

東京大学大学院 新領域創成科学研究科
環境システム学専攻

平成 27 年度

修士論文

高温高圧水を用いた
ホルマリン廃液処理システム
の開発

指導教員 大島 義人 教授

提出日 2016 年 2 月 25 日

47-136680 長澤 祐介

目次

第一章 緒言	1
1.1 感染性廃棄物の定義と概要	1
1.2 感染性廃棄物の処理とコスト	2
1.3 ホルムアルデヒド、ホルマリンについて	4
1.4 高温高圧水について	5
1.5 超臨界水酸化法について	7
1.6 超臨界水酸化法を用いた感染性廃棄物処理	9
1.7 超臨界水中でのホルムアルデヒドの熱分解	10
1.8 研究の目的と論文の構成	11
第二章 流通式反応器による高温高圧水のホルマリン分解実験	24
2.1 実験概要	24
2.2 実験方法	24
2.3 分析方法	26
第三章 実験結果と考察、速度論解析	30
3.1 流通式装置によるホルマリン溶液の分解反応の検討	30
3.1.1 気体の分析	30
3.1.2 液体の分析	30
3.1.3 Carbon Balance	31
3.2 実験データを用いた速度論的解析	32
3.2.1 反応の定式化	32
3.2.2 速度定数の算出	33
3.2.3 アレニウスパラメータの導出	33

第四章	ホルマリン廃液の新規オンサイト処理システムの 性能評価	51
4.1	ホルマリン廃液の新規オンサイト処理システムの性能の目標	51
4.2	温度ごとの反応器体積比較	51
4.3	温度ごとの生成物濃度、及び酸化剤使用量低減率	52
第五章	結言	55
	参考文献	57
	謝辞	60

第一章 緒言

1.1 感染性廃棄物の定義と概要

国内法では、廃棄物は廃掃法により分類、定義される。廃掃法上の感染性廃棄物の位置づけを図 1.1 に示す。廃棄物のうち事業活動から生じるものを産業廃棄物、そうでないものを一般廃棄物と呼ぶが、それらのうち爆発性、毒性、感染性その他の、人の健康又は生活環境に係る被害を生ずるおそれがある性状を有するものを特別管理廃棄物と呼ぶ^[1]。これらは通常のものとは異なる体制で、その性状に対して適切かつ細心の注意をもって取り扱うことが義務づけられている。感染性廃棄物とは、特別管理廃棄物のうち、医療関係機関等から生じ、人が感染し、もしくは感染する恐れのある病原菌が含まれ、もしくは付着している廃棄物またはこれらの恐れのある廃棄物をいう^[1]。なお医療廃棄物とは医療関係機関から排出された廃棄物の総称で感染性廃棄物のみをしめすわけではない。

全国的に正確な統計数は取られていないが、感染性廃棄物の排出量は年々増加していると言われており、その傾向は今後も続いていくと考えられる。その理由として医療行為の必要性、廃棄物の特性から減量化、再使用、リサイクル(Reduce、Reuse、Recycle)が難しいこと、衛生面、安全面への意識向上から医療器具は使い捨てのものへと移行が進んでいること、高齢化社会の進行などが、挙げられる^[2]。

次に感染性廃棄物の不法投棄、不法保管の問題について取り上げる。前者は定められた場所以外に廃棄物を投棄すること、後者は回収された廃棄物を中間処理に回さず倉庫などに保管することである。これらの問題はこれまでも多く起こっており、不

法投棄事件における医療業者の割合は他業種と比較しても多いという報告もある。また社会性を考慮して報道されない不法投棄、不法保管の問題も多く存在していることから、正確な件数は判明していないが、このような不法投棄は潜在的に多く存在していると言われている。産業廃棄物の委託処理における排出事業者の責任の明確化、不法投棄の防止のため産業廃棄物管理票(以下マニフェスト)による管理が廃掃法によって義務づけられているが、改竄・不正が容易であり問題の防止策として完全に機能しているとは言い難い^[3]。

最後に感染性廃棄物の不適切処理について取り上げる。2001年9月、都内の大学病院で東京都清掃局の男性が作業中に使用済みの注射針を誤って手に刺してしまい、HIVに感染し、死亡する事故が発生した^[4]。感染性廃棄物処理において適切な方法で管理、保管、運搬することが義務づけられているが、医療従事者の廃棄物処理について関心、意識は決して高いとはいえず、感染性廃棄物の適切な処理がなされなかった場合、彼らは常に感染事故の危険にさらされていると言える。

1.2 感染性廃棄物の処理とコスト

感染性廃棄物の判断フロー図を図1.2、感染性廃棄物の中間処理までのフロー図を図1.3(中間処理以降は廃棄物全般と同様埋め立て処理となるため割愛)に示す。

感染性廃棄物は、廃掃法により医療機関の施設内での処理または処理業者への外部委託処理義務が定められているが、現在では2000年に施行されたダイオキシン類特別措置法により施設内に設置していた小型焼却炉の多くが使用不可能になったため、ほとんどの医療機関が外部委託による処理を行っている^[5]。感染性廃棄物の処理はほとんどが焼却処理で行われている。これは焼却以外の処理方法はコストが高く、また

安全面でも信頼性が高いとは言えないためである。

次に感染性廃棄物の処理コストの高さ、その要因について示す。一般廃棄物、産業廃棄物との処理コストの比較を図 1.4 に示す。感染性廃棄物の適正処理費用は約 288 円/kg であり^[6]^[7]、一般廃棄物、産業廃棄物と比較してもかなりの高水準である。このような高い処理コストの要因を以下に示す。

a. 収集効率および運搬効率の悪さ

医療機関は広範囲に点在しており、診療所などから排出される少量の廃棄物を少しずつ広範囲にわたって収集しなくてはならないため非常に運搬効率が悪い。感染性廃棄物の組成を図 1.5 に示す。感染性廃棄物の組成としては、おもに紙おむつ、手術用手袋、汚染物の付着した廃プラ類、ガーゼなど比較的比重の軽いもので構成されている。そのため一度に大量に運搬しようとしても限度があり運搬効率も悪いと言える。

b. 感染性廃棄物の性状に適した管理義務

感染性廃棄物は、ほかの廃棄物より厳重な管理体制が義務づけられており、梱包容器には耐貫性、密閉性を備えた特別なものを利用しなければならず、この容器の負担は医療機関側が負わなければならない。また容器以外にも感染性廃棄物を一時保管する際には保冷庫を用意せねばならず、このための設備投資も病院側の負担となる。

このような理由から感染性廃棄物の適正処理費用は高額となる。内訳としては大体、中間処理代 80~100 円/kg、収集運搬代 100 円/kg、容器代 50~100 円/kg となる^[6]^[7]。

1.3 ホルムアルデヒド、ホルマリンについて

本研究で処理を目指す物質である、ホルムアルデヒド、またその水溶液であるホルマリンについて示す。ホルムアルデヒドは最も簡単なアルデヒドで、分子式は CH_2O であり、常温で気体、水に非常によく溶け、強い毒性、発癌性がある。空気中のホルムアルデヒドの濃度と人体に現れる影響について表 1.1 に示す。工業的な用途としては接着剤、塗料防腐剤の成分として用いられている。安価なため建材に広くもちいられており、いわゆるシックハウス症候群の原因物質として広く知られている。

ホルムアルデヒドの水溶液はホルマリンと呼ばれている。現在市販されているものは 35~38%のホルマリン水溶液で、濁り防止剤として 10%程度メタノールが添加されたものである。一般的に 10%ホルマリンと言ったときホルムアルデヒド濃度が 10%のものでなく、上記のホルマリンを 10%に薄めたもの、つまり 3.5~3.8%のホルムアルデヒドと 1%程度のメタノールの水溶液のことを指す。ホルムアルデヒドが環境中に流出した場合、生態系、特に水生生物、時には人間の生活にも重大な影響が生じ得る。2012 年 5 月中旬、利根川水系の浄水場において毒性の強い有機化合物ホルムアルデヒドが水質基準値を超えて検出され、1 都 4 県の広範囲に及ぶ取水停止や断水が発生する事故が発生した。その後の調査で、今回の事故は、ホルムアルデヒドが直接流出したのではなく、利根川の上流で流れ出した化学物質と浄水場の消毒用塩素が反応してホルムアルデヒドが生成し、水質水道基準を超過したものと判明した^[10]。

医療機関では組織固定、機器の含浸消毒、手術室等の燻蒸消毒などで様々な濃度のホルマリン廃液が発生する。中でも燻蒸消毒では大量のホルマリン廃水が発生する。ホルマリン廃液のすべてが感染性廃棄物として取り扱う必要があるわけではないが、燻蒸消毒で発生するホルマリン廃液は発生場所の観点から、感染性廃棄物として処理しなければならない。またホルムアルデヒドを含む廃液は濃度に関わらず無害化処理ののち廃棄することが義務づけられている。ホルムアルデヒドの無害化、感染性廃棄物としての滅菌処理のためホルマリン廃液はほとんどが業者委託による焼却処理で処

理されるが、水分を蒸発させることに非常に大きなエネルギーが必要であるため焼却による処理は非常にエネルギー効率が悪い。また毒性が強く、また揮発性が高いため取扱いが難しいホルマリン廃液の長期間保管、運搬中の漏えいのリスク、委託業者による不法投棄などのリスクがあり、原点処理の観点からもオンサイトで処理することが好ましい。

1.4 高温高压水について

物質は温度、圧力の条件により、固体－気体－液体の三つの状態を取ることが知られている^{[11] [12]}。

水の場合の P-T 状態図を図 1.6 に示す。物質の三態それぞれの境界にある平衡曲線の気液平衡線に関しては、高温高压側に終点が存在し、それ以降の領域では気体と液体の区別のない均一な状態として振る舞うが、この終点のことを臨界点と呼び、この点より高温・高压側の領域を超臨界状態と呼ぶ。この時の臨界温度を T_c 、臨界圧力を P_c とすると、水の場合では $T_c = 374.1$ °C、 $P_c = 22.1$ MPa であり、臨界点より温度・圧力がわずかに低い状態を亜臨界状態と呼ぶ。

どのような相状態をとるかは、定性的には物質を構成する分子間力や熱運動による分子のエネルギーバランスから成り立っていると考えられ、凝集力は分子間距離で決まるため、密度の高い固体や液体状態で大きくなり、気体状態でも高压であるほど大きくなる。一方、分子の運動エネルギーである拡散力は高温であるほど大きくなるが、これらの大小関係によって気体、液体、固体に関して

気体：凝集力 < 拡散力 液体：凝集力 > 拡散力 固体：凝集力 ≫ 拡散力

となる。一方で凝集力=拡散力となる点が臨界点であると言え、超臨界状態では凝集力と拡散力との間にほとんど差がなく、気体に近い拡散性、液体に近い密度を併せ持った状態となる。

超臨界水(亜臨界水)は常温の水と物性が大きく異なる。図 1.7 に 25 MPa における温度に伴う水の密度、イオン積、比誘電率の変化を示す^[13]。図から分かる通り、水の密度に関しては、温度の上昇とともに小さくなり続けているが、臨界点付近で密度が大幅に減少することがわかる。一方、イオン積に関しては温度とともに増加を続け、250 °C 付近で極大を取り、 10^{11} 程度となる(常温の水では 10^{14})。比誘電率に関しては極性溶媒である常温の水に関しては 80 程度、250 °C 付近では 25 とエタノール程度となるが、臨界点を越えた領域では 10 を切るようになり、ヘキサンのような非極性溶媒と同等の値となる。これ以外にも粘度や拡散係数といったものも常温の水とは大きく異なり、超臨界水、亜臨界水は独特の環境を持つ。

近年、これらの特徴を活かして高温高压水を用いた様々な技術が開発されておりその一つの例としてバイオマスの分解、有用化が挙げられる。亜臨界水は、通常の水に比べてイオン積が大きく、加水分解が起こりやすい反応場である。これを利用し、タンパク質の分解を行い、アミノ酸を生成して、セルロースを分解することで糖や有機酸を生成することが出来、今までゴミとして処理していた物質に対し、より有用な成分として回収することができるようになった^{[14][15]}。

ポリマーリサイクルや無機有価物回収の検討も行われている。亜臨界水中では比誘電率がエタノール程度に下がり、イオン積は大きくなるため、加水分解の進行が容易となる。そこで種々のポリマー結合を迅速に切断することでモノマーを再生回収することができる^[16]。こういった超臨界水で分解が可能なポリマー、超臨界水中に溶解する有機物と無機有価物と共存している廃棄物では、有機物を除去することで残存する無機有価物の回収が可能である^{[17][18]}。

さらには有機合成の反応場としての応用も検討がなされており、超臨界水は比誘電率の低下による有機物との混和性の向上、大きいイオン積の利用などによって有機合成における溶媒としての用途にも応用可能である^[19]。環境負荷が高い有機溶媒の代替技術として期待がもたれている。

そのほかにも、超臨界水中で微粒子を合成する技術も開発されている。常温常圧の水に金属塩を溶解させた状態で超臨界状態まで昇温昇圧し、金属塩の加水分解を促進させることで金属酸化物とし、急激な過飽和度の増大によって粒径分布のシャープな微粒子を得ることができる^[20]。この反応を超臨界水熱合成法と呼ぶ。また、超臨界水熱合成法を、担体となる物質の共存下で行い、担体上に微粒子が高度に分散した触媒の合成を目指す超臨界水含浸法と呼ばれる技術の開発も進められている^[21]。

以上のような高温高压水を用いた技術は、従来の手法に代わる新しい技術として注目されており、本研究でも高温高压水を利用した新規廃棄物処理技術を提案する。

1.5 超臨界水酸化法について

超臨界水酸化反応(SCWO)は超臨界水を反応場とした酸化反応である。水の有する物理的・化学的性質を利用することにより反応を有利に進行することができる技術として、1980年代後半から研究が行われており、以下のような特長を持つ。

a. 反応速度の大幅な上昇

超臨界状態の水は無極性溶媒であり、有機物、酸素などを高濃度で溶解可能となるため、これにより相分離が起こりにくく、均一相を形成できることから、相間での移

動が律速にならなくなる。さらに通常の水と比較して拡散係数も大きくなることから、拡散も律速になりにくくなり、反応の進行も早くなる。これによりユニット当たりの処理量も大きくなる。

b.完全閉鎖系の反応

水系で行われる反応であるので急激な温度上昇、爆発の危険性が少なく、NO_x や Sox の排出がないので排ガス設備が不要である。

c.完全酸化反応の進行が容易

高密度、高い反応温度、激しい分子運動、高い衝突頻度などから、特に炭素系に関して最終生成物を CO₂ まで進行させることが可能である。

d.省エネルギー

水は比熱が大きく、反応熱によって温度を維持できるため外部からの燃料補給が少なく済み、含水率の高い難燃溶液でも乾燥、濃縮工程無しに処理可能であることからエネルギー投入が少なくて済む。

これらの利点を活かして、現在までに様々の研究が行われてきている。

しかしながら、超臨界水酸化反応には特に装置の設計における様々な問題点が挙げられている。代表的なものとしては、反応管、冷却部における金属の腐食や無機塩の析出、設置、設備維持コストの問題がある。表 1.2 に SCWO 処理によってどのようなパラメーターが問題となるかを示す^[22]。金属の腐食は、廃液中のハロゲンやリン酸、硫酸などが反応管を構成する金属と反応することによっておこる。本表からわかる通り、腐食を避けるためには、溶液の pH を 2<pH<11 の範囲に、塩素イオンの濃度を 0.05 mol/kg 以下に抑える必要がある。また無機塩の析出は無極性溶媒である超臨界状態水の系内で無機物は溶解できなくなり析出してしまいうため起こり、反応管内で閉塞を起こす原因となってしまう。これを防ぐためには各種無機塩の濃度を本表 4 段目に示してあるレベルまで抑える必要がある。これらの問題に対しての対策のため高価な金属が必要となること、高温を維持するためのコストが問題となる。

これらの問題を解決するための装置開発の例として MODAR プロセス^[23]と **transpiring wall reactor**^[24]が挙げられる。それぞれの反応器の概要について図 1.8、1.9 に示す。MODAR プロセスでは、有機物は反応器上部の超臨界水相で CO₂ まで酸化排出される一方で、無機物は反応管の垂直方向に温度勾配をつけることで、反応器下部の水に溶解して回収可能である。またこの反応器は圧力バランス方式という二重管構造をとり、内管には耐食性の高い金属、外管には耐圧性の高い金属を用いることで腐食性の問題も解決しようとしている。**transpiring wall reactor** は多孔板を積層させた構造であり内部壁に耐食性の材料を用いて、その内材にある無数の穴から低温の水を浸出させて膜を作ることで反応液との間に壁を作り腐食を防いでいる。その他、問題解決のため様々な工業的アプローチの提案がなされている。

1.6 超臨界水酸化法を用いた感染性廃棄物処理

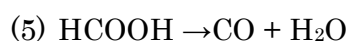
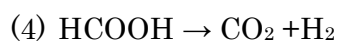
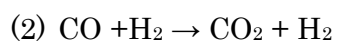
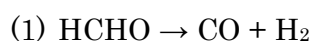
近年、超臨界水酸化法を用いた医療廃棄物処理法の開発に向けた基礎研究も行われてきている。山本^[25]は医療器具のモデルとして医療機関で用いられている、ポリプロピレン製サンプリングチューブを用いて実験を行い、完全に酸化分解できることを発見した。またポリプロピレン融点近傍での希薄な酸化剤存在下での融解挙動の観察も行った。白土^[26]は、医療廃棄物のモデルとして市販の紙おむつを分解させる実験を 400 °C・25 MPa にて行った。野々上^[27]は 450 °C・25 MPa の条件で、感染性物質のモデルとして大腸菌の酸化を行い、死滅および毒素の分解による完全無害化を確認した。立野^[28]は、熔融処理と超臨界水酸化法を組み合わせた 2 段式処理装置を製作し、注射器の連続処理を行うことに成功した。さらに実際の医療機関の排出量から処理システムの導入におけるランニングコストを算出した。

超臨界水酸化法を用いた医療廃棄物処理の問題点として大きく次の 2 点が挙げられ

る。第一に、安全面での問題である。処理する物質によっては酸化による急激な発熱が起こりうるし、有機物を水と二酸化炭素まで分解するため、急激な圧力上昇も起こりうる。次に超臨界水酸化反応に不可欠な酸化剤のコストの問題がある。先の立野の論文でも酸化剤のコストが処理コスト全体の 80%を占め、またランニングコストが外部委託処理と比較して 150 倍にもなってしまうという結果が出ており、このことはホルマリンを超臨界水酸化反応で処理する際に非常に大きな問題になると考えられる。

1.7 超臨界水中でのホルムアルデヒドの熱分解

超臨界水中でホルムアルデヒドの熱分解が起こることが、既往の研究で報告されている^{[29][30]}。Osada^[29]らによって超臨界水中のホルムアルデヒドの分解反応に関して 5 つの反応が進行することが示されている。反応の経路図である図 1.10 とともに以下に示す。



本研究では、これらの反応を利用して超臨界水酸化処理の前に処理を行うことで、ホルムアルデヒドを完全に分解、または不完全でも分解し、その後の酸化反応で用いる酸化剤の使用量の低減が行えると考えた。また酸化剤を用いない処理により急激な

温度、圧力の上昇を防ぐことが出来、事故のリスクを減らすことが出来る。

(3)の反応によりメタノールが生成してしまうが、この処理で完全にホルムアルデヒドを分解できた場合、感染性のメタノール廃液として、自前で感染性廃棄物を処理できる設備を有する病院であれば、外部委託以外の処理法を選ぶことが出来、処理コストを大幅に下げられる可能性もある。また超臨界水中は滅菌処理を行うオートクレーブ中よりもはるかに過酷な条件であり、滞留時間はオートクレーブ処理よりも短いとはいえ、滅菌も並行して行えるであろうことを考えれば、単なるメタノールを含む廃液として処理できるかもしれない。

1.8 研究の目的と論文の構成

本論文では、臨界水中での熱分解と超臨界水酸化反応を利用したホルマリン廃液の処理プロセスの開発を目指して研究を行った。ホルマリンを最終的に超臨界水酸化する前に、出来る限り CO_2 まで反応を進め、酸化剤の使用量を少なくすることが重要である。その要件を満たすような条件を探るために実験的検討を行い、高温高压水を用いたホルマリン処理システムの有効性を示すことを目指していく。

第1章において、本論文で提案する超臨界水酸化法の特徴、処理廃棄物であるホルマリンの処理における問題点、研究の方針について述べた。

第2章では実験手法及び分析手法などについて述べた。

第3章では実験結果及びその結果に関する考察、実験結果を基にした速度論的解析の結果を述べた。

第4章では速度論の結果を基にした処理プロセスの提案及びその評価を行う。

第 5 章にて本論文の結言を述べた。

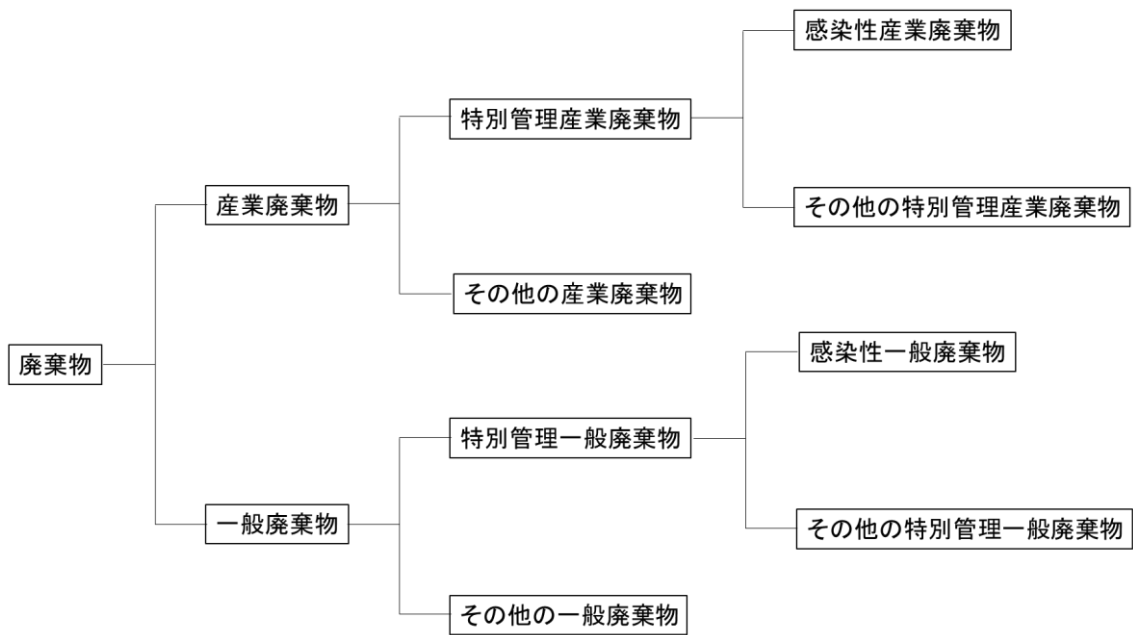


図 1.1 廃掃法上の感染性廃棄物の位置づけ^[1]

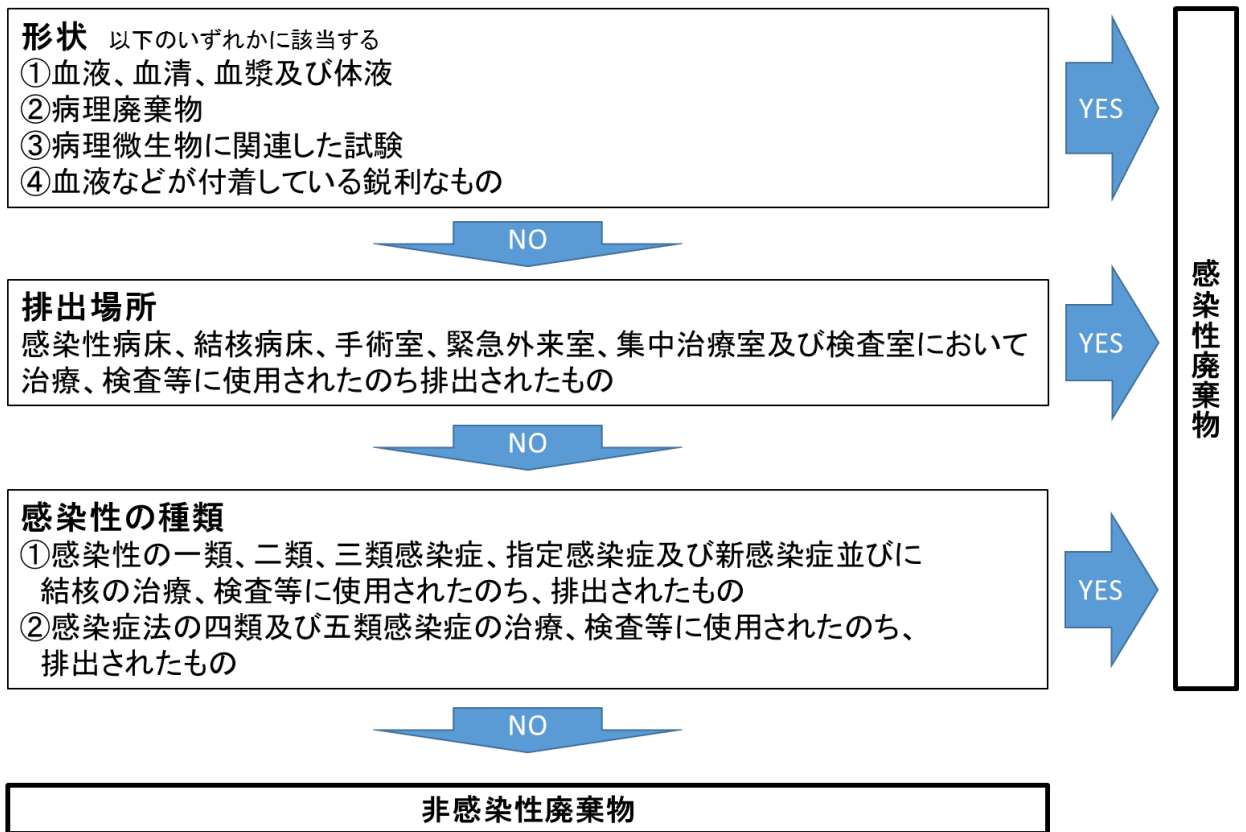


図 1.2 感染性廃棄物の判断フロー図⁵⁾

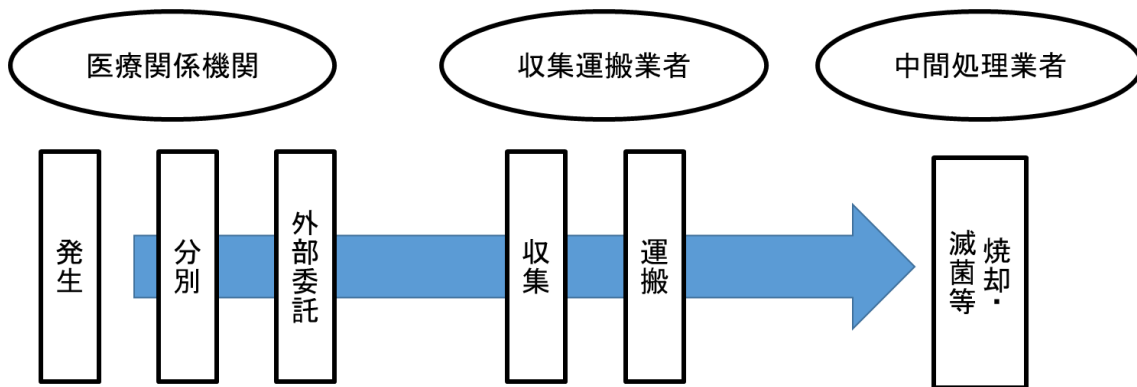


図 1.3 感染性廃棄物の中間処理までのフロー図

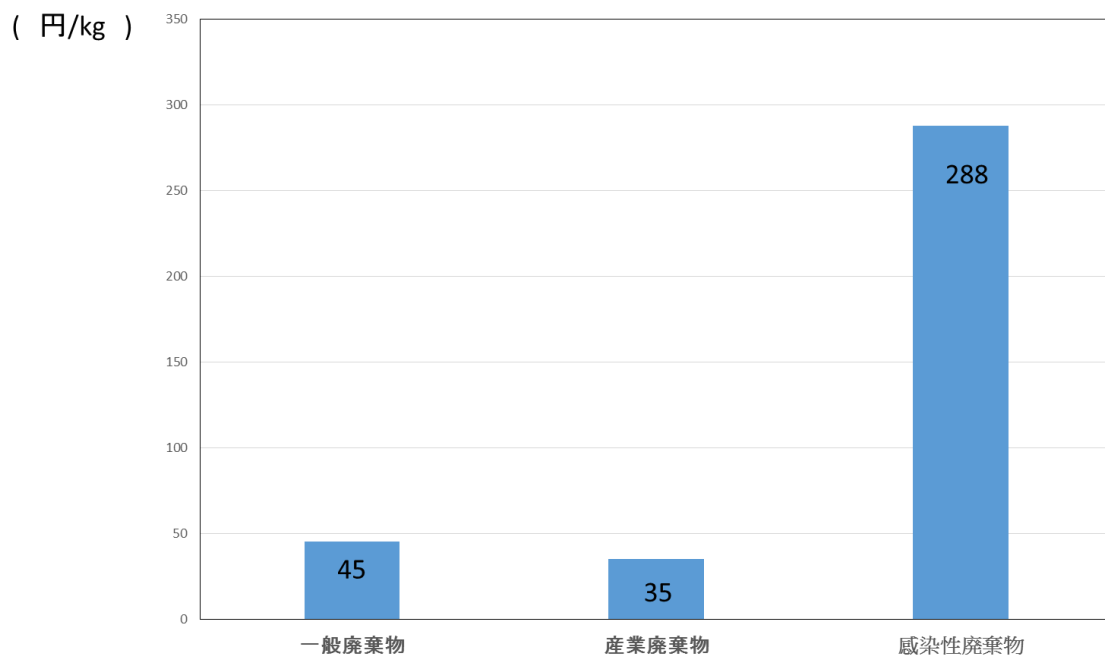


図 1.4 一般廃棄物、産業廃棄物、感染性廃棄物の処理コストの比較 [6] [7]

表 1.1 空気中のホルムアルデヒド濃度と人体に現れる影響^[9]

空気中のホルムアルデヒド量	症状
0.8 ppm	臭気を感じる
2.0～3.0 Ppm	目・鼻・のどに軽い刺激を感じる 三時間くらい耐えられる
5.0 ppm	のどに刺激を感じる 軽い流涙
15.0 ppm	咳が出る
20.0 ppm	呼吸道の深部に刺激を感じる

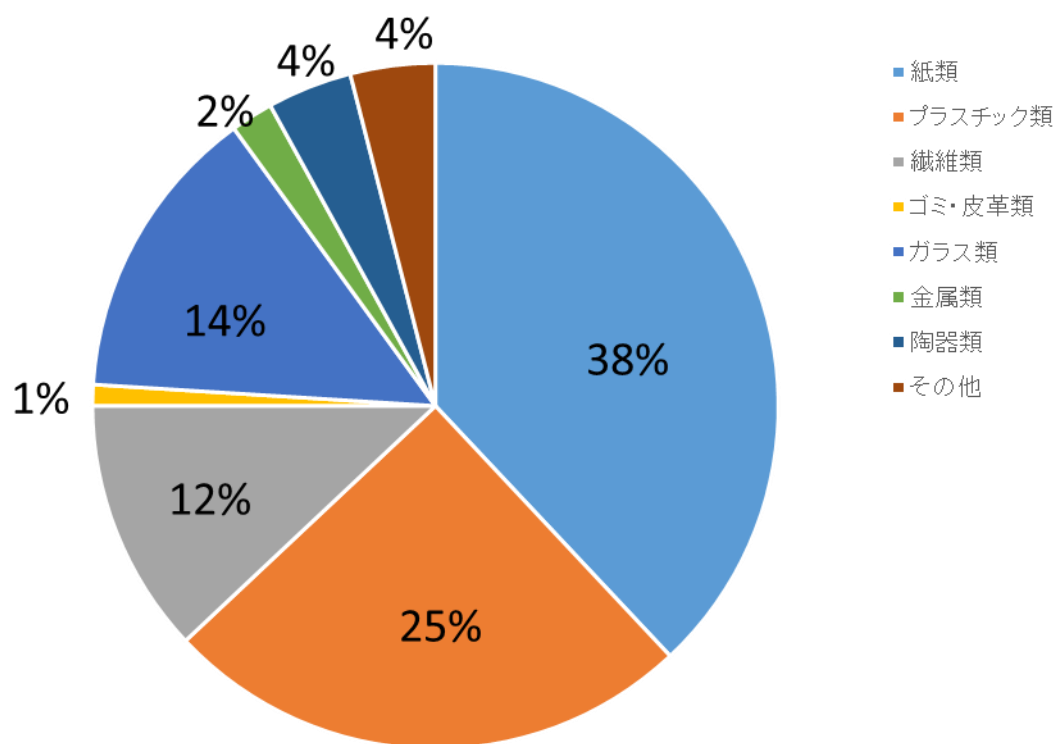


図 1.5 感染性廃棄物の組成^[8]

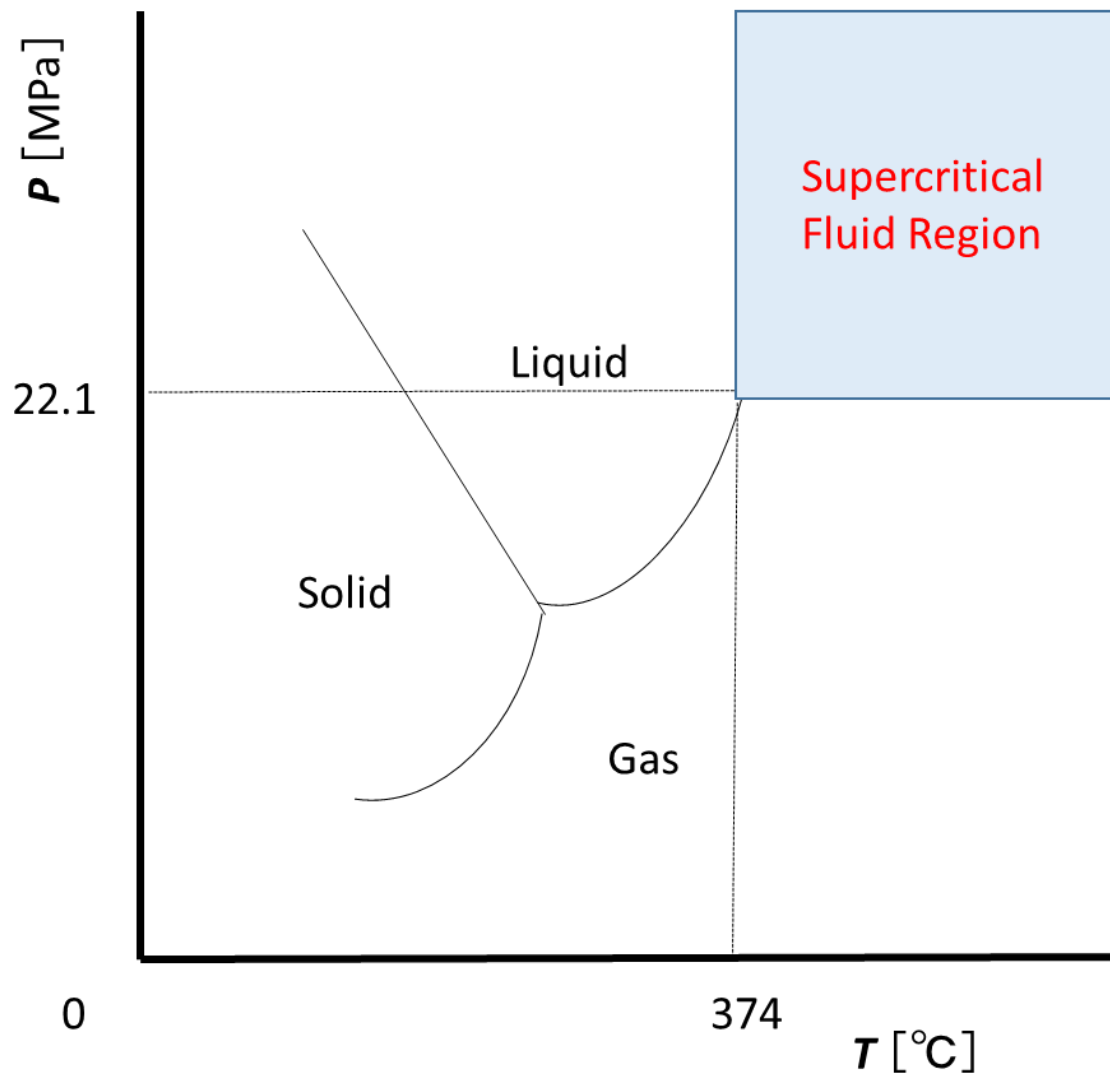


図 1.6 水の P-T 状態図

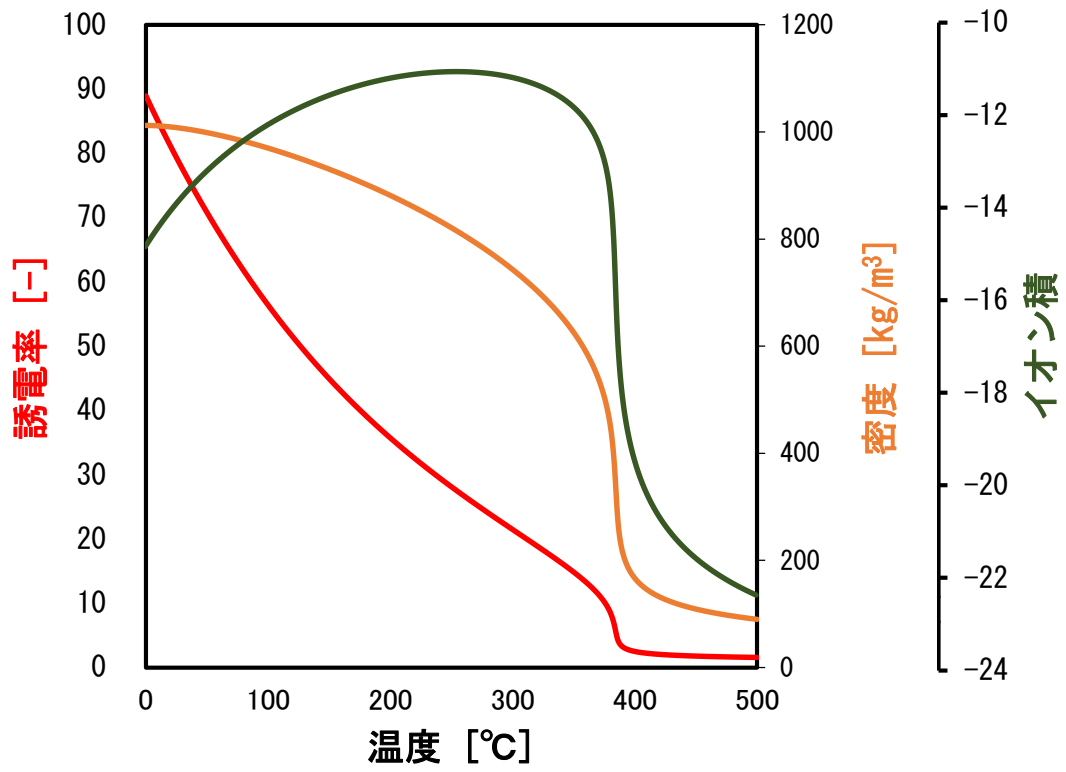


図 1.7 25 MPa における温度に伴う水の密度、イオン積、比誘電率の変化^[13]

表 1.2 SCWO プロセスにおける制御パラメーター^[21]

Type of wastewater	Toxic	Incineration not recommended
	Non biodegradable	Not suitable for biological treatment
Flow rate	>100 kg h ⁻¹ <4000 kg h ⁻¹	To be considered for as a semi-industrial scale Due to limited equipment availability
Wastewater concentration (in terms of COD)	>50 g O ₂ L ⁻¹ <150 g O ₂ L ⁻¹	To release the heat necessary to autothermal operation To keep reactor temperature under safe values
Salt content	NaCl < 200 ppm Na ₂ SO ₄ < 1 ppm CaCl ₂ < 3 ppm Na ₂ CO ₃ < 1 ppm Mg(OH) ₂ < 0.003 ppm	To avoid salt plugging in the reactor
pH	2 < pH < 11	To avoid corrosion
Chlorides	0.05 mol kg ⁻¹	To avoid corrosion

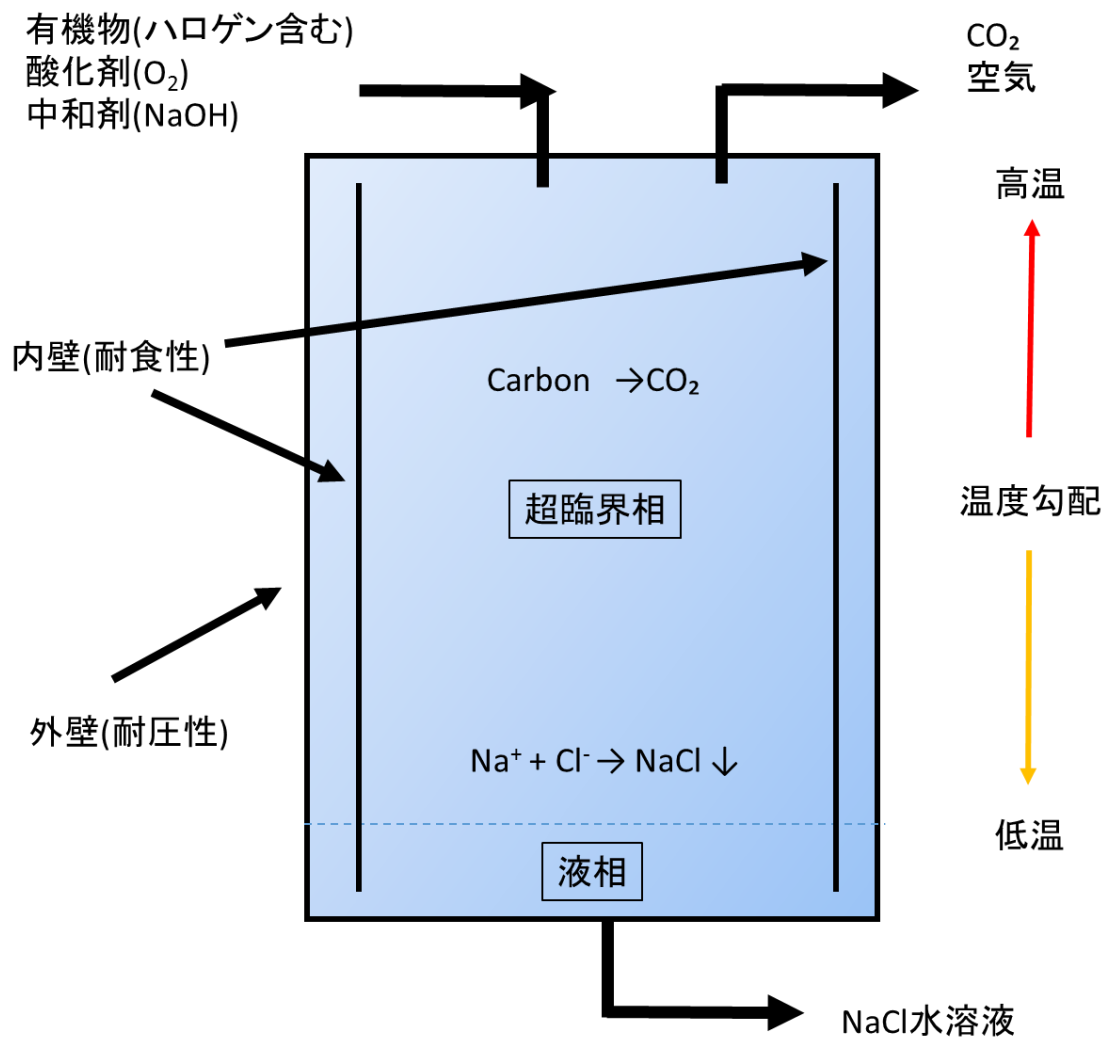


図 1.8 MODAR プロセス概念図^[23]

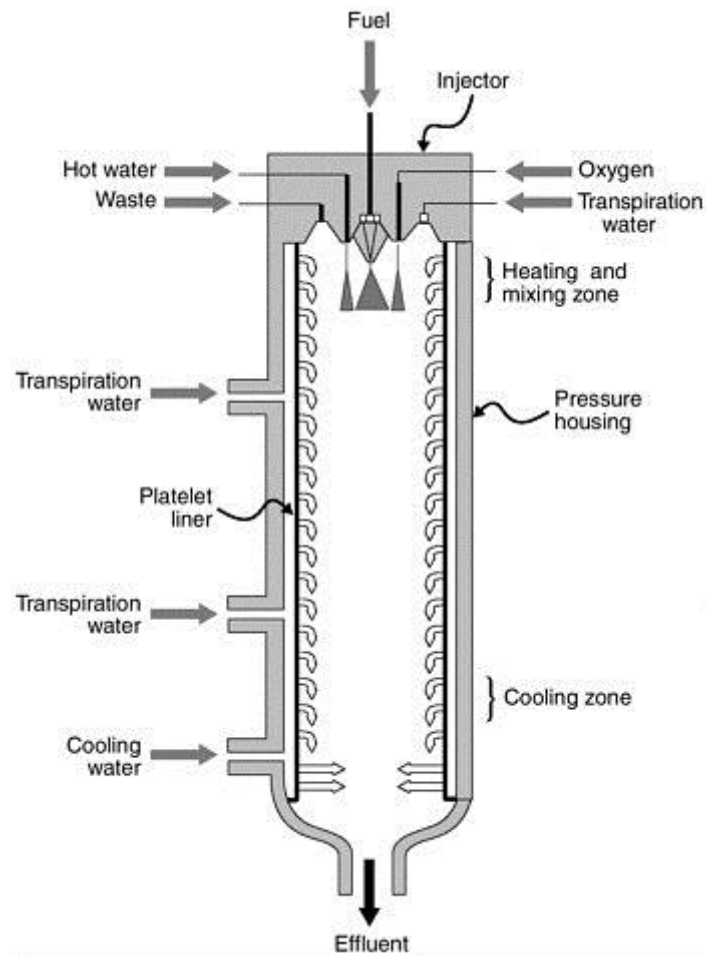


図 1.9 transpiring wall reactor 概念図^[24]

(The national Academies Press: Analysis of Engineering Design Studies for Demilitarization of Assembled Chemical Weapons at Blue Grass Army Depot (2002) Chapter: 4 Eco Logic Technology Package P.79 より抜粋)

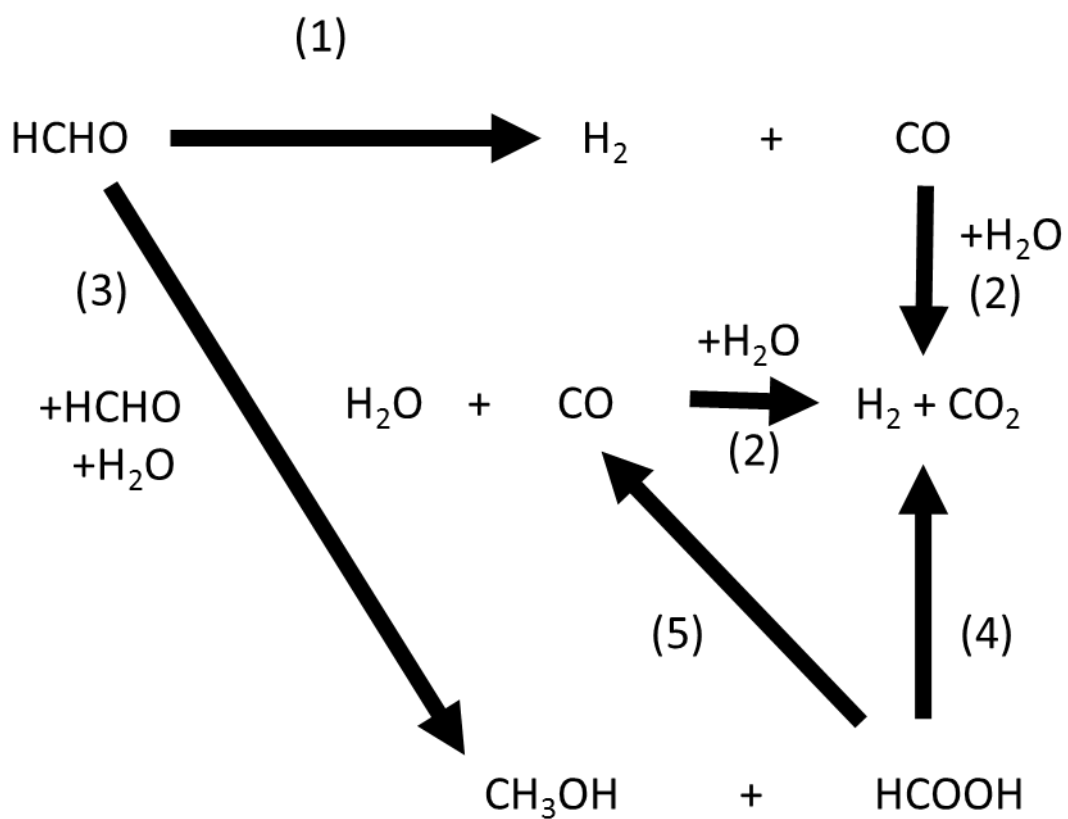


図 1.10 超臨界水中でのホルムアルデヒドの分解反応の反応経路図^[26]

第二章 流通式反応器による高温高压水の ホルマリン分解実験

2.1 実験概要

ホルマリン溶液の分解に最適な条件を調べるために、実際の処理に即し、ホルムアルデヒド単体ではなくホルマリン溶液(ホルムアルデヒドとメタノールの水溶液)での分解の知見を集める必要がある。

本章では研究に際し行なった流通式反応器でのホルマリン溶液の分解実験について述べる。様々な条件で実験を行い、また反応後に得られた液体、気体を分析した。

2.2 実験方法

2.2.1 使用試薬及び実験装置

本研究の実験及び分析で用いた試薬及び装置類を以下に示す。

[実験及び分析用試薬]

蒸留水：蒸留水製造装置(ADVANTEC Aquarius RFDDHA) 製造

ホルムアルデヒド液：和光純薬工業、試薬特級

メタノール：和光純薬工業、試薬特級

ギ酸：和光純薬工業、試薬特級

混合標準ガス(CO：4.01%、CO₂：4.01%、CH₄：4.01%)：住友精化株式会社

混合標準ガス(CO：20.1%、CO₂：20.3%)：ファインプロダクトジャパン株式会社

水素ガス(H₂：100%)：京葉水素株式会社

フタル酸水素カリウム(TOC 検量線用)：和光純薬工業、試薬特級

炭酸水素ナトリウム(TOC 検量線用)：和光純薬工業、試薬特級

炭酸ナトリウム(TOC 検量線用)：和光純薬、試薬特級

リン酸：関東化学、試薬特級

過塩素酸(60%)：和光純薬工業

[実験装置]

実験は流通式反応装置にて行った。反応装置の概要図を図 2.1 にて示す。実験装置の各部に関しては以下に示す。

耐圧容器 TAIATSU 製 耐圧容器 (SUS) T-99248

送液ポンプ Jasco PU-2080 plus /JascoPU-980

背圧弁 Jasco 製 SCF-Bpq

圧力センサー NAGANO KEIKI 製 精密デジタル圧力計 GC16

サンドバス マツキ科学社製 流動層加熱バス TK-3T

エアーコンプレッサー

熱電対 坂口電熱 SUS-316 製シース熱電対 K(設置型 o.d. 1.6 mm)

熱交換器 二重管型直管構造 1 m

外側 Brass 製+SUS16 製チューブ(o.d. 1/4 inch, i.d. 4.75 mm)

内側 SUS316 製チューブ(o.d. 1/16 inch, i.d. 0.1 mm)

逆止弁 Swagelok 製 SS-53S4

継手に関してはすべて Swagelok 製の SUS-316 のものを使い、予熱部、反応部その他配管すべてに関しては SUS-316 製 1/16 inch チューブ(i.d. 1.00 mm)を使った。予熱部に関しては 10 m、反応部に関しては 14.5 m で実験を行った。

反応溶液および蒸留水は HPLC ポンプにより昇圧送液された後、予熱部を經由し継ぎ手部分で混合、反応部で反応する。

実験手順については以下の通りである。冷却水、蒸留水を流した状態で温度、圧力を所定の状態にした後、安定するまで待ち、その後反応溶液および蒸留水に切り替え、内

部が完全に入れ替わるまでしばらく待つ。反応溶液および蒸留水が余熱部で所定温度まで十分に加熱されていることを確認後、反応部で所定の滞留時間を通過したあと、冷却部で急冷、背圧弁で脱圧し、気液分離間で気体と液体を分取し気体及び液体サンプルの分析を行った。

また高温で実験する際、反応溶液、反応気体が冷却部だけでは十分に冷め切らず、水蒸気が大量に発生してしまい気体成分が正確に測れないことがあった。その際は脱圧後に、コイル状の SUS-316 製 1/16 inch チューブを継ぎ足し、その部分を氷冷する操作を加えた。

2.3 分析方法

分取した気体、液体サンプルは以下のように分析を行った。

気体サンプル

熱分解により発生した気体成分については、石鹼膜流量計を用いた流量測定及び GC-DTA を用いて分析を行った。CO、CO₂などの炭素成分は反応装置から直接つながっている GC-DTA にて、H₂は気体をガスバッグに封入し、シリンジで H₂ 測定用の GC-DTA に手打ちして測定した。

〈気体流量測定〉

流通式装置にて発生する気体流量に関しては、石鹼膜流量計にて測定を行った。あらかじめ量る体積を設定し、石鹼膜がその体積まで動くまでの時間を図ることにより、流量を決定した。人間の手による計測であるため必然的に誤差が大きいことを考え、7回測定し、最大、最小の値を切り捨てたのち、その他の値を平均し値を決定した。

〈GC-DTA〉

CO、CO₂などの炭素成分に関しては、流通式装置から直接サンプリング、inject することで測定できるようになっている。H₂の分析に関しては気体サンプルをガスバッグに封入し、シリンジで H₂測定用の GC-DTA に手打ちすることで測定した。それぞれの分析条件を以下に示す。

CO,CO₂測定用

型式 島津製作所 SHIMADZU GC-8A

記録計 SHIMADZU C-R8A

カラム 信和化工製 SHINCARBON ST

キャリアガス He

分析条件 気化室温度 140℃

検出器温度 140℃

カラム温度 120℃

キャリアガス流量 40.0 mL/min

検出物質 CO、CO₂

なお分析に必要な検量線を得るために、CO、CH₄、CO₂各 4.01mol%の混合標準ガスとCO、CO₂各 20mol%の混合標準ガスを用いた。

H₂測定用

型式 島津製作所 SHIMADZU GC-8A

記録計 SHIMADZU C-R6A

カラム 信和化工製 SHINCARBON ST

キャリアガス N₂

分析条件 気化室温度 80℃

検出器温度 80℃

カラム温度 50℃

キャリアガス流量 40.0 mL/min

検出物質 H₂

なおサンプルをシリンジにて手打ちする量を 1mL とし、水素を 0.7、0.5、0.3 mL シリンジのうち、それぞれ水素濃度 70、50、30%の点として検量線を作成した。

液体サンプル

液体成分については、TOC 計で全有機炭素を、HPLC でホルムアルデヒド、ギ酸、メタノールの定量を行った。それぞれの分析条件について以下に示す。

〈TOC〉

型式 Shimadzu 製 TOC-5000A
検出方法 燃焼-非分散型赤外線ガス分析法
触媒 白金触媒(アルミナ担体)
キャリアガス 空気(キャリア流量 150 mL/min)
燃焼温度 680 °C

全有機炭素に関しては TOC だけでなく IC の値も測定し、液体中の二酸化炭素量もカーボンバランスをとるために参考にした。

〈HPLC〉

主にホルムアルデヒド、ギ酸、メタノールを定量するために分析を行った。

型式 SHIMADZU 製
送液ポンプ LC-10A
UV-VIS 検出器 SPD-10A
オートサンプラー SIL-10AD
制御システム SCL-10A
カラムオーブン CTO-10A
カラム Shimadzu 製 ULTRON PS-80H
カラムオーブン温度 40 °C
溶離液 2 mmol/L 過塩素酸水溶液
流量 1.0 mL/min

なおホルムアルデヒド、ギ酸、メタノールの検量線に関してそれぞれ、生成物の濃度が収まるように3点の濃度を取り検量線を作成した。

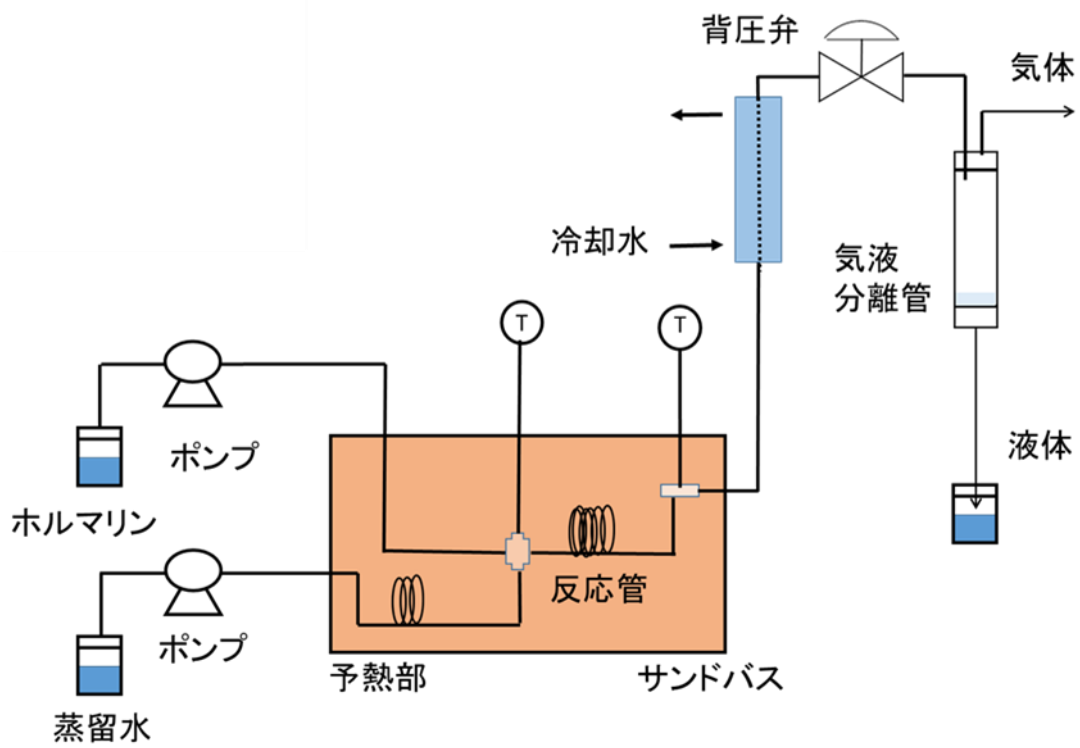


図 2.1 流通式反応装置図

第三章 実験結果と考察、速度論解析

3.1 流通式装置によるホルマリン溶液の分解反応の検討

3.1.1 気体の分析

流通式装置によってホルマリン溶液の熱分解について検討を行った。反応は圧力 24.0 MPa、温度 400、450、500 °Cで行い、反応時間は 10~60 s とした。またホルマリン溶液の初期濃度は 10%(ホルムアルデヒド：3.72%、メタノール：0.07%)とし、蒸留水を予熱部にて十分に熱したのち、継手にて反応溶液と混合させ反応させた。

各温度ごとの CO、CO₂の Carbon Yield についてそれぞれ図 3.1~3.3 に示す。なお Carbon Yield の計算式は以下のように計算した。

$$\text{Carbon yield} = \frac{F_{\text{CO or CO}_2}}{F_{\text{formaldehyde,0}} + F_{\text{methanol,0}}}$$

(F : 単位時間あたりに流出する生成物の分子量、単位は mol / min)

CO 収率は滞留時間とともに減少していることがわかる。これはいったん CO が生成した後、水性ガスシフト反応などが進行し CO が消費されていくためであると考えられる。また CO₂ に関しては滞留時間の増加とともに単調に増加している。また CO、CO₂ともに滞留時間が同程度なら、より高温の条件の方が生成量が多い傾向にある。

3.1.2 液体の分析

ホルムアルデヒド、メタノールの Yield、ギ酸の Carbon Yield を図 3.4~3.6 に示す。なお Yield および Carbon Yield の計算式は以下のとおりである。

$$\text{Yield} = \frac{C_{\text{formaldehyde}}}{C_{\text{formaldehyde,0}}} \text{ or } \frac{C_{\text{methanol}}}{C_{\text{methanol,0}}}$$

$$\text{Carbon yield} = \frac{F_{\text{formic acid}}}{F_{\text{formaldehyde},0} + F_{\text{methanol},0}}$$

まずはホルムアルデヒドについて述べる。酸化剤なしでもホルムアルデヒドの分解が可能なことが確認できた。滞留時間の増加とともにホルムアルデヒドの分解が進行していることが確認できた。温度が高い条件でよりホルムアルデヒドの分解が進行することがわかり、500 °Cの条件では滞留時間 10 s 程度でもホルムアルデヒドが完全に分解することがわかった。

次にメタノールについて述べる。滞留時間の増加とともにメタノールの収率の増加が確認された。温度が高いほどホルムアルデヒドが分解しているにもかかわらずメタノールの収率は温度によらずあまり変わっていない。このことからメタノールの選択性は 400 °Cの方が高いといえ、メタノールの生成反応は低温あるいは高水密度の条件で有利になると言える。

最後にギ酸について述べる。ギ酸の収率はしばらく増加した後滞留時間とともに減少している。これは中間生成物として生成したギ酸がその後水性ガスシフト反応などで消費されていくためであると考えられる。また高温でより反応が進行することがわかり、温度 500 °Cの条件では滞留時間 10 s 程度でも完全に分解することがわかった。

3.1.3 Carbon Balance

各温度での Carbon Balance について図 3.7~3.9 に示す。なお Carbon Balance の計算式は以下の通りである。

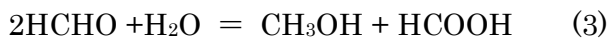
$$\text{Carbon Balance} = \frac{F_{\text{formic acid}} + F_{\text{formaldehyde}} + F_{\text{methanol}} + F_{\text{CO}} + F_{\text{CO}_2}}{F_{\text{formaldehyde},0} + F_{\text{methanol},0}}$$

Carbon Balance はどの温度でもおおよそとれており、他の生成物が存在しないことが示唆された。

3.2 実験データを用いた速度論的解析

3.2.1 反応の定式化

Osada^[26]らが示した反応経路(図 1.10)を本反応の反応経路であると仮定し、反応を定式化した。Osada らによれば、ホルムアルデヒドの分解は



で表すことが出来る。そこで各反応の反応速度 r は

$$r_1 = k_1 C_{\text{HCHO}}$$

$$r_2 = k_2 C_{\text{CO}} C_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$r_3 = k_3 C_{\text{HCHO}}^2 C_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$r_4 = k_4 C_{\text{HCOOH}}$$

$$r_5 = k_5 C_{\text{HCOOH}}$$

と表すことが出来る。さらに各成分の生成速度はこれらの式を使って

$$r_{\text{HCHO}} = -k_1 C_{\text{HCHO}} - k_3 C_{\text{HCHO}}^2 C_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$r_{\text{HCOOH}} = -k_4 C_{\text{HCOOH}} - k_5 C_{\text{HCOOH}} + k_3 C_{\text{HCHO}}^2 C_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$r_{\text{CH}_3\text{OH}} = k_3 C_{\text{HCHO}}^2 C_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$r_{\text{CO}_2} = k_2 C_{\text{CO}} C_{\text{H}_2\text{O}} + k_4 C_{\text{HCOOH}}$$

$$r_{\text{CO}} = k_1 C_{\text{HCHO}} - k_2 C_{\text{CO}} C_{\text{H}_2\text{O}} + k_5 C_{\text{HCOOH}}$$

$$r_{\text{H}_2} = k_1 C_{\text{HCHO}} + k_2 C_{\text{CO}} C_{\text{H}_2\text{O}} + k_4 C_{\text{HCOOH}}$$

と表すことが出来る。

3.2.2 速度定数の算出

各成分の生成速度の式を用いて、実験値に **Fitting** を行い、各反応の速度定数 $k_1 \sim k_5$ を求めた。それぞれの物質の濃度と時間の関係については 0.01 秒の微小区間に分割し、数値的に求めた。なお **Fitting** では、各反応時間での生成物濃度の、実験値と計算値の差の二乗が最も小さくなるような速度定数の値を求めた。なお 500 °C においてはホルムアルデヒドが 100% 分解したため、500 °C のデータは(1)と(3)の分岐比を求めることにのみ用いた。実験条件は以下の通りである。

温度 : 400 °C、450 °C、500 °C

圧力 : 24.0 MPa

なお計算に際しては温度ごとの水密度の変化を考慮して計算を行った。

各温度ごとの水密度、ホルムアルデヒド、メタノールの初期濃度を表 3.1 に示す。

Fitting の結果、各温度ごとの $k_1 \sim k_4$ の値が求められた。なお k_5 の値はいずれの温度でもゼロであり、



の反応は進行しないことが示唆された。

各温度についての実験値および **Fitting** 結果を図 3.10~3.15 に示す。液体生成物に関しては実験値によく乗っており、(1)、(3)の反応経路でホルムアルデヒドの分解反応、メタノールの生成反応をうまく説明できることがわかる。

一方気体成分の関してはあまり実験値に乗っておらず(2)、(4)、(5)以外の反応経路が存在、もしくはこの反応経路モデルとは別の反応経路で気体成分の生成反応が進行していることが示唆された。

3.2.3 アレニウスパラメータの導出

Fitting によって求められた、それぞれの速度定数の値を用いてアレニウスプロット^[31]

を行った。それによって求められたアレニウスパラメータを表 3.に示す。
なお超臨界水中でのホルマリンの熱分解に関する既往の報告は少なく、アレニウスパラメータを導出している論文は見つけれなかったため比較は行えなかった。

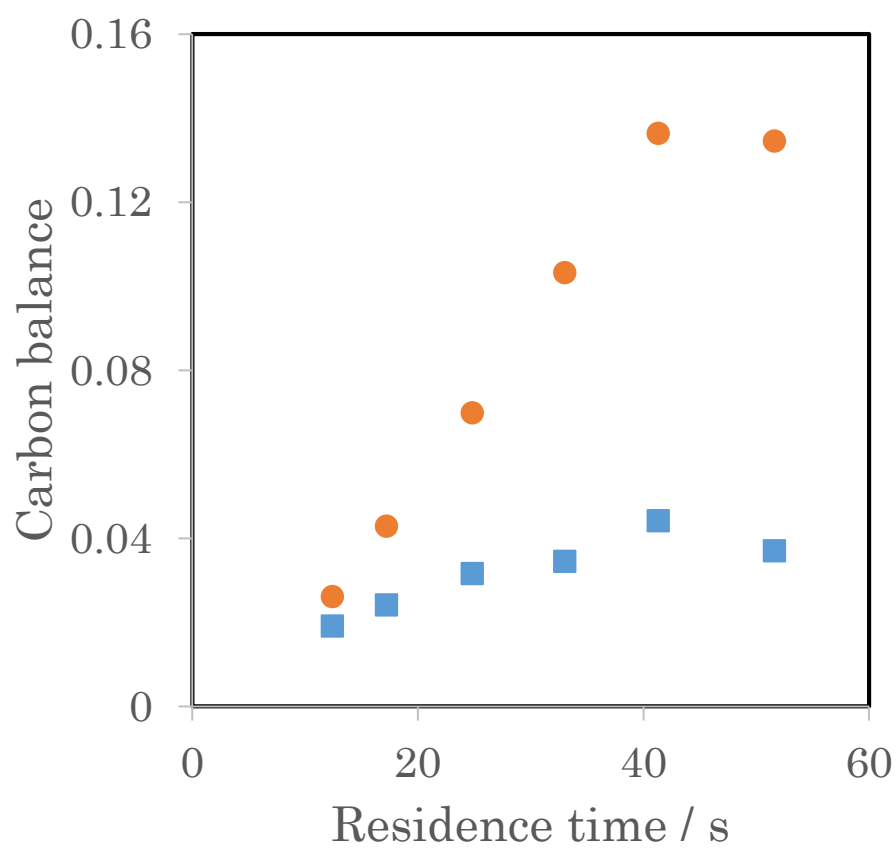


図 3.1 CO、CO₂の Carbon Yield (400 °C)
(オレンジ : CO₂、青 : CO)

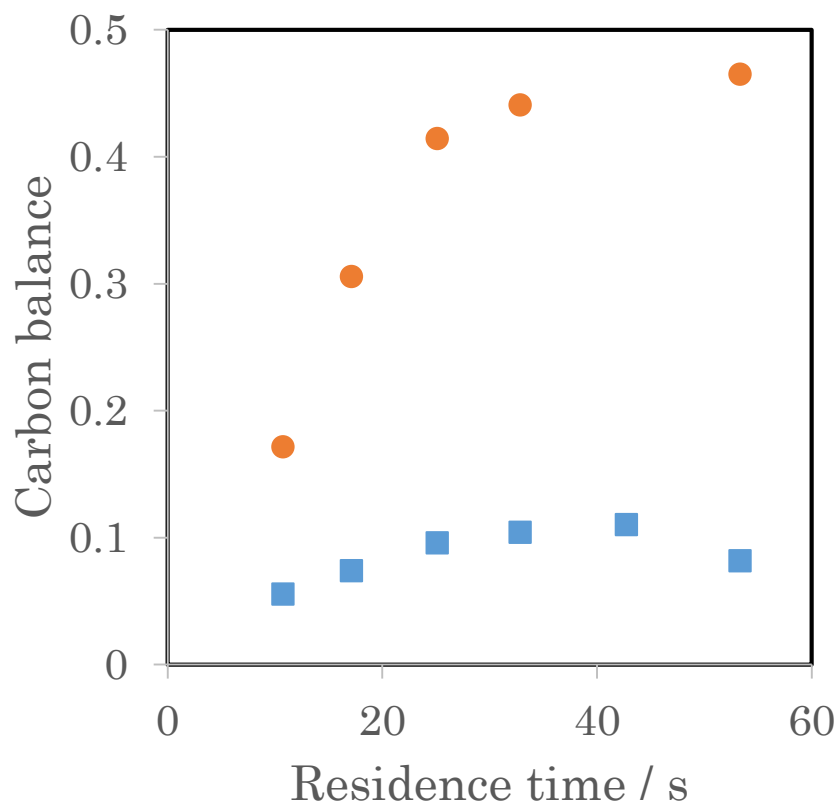


図 3.2 CO、CO₂の Carbon Yield (450 °C)
(オレンジ : CO₂、青 : CO)

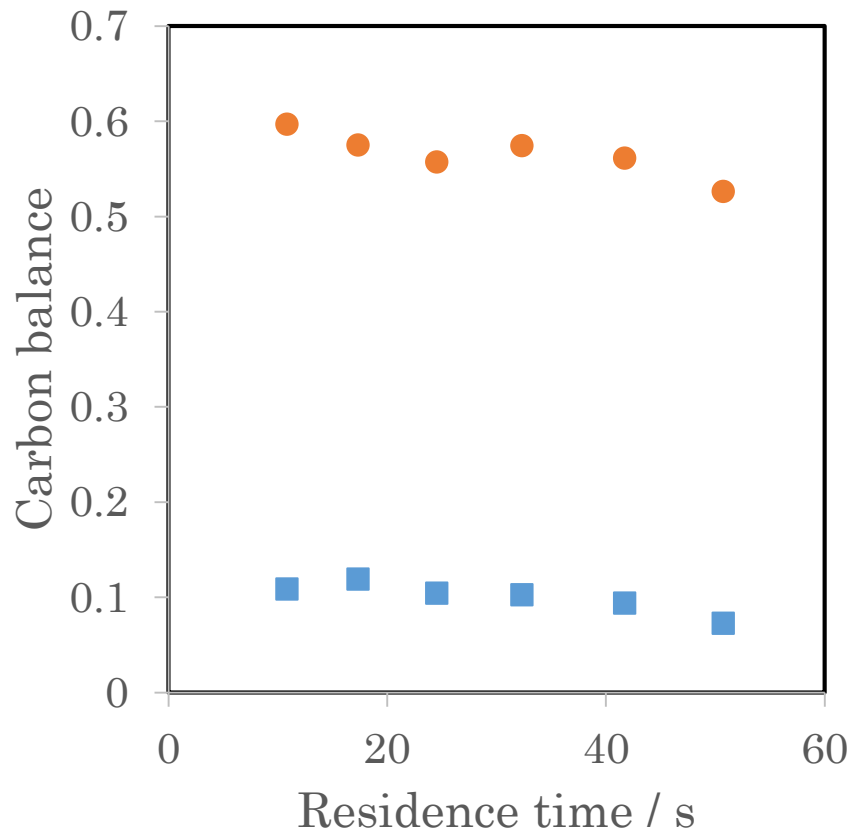


図 3.3 CO、CO₂の Carbon Yield (500°C)
(オレンジ : CO₂、青 : CO)

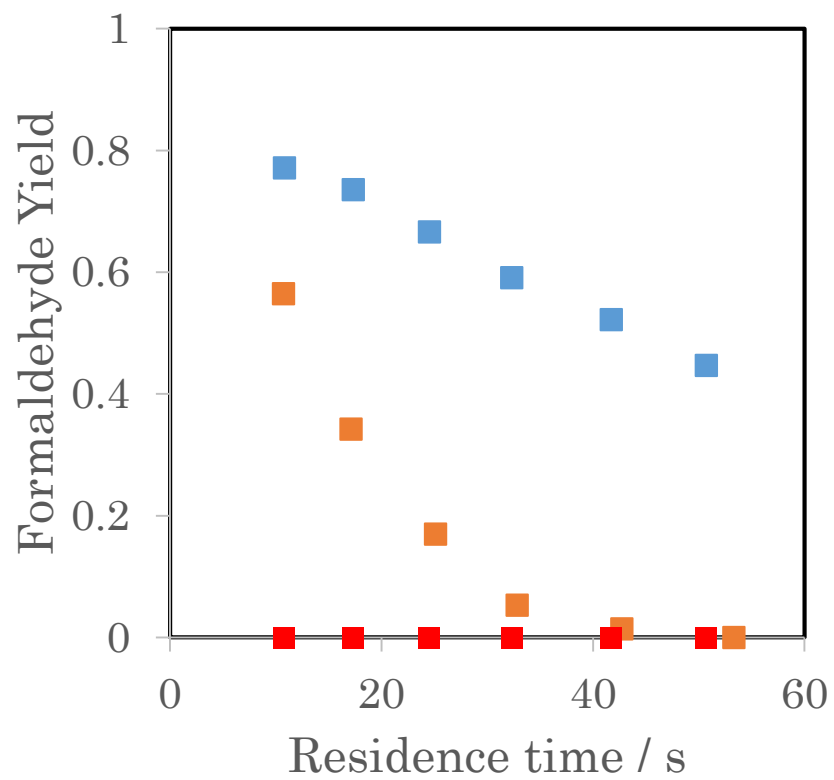


図 3.4 各温度でのホルムアルデヒドの収率
(青 : 400 °C、オレンジ : 450 °C、赤 : 500 °C)

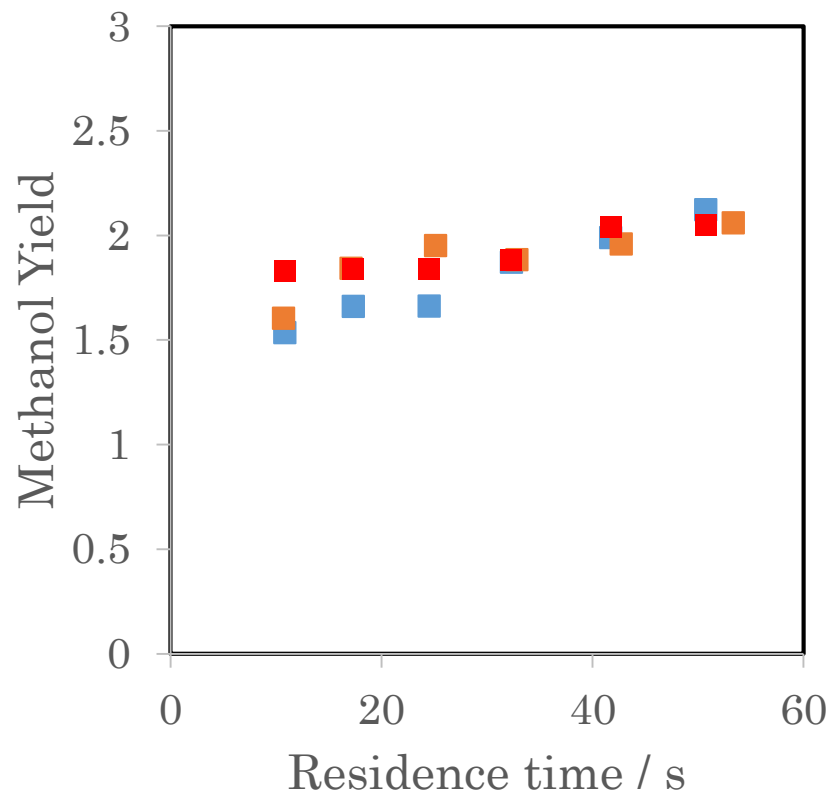


図 3.5 各温度でのメタノールの収率
(青 : 400 °C、オレンジ : 450 °C、赤 : 500 °C)

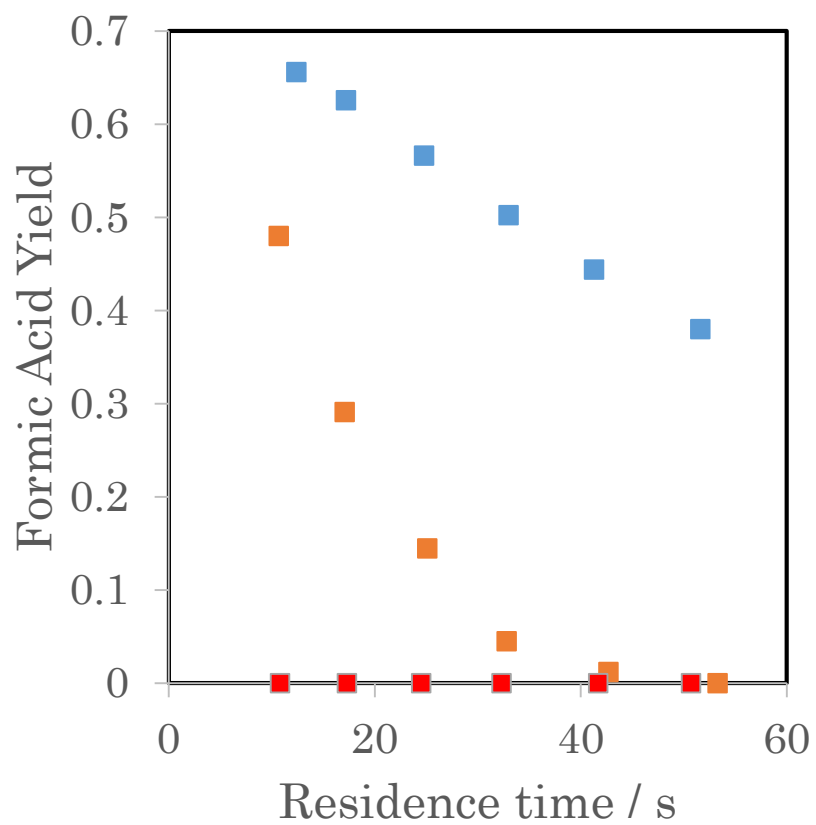


図 3.5 各温度でのギ酸の収率
(青 : 400 °C、オレンジ : 450 °C、赤 : 500 °C)

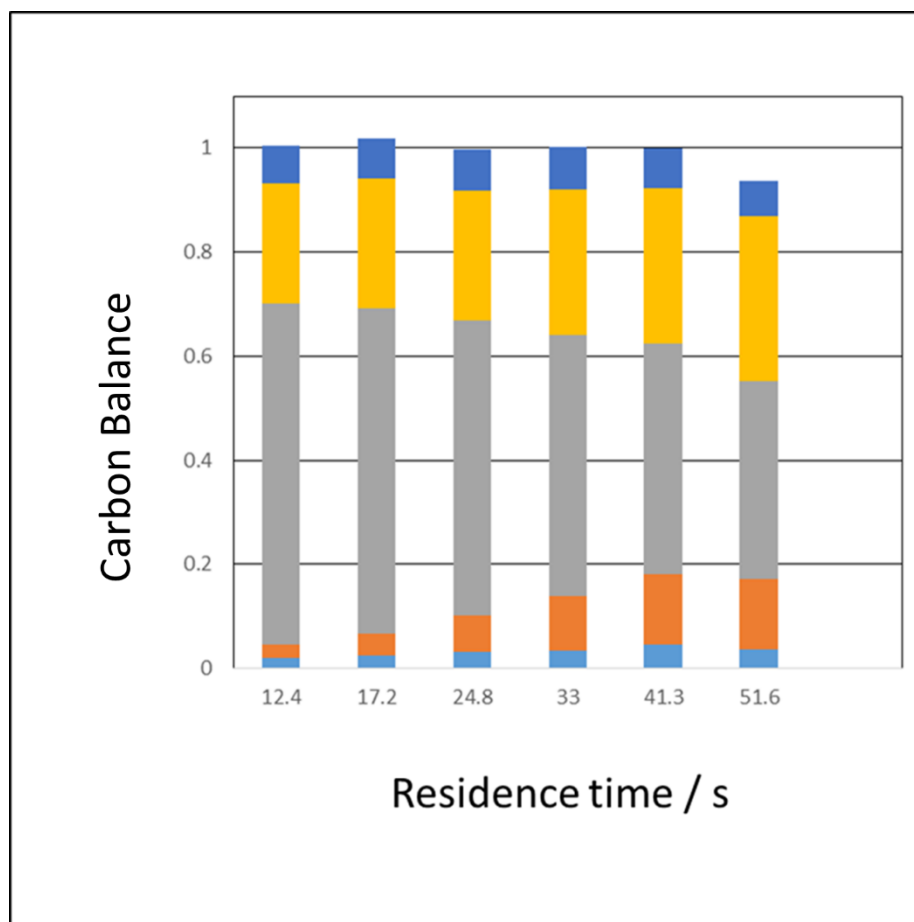


図 3.7 400 °Cでの生成物の Carbon Balance
 (下から水色 : CO、オレンジ : CO₂、
 灰色 : ホルムアルデヒド、黄色 : メタノール、青 : ギ酸)

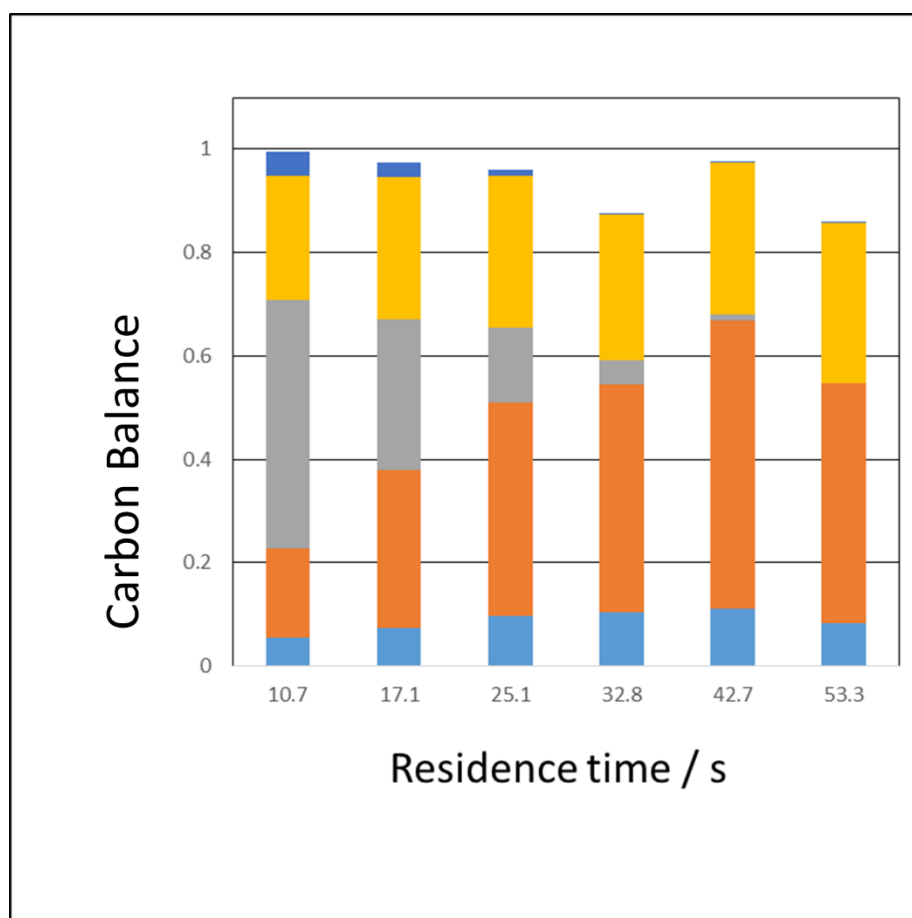


図 3.8 450 °Cでの生成物の Carbon Balance
 (下から水色 : CO、オレンジ : CO₂、
 灰色 : ホルムアルデヒド、黄色 : メタノール、青 : ギ酸)

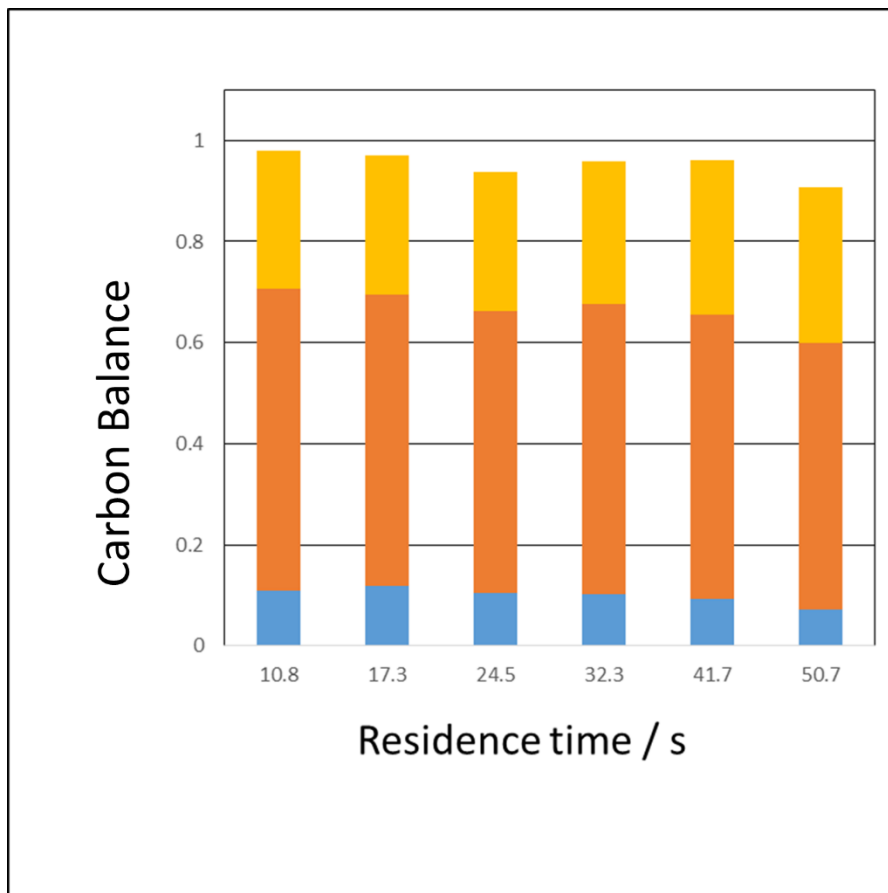


図 3.9 500 °Cでの生成物の Carbon Balance
 (下から水色 : CO、オレンジ : CO₂、黄色 : メタノール、)

表 3.1 各温度ごとの水密度及びホルムアルデヒド、メタノールの初期濃度

温度(°C)	水密度(kg/m ³)	ホルムアルデヒド 初期濃度(mol/L)	メタノール 初期濃度(mol/L)
400	149	1.0×10^{-1}	1.8×10^{-2}
450	102	6.9×10^{-2}	1.2×10^{-2}
500	85	5.8×10^{-2}	1.0×10^{-2}

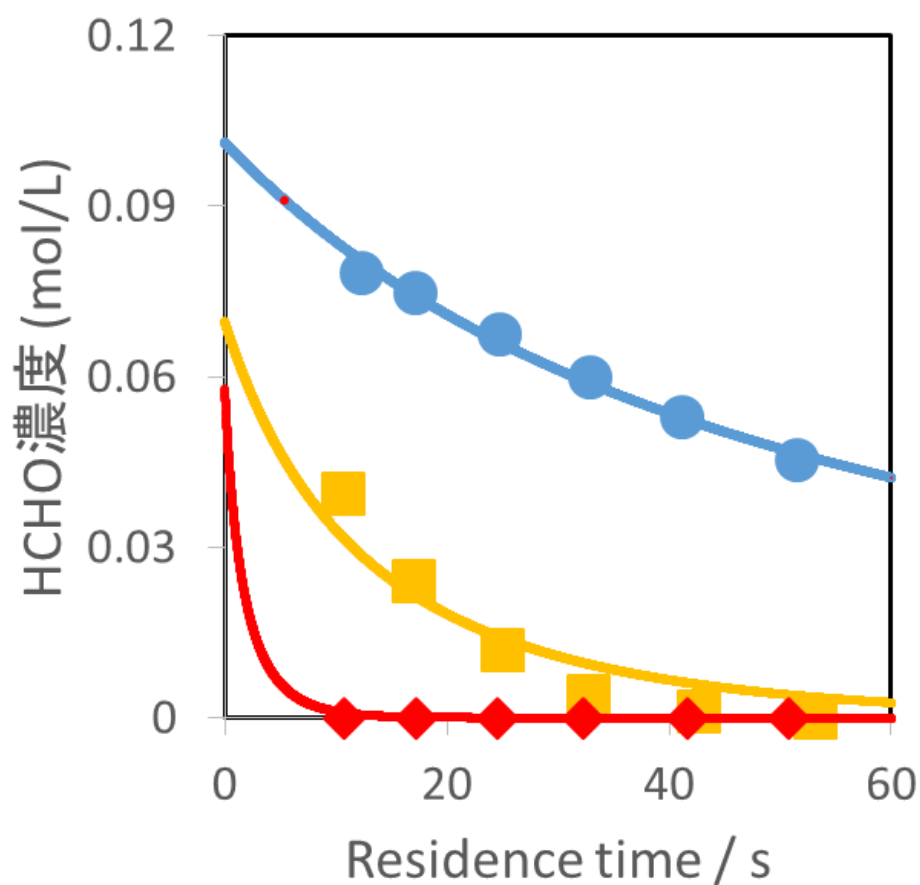


図 3.10 ホルムアルデヒドの Fitting 結果
(青 : 400 °C、オレンジ : 450 °C、赤 : 500 °C、点が実験値、線が計算値)

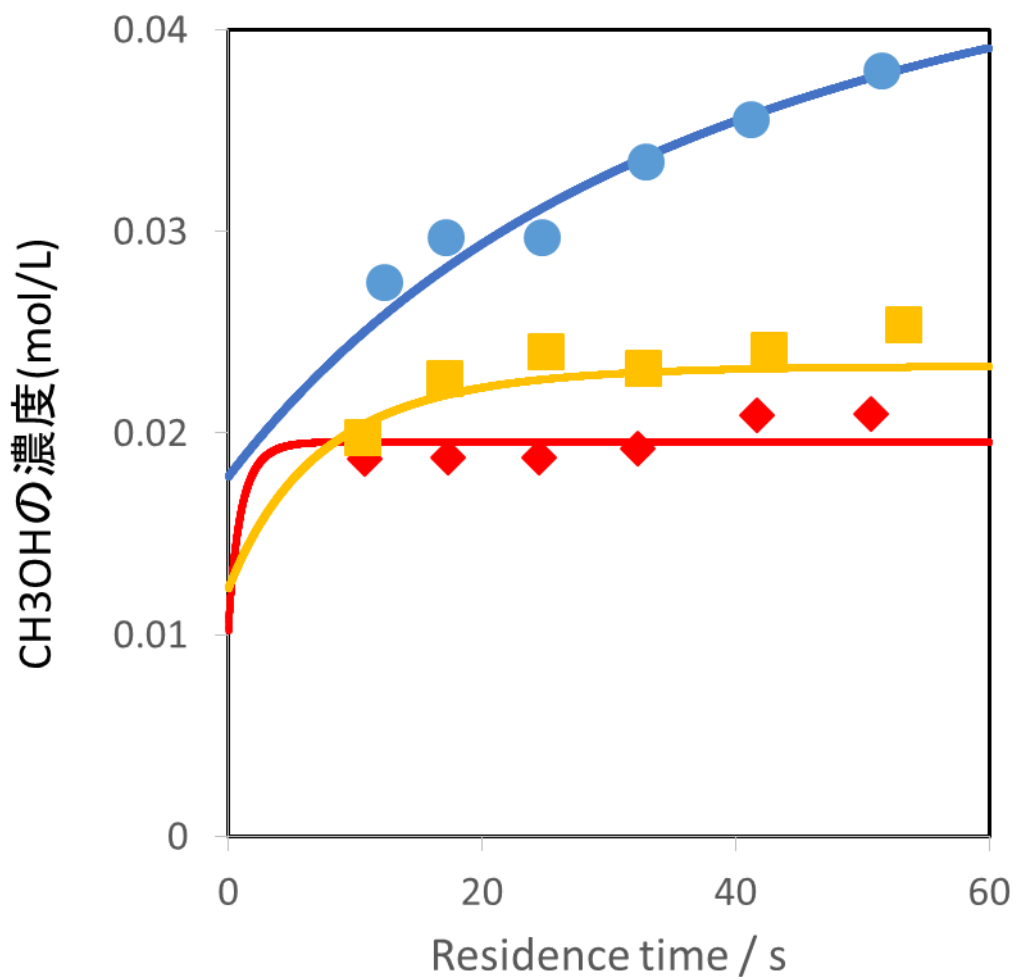


図 3.11 メタノールの Fitting 結果
 (青 : 400 °C、オレンジ : 450 °C、赤 : 500 °C、点が実験値、線が計算値)

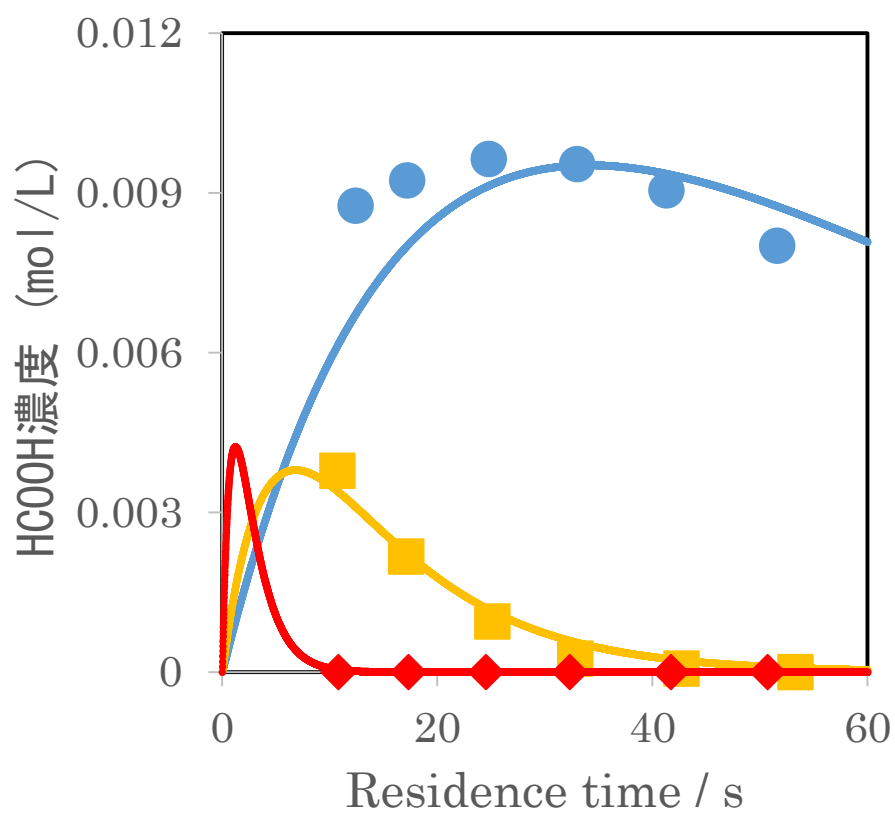


図 3.12 ギ酸の Fitting 結果
 (青 : 400 °C、オレンジ : 450 °C、赤 : 500 °C、点が実験値、線が計算値)

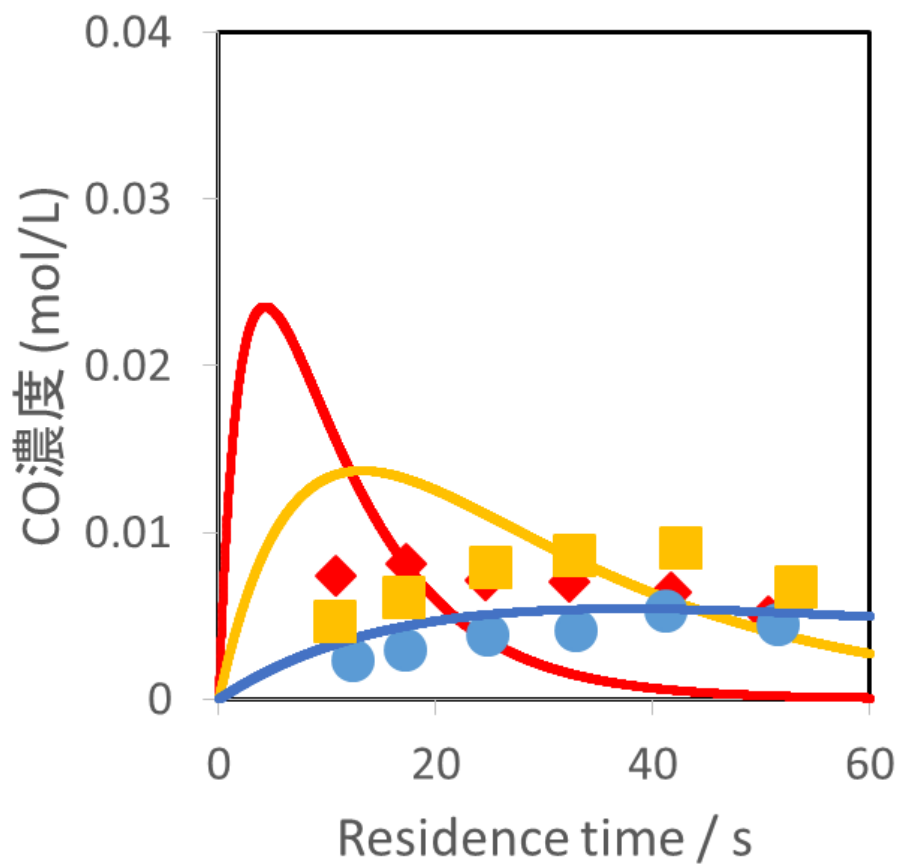


図 3.13 CO の Fitting 結果
 (青 : 400 °C、オレンジ : 450 °C、赤 : 500 °C、点が実験値、線が計算値)

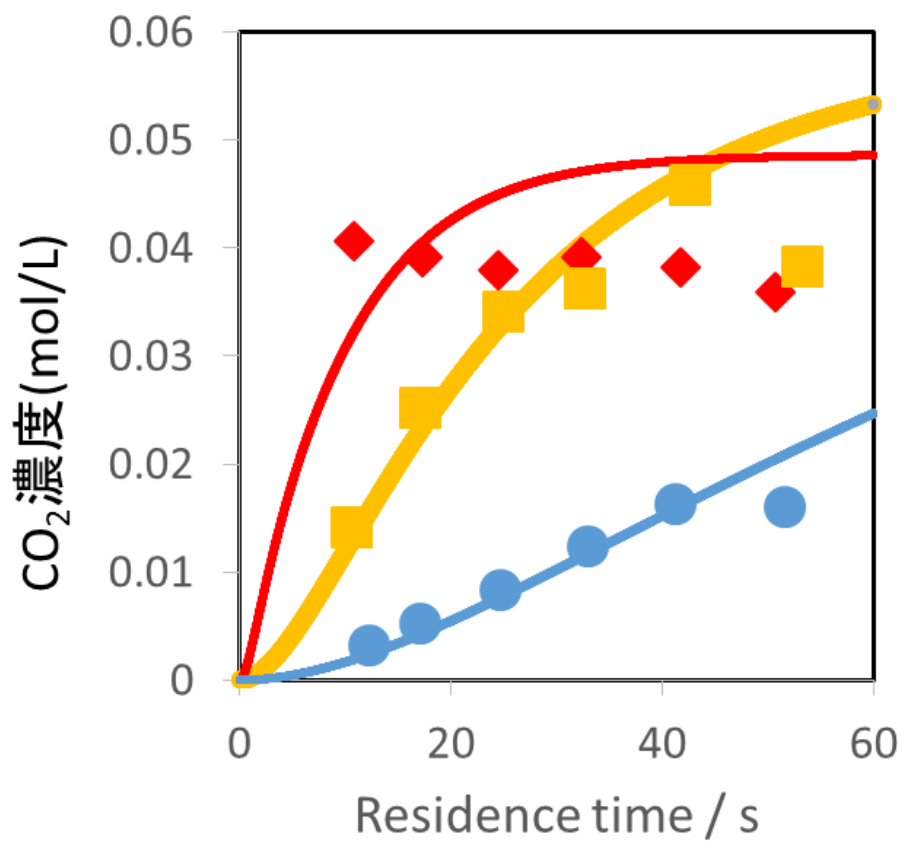


図 3.14 CO₂の Fitting 結果
 (青 : 400 °C、オレンジ : 450 °C、赤 : 500 °C、点が実験値、線が計算値)

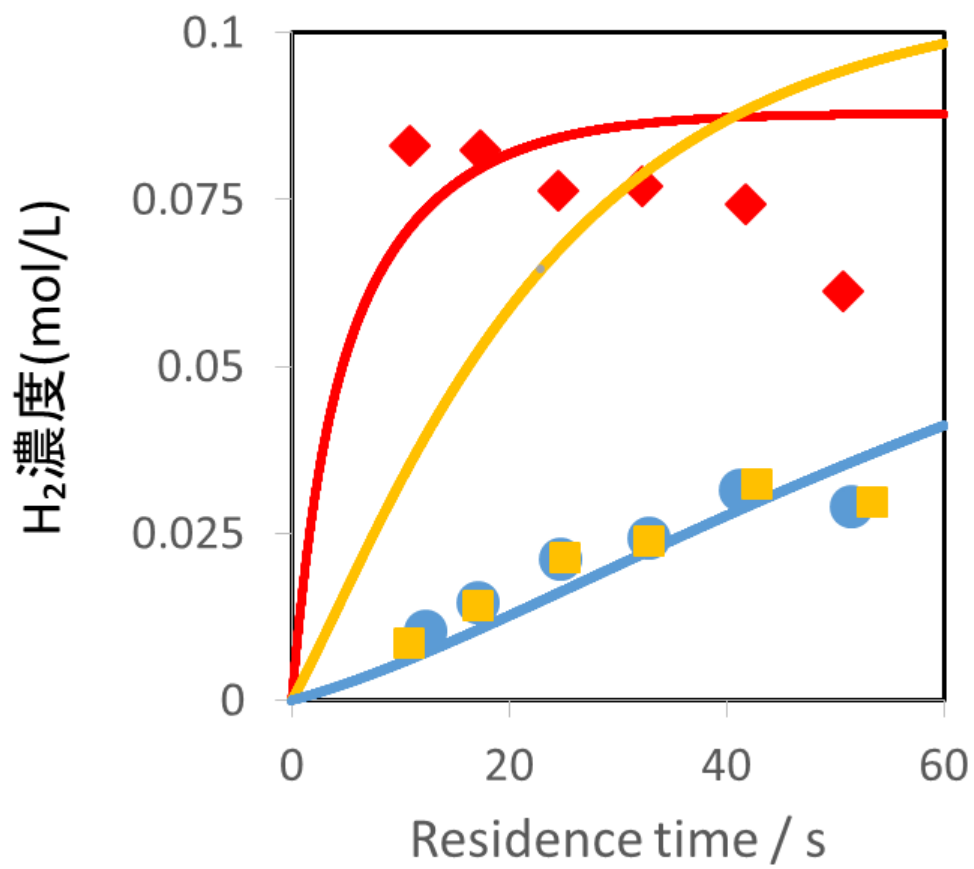


図 3.15 H₂の Fitting 結果
 (青 : 400 °C、オレンジ : 450 °C、赤 : 500 °C、点が実験値、線が計算値)

表 3.2 各速度定数のアレニウスパラメータ

速度定数	E (kJ/mol)	$\ln A$
k_1 (1/s)	187	28.1
k_2 (1/s)	85	10.0
k_3 (L/mol·s)	180	27.5
k_4 (1/s)	132	20.1

第四章 ホルマリン廃液の新規オンサイト処理 システムの性能評価

4.1 ホルマリン廃液の新規オンサイト処理システムの性能の目標

感染性廃棄物を含む医療廃棄物の排出量について全国的に正確な統計量は取られていない。その原因としては、廃棄物の種類が非常に多岐にわたっていることや、環境省が全国的に取っていた統計が、地方分権が進んだことにより現在は取られていないことが挙げられる。そのため実際に病院でどれくらいの量のホルマリン廃水が発生しており、どれくらいの処理量がオンサイト処理システムに求められているのかは正確にはわからなかった。そこで今回の研究では島津製作所が病院向けに販売している小型ホルマリン廃液処理装置 FP-30 の性能を必要な処理量の目安として用いた^[32]。性能を表 4.1 に示す。

本処理システムではホルムアルデヒドの大部分を熱分解で CO_2 に分解した後、超臨界水酸化を行い、すべての有機物を CO_2 まで分解するという設計を想定した。

熱分解のみで処理能力： 2.78 mL/s、処理後のホルムアルデヒド濃度：100 mg/L (3.33×10^{-3} mol/L)を達成することを目指して検討を行った。目標の処理後ホルムアルデヒド濃度を達成できる反応器体積、超臨界水酸化で残りの炭素成分を超臨界水酸化するために必要な酸化剤使用量の減少量を反応温度ごとに評価する。なお処理するホルマリンの濃度は 10%とし、反応温度は 400、420、440、460、480、500 °C の場合についてそれぞれ検討した。

4.2 温度ごとの反応器体積比較

速度論より求めたデータを用いて、各温度のごとの目標のホルマリン濃度 (3.33×10^{-3} mol/L) を達成する反応時間、2.78 mL/s (常温常圧) で送液した際、その反応時間を実現する際に必要な反応器体積を表 4.2 にまとめた。なお反応器体積は以下のように計算し

て求めた。

$$\begin{aligned} & \text{送液量(ただし反応温度、圧力による体積流量に換算)} \times \text{反応時間(s)} \\ & \qquad \qquad \qquad = \text{反応器体積(cm}^3\text{)} \end{aligned}$$

500°Cにて触媒反応並みの反応時間を実現できることがわかった。しかし、500°Cでもかなり大きな反応器体積が必要であることがわかった。FP-30程度の装置サイズを目指す場合、反応器体積を $3.0 \times 10^1 \text{ cm}^3$ 程度に抑えなければならないがこの程度の温度では実現は難しいと言える。よって小型化を目指すのであれば 500°C以上の高温で処理を行う必要があると言える。

4.3 温度ごとの生成物濃度、及び酸化剤使用量低減率

速度論より求めたデータを用いて、各温度のごとの目標のホルマリン濃度($3.33 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$)を達成した際の、他の生成物の濃度及び、そこから算出した完全酸化に必要な酸化剤の量、熱分解での前処理を行わないで酸化処理を行った場合と比較した酸化剤の低減率を以下の表 4.3 に示す。どの温度でも 80%以上の低減率を実現することができた。また高温で処理を行う方が生成するメタノールの濃度が少なくなる傾向があり、酸化に必要な過酸化水素の量を減らせるため先程の結果と併せて、500°C程度の高温での処理をすることが好ましい。

表 4.1 FP-30(島津製作所)の性能^[32]

処理能力	30L/回/3~4h
処理対象	ホルマリン含有廃液 (ホルマリン濃度10%以下)
反応槽	有効容量 40L
処理性能	原水(ホルムアルデヒド濃度 38000mg/L) →処理水(同濃度100mg/L 以下)
装置サイズ	Dimensions(mm) W:800 D:700 H:1600

表 4.2 反応温度ごとの反応時間と反応器体積

反応温度(°C)	反応時間(s)	反応器体積(cm ³)
400	1.1×10^3	2.0×10^4
420	4.4×10^2	9.8×10^3
440	1.8×10^2	4.7×10^3
460	7.9×10^1	2.2×10^3
480	3.5×10^1	1.1×10^3
500	8.7	2.8×10^2

表 4.3 反応温度ごとの各成分の反応後濃度と完全酸化に必要な 30%過酸化水素量
と酸化剤使用量低減量

反応温度 (°C)	ホルムアルデヒド (mol/L)	ギ酸 (mol/L)	メタノール (mol/L)	一酸化炭素 (mol/L)	二酸化炭素 (mol/L)	水素 (mol/L)	処理量 1 L に必要な 過酸化水素水(L)	酸化剤使用量 低減率(%)
400	3.33×10^{-3}	2.17×10^{-7}	1.48×10^{-1}	2.70×10^{-5}	7.27×10^{-2}	1.17×10^{-1}	4.08×10^{-2}	83.5
420	3.33×10^{-3}	1.79×10^{-7}	1.39×10^{-1}	5.17×10^{-5}	6.35×10^{-2}	1.08×10^{-1}	3.82×10^{-2}	84.5
440	3.33×10^{-3}	1.97×10^{-7}	1.35×10^{-1}	1.10×10^{-4}	5.82×10^{-2}	1.02×10^{-1}	3.68×10^{-2}	85.1
460	3.33×10^{-3}	2.79×10^{-7}	1.32×10^{-1}	3.15×10^{-4}	5.43×10^{-2}	9.67×10^{-2}	3.58×10^{-2}	85.5
480	3.33×10^{-3}	5.87×10^{-7}	1.30×10^{-1}	1.25×10^{-3}	5.05×10^{-2}	9.23×10^{-2}	3.51×10^{-2}	85.7
500	3.33×10^{-3}	1.41×10^{-4}	1.29×10^{-1}	1.32×10^{-2}	3.44×10^{-2}	7.37×10^{-3}	3.43×10^{-2}	86.1

第五章 結言

本研究では、感染性医療廃棄物の無害化処理技術として、高温高压水を用いたホルマリン廃液の処理法の可能性を探るため実験的検討を行った。以下に本研究で得られた知見をまとめる。

反応温度400、450、500 °C、圧力24.0 MPaで10%ホルマリンの分解を行った。各温度でホルムアルデヒドの分解が確認された。温度が上がるにつれて分解速度は速くなり、500 °Cでは滞留時間10 s程度でも完全に分解した。また、メタノールの生成についても確認された。温度が高いほどホルムアルデヒドが分解しているにもかかわらずメタノールの収率は温度によらずあまり変わっておらず、このことからメタノールの選択性は400 °Cの方が高いといえ、メタノールの生成反応は低温あるいは高水密度の条件で有利になると言える。またどの温度、滞留時間においても、おおよその炭素バランスがとれており一酸化炭素、二酸化炭素、ホルムアルデヒド、メタノール、ギ酸以外の生成物が存在しないことが確認された。

実験により得られたデータを基に速度論的解析を行った。反応経路のモデルとして、Osada [25] らによって報告されたものを使用した。各物質の生成速度について立式し、反応の速度定数をパラメータとして実験値にフィッティングを行うことで速度定数を求めた。なお500°Cにおいてはホルムアルデヒドが100%分解したため、500°Cのデータはホルムアルデヒドから水素と一酸化炭素が出来る反応と2分子のホルムアルデヒドと水からメタノールとギ酸が出来る反応の分岐比を求めることにのみ用いた。フィッティングにより求めた速度定数の値からアレニウスプロットを作成し、各反応の活性化エネルギー、活性化因子を求めた。

今回の研究では島津製作所が病院向けに販売している小型ホルマリン廃液処理装置FP-30の性能を必要な処理量の目安として用いた。熱分解のみでFP-30の性能である、処理能力：2.78 mL/s、処理後のホルムアルデヒド濃度：100mg/L (3.33×10^{-3} mol/L) を達成することを目指して装置設計の検討を行った。

速度論より求めたデータを用い、各温度ごとに目標ホルマリン濃度(3.33×10^{-3} mol/L) を達成する反応時間を求めた。2.78 mL/s で送液した際、その反応時間を実現するために必要な反応器体積を求めた。500°Cにて触媒反応並みの反応時間を実現できることがわかった。しかし、500°Cでもかなり大きな反応器体積が必要であることがわかった。

FP-30 程度の装置サイズを目指す場合、反応器体積を $3.0 \times 10^1 \text{cm}^3$ 程度に抑えなければならないがこの程度の温度では実現は難しいと言える。よって小型化を目指すのであれば 500°C 以上の高温で処理を行う必要があると言える。

次に速度論より求めたデータを用いて、各温度のごとの目標ホルマリン濃度 ($3.33 \times 10^{-3} \text{mol/L}$) を達成した際の、他の生成物の濃度を求め、また、そこから算出した完全酸化に必要な酸化剤の量、それによる熱分解処理なしで酸化処理を行った場合と比較した酸化剤の低減率を求めた。どの反応温度でも酸化剤使用量低減率 80% 以上という非常に高い値を達成している。また高温で処理を行う方が生成するメタノールの濃度が少なくなる傾向があり、酸化に必要な過酸化水素の量を減らせるため、先程の結果と併せて 500°C 程度の高温で処理することが望ましいと考えられる。

参考文献

- [1] 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部：廃棄物処理に基づく感染性廃棄物処理マニュアル（2004）
- [2] 社団法人中小企業診断協会福岡支部：「感染性医療廃棄物管理」の実態に関する調査研究報告書（2006）
- [3] 東京都環境局：感染性廃棄物の個別追跡管理について（2008）
- [4] 2001年9月8日 読売新聞朝刊
- [5] 社会法人全国廃棄物連合会：医療廃棄物処理の基礎知識（2007）
- [6] 細田衛士：グッズとバツズの経済学-循環型社会の基本原則（2012）
- [7] 社会保険研究所：社会保険旬報 No.2104(2001)
- [8] 臨床病理刊行会：臨床病理レビュー第133号（2005）
- [9] 東京都福祉保健局：ホルムアルデヒドの毒性
(http://www.fukushihoken.metro.tokyo.jp/kenkou/iyaku/anzen/law_qa/horu_doku.html)（閲覧日：2016/1/14）
- [10] 東京海上日動リスクコンサルティング株式会社：リスクマネジメント最前線 根川水系の浄水所におけるホルムアルデヒド検出事故（2012）
- [11] 化学工学会超臨界流体部会：超臨界流体入門 丸善株式会社（2008）
- [12] 碓屋隆雄：超臨界流体反応法の基礎と応用 シーエムシー出版（2004）
- [13] R.L.Smith, H₂O property (Microsoft Excel file)

(産業総合研究所 web page に同プログラムが掲載

<http://scfs.db.aist.go.jp/sdb/scfdb/member/database/bus/PhysicalProperties/H2OPhysicalProperties.html>(閲覧日 2016/2/24)

- [14] Tatsuya Fujii, Sintaro Take, Rumiko Hayashi, Yoshito Oshima, “Degradation of soy sauce cake by subcritical water treatment”, Journal of Chemical Engineering of Japan, 45(1),34-40(2012)
- [15] 坂志朗：バイオマス・エネルギー・環境 アイビーシー,pp.291-322(2001)
- [16] 後藤元信：亜臨界・超臨界流体を反応場とした廃プラスチックのリサイクル技術,高圧力と科学の技術,20(1),19-25(2010)
- [17] Akira Yoko, Yoshito Oshima,”Recovery of silicon from silicon sludge using supercritical water” the Journal of Supercritical Fluids,56(1),14-20(2011)
- [18] 松本祐太, 大島義人, 超臨界水処理による使用済み X 線フィルムからの銀化合物回収, 廃棄物資源循環学会論文誌, 24(5), 71-78(2013)
- [19] Makoto Akizuki, Kengo Tomita, Yoshito Oshima, “Kinetics of solid acid catalyzed 1-octene reactions with TiO₂ in sub- and supercritical water”, The journal of Supercritical Fluids, 56(1) 14-20(2011)
- [20] 陶究, 化学工学 1, 71, 492-495(2007)
- [21] Osamu Sawai, Yoshito Oshima, “Deposition of silver nano-particles on activated carbon using supercritical water”, the Journal of Supercritical Fluids, 47,240-246(2008)
- [22] Violeta Vadillo, Jezabel, Sanchez-Oneto, Juan Ramon Portela, Enrique J. Martinez de la Ossa, “Problems in Supercritical Water Oxidation Process and Proposed Solution, Industrial and Engineering Chemistry Research, 52(53), 7617-7629(2013)
- [23] 文部科学省 HP：科学技術・学術審議会(第8回配布資料)
(http://www.mext.go.jp/b_menu/shingi/gijyutu/gijyutu0/shiryo/attach/1331584.htm) (閲覧日：2016/1/24)
- [24] The national Academies Press：Analysis of Engineering Design Studies for Demilitarization of Assembled Chemical Weapons at Blue Grass Army Depot (2002)Chapter: 4 Eco Logic Technology Package P.79

- [25] 山本宜久：超臨界水酸化法による医療廃棄物の処理に関する研究，工学院大学卒業論文（2005）
- [26] 白土哲：超臨界水酸化法による固形医療廃棄物の分解挙動に関する研究，工学院大学卒業論文（2006）
- [27] 野々上友也：超臨界水酸化法を用いた医療廃棄物の新規無害化処理システムの開発，東京大学大学院修士論文（2008）
- [28] 立野良：超臨界水酸化法を用いた感染性医療廃棄物の新規オンサイト処理システムの開発，東京大学大学院修士論文（2008）
- [29] M. Osada, M. Watanabe, K. Sue, T. Adschiri, K. Arai, *Journal of Supercritical Fluids*, 28, 219-224(2004)
- [30] S. Morooka, N. matsubayashi, M. Nakahara, *Journal of Physical Chemistry*, 111, 2697-2705(2007)
- [31] Peter Atkins・julio de paura：物理化学要論 第五版 東京科学同人
- [32] 島津製作所 HP

(<http://www.shimadzurika.co.jp/guide/catalog/kenkyusetubi/11/02.pdf>)

(閲覧日：2016/1/24)

謝辞

本修士論文は、東京大学大学院新領域創成科学研究科環境システム学専攻大島研究室において行った研究をまとめたものです。

研究の遂行、修士論文の作成におきまして指導教官の東京大学大学院新領域創成科学研究科、大島義人教授にはディスカッションやゼミを通じ、多大な御助言、御指導をいただきましたことを心よりお礼を申し上げます。

副査の布浦鉄兵准教授には、普段とは異なった視点からの御指導をいただき、研究の参考になりました。心より感謝いたします。

大島・大友研究室の皆さんには、研究内容から発表に至るまで様々な形でご助言をいただき支えていただきました。深く感謝しています。

最後に、地元を離れての学生生活を長きに渡って支えてくれた両親や友人に心から感謝し、短いですが謝辞とさせていただきます。

2016年2月24日

東京大学大学院新領域創成科学研究科環境システム学専攻

長澤 祐介