple, c: microautoclave, d: induction coil, e: bearing for rocking motion, f: motor, g: reduction gear, h: lead wire (commercial 60 Hz current), i: cooling water.

Table 1. Chemical analysis of lignite.

proximate analysis				elemental analysis				ash analysis			
moisture	ash	volatile	fixed C	C	H	N	O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	others
4.5	2.6	66.3	26.6	55.8	5.4	0.003	38.8	59.3	10.5	15.4	14.8

率を示した。この収率は蒸留によって水分と分離したオイルの収率を示したもので、350℃程度の温度で重量で約50%の収率が得られている。このオイル状の物質の液体クロマトグラフの結果をFig.6に示す。成

Fig.4. Conversion ratio under hydrothermal conditions.

Fig.5. Oil yields under hydrothermal conditions.

Figs.4 and 5. Lignite: 0.5g, rate of the temperature rising: 50 °C/min, reaction time: 10min, ●: 1 M NaOH soln; 5ml, H₂ gas; 50 kg/cm², ○: 1M NaOH soln; 5ml, H₂ gas; null, ▲: Ca(OH)₂; 0.185 g, H₂O; 5 ml, H₂ gas; 50 kg/cm², △: Ca(OH)₂; 0.185g, H₂O; 5ml, H₂ gas; null, ■(Fig.4): H₂O; 5 ml, H₂ gas; 50kg/cm², ■(Fig.5): H₂O; 5ml, H₂ gas; null.

分の殆どはフェノールの系統であり、このフェノールの定量結果では約8%の収率であった。つまり、亜炭1トンからは80 kgのフェノールが得られることになる。またガス成分はメタン、エタン、プロパンを主体とし、400℃以上の高温では順次水素ガスの発生量が増加することがわかった。例えば450℃の実験では1gあたりの亜炭から総量で約150 cm³の可燃性ガスが得られた。これらの反応は液化が加水分解と脱炭酸の両者が合わさってすすむことを推察させた。Table 2は亜炭の構成成分をより激しい高温条件で反応を行った場合の生成物を示したものであり、脱炭酸反応が進んで飽和脂肪族の生成をうらずけた。

2.2 有機塩素系有害化合物の水熱分解

PCBやダイオキシンなどの有機塩素系有害物質はそれ自身が化学的に安定な為に環境に排出された場合自然界の条件下では分解し難く、いわゆる環境汚染物質として大きな社会問題となっている。PCBについては焼却法[13-20]やあるいは触媒を使用した燃焼法[21-27]が主に研究されてきた。一方水熱条件下での化学反応の特徴は室温の数千倍という大きなイオン積とそれによる加水分解能力の増大にある。従って炭素-塩素結合のように結合腕に電気的な偏りのある場合にはH⁺とOH⁻の作用を受けて容易に結合腕は開裂して水酸基をもった有機化合物とそして塩酸を生成する。したがってこの加水分解では塩酸を中和させるアルカリによって反応が加速される。これらの分解生成物は環境では毒性を有するものではなく、例えば活性汚泥処理によって容易に分解することが期待される。

〔実験結果〕

Fig.7はカセイソーダ溶液に各種の添加物を加え、KC-400を使用した場合の水熱条件下での塩素除去率

Fig.6. Liquid chromatograms of oily material formed under hydrothermal conditions of 400 °C, 10 min. reaction time, with Ca(OH)₂ of 0.185 g and H₂ gas.

を示したものである。メタノールとカセイソーダの混合溶媒を使用した場合に最も脱塩素分解が容易に進むことがわかる。ここで反応時間0分は小型オートクレーブを100℃/分の昇温速度で所定温度に到達するとすぐに降温させたという意味である。また250℃以上の反応生成物からはKC-400は検出されず、完全分解を確認した。次に反応過程を推論するために4クロルビフェニールを使用し、反応に伴う生成物の変化を求めた。Fig.8は反応溶液のヘキサン抽出物のガスクロマトグラムである。図に示したピークはそれぞれ a) 2-chlorobiphenyl, b) 4-chlorobiphenyl, c) biphenyl-4-ol, d) 4-phenoxybiphenyl, e) 2-phenoxybiphenyl, f) biphenyl-2-ol, (g, h, i) di(4-biphenyl), di(2-biphenyl),あるいは2-biphenyl 4-biphenyl etherである。これらの生成物から下に

示したような反応過程を推察した。これらの反応は基本的には Lüttringhaus[28]そして Bottini と Roberts[29]の提案したハロトルエンの加水分解機構(ベンザイン反応機構)を基本としたものと考えてよい。

Fig.7. Effect of dispersing agent: total volume of PCB and 5 M-NaOH soln, 15 ml, dispersing agent, 15 ml; reaction time, 0 min.

Table 2. Decomposition gas products from anisole, acetone, acetic acid and isopropylalcohol under hydrothermal conditions.

sample: 0.0008, autoclave volume: 40 ml, NaOH solution or pure water volume: 20 ml

sample	solvent	temp.[°C]	total gas [cc]	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	CO ₂	H ₂
anisole	NaOH	450	517	130	33	20	16	133	353
C ₆ H ₅ OCH ₃	NaOH	400	430	13	13	0	0	123	359
	H ₂ O	450	248	152	14	0	0	—	20
	H ₂ O	400	144	7	0	0	0	—	—
	H ₂ O	400	144	7	0	0	0	—	—
acetone	NaOH	450	252	167	0	1	7	78	28
(CH ₃) ₂ CO	NaOH	400	40	26	0	—	—	25	3
	H ₂ O	450	9	6	0	0	0	—	1
	H ₂ O	400	0	0	0	0	0	0	0
	H ₂ O	400	0	0	0	0	0	0	0
acetic acid	NaOH	450	170	62	—	—	—	130	9
CH ₃ COOH	NaOH	400	40	26	0	—	—	25	3
	H ₂ O	450	74	40	—	—	—	—	12
	H ₂ O	400	10	4	—	—	—	—	—
	H ₂ O	400	10	4	—	—	—	—	—
isopropanol	NaOH	450	345	136	3	14	0	58	159
	NaOH	400	130	6	2	0	38	5	72
	H ₂ O	450	460	136	52	9	0	—	55
	H ₂ O	400	120	3	2	3	26	—	4

次に KC-400 の分解時間が短時間反応であることから、加熱細管中を高速で通過させるいわゆる連続処理の採用が可能である。Fig.9 にスラリー状試料の処理できる連続処理装置図を示す。この装置の特徴は排出圧を注入圧に利用できることにあり、低コストで大量の処理が可能である。この装置を使用する場合、まず高速昇温 ($100^{\circ}\text{C}/\text{min}$) のでできる小型オートクレーブを使用して分単位での完全分解の最低温度を探す。ついでこうして得た好適処理条件で運転するわけであるが、多くの場合加熱細管の連続通過は振り混ぜ方式の小型オートクレーブよりも掻き混ぜ効果が大きく、低温側に移行する。このようにして連続処理によって得た生成物には未反応 PCB は検出されず、量的処理によっても完全分解が可能であることを確認した。つぎにこの大量処理した分解液の環境放出の可能性を確かめるために活性汚泥による分解実験を行った。結果を Fig.10 に示す。容易に活性汚泥処理できることから、環境汚染物質の無害化処理が確認できた。以上の結果は、地化学反応炉への適応の可能性をも示唆できるも

Fig.8. Gas chromatograms of hexane extracts from the 4-chlorobiphenyl solutions treated at various temperatures: reaction chamber volume of autoclave, 10 mL; reaction time, 3 min; 4-chlorobiphenyl, 0.2 g; 5 M-NaOH soln, 5 mL. (a) 2-chlorobiphenyl, (b) 4-chlorobiphenyl, (c) biphenyl-4-ol, (d) 4-phenoxybiphenyl, (e) 2-phenoxybiphenyl, (f) biphenyl-2-ol, (g, h, i) di(4-biphenyl), di(2-biphenyl),あるいは2-biphenyl 4-biphenyl ether.

のである。つまりアルカリ溶液でかつ還元剤との併用によって容易に無害化できることから、前述の有機廃棄物の液化・ガス化とともに地化学反応炉中で有機塩素化合物は液化とガス化へと転化することが推察される。しかも地上からは遠い千メートル程度の地球深部であるので、環境問題を解決すると同時に石油状あるいはガス状のエネルギー源として安全な形で貯蔵できることにもつながる。

3. 湿式燃焼過程による有機廃棄物の資源化

食料問題は人口の増加問題とあいまって 21 世紀の重要な課題の一つである。一方し尿は環境問題であると同時に窒素・リン・カリウムをバランスよくもった潜在的な液肥である。

一般に動物は固形の有機物を食するが、植物は固形でもなく、また有機物も食せず、水溶液の中の無機物を摂取する。海洋の生物であってもこの原則はほぼ同じである。

さてこれからの漁業は、狩猟採取型からいわゆる栽培漁業というばかりでなく、農業に近い概念を有した耕す漁業へと転換が計られなければならない。耕す漁業ということは特定の囲い込みの中で低級魚を餌に高級魚を育成するということではなく、好適な海域の中での健全な制御できる漁場をつくるということである。この漁場をつくるために必要なことは漁場となりうる

Fig.10. BOD and COD variations with using activation sludge method.

基底生物であるケイ藻の繁殖を促すことであり、このケイ藻は植物であり、植物の肥料としては陸上植物も海洋植物も基本は同じであって、窒素・リン酸・カリの三代栄養素をバランスよくもった液肥を考慮しなければならない。

近年の日本で集められているし尿は1日あたり9千キロリットルを越える[30]。し尿の処理については海上投棄と陸上処理に大別されるが、環境問題とからめてその殆どが陸上処理に向きつつある。しかしこの陸上処理も活性汚泥処理が主であり、大量に生成した汚泥は焼却によって処分しなければならない。窒素は焼却によって気散するが、カリとリン酸は残り、この偏った成分の無機塩は可溶性であり、最終的には沿岸に流出する。この無機塩の水溶液のCODやBODは低いものの、赤潮の原因となる富栄養化を促進するので、なんら環境を保全することにはならない。つまり沿岸は富栄養化が行き過ぎて環境を破壊し、沖合は栄養塩が少なすぎるために漁場になりえない極度のアンバランスが日本近海の状況である。

し尿を液肥として無機化する場合に、かつては野壺で1年以上熟成させることをした。この野壺が無くなった理由は戦後の基幹産業としての化学肥料会社の育成のためと、寄生虫の弊害を除くためであった。

一方、水熱溶液に酸素ガスあるいは空気圧をかければ、その中の有機物は容易に酸化反応つまり燃焼をおこして炭酸ガスと水に変換する。この反応の特徴は300℃程度の低温でも反応が進行すること、一酸化炭素を生成し難いこと、完全殺菌となること、さらには濃度をあげれば自然燃焼をおこさせることができる点である。つまり下水やし尿はこの水熱酸化反応によって完全分解すると同時に液肥化することも可能である。また水溶液の中での燃焼であるので、乾燥や固液の分離の必要もなく、また燃焼熱はそのまま水が捕獲するためにエネルギー回収効率を非常に大きくすることができる。300℃程度の高圧蒸気を連続して取り出すことができれば、それでタービンを回すことも可能である。300℃の高圧蒸気はちょうど原子力発電での発生蒸気と同じである。つまりこの湿式燃焼過程は環境とエネルギーと資源の3者を統合させる過程となる可能性がある。ここではその可能性を求める基礎実験について述べる。

3.1 し尿の酸化分解

し尿の水熱条件下での酸化分解についての基礎実験には、Fig.2に示した小型のオートクレーブを使用した。オートクレーブに接続した高圧バルブを通じて酸素ガスを直接圧入してからFig.3のように電気炉に高圧バルブをつけたまま設置し、高速度昇温(100℃/min)し、ふりまぜながら一定時間加熱し、その後取り出して内容物を分析した。出発し尿は都市集積し尿を木綿布で濾過し、十倍に希釈したものを使用した。反応時間は10分で酸素ガス圧力による分解度を調べた。分解率は過マンガン酸による化学的酸素要求量(COD)から算出したものである。結果をFig.11に示す。分解率は酸素の加圧量とともに増大するが、300℃以上、酸素圧約2 MPaで分解率90%を得ることができた。この条件下で得た分解生成物は黒味を帯びた臭気のない澄明な液であった。

次にこうして得た条件すなわち300℃の高温高圧での大量処理を行うためには、反応時間から考えれば加熱細管中を高速度で連続通過させる方式を取らねばならない。また高圧状態の反応管ヘスラリー状の試料を注入するためには、排出圧を注入圧の背後に導入することによって動力を軽減させる工夫が必要である。このような観点のもとに試作した連続処理システムおよ

Fig.9. Flow diagram of continuous pipe line system for industrial treatment. "←": Flow direction. A → B(ball valve) → C (plunger pump) → D(ball valve) → O(heat exchanger) → E(inlet to reactor) → F(Reactor) → G(outlet from reactor) → O(heat exchanger) → H(ball valve) → L(buck pressure pump) → J(ball valve) → K(valve for pressure control) → L(outlet).

び注入ポンプの図、写真をFig.12, 13, 14に示す。原料は原料タンクから注入ポンプを経て熱交換器で余熱され、反応塔内をくぐる。反応塔の入口で別系統から送られた酸素ガスと混合される。反応後は熱交換器をくぐり排出される。反応時間は反応塔内を通過する時間ということになる。小型オートクレーブによる基礎試験で得た条件をこの連続処理工程で確認し、ほぼ同じ分解率を得ることができた。

Fig.11. Effect of oxygen pressure on decomposition ratio.

Fig.14. Continuous hydrothermal reactor. This reactor is a pipe-lined multipurpose apparatus for wet oxidation, liquefaction and gasification of coal, etc. Although this reactor is smaller than generally used e-quipments, samples in great volume can be disposed continuously. This reactor is a pilot plant for industrial use.

Fig.12. Flow diagram of apparatus of continuous hydrothermal treatment by pipe-line system.

分解の指標としてここではCODを使用した。この値は単に濃度の尺度であるから、分解の尺度つまり新しいし尿か古いし尿かの尺度では有り得ない。つまり薄い新しいし尿と、濃いけれども古いし尿の区別をつけることはできない。そこで、し尿の古さつまり熟成度を比較する必要がある、その指標づけについて検討した。し尿の熟成に伴う変化はその色合いに現れる。つまり黄色から褐色をへて黒褐色へと変化する。熟成したし尿の色は醤油の色に良く類似しており、醤油について色合いを比色計を用いて測定するとFig.15のような結果を得ることができる。図中の数値は希釈率である。ところがこのグラフの吸光度を対数で表現すればFig.16のように勾配が一定になることがわかる。つまり色合いはこの勾配を意味している。400 nmと600 nmにおける吸光度の対数の差つまり勾配をSLOD値(Slope of Logarithm of Optical Density)と呼ぶことにし、これを熟成度の尺度とした。この数値

Fig.15. Optical density of various concentration soy sauce.

Fig.16. Logarithm of optical density.

Fig.13. High pressure plunger pump with a mechanism for recovery of exhaust pressure.

を異なった各種のし尿に当てはめれば、もっとも新しいもので-0.2、そして古いつまり良く完熟したし尿で-0.7以下となることが分かった。この数値を水熱で分解したし尿に当てはめれば、Fig.11の300℃での反応生成物は-0.7以下であった。つぎにSLOD値-0.7のし尿が実際のケイ藻に対してどのような増殖作用があるかを調べた結果をFig.17に示す。基準培養液に比較して著しい効果があることが分かる。Fig.18には実際の海水を使用した場合の各種の生物の時間に伴う個体数の変化を示したものである。分解の進んだし尿では増殖はより初期に起こっていることがわかる。またこの増殖は植物微生物について効果が高く、動物にあまり効果がないことがわかる。つまり分解したし尿が漁場の基底生物に効果が高く、赤潮の

ような動物性プランクトンには大きな影響を与えないことを示している。

3.2 下水処理の湿式燃焼によるエネルギー問題と栽培農漁業への統合

殆どの有機化合物は水熱酸化条件下で燃焼分解して二酸化炭素と水へ転換する。しかもスラリー濃度を調節することによって自燃焼を起こさせることができる。この燃焼は水中で起こり、かつ生成物に一酸化炭素は殆ど生成しない。燃焼のエネルギーは、水がすべて捕獲することから、有機物の持つ燃焼エネルギーを最高の効率で高温水に転換できることになる。この高温水はちょうど加圧水型原子炉で発生するものとはほぼ同等であり、タービンの導入加圧高温水として使用が可能である。しかもこの方式では炭酸ガスが空气中に放出することを容易におさえることができ、地下に設備を設置することができる。しかも生成水溶液は液肥としての応用が可能である。これらのシステムをFig.19に示す。

未来の都市にはこのようなクローズドシステムを採用しなければならない。現在では、廃棄物が都市機能をも阻害しかねないような状況にある。各種大量の有機廃棄物は基本的には燃焼エネルギーとして回収できる形態である。各地でゴミ焼却炉のエネルギー回収が試行錯誤で検討されつつあるが、汚泥や下水処理なども含めて、燃焼を効率よく行うためには脱水や乾燥の過程を必要とし、場当たりのかつ低効率に過ぎるのが現状である。環境とエネルギーとそして資源の3者を

Fig.17. The effects of night soil addition of cultivation of diatom (*Phaeodactylum Tricornutum*). (1) Filtrated sea water + night soil (20 ppm), (2) Filtrated sea water + Night soil (20 ppm) + SiO_2 , (3) Filtrated sea water + SW II, (4) Filtrated sea water + SW II + SiO_2 .

統合させていくように抜本的な思想改革が今こそ要求されている。環境は単に保全しなければならないという消極的な形でなく、改善をしていくという積極的な姿勢によってこそ守られていくのではないだろうか。し尿の液肥化を例えば黒潮に適用して、黒潮を生物生産のベルトコンベアーと考えるのも一つの提案である。またし尿にはシリカが含まれていないので、それを添加することによってよりよいケイ藻の肥料形態になるがこの実験結果については割愛した。河川や海の汚染の基準にはあいもかわらずCODやBODが使用されているが、実際にはそこに生息する生物の生態を指標にすることが最も現実的でもある。環境と資源・エネルギーの統合をはかる場合には、自然の中の生態系をみながら進めなければならないことはいうまでもないことである。

Fig.18. The effect of night soil addition on the cultivation curves of various marine living thing in sea water collected at Tosa - bay.

Fig.19. Correlation of big town, power plant (wet combustion system), farm and fish land. A: sewage, night soil, cattle excrements, B: electric power supply, C: liquid fertilizer supply.

参考文献

- [1] Yamasaki, N., Yanagisawa, K., Rep. Res. Lab. Eng. Mat., Tokyo Inst. Tech., No.5, 47-59 (1990), "Hydrothermal Decomposition of Lignite to Aromatic Oily and Aliphatic Gaseous Compounds."
- [2] Takahashi, H., Shoji, T., Nakatuta, K. and Abe, H., Forum of Future Plan Hot Dry Rock Program., 25-30(1987), "Geochemical Reactor for Advanced Geochemical Energy Utilization."
- [3] Zimmermann, F.J., New Waste Disposal Process. Chem. Eng., 25, 117-120(1958).
- [4] 田口一雄, 石油技術協会誌, 40(1), 8-21(1975), "最近の石油成因説"
- [5] Landes, K.K., *Petroleum Geology*, 2nd Ed. 1959, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- [6] Fridman, G.M. and Sanders, J.E., *Principle of Sedimentology*, John Wiley & Sons, Inc., pp. 144-163(1978).
- [7] Abelson, P.H., (editor P.H. Abelson), Vol. 2, John Wiley & Sons, Inc., pp.63-86(1967), "Conversion of biochemicals to kerogen and n-paraffin."
- [8] Appel, H.R., Wender, I. and Miller, R.D., Chem. Ind(London), 47, 1703(1969). "Solubilization of low rank coal with carbon monoxide and water."
- [9] Handwerk, J.G., Baldwin, R.M., Golden, J. O. and Gary, J.H., Amer. Chem. Soc. Div., Fuel Chem., 20(1), 26-46(1975), "Carbon monoxide-stream coal liquefaction in a batch reactor."
- [10] Makabe, M., Fuse, S. and Ochi, K., Fuel, 57(12), 801-802(1978), "Effect of the species of alkali on the reaction of alcohol-alkali-coal."
- [11] Ross, D.S., and Blessing, J.E., Fuel, 58, 433-437, 438-442(1979), "Alcohols as hydrogen-donor media in coal conversion. I. Based-promoted hydrogen donation to coal by isopropylalcohol. II. Based-promoted hydrogen donation to coal by ethylalcohol."
- [12] Anderson, L.L., Chung, K.E., Pugmire, R. G. and Shabtai, J.S., Amer. Chem. Soc. Symp. Ser., 169, 223-242(1981), "Characteristics of coal-derived liquids from different process: relationships to coal structure."
- [13] Kokoszka, I. and Flood J., Chem. Eng., 92 (July 8th), 41-43(1985), "A guide to EPB-approved PCB disposal method."
- [14] Environmental Protection Agency, Federal Register, 40 CFR part 761, 44(106), 31514-31568 (1979), "Polychlorinated biphenyls (PCBs) manufacturing, processing, distribution in commerce and use prohibitors."
- [15] Department of the Environment Waste Management Paper. No.6., 1976, HMSO, London, "Polychlorinated biphenyl (PCB) waste"
- [16] Anon, New Scientist, 113(January 29th), 27 (1987), "PCB pollution lands Britain in Cort."
- [17] McDonald, L.D., Skinner, D.J., Hopton, F. J. and Tomas, G.H., U.S. NTIS PB Report 280118(1978), "Burning waste chlorinated hydrocarbons in a cement kiln."
- [18] Komamiya, K. and Morisaka S., Environ. Sci. and Tech., 12(10), 1105-1208(1978), "Incineration of Polychlorinated biphenyls with oxygen burner."
- [19] Barton, T.G. and Arsenault, G.P., In Detoxication of Hazardous Waste (edited by Exner, J. R.), Ann Arbor Science, Ann Arbor, pp.185-199(1982), "Ultimate disposal of polychlorinated biphenyls."
- [20] Hiraoka, K., Aoyama, K., Nakamura, T., Mochizuki, S., Mitsumori, K. and Matsunaga,

- K., Canad. J. Chem., **60**(22), 2876-2882(1982), "Decomposition of PCBs in the radio-frequency glow discharge plasmas of oxygen, hydrogen and water vapour."
- [21] Senkan, S.M., Combustion characteristics of chlorinated hydrocarbons. In detoxication of hazardous wastes (edited by Exner, J.R.), 1982, Ann Arbor, 61-92.
- [22] Eggleton, A.E.J., Chemistry origin and fate of dioxines and PCB's, 1986, paper presented to The Royal Society, Discussion meeting, September 16th, 1986.
- [23] Prasad, R., Kennedy, L.A. and Ruckenstein, E., Catal. Rev.-Sci. Eng., **26**(1), 1-58(1984), "Catalytic combustion."
- [24] Benson, J.S., Hydrocarbon Processing, **58** (10), 107-108(1979), "Catoxid for chlorinated byproducts."
- [25] Johnson, A.J., Meyer, F.G., Hunter, D.I. and Lombardy, E.F., Rockwell International (18th, September), RFP-3271(1981), "Incineration of polychlorinated biphenyl using a fluidised bed incinerator."
- [26] Manning, M.P., Hazardous Waste, **1**(1), 41-65, "Fluid bed catalytic oxidation: an underdeveloped hazardous waste disposal technology."
- [27] Kolaczowski, S.T., Crittenden, B.D. Ullar, U. and Sanders, N., Catalytic Combustion. The search for efficient commercial techniques for the destruction of polychlorinated biphenyls. Management of Hazardous and Toxic Waste in the Process Industries (Edited by Kolaczowski, S.T. and Crittenden, B.D.) Elsevier Applied Science London and New York, 1987, 489-502.
- [28] Lüttringhaus, A. and Ambros, D., Chem. Ber., **89**, 463-474(1956), "The byproducts of the alkaline chlorobenzene hydrolysis and their formation mechanism."
- [29] Bottini, A.T. and Roberts, J.D., J. Amer. Chem. Soc., **79**, 1458-1462(1957), "Mechanisms for liquid phase hydrolysis of chlorobenzene and halotoluene."
- [30] Sakurai, J., Water and Waste, **21**(5), 54-62 (1979), "A high-degree treatment for secondary waste water of night soil."

[1992年3月26日受理]

高压流体技術

蔭田 董・西原正夫 編著 A5判・370ページ・定価 6,695円(税込)

▶日本高压力学学会会員特別頒価 6,000円(税込) 平成4年5月末日まで

気体および液体を圧力媒体とする高压流体技術は、到達可能な圧力が固体圧と比べて低いにもかかわらず、直接・間接に関連する分野は非常に広く、また、工業的重要性も極めて高い。

気体や液体は流動性が高いため、高压を発生し保持するには系統的な技術的知識が必要である。本書は、各分野の第一人者により執筆された、高压実験の標準的指針ともなる体系的な専門書である。

高压装置の設計、材料の選択、圧力の発生と計測、圧力媒体等の基礎について系統的に記述するとともに、流体圧力を利用する諸分野の最新技術の原理と応用について概説し、安全・確実に実験できるように留意して解説されている。高压関係の研究者・技術者の座右のハンドブックとしてのみならず、これから高压実験を始めようとする読者のガイドブックとしても利用されることを期待する。

主要内容

■高压流体技術緒論 ■高压容器 ■高压装置用材料 ■高压装置要素 ■圧力の発生と伝達 ■圧力と温度の計測 ■圧力媒体 ■流体の基本物性 ■相平衡性質 ■超臨界流体利用技術 ■圧力晶析 ■高压化学反応 ■水熱プロセス ■生化学における圧力効果 ■食品分野への高压の利用 ■等方加圧 ■静水圧押し出し ■バルジ加工 ■水噴流加工 ■高压装置の保守管理

日本高压力学学会会員のたへ

本特典は、一般書店、丸善本・支店では取り扱っておりませんので、下記へ直接ハガキにてお申し込みください。商品と請求書を送付させていただきます。

丸善

(出版事業部) 〒103 東京都中央区日本橋 3-9-2 第二丸善ビル 営業 (03) 3272-0391 編集 (03) 3272-0393