

# 水熱反応を利用した有機廃棄物の資源化処理

## —その位置づけと特徴—

Utilization of Hydrothermal Reaction in Waste Treatment

榎 本 兵 治\*

Heiji Enomoto

### 1. はしがき

人類の様々な活動によって排出される不要物、すなわち廃棄物は年々増加の傾向にあり、社会問題となっている。このうち金属や紙などは、回収業者の手を経て、いわゆるリサイクル使用されており、問題解決方法としての期待は高いが、顕著な進展はみられていない。この理由は多々あろうが、基本的には問題の重要性の認識の欠如による。

有機廃棄物についてみると、太古よりその多くは自然界での酸化分解や微生物分解処理にゆだねられてきた。しかし、排出量がこの機構による分解処理能力を超えるようになったとき、あるいはこの機構が機能しないプラスチック等については、何らかの人為的な処理方を講じないと、当然のことながら、自然界に溢れることになる。

このため、焼却によって有機物を二酸化炭素と水に変換処理する方法が導入された。しかし、これによって地球大気環境の悪化という新たな問題の発生に拍車をかけることになった。また、自然界において分解処理される廃棄物であっても、その量の増加が急激であると、焼却処理による方法と同様に、調和的に機能している地球上の炭素循環系を乱すことになり、これによる人類への影響は極めて深刻である。

このような状況の打開策として、まず廃棄物量を減少させることが取り上げられるべきであるが、すでに問題が顕在化している現状にあってはそれのみでは不十分である。そこで、上述の炭素循環系とは独立の循環システムが必要となる。それが廃棄物の資源化である。

本特集は、その資源化を水と熱を利用して行う方法

についてのものであり、本稿ではその水熱資源化法の位置づけと特徴について概述する。

### 2. 有機エネルギー物質の循環システム

地球上の炭素循環システムの1つの経路として有機廃棄物が二酸化炭素と水に分解されることを述べたが、地球はもう1つの循環経路をもっている。それは、廃棄物の資源化経路である。

かつて地球上に棲息していた生物はその生命の終焉とともに廃棄物となり、その多くは上述の経路へ組み込まれていったが、一部は地下に埋没され、還元環境下で石油や石炭になった。我々は、それを化学エネルギー資源として、現在利用している。残念ながら、この経路によって資源化が進行するには百万年以上の期間を必要とするため、我々が直面する廃棄物問題の解決にそのまま利用するのは困難であるが、しかし、地球はその機能としてこの経路を有しており、今現在でも地下で石油や石炭が生成され続けている。そして、これに熱水が深く関わっていたことは、種々の研究から、疑いない。仮に、この機能を活性化あるいは促進させることが可能であれば、地球の循環系を乱すことなく廃棄物問題を解決できる可能性がでてくる。直面する廃棄物処理問題とは直接関係ないが、オイルサンド等の重質炭化水素を人為的な地下水熱環境下で熟成促進させ、軽質油として採収しようとする方法はこれにあたる。地下機能を活用した廃棄物の資源化では、地熱地帯の利用が考えられる。

また、高温高圧の水熱環境を地上で再現し、利用することも考えられる。この場合には新しい物質循環経路を構築することになるが、本来地球自体がもつ機能の模倣であることから、環境融和型技術としての発展が期待される。水熱反応では200~450℃程度の温度で反応が十分に進行するので、熱源としては廃熱の利用で賄いきれよう。

\* 東北大学工学部資源工学科教授  
〒980-77 仙台市青葉区荒巻字青葉

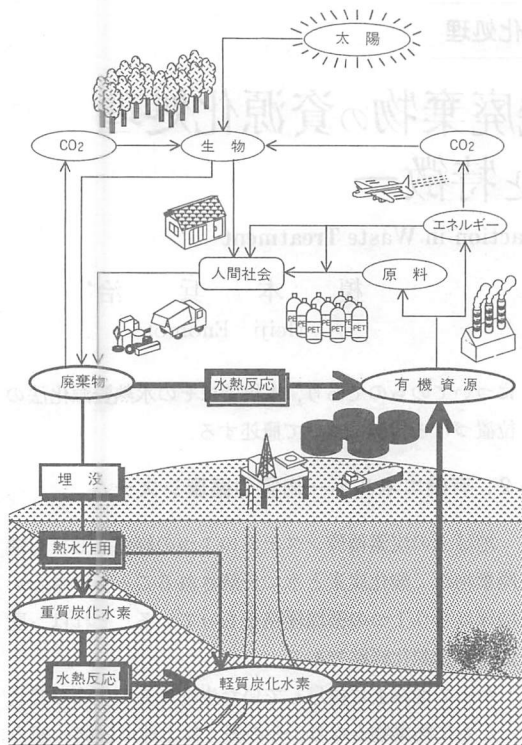


図-1

図-1は、水圏による炭素の包蔵と固定機構を除く、上記の炭素循環システムの概要を示したものである。人類が地球環境と調和した持続ある発展をなすために、資源化による循環経路がいかに重要であるかが理解できよう。リユース（再利用）は廃棄物の排出量を低減させるので、その貢献も決して小さくないが、地球規模の有機エネルギー物質循環システムを調和的に機能させることによって、より本質的な問題の解決が可能となる。

廃棄物の推定量としてプラスチック1つを取り上げてみても、エネルギー換算でいうと、燃料炭の輸入が規制されていた当時の国内石炭生産量に匹敵する。資源化を意図しない単なる分解処理は、21世紀の技術として適性を欠くことになる。

### 3. 水熱反応の特徴

廃棄物の資源化処理に要求されるのは、省エネルギー型でかつ環境融和型であることである。この観点から水熱反応による資源化の特徴をあげると以下のようである。

- (1) 高価なエネルギーを使用せず、地熱や廃熱が利用できる。

- (2) 反応媒体として水を使用するので、他の溶剤を使用する方法と比較して、省エネルギー型であると同時に環境融和型である。
  - (3) 水を反応物質として利用できるので、高価な二次エネルギーである水素ガスを使用しなくてよい。
  - (4) 閉鎖系での運転が可能であり、排ガス、排水の処理が容易である。
  - (5) 硫黄、窒素、ハロゲン等は水相に捕捉され、また有害物質の副次生成をなくすることができる。
- その他、工学的観点からの特徴として、

- (1) 反応速度が高いので、大量処理あるいは装置の小型化ができる
  - (2) 水の性質を広範囲に変化させることができるので、生成物の選択的制御の幅が広い
  - (3) 熱分解による縮重合反応が抑制されるので、コークスの副成が低減する
  - (4) 加水分解により、縮重合高分子を直接モノマーに変換できる
  - (5) 分解過程の任意段階で反応を停止させることができるので、セルロースの分解反応を加水分解のみで停止させて糖類を選択的に生成させたり、プラスチックの分解では平均分子量、パラフィンとオレフィンの比、脂肪族と芳香族の比等の異なる油を得ることができる
- などをあげることができよう。

### 4. 熱水の機能と性質

水熱反応における上記の特徴の多くは、水の機能・性質が温度と圧力によって顕著でかつ多様に変化することによる。例えば、よく知られているように、超臨界では水の極性が低下し、常温における有機溶媒と同程度に有機物を溶解させる能力をもち、かつ物質移動が容易になるので、反応速度の増大と副次反応の抑制が可能になる。さらに、超臨界水の極性が圧力によって変化するので、多様な制御が可能である、などである。

しかし、水そのものの構造が十分明らかになっていないことからわかるように、溶質近傍の水の配位状態や水の存在によって解離エネルギーがどの程度変化するか等の水と熱の役割に関する基本的なことが解明されていない。また、熱水のマクロ性質の詳細についても未解明のことが多いが、現在知られているところについては文献<sup>1)</sup>にまとめられているので、そちらを参照頂きたい。

水の機能・性質と直接の関係はないが、多くの高分子の熱分解（C-C結合の解離）が水の臨界温度近辺で活発になることも、熱水を利用した有機物の低分子資源化に効果的に作用しているものと思われる。

5. 水熱反応機構

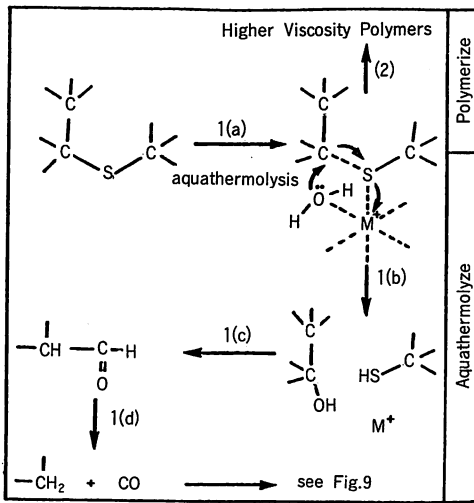
熱水中での反応機構は温度・圧力等の条件によって異なり、結合解離の開始は熱エネルギーによる原子間の振動と極性溶媒としての水の作用のどちらかが主となる場合と、それら両者の共同作用による場合とがある。

ポリエチレンのモデル化合物として、 $n-C_{20}H_{42}$ を超臨界水中で分解させ、 $C_9$ 以上の物質を分析した実験<sup>2)</sup>では、初期段階における $C_{18}$ 以下のパラフィンとオレフィンの生成量は炭素数に無関係に、モル数ではほぼ同量であった。このことは、熱的に分解が開始したことを示しており、気相中でのポリエチレンの分解機構と類似している。しかし、熱水中でのポリエチレンの分解では、反応の進行によって全体として低分子化

が進むとともにオレフィンが減少してパラフィンが増加するが、炭素の生成は認められなかった。このことは、いづこからか水素の供給があったことを示しており、水の関与を示唆している。また、ポリエチレンの低分子化分解に引き続いて起こる反応では、生成した末端オレフィンから第二アルコールが生成する<sup>3)</sup>ことが知られており、水の付加反応が進行したものと考えられる。

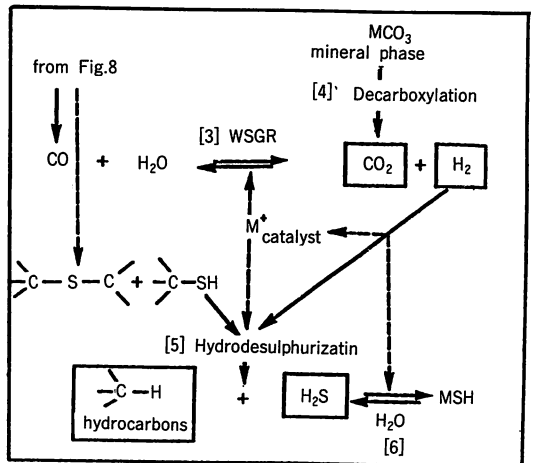
さらに、超臨界水中で、縮重合高分子は加水分解によって選択的にモノマーに分解されることが明らかにされているし、熱分解作用が不活発な温度域で脱ハロゲン反応が容易に進行し、アルコールや有機酸が生成することも知られている。これらの反応では明らかに水が反応物質として関与している。

有機化合物はその骨格構造の中に、CとS、O、Nとの結合を持つことが多い。これらのヘテロ原子が関与し、連鎖的に進行する水熱分解反応における水の役割や水からの水素の供給機構として、Alberta Oil Sands Technology and Research Authority (AOSTRA) が提唱する機構<sup>4, 5)</sup>についてふれてみよう。これは、オイルサンドの水熱反応機構であるが、ヘテロ



- 1 (a) Evidence for metal complexation with thioether sulphur has been found in complex between Ruthenium salts and thiolane. NMR suggests intracomplex interactions.
- 1 (b) Intermediate thiol production detected by potentiometric titration of SH.
- 1 (c) Enol rearrangement can yield aldehyde. Aldehydes detected by IR and formation of 2,4 DNPH complex.
- 1 (d) Decarbonylation to yield CO shown possible by aquathermolysing n-butylaldehyde under same conditions to yield CO.

図-2 AOSTRAの水熱反応機構（初期反応）



- Gases in boxes are principal components of gas phase produced from aquathermolysis of both heavy oil sands and thiolane and thiophene.(see Fig.10)
- Metal ions from mineral phase or intentional addition act as catalysts for both WSGR and hydrodesulphurization possibly in sulphided form through reaction with produced H<sub>2</sub>S.
- (3) Intermediate nature of CO explains transient appearance in produced gas.

図-3 AOSTRAの水熱反応機構<sup>4, 5)</sup> (初期反応に続いて起こる反応)

原子をもつ有機廃棄物の水熱反応資源化の反応機構の解析に参考となろう。

図-2と図-3に、その概要を示す。まず、結合エネルギーからみて、有機物中のNやOが攻撃されてアミンやフェノールを生成する反応よりも、最初にSが攻撃される反応が起こり、その結果生成する活性な化学種が重合したり (step 2), あるいは水と反応して低分子化合物を生成し (step 1), これらが引き続いて起こる反応に関与するとしている。水との反応では引き続いてアルデヒドのような中間生成物を生じ (step 1 (c)), 脱カルボニル反応によってCOが生成し (step 1 (d)), このCOとH<sub>2</sub>Oが水性ガスシフト反応によりCO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>を生成し (step 3), 発生したH<sub>2</sub>は脱硫や低分子化反応に消費される (step 5)。このメカニズムについて、アリファティックとアロマティック硫黄化合物を用いた実験やガス分析等から検証している。この機構が作用しているとすれば、水素は水から供給されていることになる。

また、超臨界水中でのセルロースの分解反応では、セロビオース、セロトリオースを始めとするオリゴ糖と、グルコース、フルクトースの単糖を主成分とする生成物が得られ<sup>6)</sup>、超臨界水中では酸触媒なしで加水分解反応が極めて高速で起こることが明らかにされている。

このように水熱反応について機構解析が進み、水は溶媒として作用するだけでなく反応物質として関与していることが明らかになってきた。しかし、各種反応がイオンの進行するのかラジカル的に進行するのか等の素反応機構やそれに水の性質がどのように影響を

与えているか等の原子・分子レベルでの説明は今後の課題である。

## 6. まとめ

本特集のはじめとして、有機廃棄物の資源化の重要性と水熱反応を利用した資源化の特徴について述べた。21世紀の技術に要求されるのは、省エネルギー型であることと、環境融和型であることと考える。水熱反応の利用は、この両者を兼ね備えた技術としての発展が期待される。

## 引用文献

- 1) 新井邦夫, 生島 豊; 超臨界水及び超臨界水溶液の物性, 化学工学物性定数, 化学工学会編, 14, 化学工業社, (1992), 1~28.
- 2) 守谷武彦, 他; 超臨界水によるポリオレフィン系炭化水素の低分子化, 化学工学会第59年会研究発表講演要旨集, (1994), 138
- 3) 鈴木義明, 他; 超臨界水によるポリエチレンの油化反応に及ぼす共存ガスの影響, 化学工学会第27回秋季大会研究発表講演要旨集, (1994), 327
- 4) Hyne, J.B.; Aquathermolysis, Synopsis Report No. 50 (1986), AOSTRA: 榎本兵治, 他; エネルギー資源開発における水熱反応の利用, 高圧力の化学と技術, 3巻3号 (1994), 255~263中に概要が紹介
- 5) Clark, P.D., et al; The Behavior of Various Oil Sands towards High Temperature Steam, Proc. The Fourth UNITAR/UNDP Int. Conf. on Heavy Crude and Tar Sands, 4 In Situ Recovery, (1988), 355~367
- 6) 垂尻雅文; 廃棄物バイオマスの分解・化学原料回収, 資源・素材学会, 他主催公開シンポジウム「有機資源・エネルギー循環プロセスへの水熱化学の展開」資料集, (1994), 138~144

