

亜臨界水反応を用いた廃棄物の  
多目的資源化と安全性評価

2012年1月

宮代 知直

亜臨界水反応を用いた廃棄物の  
多目的資源化と安全性評価

筑波大学大学院  
生命環境科学研究科  
生命産業科学専攻  
博士（学術）学位論文

宮 代 知 直

# 目 次

第 1 章 緒論	1
1.1 研究の背景	1
1.1.1 日本国内における廃棄物問題の現状	1
1.1.2 中国における廃棄物問題の現状	10
1.2 亜臨界水反応	13
1.2.1 亜臨界水処理技術	15
1.3 本研究の目的	23
1.4 本論文の構成	23
第 2 章 バッチ式亜臨界水処理装置による各種有機性廃棄物処理	25
2.1 はじめに	25
2.2 材料と方法	26
2.2.1 バッチ式亜臨界水反応装置	26
2.2.2 実験材料	26
2.2.3 実験操作	27
2.2.4 処理生成物の成分分析	29
2.3 結果と考察	29
第 3 章 バッチ式亜臨界水処理装置による下水汚泥処理の特性解析	34
3.1 はじめに	34
3.2 材料と方法	34
3.2.1 バッチ式亜臨界水反応装置	34
3.2.2 処理原料（下水汚泥）と副材料	34
3.2.3 実験操作	35
3.2.4 原料および処理物の成分分析	35
3.3 結果と考察	35
3.3.1 土壌の環境基準および溶出基準に基づく処理物の重金属安全性評価	35
3.3.2 亜臨界水処理における重金属の固化特性	40

3.3.3	亜臨界水処理における重金属類の挙動	45
3.3.4	亜臨界水処理後の処理物中各種成分の特性評価	47
第4章	バッチ式亜臨界水処理装置による各種毒性物質処理の特性解析	51
4.1	はじめに	51
4.2	材料と方法	52
4.2.1	バッチ式亜臨界水反応装置	52
4.2.2	処理原料と実験操作	52
4.3	結果と考察	53
4.3.1	microcystin 分解実験	53
4.3.2	PCB 分解実験	53
第5章	亜臨界水処理設備の費用便益分析、研究総括と今後の展望	58
5.1	費用便益分析	58
5.2	研究総括	59
5.3	今後の展望	61
謝辞		64
参考文献		69



# 1 章 緒 論

## 1.1 研究の背景

### 1.1.1 日本国内における廃棄物問題の現状

将来世界中で発生すると言われている食糧危機や水問題の対策は現代社会において急務の課題であるが、対策の遅れから農作物に対する悪影響の問題が世界中で起きている。例えば、我が国を始め世界中が化学肥料による農作物生産に頼っているため、農耕地土壌の「連作障害」を引き起こしている<sup>1)</sup>。また日本において一次産業基盤である農地は、その生産コスト及び農業従事者の高齢化等の様々な社会的要因により減少の一途をたどっている。このため遊休農地や耕作放棄地とよばれる生産用地が増加しており、地域農業の生産性回復は我が国の大きな課題となっている。このような産業基盤の回復には、農耕地土壌を早期に回復改善することが極めて重要である。

この農耕地土壌の改善には、有機質肥料が欠かせず、安定供給源材料としての下水汚泥への期待は大きい（図 1-1）。しかしながら、汚泥中に含まれる重金属類は、その土壌中への蓄積等を懸念する意向も多く、安全性確認以前に汚泥有効利用を躊躇しているケースが多い。また、有害化学物質、病原微生物やウイルス等感染汚染の問題もある。その安全性が確保されるならば、下水汚泥や可燃性廃棄物は元来有機物であり、繊維質(炭水化物)、蛋白質、脂質およびミネラルから構成される、もともと資源価値のあるものである太陽エネルギーから生産された資源であることから、循環利用により最大のエネルギー効率を獲得できる安定した資源である。多目的資源再生利用が可能となれば汚泥等の処理処分経費が軽減するのみならず、二酸化炭素排出軽減効果や高機能有機肥料等の

製品化による経済効果もあり、ひいては環境に優しい循環型社会が構築され、地球温暖化対策・地球環境に貢献が可能である。下水汚泥など有機性廃棄物の資源化は農地土壌への還元による農業生産性の向上が基本となる。

現在、世の中はリサイクル時代に移行しつつある。リサイクルを効果的に行うため、家庭から排出されるゴミの分別収集も多くの地域で常態化している。この様な時代背景から、生ゴミをコンポストにして肥料化する研究は多くの篤志家や研究機関で行われている<sup>1)</sup>。しかしながら生ゴミの原材料は種々雑多である上に、どうしてもその中に微生物にとっては難分解性の包装材料などが混入する。このため、現時点で各社・各機関が公表している処理方法は一長一短であり、この方法を用いると無作為に投入したゴミ類がすべて分解・再利用されるというものは存在しない。

さらに現時点では、たとえ全ての生ゴミをコンポスト化してもそれは肥料や土壌改良材としての利用のみとなる。生ゴミは人々の生活により日々発生するので、理論的に毎日コンポストが製造可能である。しかしながら、その利用についてはどうであろうか。例えば植物を育てる場合、肥料を与える適切な時期・季節がある。その時期をはずすと、大輪の花を咲かせるつもりが葉ばかりが茂り花は咲かない、といった状況に陥る場合もある。土壌改良材も同様で、適切な投与時期がある。したがって、出来上がったコンポストを長期間貯蔵する場所が必要となる。また、保管場所確保の問題と共に、臭いや美観の問題も発生し、コンポスト化以上に大きな問題となる。

生ゴミの再資源化・リサイクルに取り組む研究の多くは、上述した様に肥料化、土壌改良材の製造に関するものであり、生ゴミを家畜の飼料に利用するための研究はほとんど

ど行われていない。現在、有用廃棄物資源の肥料化と共に飼料化には大きな期待が寄せられている。飼料化が実現出来れば、単なる肥料化と比較して多くの利点を有することになる。例えば、栄養バランスの良い飼料化に成功すれば、この種の飼料を用いて飼育された家畜の効果として、多収量化、美味化、短期収穫、作業量の減少などが考えられる。さらに、飼料は一年中毎日一定量の利用が可能であり、肥料化で問題となる貯蔵場所の確保といった点が解消される。

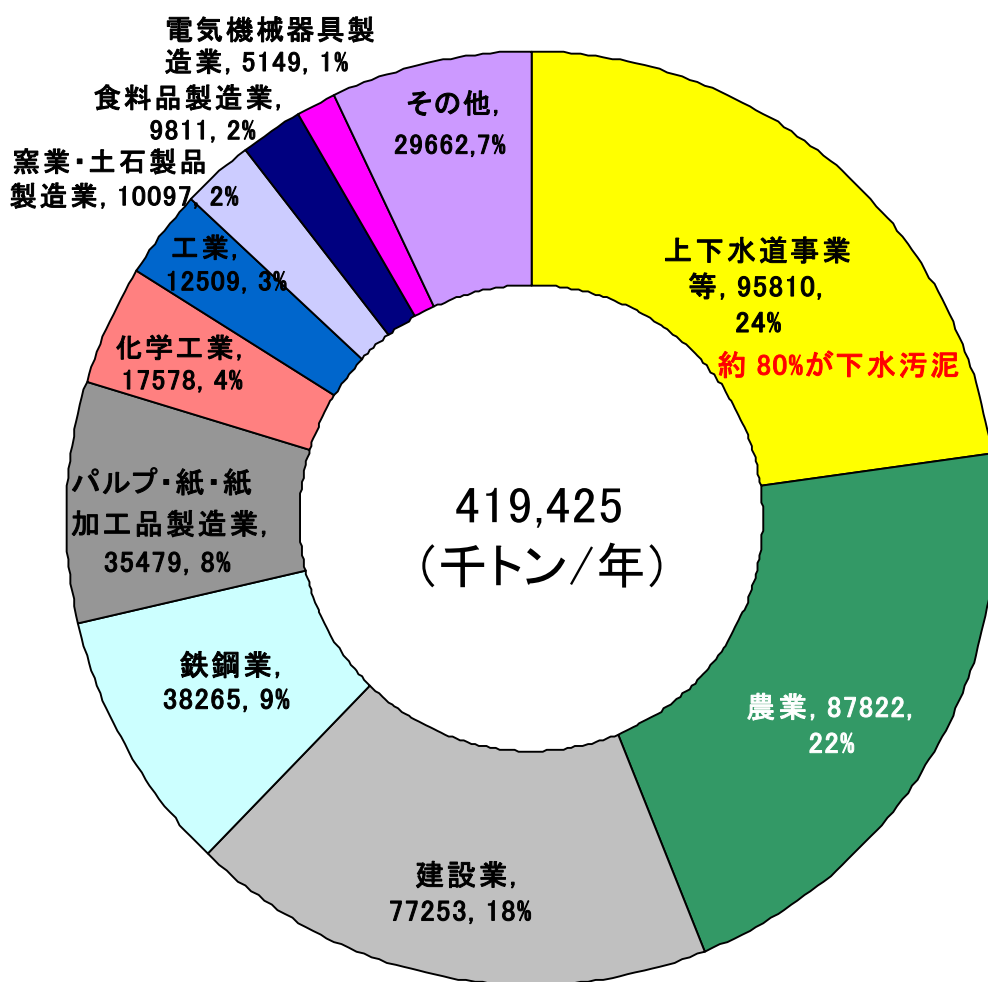


図 1-1. 日本の産業廃棄物統計(2007年).  
出典) 環境省報道資料<sup>2)</sup>

日本における下水汚泥処理処分と有機質資源の課題は、全産業廃棄物に占める水分の高いウェットバイオマスの取り扱いである。このウェットバイオマスは下水汚泥や農業残渣、食品廃棄物を含めて全体の 50%近くを占めている。その中で下水汚泥の全体に占める割合は約 1/4 である。下水汚泥の 23%は未利用であり、3/4 の 80%が焼却処分されている。この焼却処分費用に概算で約 1,760 億円が毎年投入されている。緑農地還元として有効利用されている割合は約 10%と極めて少ない<sup>2)</sup>。下水汚泥等の湿性バイオマスの処理処分のエネルギー投入量は基本的に対象バイオマスの水分含量に大きく左右されることから、下水汚泥の場合も脱水汚泥を対象とした技術が有効となる。

日本の廃棄資源の中の一般廃棄物量は 5,200 万トン/年(1.13 kg/人・日)である。内訳として、生活系は 3,320 万トン(64%)、事業系その他が 1,880 万トンを占める。有機質廃棄物は 4,370 万トン/年(不燃ごみ・資源ごみ・大型ごみを除く)で、その中の焼却量は 4,000 万トン/年になる。現在の日本では、国土が狭いことも相まって焼却・熔融処理により減量化し建設資材としての利用、あるいは炭化といった方法が主流となりつつある。しかしながらいずれの処理方法も、電力や熱エネルギーを多量に投入する消費型技術である。食品廃棄物は 1,900 万トン/年、11 兆円相当を廃棄物処理している他、有用資源はその 90%を約 1 兆円かけて焼却処分している<sup>2)</sup>。

資源の再生原理に沿った処理ではなく焼却処分のような高い維持費を投入する構造になっているため地域経済を圧迫する原因となっている。このような背景から、近年「下水汚泥の資源化」の政策について方向付けがなされるようになってきている<sup>2)</sup>。しかしながら具体的な資源の再生を目的とした資源化技術の導入にはまだ開発の余地が多く残され

ているのが現状である。

## 日本における土壤環境基準

土壤環境基準は、公害対策基本法（昭和 42 年法律第 132 号）第 9 条の規定に基づく土壤の汚染に係る環境基準で「環境庁告示第 46 号」に規定されている。土壤が有害物質により汚染されると、汚染された土壤の直接摂取や、汚染された土壤から有害物質が溶け出した地下水を飲用すること等により人の健康に影響を及ぼす恐れがある。このため、国民の安全と安心の確保を図るため、土壤汚染の状況の把握、土壤汚染による人の健康被害の防止に関する措置等の土壤汚染対策を実施することを目的として「土壤汚染対策法」が、平成 14 年 5 月に公布施行されている。なお、土壤の環境基準は、汚染がもっぱら自然的原因によることが明らかであると認められる場所及び原材料の堆積場、廃棄物の埋立地その他の別表の項目の欄に掲げる項目に係る物質の利用又は処分を目的として現にこれらを集積している施設に係る土壤については、適用しないとしている（表 1-1）。

## 汚泥肥料の重金属類の基準

汚泥等を用いた有機質肥料は、一般肥料として①下水汚泥肥料、②し尿汚泥肥料、③工業汚泥肥料、④混合汚泥肥料、⑤焼成汚泥肥料、⑥汚泥発酵肥料の 6 種類がある。これらの肥料は肥料取締法に基づいて登録されたものでなければならない。すなわち、たい肥や米ぬかなど、農家が長年使用してきた経験があるような肥料を除き、我が国で製造・輸入される肥料については、肥料取締法に基づき国や都道府県への登録または届出が必要である。この登録要件として、含有が許される植物にとっての有害成分としてヒ素、カドミウム、水銀、ニッケル、クロム及び鉛（カドミウム等重金属）があり、その

最大値(許容値)が公定規格として定められており、当該要件を満たすことを示す試験成績の提出が義務づけられている。登録の有効期間は、3年若しくは6年とされており、当該期間内において、(独)農林水産消費安全技術センターは製造・流通する肥料の品質及び安全性を確保するため、農林水産大臣の指示に基づき、登録を受けた製造業者、輸入業者等を対象に抜き打ちの立入検査を実施している。その際、重金属の基準値を超えた場合にはその都度プレスリリースを行い、当該肥料の生産業者に原因究明及び改善策を講じるよう指導が行なわれている。

汚泥肥料中の重金属の許容値は表 1-2 のとおりである。表には土壤環境基準も併記した。表 1-2 に示した肥料取締法の基準値がどのように決められたかの根拠は農水省の公表資料がある。これによると、基準値設定の考え方は、「汚泥肥料を 100 年間連用しても農地における土壤中の重金属濃度がその濃度の上限値を超えない水準」となっている。またこの水準は、昭和 58 年に環境庁が実施した農用地における重金属の自然の賦存量をもとにして計算されている。土壤中の重金属濃度の統計的分布が正規分布を示すため、自然界における通常の変動幅である平均値 $\pm 3\sigma$ (99.7%値)を上限値として、これ以上の濃度については何らかの人為的汚染によるものと解釈する、としたものである。また、亜鉛については農用地における土壤中の重金属等の蓄積防止に係わる管理基準(昭和 59 年環境庁)が設定されており、120 mg/kg となっている。この基準はあくまでも暫定基準であり、汚染土壤の除去等の法的根拠とはなり得ない。

表 1-1. 土壌の汚染防止に係る環境基準(環境庁告示第 46 号)<sup>3)</sup>.

No.	項 目	土壌の汚染に係る環境基準	土壌汚染防止対策法(指定基準)		農用地の土壌汚染防止等に関する法律
		(mg/L)	土壌溶出量基準 (mg/L)	土壌含有量基準 (mg/kg・DS)	(指定要件)
1	カドミウム	0.01以下かつ農用地においては米1 kgにつき1 mg未満であること	0.01以下	150以下	農用地において生産される米に含まれる量が1 kgにつき1 mg以上であると認められる地域であること
2	六価クロム	0.05以下		250以下	
3	シアン	全シアン不検出	シアン不検出	遊離シアン1以下	
4	水銀	総水銀0.0005以下、アルキル水銀は不検出	水銀0.0005以下、アルキル水銀は不検出	水銀15以下	
5	セレン	0.01以下	0.01以下	150以下	
6	鉛	0.01以下	0.01以下	150以下	
7	砒素	0.01以下であり、かつ農用地(田に限る)においては、土壌1 kgにつき15 mg未満であること	0.01以下	150以下	その地域内の農用地(田に限る)の土壌に含まれる砒素の量が土壌1 kgにつき15 mg以上であると認められる地域であること
8	ふっ素	0.8以下	0.8以下	4000以下	
9	ほう素	1以下	1以下	4000以下	
10	銅	農用地(田に限る)においては、土壌1 kgにつき125 mg未満であること	—	—	その地域内の土壌が1 kgにつき125 mg以上であると認められる地域であること

表 1-2. 汚泥肥料中重金属の許容値(mg/kg・DS).

項目	肥料取締法	土壌環境基準
砒素	50	150
カドミウム	5	150
水銀	2	15
ニッケル	300	—
クロム	500	250
鉛	100	150

## 日本の重金属に関する環境基準及び農用基準等の規制基準

下水汚泥を緑農地還元する際、その重金属の安全性を確保するため様々な国家基準が設定されている。これらの基準値の設定は、いわゆる公害問題が生じた昭和40年代からで、昭和42年の公害対策基本法の制定に伴い設定された。日本の重金属に係る環境基準及び農用基準等の規制基準を整理すると、下水汚泥の重金属に関係する規制基準には、1. 土壌環境基準、2. 肥料中の重金属基準、3. 下水汚泥の農用指針における指導基準、の3つがある。

## 汚泥肥料等の種類

下水汚泥や家畜糞尿等を利用した有機質肥料は平成10年まで特殊肥料として扱われていた。この特殊肥料の生産・流通量が増加傾向にあり、重金属等を含む有害成分を含有するおそれがあることから、適切な施用の促進及び品質の保全を図り、流通のより一層の円滑化を図るためとして平成11年7月に肥料取締法が改正された。この改正により汚泥肥料や汚泥たい肥等の特殊肥料を普通肥料として登録制へ移行させ、肥料の品質確保のため許容される重金属濃度が決定された。肥料取締法の対象となる肥料の種類は下記の6種類である。①下水汚泥肥料：下水道終末処理場の汚泥やこれに植物質又は動物質の原料を混合したもの。②し尿系汚泥肥料：浄化槽汚泥、し尿処理施設の汚泥やこれに植物質又は動物質の原料を混合したもの。人糞尿、家畜及び家禽の糞に凝集剤又は脱臭剤を使用したものやこれに植物質又は動物質の原料を混合したもの。③工業汚泥肥料：工場等の排水処理施設の汚泥やこれに植物質又は動物質の原料を混合したもの。④混合汚泥肥料：①、②、③を混合したもの。⑤汚泥発酵肥料：①、②、③、④を腐熟させたも



の。⑥焼成汚泥肥料：①、②、③又はこれらを混合したものを焼成したもの。なお汚泥等を原料として使用する場合には、すべて上記の肥料に分類されることとなる。

### 日本の下水汚泥中の重金属濃度

日本の全国の下水汚泥中の重金属調査は、国土交通省・土木研究所で平成13年度から平成15年度に実施されている<sup>4)</sup>。そこでは全国22か所の下水処理場と流域下水道処理施設1か所の詳細調査が行われた。脱水汚泥に関する調査結果を要約すると表1-3に示すとおりである。表1-3から、亜鉛を除いて他の重金属は土壤環境基準を十分満足していることがわかる。一方、肥料基準に対しては、全国平均値では肥料基準を十分満たしているが最大値では基準を超過している箇所がある。

表 1-3. 日本の下水汚泥中の重金属濃度 (mg/kg). (全国 22 箇所)

重金属	最小値	詳細調査 平均	全国 平均	最大値	土壤環境 基準	肥料基準
クロニウム	15.8	22.9	81.3	646	Cr <sup>+6</sup> 250	500
ニッケル	8.43	81.3	57.5	417		300
亜鉛	295	316	851	3,020	120	
鉛	17.0	17.0	50.1	178	150	100
砒素	2.52	2.70	12.0	101	150	50
セレン	0.70	1.90	2.90	5.92	150	
カドミウム	0.6	0.8	2.7	7.4	150	5
水銀	0.2	1.1	1.2	7.3	15	2

出典) 土木研究所報告「下水汚泥有効利用に伴うリスク評価に関する研究」<sup>4)</sup>

### 1.1.2 中国における廃棄物問題の現状

現在の中国は著しい経済発展の途上にある。都市域の人口集中や農村地域の経済活動の進展に伴い、水資源不足と相まって廃棄物の急激な増大による各種の汚染問題が頻発している。中国政府として各種環境問題対策に本腰を入れて取り組むため、2008年から環境政策を管轄する統合的組織として、環境保護局が格上げされ環境保護部となった。

また、中国はこれまでの経済成長至上主義に対する反省から、調和のとれた社会の実現を目指し、2006年に始まった第11次5カ年計画において、エコシティをはじめ環境と発展を両立させる取り組みを積極的に行っており、「循環型経済促進」をキーワードに政策展開をしている<sup>7)</sup>。さらに、第12次5カ年計画（2011～2015年）の科学技術計画戦略研究において、バイオ技術及びその産業化が同計画の目玉となるとの見通しが明らかとなっている。しかし、現実問題として、資源循環型社会の実現を目指すには経済性やコストの問題がある。

水資源不足に対しては国家政策として水循環利用を促すため、中国各地で受注生産方式（BOT）等の導入による民活事業、外国政府・国際機関からの低利融資の活用を含む多数の排水処理施設が建設されている。環境保護部の統計によると、2007年末に全国で稼働中の排水処理施設は約1,200ヶ所に上り、総設計能力は7,200万トン/日以上、排水処理量は5,300万トン/日を上回る。これらの排水処理施設から発生する有機汚泥物資が含まれている汚泥は2007年では年間1,460万トンに達している<sup>5)</sup>。しかしながら、排水処理施設に汚泥処理用施設が付設されていない場合が多く、また、汚泥処理設備を完備していてもコスト低減を理由に設備を稼働させないケースが沢山見られる。そのため、未

処理汚泥による二次汚染問題が各地で生じている。

2006年の全国327の主要なダム水質評価では、260のダム(79.5%)の水質はⅡ、Ⅲ類であるが、Ⅳ～Ⅴ類のダムが56(17.1%)、劣Ⅴ類のダムが11(3.4%)あった<sup>6)</sup>。また、275ダムの栄養状況に関する評価では、貧栄養湖は0であり、中栄養湖は185(67.3%)、富栄養湖は90(32.7%)であった。杭州の西湖、長春の南湖、武漢の東湖、南京の玄武湖および済南の大明湖などの都市部の湖沼では、大部分がⅤ類あるいは劣Ⅴ類の水質となっており、富栄養化問題が非常に深刻化している。さらに、太湖、滇池および巢湖などの大・中型の湖沼では、近年アオコが頻繁に発生し、その発生水域が年々拡大し持続する期間も長期化している<sup>6)</sup>。巢湖は1970年代からアオコが出現れ、局部の水域ではアオコが堆積し、その厚みが1メートルにも達した<sup>6)</sup>。水質がまだきれいで、Ⅰ、Ⅱ類にあたる千島湖と洱海でも近年アオコが発生している<sup>6)</sup>。

中国国内で発生している藍藻アオコの80%は毒素産生種が含まれており、水源地が脅威にさらされている(図1-2)<sup>6)</sup>。有毒藍藻類が産生するミクロシスチン等の「発がん性物質」や「神経毒性物質」による生命・生態系への短期的、長期的影響や毒性藻類のシスト(胞子)蓄積による毒性ポテンシャルの加速化等は今後の水環境を考える上で重要な問題である。浄水過程での発がん性物質の増加による飲料水安全性の劣化、浄水コストの急増、農業用水の劣化、水浴環境や景観用水の劣化、魚類等水棲生物生態系の破壊、など悪循環的破壊を引き起こす可能性も想定しておく必要がある。

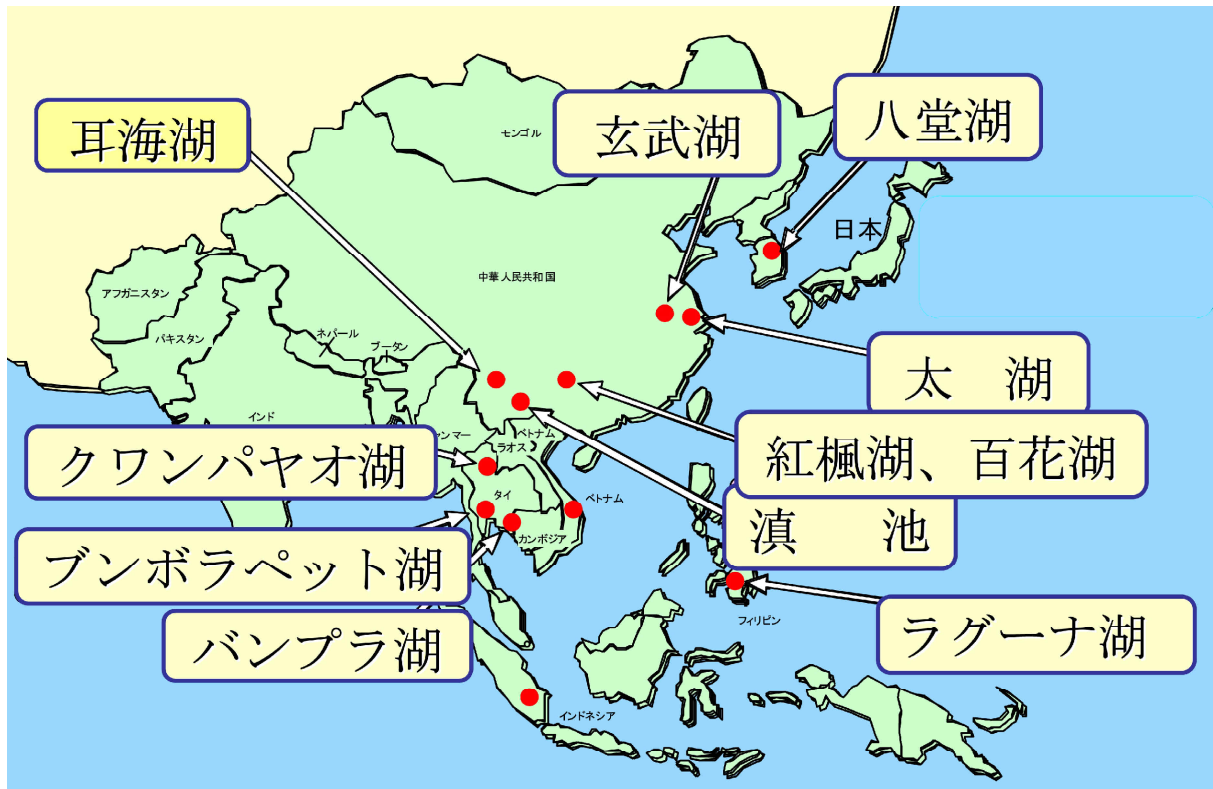


図 1-2. 有毒物質 microcystin およびカビ臭物質が検出された熱帯、温帯、寒帯のアジア地域の主な富栄養湖沼<sup>6)</sup>.

## 1.2 亜臨界水反応

水の温度・圧力を 374℃・22 Mpa (220 気圧) 以上まで上げると、水 (液体) でも水蒸気 (気体) でもない状態となる (図 1-3)。この点を水の臨界点といい、臨界点より上の領域を超臨界水と呼び、この状態にある水による反応を超臨界水反応と呼ぶ。また、臨界点よりも低い近傍の領域を亜臨界水と呼び、亜臨界水反応とはこうした高温高圧の水の性質を利用した反応のことを言う。亜臨界水処理条件は、温度 200℃前後、圧力 1.2～2.0 MPa の「加水分解反応」を主反応とする領域で、人を含む動物や発酵微生物等が行う分解反応と同じ反応原理の領域に相当する。

亜臨界水反応は、有機物の溶解作用と強い加水分解作用を有する。その理由として、まず、通常の水の誘電率の値は 80 程度であるのに対して、亜臨界水となると誘電率の値は 20～30 程度となることが挙げられる。この誘電率の値はメタノールと同等であり、亜臨界水は油を溶かす性質を持つようになる<sup>7)</sup>。また、亜臨界水の温度領域である 250℃程度では、水が非常に大きなイオン積を持つことから水素イオンと水酸化物イオンに分離する割合が大きくなり、結果として強い分解力を持つことになる。ここにおいて、超臨界水は亜臨界水よりさらに強い分解力を持つが、超臨界水反応の場合には有機物は二酸化炭素まで完全分解されてしまい、有用な資源として取り出すことが出来ない。亜臨界水反応は臨界点よりも低温での反応であるため、あらゆる有機質有機物を蒸気(水分子)の力で溶解出来る他、低分子に短時間で分解できることから廃棄物の効果的な資源化を実現できる。

亜臨界水反応の特徴および利点をまとめると、①温度と水を制御するだけで、反応を進めることができる、②反応速度が速く、15～60分程度の処理で有機性廃棄物の大量処理が可能である、③溶媒が水であることから環境負荷が小さく、後処理が容易である、などが挙げられる。

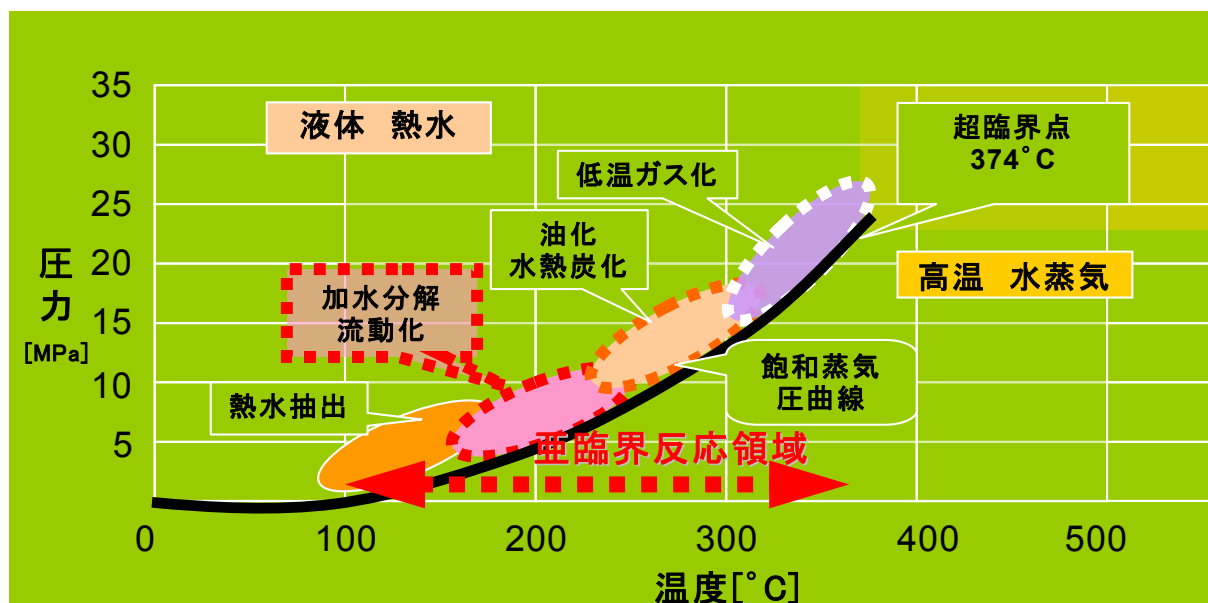


図 1-3. 水の臨界反応領域と反応様式<sup>5)</sup>.

### 1.2.1 亜臨界水処理技術

#### 連続連通式亜臨界水処理技術とバッチ式亜臨界水処理技術の特徴

亜臨界水処理では、あらゆる有機物(生ゴミ、建築廃材、プラスチック類、下水汚泥など)を多目的資源に再生転換可能である。上述した亜臨界水反応を利用することから、200℃前後、2 MPa 前後の条件で処理を行う。一般的な微生物滅菌に使用するオートクレーブ条件(121℃、0.12 MPa)よりも高温高圧処理を行うことから、生物(動植物、菌類、細菌類)やウイルスは完全に滅菌される。実際に、作成した装置を使用した実証実験では、亜臨界水処理直後の試料の一般生菌数、大腸菌群数、好気性芽胞形成菌を計測した結果、全て未検出であった。つまり、亜臨界水反応で処理された処理物は、生物学的危害(バイオハザード)には無縁のものとなる。

亜臨界水処理技術は、これまでに室内実験やベンチスケール実験で多くの研究がなされている<sup>6)</sup>。これまでの研究から処理方法には、連続連通方式とバッチ処理方式の二種類がある。連続連通方式は、基本的に外熱によって亜臨界水を生成するもので、一種の熱交換方式である<sup>8)</sup>。一方、バッチ式は、高温高圧蒸気を使うもので、反応場は連続連通方式が液体であるのに対し、バッチ式では気液混合となる。二つの方式は、反応場と、その反応様式が基本的に異なっている。連続連通方式では、構造上、原料の粘度や性状条件等に限界があるが、バッチ式の場合はそれに左右されず広範囲の含水率の原料に対応できる。

## 連続連通式亜臨界処理技術

大量に排出される有機廃棄物を亜臨界水処理によって効率よく水に可溶化するためには、高濃度高粘性のスラリーを連続処理できなければならない。連続連通式は、長期間連続して亜臨界水処理運転を行うことが困難であった有機性の固形分やゲル状廃棄物を安定的且つ連続して亜臨界水処理することを目的に開発された。図 1-4 に試作した連続式亜臨界水処理装置の概略を示した。その仕様は、処理温度:最大 350°C, 圧力:最大 20 MPa, スラリー処理量:10~50 mL/分, 原料スラリータンク:800 mL, 原料タンク:2 L である。この装置の特徴は、高圧ポンプ部をピストンシリンジ式にしたこと、吸引バルブと吐出バルブに空気駆動式のボールバルブを採用しバルブの開閉とピストンの動きをシーケンサーで制御することにより連続供給ポンプとしたことである<sup>8)</sup>。またスラリー原料を貯蔵する原料タンクにはダイヤフラム式循環ポンプによる循環ラインを設けた。加圧状態にある原料スラリータンクからスラリーをピストンポンプへ導入することで、SS 濃度 10%, 10,000 cP の高濃度高粘性スラリーを安定して連続的に熱交換器へ圧送することを可能とした。スラリー状にした被処理物の押込みポンプおよび原料定量供給弁を備え、かつ亜臨界水反応器と気液分離機と循環ポンプからなる循環系を装備している<sup>8)</sup>。循環ポンプによるスラリー状にした被処理物の循環速度を、スラリー状にした被処理物中の固形分の終末沈降速度の数倍となるように調整されている。



本装置を使用し、廃棄物処理を行った結果、以下のような連続連通式処理の欠点が判明した。

- ① 固液分離した固形分が、反応器内部に滞留してしまうため、反応器内面に接している部分にはコゲが発生しやすい。さらに原料スラリー連続供給が支障を受ける程内部に滞留した場合には滞留固形分を系外に排出しなければならない。その結果、処理の中断が避けられない。
- ② 反応器内部の温度・圧力、及びスラリー濃度、滞留時間が運転中変動することが避けられない。
- ③ 無駄なエネルギーが必要となりランニングコストを低減できない。連続的に一定量の廃棄物処理を行う場合、装置が大型化するため、省スペースで低建設費である処理装置とはならない。
- ④ 亜臨界水反応後の分離液スラリー濃度が安定しないことから、後段での濃縮・分離プロセスの外乱となる。
- ⑤ 装置の構造上、運転中に温度や圧力を変動させることが難しい他、原料となるスラリーの定量供給や装置からの定量抜き出しが困難である。

これらの欠点から、有機廃棄物の固形分処理に対応可能な連続連通式亜臨界水処理プラントは普及できていない。

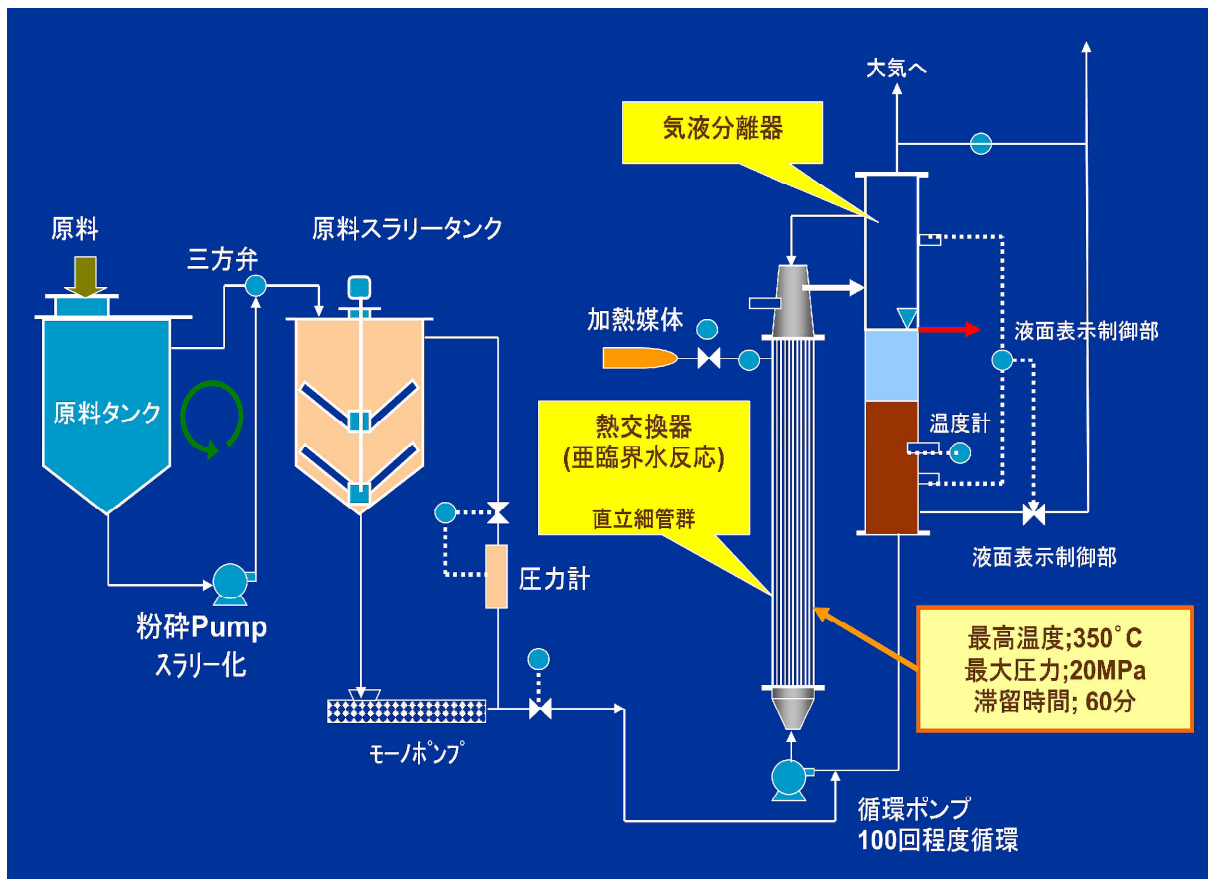


図 1-4. 連続式亜臨界水処理装置概略図<sup>9)</sup>.

## バッチ式亜臨界水処理技術

バッチ式は高温高圧蒸気を使うもので、反応場は気液混合である。連続連通方式では構造上原料の粘度条件等に限界があるが、バッチ式の場合、広範囲の含水率の原料に対応可能である。装置のサイズや処理反応条件も柔軟に変更可能であり、処理温度：200℃前後、圧力：1.2～2.0 MPa、処理容器容積：0.5～10 m<sup>3</sup>、処理能力：1～100 t/日、まで対応可能となっている。

図 1-5(a)に作成したバッチ式亜臨界水処理装置の概略を、また、図 1-5(b)に処理試験時の温度・圧力の変化を詳細に確認することを目的に設置した温度計および圧力計の位置を、図 1-5(c)には典型的処理時の温度および圧力変化を、図 1-5(d)に装置構成機器の詳細を示した。本バッチ式亜臨界水処理装置は調理器「圧力鍋」の原理と同様の仕組みを持つもので耐圧容器内部に攪拌装置が付帯している。装置の主要構成要素は、タンク、攪拌装置、ボイラー、ボイラー付属装置ならびに建家である。横長の潜水艦のような形をしたタンク内に処理する有機性廃棄物を投入し、高温高圧（200℃・2 MPa）の飽和水蒸気を吹き込み、一定時間攪拌しながら高圧蒸気環境下で投入された廃棄物を蒸す。本装置で1バッチ処理に要する時間は15分～1時間程度であるため、エネルギー投入率を低減出来る。本装置は、温度、圧力、処理量の柔軟な対応が可能である他、コストにおいても建設費、維持管理費が小さく経済性に勝り（焼却処理費用の約1/5）、多目的な資源再生システムに導入可能である。

本装置の開発理念および目的は以下の通りであった。 1) 一般家庭の生ゴミを回収袋ごと処理でき、処理物を土壌改良の肥料として利用できる。また、ビン、缶、ペット

ボトルなどが混入しても、処理後選別可能である。 2) し尿、汚泥、むろ等処理では、臭いを減じることが可能である。 3) 操作性の向上と高い安全性を確保することで廃棄物処理を簡素化し、地域における資源循環型システム構築に資する。 4) 糞尿、木クズ、もみ殻、わらなどを本装置で処理し、それを配合飼料に加えることで（全体の 25～30%）飼料代コスト低減に貢献する。また、製造された飼料および肥料は、無菌状態であること、亜臨界水反応による熟成作用によりグラム当たりの栄養価が高くなることから、家畜や植物の消化吸收効果がアップし、生育期間の短縮と品質（肉質）の向上が見込まれる。

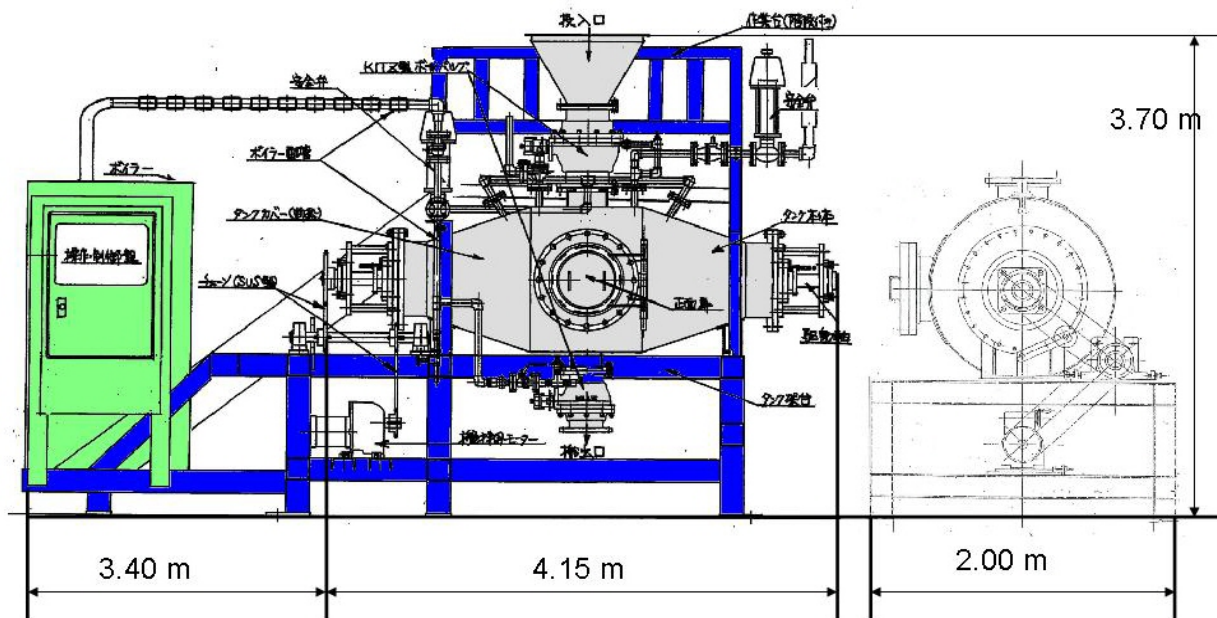


図 1-5(a). バッチ式亜臨界水処理装置の概略図<sup>5)</sup>.

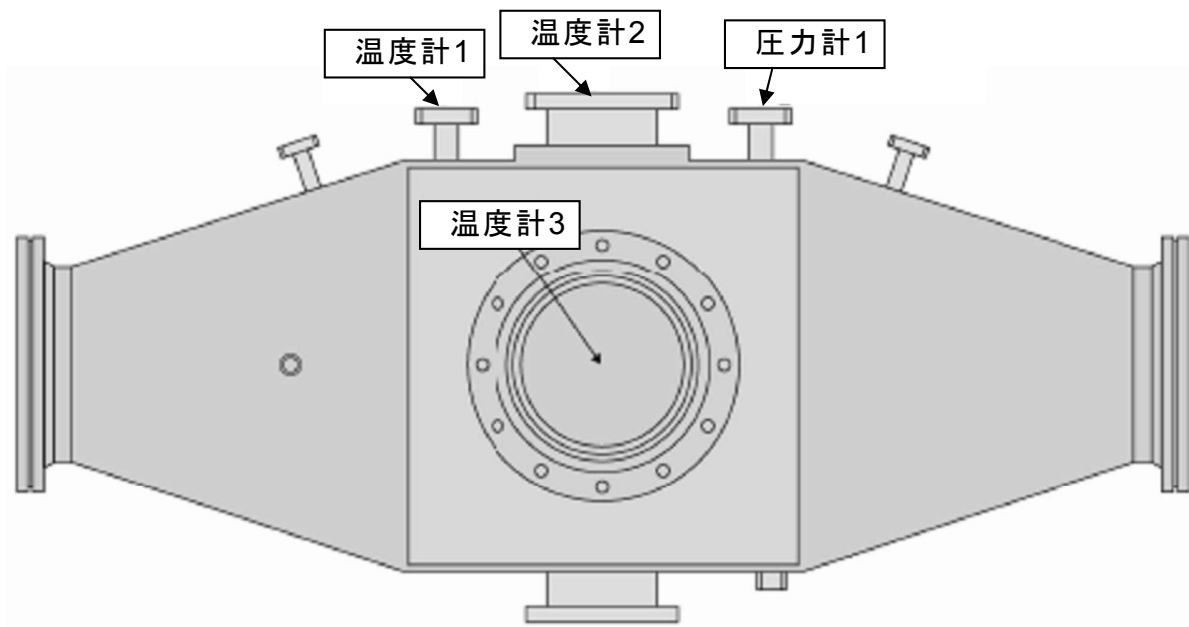


図 1-5 (b). タンク本体の温度及び圧力の計測箇所.

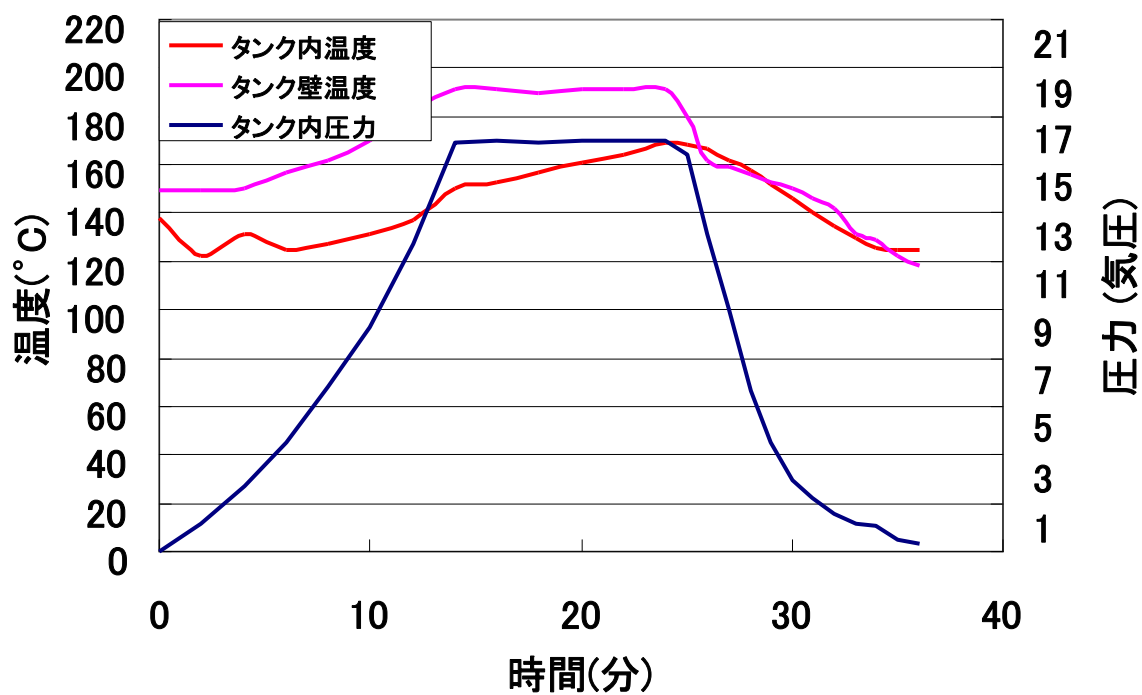


図 1-5 (c). 亜臨界水反応処理時のタンク内の温度・圧力変化.



図 1-5(d). バッチ式亜臨界水処理装置構成機器<sup>7)</sup>.

### 1.3 本研究の目的

これまで述べてきたとおり、環境汚染問題は国際的な解決課題となっており、早急に地球規模での対策が必要である。ここにおいて本研究では、自身が開発・製作したバッチ式亜臨界水処理装置を用いた実証実験を行い、様々な廃棄物について、どのように安全な多目的資源に転換できるか、について検討することを目的に実施する。また、処理物を有用な資源として再生循環利用し、地域の経済活動にも資するトータル技術開発についても検討する。

具体的には様々な廃棄物、生活ゴミや下水汚泥について亜臨界水処理による固化反応条件を検討する。また、反応後試料で重金属固化試験結果による土壌や生態安全性の確保に関する評価について実証実験に基づき検討する。また亜臨界水処理による人の健康リスクの回避効果について評価し、経済的環境損失の修復の側面からリスク対費用効果についての検討も行う。

### 1.4 本論文の構成

本論文は5章より構成される。

第1章では、緒論として、研究の背景と研究目的について述べた。国内外の廃棄物処理問題の現状、国内の土壌環境評価の現状、亜臨界水反応の原理、主要な2つの亜臨界水処理技術（連続連通式亜臨界水処理技術とバッチ式亜臨界水処理技術）、バッチ式亜臨界水処理装置とその開発目的、特徴について取りまとめた。

第2章では、これまでバッチ式亜臨界水処理装置にて実施してきた各種有機性廃棄物の実験の結果を示した。

第 3 章では、下水汚泥をバッチ式亜臨界水処理装置により処理し、その処理物の性状特性について詳細に解析した。特に、汚泥中に含まれる重金属類の亜臨界水反応処理時の挙動について検討した他、処理物の再利用の可能性についても検討した。

第 4 章では、有害藍藻類および PCB の亜臨界水処理事例を示し、亜臨界水処理装置による、分解メカニズム、処理方法、結果を示した。

第 5 章では、総括として地域資源利活用による経済活性化の寄与度を評価するため、亜臨界水処理装置による地域資源循環システムの提案事例を示し、低炭素社会の実現性及び経済性について評価した。



## 2 章 バッチ式亜臨界水処理装置を使用した各種有機性廃棄物処理

### 2.1 はじめに

亜臨界水処理では、あらゆる有機物(生ゴミ、建築廃材、プラスチック類、下水汚泥など)を多目的資源に再生転換可能である。本章では、製作したバッチ式亜臨界水処理装置を使用し、様々な有機性廃棄物の処理を行い、その処理生成物の性状を解析することで、亜臨界水反応による有機性廃棄物の再資源化に資するデータを得ることを目的に実験を行った。

現在家庭ゴミの処理で主流である焼却処理の際、必ず考慮しなければならない産生物質にダイオキシン類がある。ダイオキシンは、その強力な催奇形性と発癌性で注目されている物質で、炭素 6 個で構成されるベンゼン環 2 つが酸素などを介して結合し、それに塩素が付いた構造をしている。構造的には 200 種類以上の化合物が知られている<sup>10)</sup>。ダイオキシン類は、ゴミなどの焼却時、中に含まれる塩素を含む化合物が燃焼する際に発生するが、特に 300~500℃程度の低温燃焼時における発生が多い<sup>10)</sup>。

分別収集されずに集められたゴミ類はもちろんのこと、分別収集ゴミの中にも塩素を含む塩化ビニールなどのプラスチック類が混入している。買い物袋、包装容器、醤油・ソース類の小型容器、わさび盛りつけ用容器、バランの代用品としての区切りのためのフィルム類など多くのプラスチック類があり、この中には塩化ビニール樹脂も多い。これらを燃焼処理すると多量のダイオキシン類が発生することになる。そのため現在は 1,000℃以上の高温燃焼が導入されている。そこで、低温焼却の焼却灰中に含有されるダ

イオキシソ類について亜臨界水処理を行い、処理前後のダイオキシソ濃度に測定し、亜臨界水反応のダイオキシソ類処理への応用性について検討した。

## 2.2 材料と方法

### 2.2.1 バッチ式亜臨界水反応装置

1.2.1において製作したバッチ式亜臨界水反応装置を実験に供した。処理整備は実用タイプで、反応容積 2 m<sup>3</sup>、ボイラー能力 500 kg/h のものを用いた<sup>11)</sup>。

### 2.2.2 実験材料

実験毎に様々な有機性廃棄物処理を実行した。食品系廃棄物、建設廃木材屑+畜糞、廃ペンキ類、使用済み紙オムツ、石膏ボード、家庭一般ごみ、鶏糞、ストッキング類衣料屑等についても検討した。この際、もみ殻およびおが屑を副資材（顆粒化用）として適宜廃棄物試料に一定割合で混合し使用した。実験に用いた試料（例として食品系廃棄物）の諸性状および状態について、表 2-1 および図 2-1 に示した。

表 2-1. 実験試料の概要（生ゴミの例）.

No.	投入物 採取場所	投入物重量 (kg)						排出物重量 (kg)	重量差 (kg)
		生ゴミ	野菜残渣	魚アラ	籾殻	おがくず	計		
1	生ゴミ： ハーベスト株式会社	136.0	64.0	158.0	28.0	32.0	418.0	549.0	131.0
2	野菜残渣： 大和青果卸売市場	136.0	192.0	158.0	0.0	0.0	486.0	523.0	37.0



写真1 生ゴミ①



写真2 生ゴミ②



写真3 魚アラ



写真4 野菜残渣



写真5 粃殻(顆粒化用)



写真6 おが屑(顆粒化用)

図 2-1. 実験に使用した廃棄物試料の一例 (食品廃棄物と副素材).

### 2.2.3 実験操作

#### 原料投入および攪拌 (所要時間 : 30 分)

実験用原料を投入口に挿入可能になる程度に粉碎してからタンクへ投入しタンク内で攪拌した (図 2-1)。

#### 昇温・昇圧 (所要時間 : 40-50 分)

実験毎に設定した反応温度到達までタンク本体を加温、加圧した。

#### 反応処理 (所要時間 : 20 分)

実験毎に設定した反応温度で一定時間 (20 分間) 反応処理を行った。





写真7 試料（魚アラ）投入



写真8 副資材（顆粒化用大鋸屑）投入

図 2-2. 実験試料のタンク本体投入の様子.

### 蒸気排出（所要時間：15－20分）

反応時間経過時点で加温、加圧を止めタンク上部のバルブを開放してタンク内の蒸気を排出した（図 2-3）。

### 処理物排出（所要時間：10－15分）

タンク内の圧力が大気圧まで下がったことを確認して、排出口を開放して処理物を排出した（図 2-3）。



写真9 バルブを開放しての蒸気排出中



写真10 排出後の処理物の状態

図 2-3. 亜臨界水処理工程の様子.

#### 2.2.4 処理生成物の成分分析

処理物について、肥料成分を含む一般成分とミネラル成分、ならびにダイオキシン濃度について分析を行った。

### 2.3 結果と考察

様々な有機性廃棄物に対して、バッチ式亜臨界水反応装置を用いた実証処理実験を行った結果、用いた全ての有機性廃棄物について 200℃、1.8～2.0 MPa の条件で 60 分程度反応させることで良好な処理物を得ることが出来た (図 2-4)。また、副資材として籾殻、おが屑を一定の割合で廃棄物に混入させることで、処理物が顆粒化しやすくなることが明らかになった (図 2-4)。

処理物の諸性状を測定した結果、一般成分の粗蛋白、粗脂肪、NFE、粗繊維などは一定の割合を維持していた (表 2-2)。またミネラル分についても同様であった。以上の結果から、減容化はもちろんのこと、処理物が顆粒状で諸成分が維持された状態で取得できることで、土壌改良材や肥料としての処理物の再利用につなげることができると考えられる。

そこで、各種有機性廃棄物混合物に対して亜臨界水反応処理を行い、それぞれの処理物を堆肥に加工した際の諸性状を測定した。その結果を表 2-3 に示す。亜臨界水処理後の処理物中には、窒素、リン、カリウムといった成分が有機肥料として使用可能な量で残存していることが判明した。また、処理過程で顆粒化されていることから、土壌改良材や肥料として使用しやすい性状も処理物が有しているといえる。

家庭一般ごみ

(自治体収集分)

処理時間 60分  
処理圧力 1.8 MPa  
処理温度 約 200℃

使用済紙おむつ

(老人福祉施設分)

処理時間 60分  
処理圧力 1.8 MPa  
処理温度 約 200℃

シュレッダーダスト

(廃車両)

処理時間 60分  
処理圧力 1.8 MPa  
処理温度 約 200℃



石膏ボード

処理時間 60分  
処理圧力 1.8 MPa  
処理温度 約 200℃

豚糞+稲藁

処理時間 60分  
処理圧力 1.8 MPa  
処理温度 約 200℃

衣料屑 (ストッキング屑)

処理時間 60分  
処理圧力 1.8 MPa  
処理温度 約 200℃



図 2-4. 各種廃棄物の亜臨界水処理済み試料の概要.

表 2-2. 各種の有価物を亜臨界水処理した分析結果.

サンプル名	一般成分						ミネラル			
	水分 %	粗蛋白 %	粗脂肪 %	NFE %	粗繊維 %	粗灰分 %	K mg/kg-dry	Ca mg/kg-dry	Mg mg/kg-dry	P P2O5mg /kg-dry
皮むき圧ペン麦 (生)	10.5	10.43	2.5	81	4.02	2.03	0.41	0.11	0.81	0.03
		9.33	2.24	72.5	3.6	1.82	0.3	0.1	0.16	0.03
皮むき圧ペン麦 (加工品)	9.6	10.53	2.2	81.9	3.41	1.99	0.41	0.11	0.15	0.03
		9.52	1.99	74	3	1.8	0.37	0.1	0.14	0.03
米ぬか (生)	12.4	16.54	24.91	38	10.11	10.47	1.93	0.17	0.9	0.25
		14.49	14.49	21.8	8.86	9.18	1.69	0.15	0.79	0.22
米ぬか (加工品)	11.3	16.51	23.43	40.7	9.27	10.07	1.74	0.14	0.91	0.24
		14.64	20.78	36.1	8.22	8.93	1.54	0.15	0.81	0.21
脱脂大豆フレーク (生)	9.85	46.2	2.26	38.4	6.19	6.56	2.45	1.66	0.39	0.08
		41.65	2.41	34.6	5.58	5.91	2.21	1.5	0.35	0.07
脱脂大豆フレーク (加工品)	11	51.31	3.43	33.3	5.22	2.41	2.41	1.68	0.36	0.08
		45.69	3.05	29.6	4.65	6.02	2.15	1.5	0.32	0.07
圧べんトウモロコシ (生)	10.7	8.04	3.19	85.7	1.97	1.13	0.27	0	0.1	0.02
		7.18	2.85	76.5	1.76	1.01	0.24	0.00	0.09	0.02
圧べんトウモロコシ (加工品)	10.1	8.09	2.36	86.8	1.76	0.98	0.24	0	0.08	0.02
		7.28	2.12	78.1	1.58	0.88	0.22	0	0.07	0.02
専管ふすま (生)	10.5	17.16	3.85	68.3	6.49	4.18	0.91	0.56	0.39	0.09
		15.36	3.45	61.1	5.81	3.74	0.81	0.5	0.35	0.08
専管ふすま (加工品)	9.79	15.84	3.4	70.9	6.06	3.85	0.86	0.55	0.33	0.08
		14.2	3	63.9	5.47	3.47	0.78	0.5	0.3	0.07
大豆煎圧べん (生)	6.65	40.86	23.56	26.3	3.97	5.36	1.97	1.07	0.29	0.06
		38.14	21.99	24.5	3.71	5	1.84	1	0.27	0.06
大豆煎圧べん (加工品)	8.04	40.76	23.52	26.8	3.51	5.39	1.98	1.08	0.28	0.07
		37.49	21.63	24.6	3.23	4.96	1.82	1	0.26	0.06
おがくず (中温加工品)	7.73	0.67	0.34	46.9	50.77	1.31	0.1	0.54	0.02	0
		0.62	0.31	43.3	46.84	1.21	0.09	0.5	0.02	0
おがくず (高温加工品)	7.72	1.11	1.22	45.1	51.38	1.22	0.1	0.54	0.05	0
		1.03	1.14	41.6	47.41	1.13	0.09	0.5	0.05	0
生ゴミ飼料 (加工品)	8.92	12.53	11.45	51	18.09	6.92	0.87	0.55	0.52	0.11
		11.56	10.53	46.2	16.48	6.3	0.79	0.5	0.47	0.1
自社配合飼料 +おがくず	8.86	18.46	8.11	63.63	5.51	4.29	1.21	0.55	0.34	0.08
		17.04	7.48	57.69	5.02	3.91	1.10	0.50	0.31	0.07
原料おがくず (加工品)	10.74	0.12	0.68	24.17	69.26	5.77	0.11	0.55	0.04	0.00
		0.11	0.63	21.55	61.82	5.15	0.10	0.50	0.04	0.00
原料 (エノキ茸+おがく ず +米糠)	6.98	6.51	3.12	35.19	48.91	6.27	0.53	1.61	0.60	0.13
		5.94	2.84	32.91	45.50	5.83	0.49	1.50	0.56	0.12
飼料 (加工品)	6.43	7.41	5.34	30.25	50.91	6.09	0.64	1.60	0.59	0.13
		6.75	4.87	28.61	47.64	5.70	0.60	1.49	0.55	0.12

N F E : 可溶無窒素物

上 段:DRY 下 段:WET

表 2-3. 亜臨界水反応処理物から作成した堆肥の成分分析結果.

分析項目	から松+牛糞 +米糠	から松おがくず +米糠	から松おがくず	家庭生ゴミ+米糠
水分	57.32	47.01	46.35	53.36
pH (H <sub>2</sub> O)	4.36	3.88	3.25	4.39
EC (1:20)	2.92	1.29	0.61	2.54
全窒素	0.49	0.34	0.1	0.84
全炭素	21.61	27.42	29.4	23.78
炭素率	44.1	80.65	294	28.31
全リン酸	0.38	0.59	0.07	1.37
全加里	0.51	0.33	0.06	0.54
全石灰	0.36	0.2	0.12	0.5
全苦土	0.23	0.23	0.05	0.47
塩素	0.17	0.13	0.02	0.01

単位：現物%、EC mS/cm  
(1:20 の割合で純水を混合し測定)

亜臨界水反応処理前後の焼却灰中のダイオキシン類濃度について測定した結果を表 2-5 に示す。本実験で使用した焼却灰においては、亜臨界水反応処理を行うことで、ダイオキシン類濃度が減少したことが確認された。亜臨界水反応は、200℃前後の温度での反応であることから、ダイオキシン類が発生しやすいとされている 300～500℃の反応温度と比較すると低温での処理といえる。従って、焼却灰の処理においても処理物のダイオキシン類濃度が増加することは考えにくい。本実験では濃度減少が確認された。亜臨界水反応領域におけるダイオキシン発生・分解のメカニズムは現時点で不明である。今後、詳細な検証実験を行うことで、反応過程を明らかにしていく必要がある。



表 2-5. 焼却灰の亜臨界水処理前後のダイオキシン濃度の比較.

	総濃度 (ng/g-dry)	毒性当量 (ng-TEQ/g-dry)
亜臨界水処理前試料	1.2	0.011
亜臨界水処理後試料	0.40	0.0039

\* 三浦工業(株)三浦環境科学研究所分析結果(No. R990564D)

試料採取および分析は、平成9年2月訪日衛環第38号「廃棄物処理におけるダイオキシン類標準測定分析マニュアル」に準拠して行われた。

## 3 章 バッチ式亜臨界水処理装置による下水汚泥処理の特性解析

### 3.1 はじめに

第1章で述べた通り、日本国内の下水汚泥処理はそのほとんどが焼却処分されており、高コストで再利用不可能な処理形式となっている。循環型社会および低炭素社会実現の為には、焼却処理されている下水汚泥の再資源化および処理コストの低減化技術の開発が焦眉の課題である。また、下水汚泥中の重金属分の除去も再資源化を考えた場合に重要な課題といえる。本章では、開発・製作したバッチ式亜臨界水処理装置を使用し、下水汚泥処理に関する様々な処理実験を行い、処理産物の性状分析、バッチ式亜臨界水処理の有効性検証、および亜臨界水反応環境下での重金属イオン減容化に関する理論的考察を行った。

### 3.2 材料と方法

#### 3.2.1 バッチ式亜臨界水反応装置

1.2.1において製作したバッチ式亜臨界水反応装置を実験に供した。処理整備は実用タイプで、反応容積 2 m<sup>3</sup>、ボイラー能力 500 kg/h のものを用いた<sup>11)</sup>。

#### 3.2.2 処理原料（下水汚泥）と副材料

下水汚泥等の湿性バイオマスの処理処分のエネルギー投入量は基本的に対象バイオマスの水分含量に大きく左右される。ここでは、下水脱水汚泥を試験材料とした。また、重金属固化に有効な成分とされるシリカ(Si)を多く含むもみ殻を副資材として使用した。

### 3.2.3 実験操作

亜臨界水領域は温度 200℃前後、圧力は当該温度の飽和蒸気圧で 1.2～1.6 Mpa であることから 180～200℃の温度範囲で処理を行った。副資材混合後の原料をタンクに投入後、所定の温度と圧力条件になるまで蒸気を圧入し、所定条件を保ちながら必要時間の亜臨界水処理を行った。反応時間は 30 分から 1 時間とした。反応終了後は脱気し常圧に戻したあと処理物を取り出した。

### 3.2.4 原料および処理物の成分分析

原料および処理物について、土壤環境基準および土壤溶出基準に基づき肥料成分を含む一般有機成分と重金属類および微量化学物質の理化学分析を行った。

## 3.3 結果と考察

### 3.3.1 土壤の環境基準および溶出基準に基づく処理物の重金属安全性評価

日本の土壤環境基準は土壤溶出基準と土壤含有量基準の 2 種類がある。下水汚泥混合脱水汚泥(最初沈澱池汚泥及び余剰汚泥)について、土壤環境測定の公定法に準拠した手法を用い亜臨界水処理前後における汚泥中の重金属の濃度を測定した結果を表 3-1 に示した。

土壤溶出基準は重金属の地下水汚染防止を目的として設定されたものである。これは重金属を含む地下水を生涯飲み続けても安全である基準として設定されており、一定の溶出操作をして溶出液の濃度を測定して判定される。表 3-2 に、土壤溶出基準の公定法に準拠し下水脱水汚泥の亜臨界水処理前後の試料に対して重金属の溶出試験を行った結

果を示した。

表 3-1. 下水汚泥の亜臨界水処理前と処理後の重金属含有量.

元素	処理前(mg/kg)	処理後(mg/kg)
鉛	30.4	20.4
ヒ素	6.77	1.6
水銀	7.75	0.88
カドミウム	0.52	0.097
亜鉛	976	300
クロム	42	22.4
カリウム	11,600	3,150
ナトリウム	3,220	1,150
カルシウム	20,400	7,050
マグネシウム	11,200	3,090
鉄	11,000	4,190
銅	262	76
アルミニウム	16,000	4,900

※ 亜臨界水処理条件は温度185℃、反応時間30分

表 3-2. 土壌溶出基準に対する下水汚泥亜臨界水処理生成物の評価.

項目	単位	脱水汚泥(a)	亜臨界処理後	土壌環境基準(b)
Cd (カドミウム)	mg/L	0.0004	ND	0.01
Hg (水銀)	mg/L	ND	ND	0.0005
Pb (鉛)	mg/L	0.003	0.001	0.010
As (砒素)	mg/L	0.025	0.009	0.010
Cr(クロム)	mg/L	ND	ND	0.05
T-CN	mg/L	ND	ND	検出しない

(a)土木研究所報告「下水汚泥有効利用に伴うリスク評価に関する研究」<sup>4)</sup> (b)環境省

次に、日本全国の下水脱水汚泥（22箇所）について、亜臨界水処理前後の重金属濃度を分析した結果を表 3-3 に示す。表 3-3 から日本の肥料基準である 6 項目（カドミウム・鉛・総クロム・砒素・水銀・ニッケル）のいずれも原料でも基準値は以下であり、かつ亜臨界水反応処理後においてはさらに濃度が低下していた。重金属の減少率（固化を含む）は鉛で 22%、総クロム 40%、六価クロム 43%、砒素 53%、水銀 93%、亜鉛 45%、銅 46%、ニッケル 50%であった。これらの結果から、亜臨界水反応処理は従来技術では溶出抑制が困難であった鉛や六価クロムをはじめ、各種の重金属類に対し溶出抑制効果が高い技術であるといえる。

表 3-3. 下水汚泥中重金属濃度の亜臨界水処理前後の変化.

項目	(単位)	脱水汚泥原料			亜臨界水処理後			減少率 (%)
		平均	最小	最大	平均	最小	最大	
pH	(-)	5.9	5.1	6.1	4.5	4.4	4.8	
含水率	(%)	77	75.6	78.5	62.6	60.2	65.5	19%
カドミウム	(mg/kg)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—
鉛	(mg/kg)	9	3	17	7	5	10	22%
総クロム	(mg/kg)	15	13	18	9	7	15	40%
六価クロム	(mg/kg)	1.4	0.9	2.4	0.8	0.6	1.2	43%
砒素	(mg/kg)	1.5	1.1	1.9	0.7	0.5	0.8	53%
水銀	(mg/kg)	0.61	0.34	0.7	0.04	0.02	0.07	93%
亜鉛	(mg/kg)	344	310	370	188	160	260	45%
銅	(mg/kg)	160	140	180	87	70	130	46%
シアン	(mg/kg)	ND	ND	1	ND	ND	ND	—
ニッケル	(mg/kg)	14	10	20	7	5	14	50%

バッチ式亜臨界水反応装置を使用した下水汚泥処理実験結果から以下のことが判明した。

- ① 鉛、ヒ素、水銀、カドミウム濃度の減少が顕著に認められた。この理由として、1) 酸化物、塩化物として揮発しガスとして排出される分、2) トバモライトの結晶内に取り込まれるもの、3) 熱水水蒸気に移行したものの、4) 処理物から水に溶解したものの、として減少していることが考えられる。
- ② 亜鉛濃度も減少していた。この理由として、1) 塩化物となって揮発しガスになって排出されるもの、2) トバモライトの結晶内に取り込まれるもの、3) 熱水水蒸気に移行したものの、4) 処理物から水に溶解したものの、として減少していることが考えられる。
- ③ カリウム、ナトリウム濃度が減少していた。この理由として、3) 熱水水蒸気に移行したものの、4) 処理物から水に溶解したものの、として減少していることが考えられる。
- ④ カルシウム、マグネシウム、鉄、鋼、アルミニウム濃度が減少していた。この理由として、2) トバモライトの結晶内に取り込まれるもの、3) 熱水水蒸気に移行したものの、4) 処理物から水に溶解したものの、として減少していることが考えられる。

表 3-1 から 3-3 の分析結果で明らかのように、同じような下水汚泥を亜臨界水反応で処理した処理物をそれぞれ異なる分析方法（公定法）で分析した結果に違いが認めらる。

日本では土壌中の重金属の基準値は公定法（環境省告示第 19 号）に基いて判断することになっている。公定法では、強酸等を用いた抽出検液に対して分析を行うもので、含有している全ての重金属元素を測定するものではない。全ての重金属元素を様々な分析妨

害物質のもとでも測定する方法として「蛍光X線分析法」がある。図2-11は鉛を例として、同一試料を公定法と蛍光X線分析法で分析しその違いを比較したものである<sup>12)</sup>。これによれば、公定法で分析される値は、濃度が比較的低い領域では全量の約1/2~1/3であることがわかる。有機性廃棄物中の重金属を亜臨界水反応処理した場合、CaやSi成分や他のミネラルの混在によりトバモライトやゼオライト結晶構造に重金属類が取り込まれたりするため、分析方法によっては、検出率が低くなることが十分考えられる。従って、今後、亜臨界水反応処理の処理物中の重金属類の挙動は、処理個体、処理浸出液、廃蒸気等の物質収支について分析法も含めて検証していく必要がある。

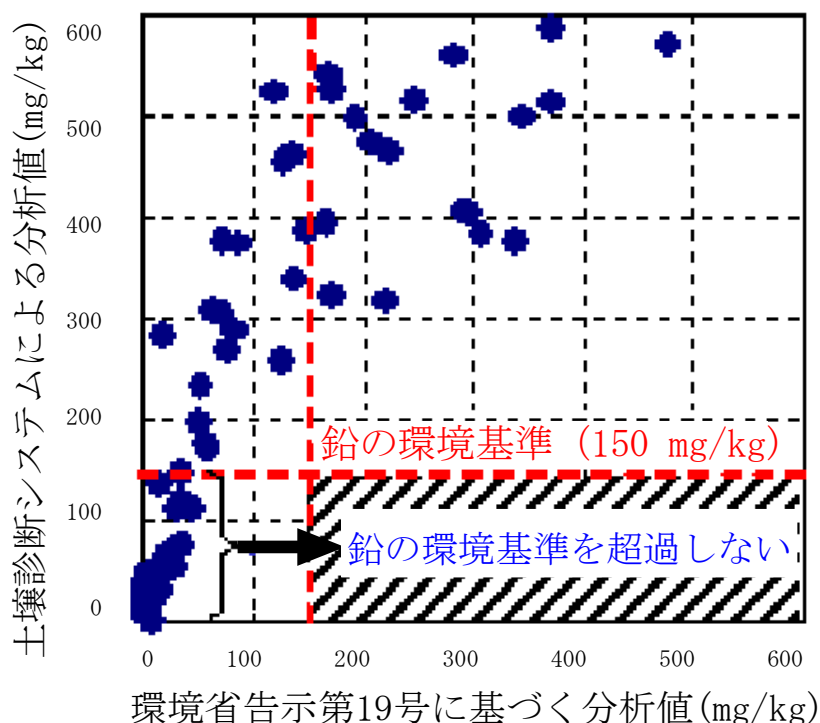


図3-1. 土壤診断システムによる分析値(mg/kg) (縦軸) と環境省告示第19号に基づく分析値(mg/kg) (横軸) の関係.  
出典: [http://www.jce.co.jp/seihin/02\\_1\\_1.html](http://www.jce.co.jp/seihin/02_1_1.html)

### 3.3.2 亜臨界水処理における重金属の固化特性

汚泥中の重金属類は土壌中や農作物に蓄積する懸念があることや発がん性を有するものがあることから、安全性では最も留意が必要とされている。土壌の重金属汚染処理では、これまで様々な処理技術が適用されてきた。主には、無機酸による強制溶出回収やセメント固化である。近年は亜臨界水反応条件で石灰添加等の調質をして処理することにより重金属固化を行う土壌浄化法が用いられている<sup>13)</sup>。この原理を図3-2に示す。珪酸質原料と石灰質原料が亜臨界水反応を起こし、トバモライト（化学式： $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）とよばれる鉱物に結晶化することで重金属が固化される。この結晶は層状に成長する構造となっている。この結晶化の間に重金属イオンは主としてCaイオンとのイオン交換反応により結晶構造の中に取り込まれながら封じ込められるため溶出が抑制されると考えられている。

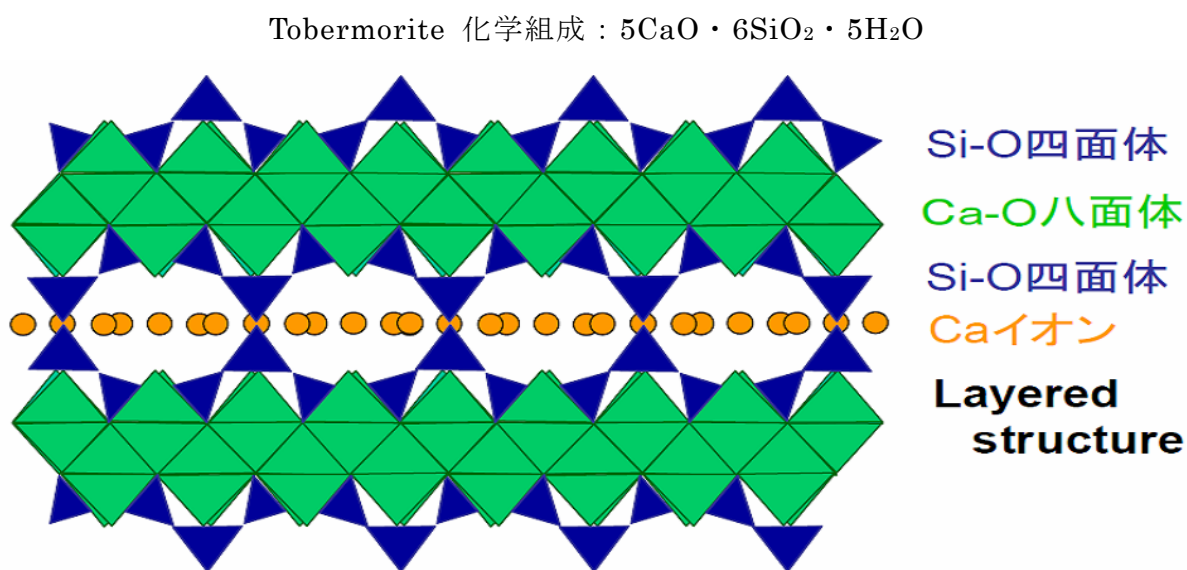


図 3-2. トバモライトの結晶構造<sup>13)</sup>.



バッチ式亜臨界水処理装置を用いて、土壌中のシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) と添加剤中の石灰分 ( $\text{CaO}$ ) を  $180^\circ\text{C}$  程度の飽和水蒸気圧の下で反応させたところ、安定なケイ酸カルシウム (トバモライト) の結晶が形成され、安定で再利用に適した高強度の固形化物が得られることを確認した (図 3-3)。この結果から、亜臨界水処理中に生成される安定なトバモライト結晶中に重金属類がとじ込められ、処理土から重金属類が溶出することを効果的に抑制できると考えられる (図 3-4)。

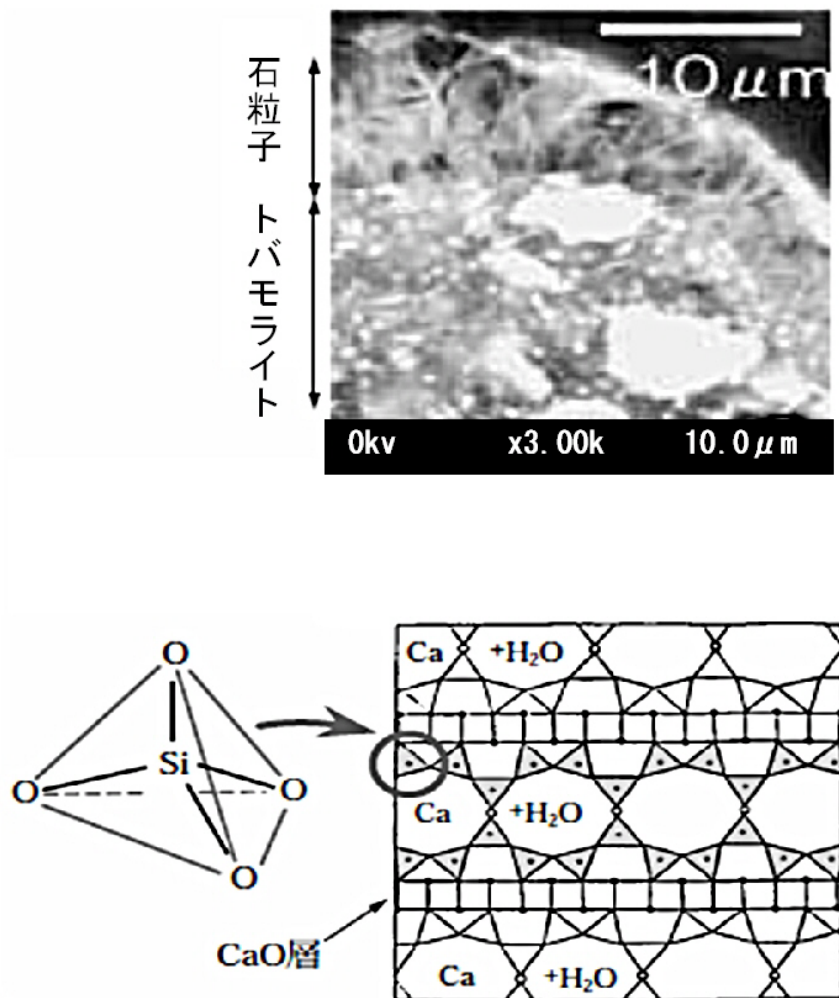


図 3-3. トバモライトの電子顕微鏡写真と結晶構造<sup>14)</sup>.

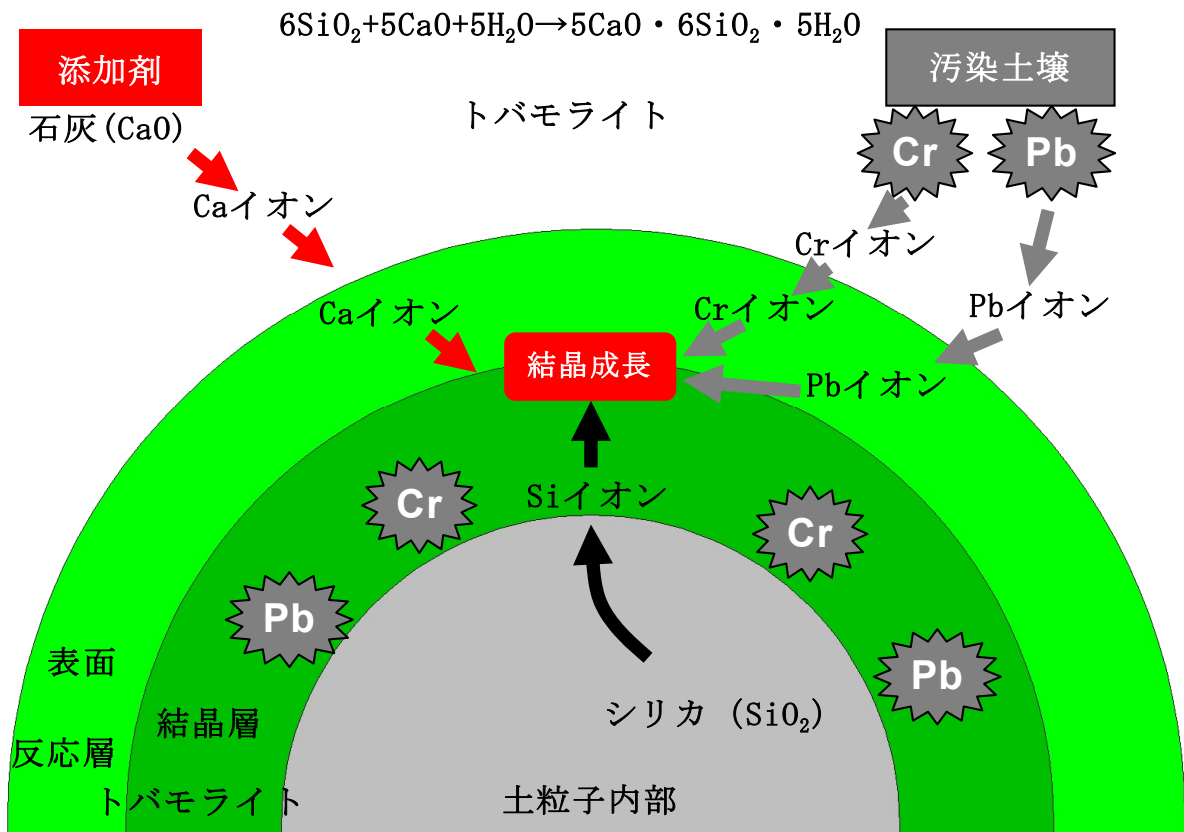


図 3-4. トバモライト形成に伴う重金属類の溶出抑制機構の予想モデル.

下水汚泥中には通常 Ca や Si は比較的多く含有するため、亜臨界水反応で下水汚泥を処理すれば重金属の固化による溶出抑制が可能と考えられる。そこで地域の異なる 2 種の汚泥 (A 地区および B 地区)、合計 30 検体について、亜臨界水処理による下水汚泥処理実証試験を行った。重金属について溶出測定により処理前濃度と処理後濃度を測定し、固化率を計算した結果を図 3-5 に示す。A 地区汚泥は、原汚泥中の水銀濃度も高かったが、固化率も最も高く約 90%であった。水銀の場合は低沸点元素であるため亜臨界水反応時に蒸発による減少分も含まれていると考えられるが、排蒸気回収液の分析結果では水銀濃度は検出限界以下であった。その他の重金属は 40%~50%の固化率となっていた。なお、A

地区汚泥の脱水汚泥の Cd はもともと検出限界以下であり固化率は示されていない。一方 B 地区の汚泥では Zn と Cu で高い固化率が得られた（75%程度）。また、Cd は約 60%が固化されていた。

今回の実験データでは、亜臨界水反応処理後の処理物については国家基準に照合して問題ない濃度レベルであった。しかしながら、亜臨界水反応後の排水については Cr、Fe と Cu の濃度が基準濃度を超えていた。これは、水中に溶解もしくは水蒸気中に移行したものが処理終了と共に排水として排出されたためだと考えられる。より高温（200℃以上）での処理や、処理対象廃棄物中にケイ酸質と Ca が多く存在する場合には、重金属類はトバモライト結晶構造に効率的に補足されることが予想され、重金属の溶出抑制をより効果的に実現できると考えられる。

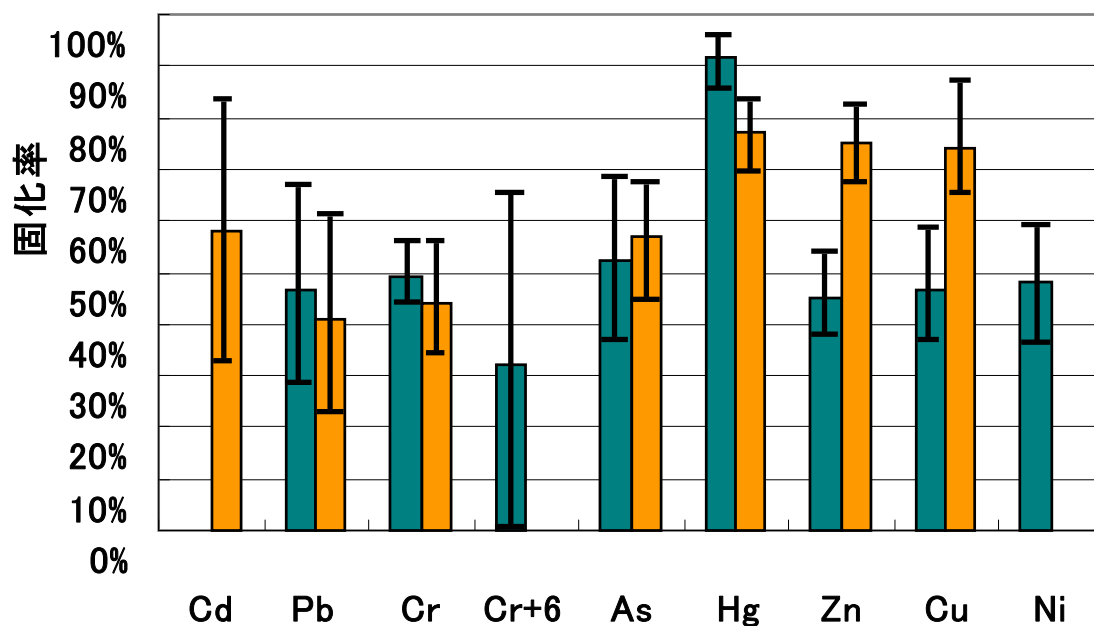


図 3-5. 下水汚泥の重金属の固化率.

(凡例：Green：A地区汚泥、Orange：B地区汚泥)  
 カラムは平均値を、バーは標準偏差を示す。

下水汚泥中に含まれる PCB やトリクロロエチレンなどの微量有害化学物質も土壌環境基準として設定されている。そこで、これら微量有害物質濃度について下水汚泥を亜臨界水反応処理する前後の試料でそれぞれ測定した結果を表 3-4 に示す。表 3-4 で示された 11 種類の微量有害化学物質は、原汚泥中では検出濃度レベルで存在していたが、処理後の試料では全て検出限界以下の濃度となっていた。従って、下水汚泥の亜臨界水反応処理では、これら微量有害化学物質の分解除去が可能であると考えられる。

表 3-4. 微量有害化学物質の溶出試験結果.

項目	原汚泥中濃度 mg/kg		亜臨界水 処理後
	平均	最大	
PCB	0.001	0.001	ND
トリクロロエチレン	0.021	0.035	ND
テトラクロロエチレン	0.004	0.009	ND
ジクロロメタン	0.011	0.020	ND
四塩化炭素	0.0011	0.0022	ND
1,2-ジクロロエタン	0.0015	0.0037	ND
1,1-ジクロロエチレン	0.016	0.025	ND
シス-1,2-ジクロロエチレン	0.037	0.056	ND
1,1,1-トリクロロエタン	0.884	1.259	ND
1,1,2-トリクロロエタン	0.0032	0.0080	ND
1,3-ジクロロプロペン	0.0010	0.0022	ND

### 3.3.3 亜臨界水処理における重金属類の挙動

処理対象物質に含まれる重金属類は、亜臨界水処理中に各重金属類の物性によって基本的に固体、液体、気体の三相に分離する。具体的には、固体中に他の物質と化合物の形で残留するもの、水溶液中に溶出するもの、ガス態となり気体となるものと水蒸気中にトラップされるもの、に分類できる。いずれにしても、重金属類は亜臨界水反応処理後、処理物、液体残渣、排水蒸気、気体のかたちで環境中に放出されることになる。廃液中の重金属類は亜臨界水処理により、加水分解の後水酸化物となり、排水中から回収することができる。ここで亜臨界水反応処理における各種金属類水酸化物の回収率について図 3-6 に示した。このグラフから、亜臨界水反応処理において水酸化物として回収できる温度は、Zn、Mo 以外は 250℃以上の温度が必要であることがわかる。

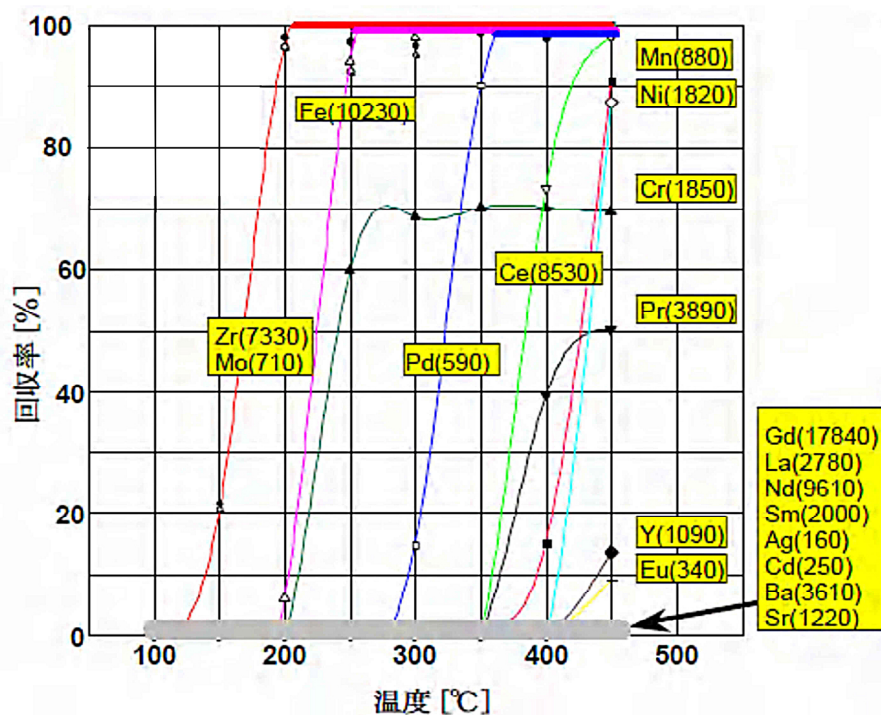


図 3-6. 亜臨界水処理温度と廃液からの重金属回収率の関係<sup>15)</sup>.  
(圧力を 3.0 MPa、反応時間を 30 分とした場合)

重金属が亜臨界水反応下で化合物となる際に取り得る形態として、以下のものが考えられる。

水酸化物： 一部の重金属は固形物になる。その場合処理産物に残存する。

酸化物： 一部の重金属は固形物になる。その場合処理産物に残存する。しかし一部は、揮発化して亜臨界水反応が終わり、反応容器圧力を大気圧に戻したときガスとなって排出される。

塩化物： 最初に存在する塩素イオン濃度によって一部の重金属は、溶解しやすくなる、その場合水に移動する。あるいは一部は揮発化して、亜臨界水反応が終わり、反応容器圧力を大気圧に戻したときガスとなって排出される。

炭酸塩化合物： 最初に、炭酸化合物として存在していても、高温高压処理が終わり反応容器圧力を大気に戻したとき、炭酸ガスが逃げるので、殆ど重金属は固形物を形成しないで、水に溶解してしまう。

硫酸塩化合物： 固形物にならず水に溶解している。

磷酸塩化合物： カルシウムリン酸で固形物になる。重金属の極一部はこれらのアパタイトに取り込まれる。

従って亜臨界水反応処理の後の重金属の挙動としては、①反応処理物に残存、②ガスとして揮発、③熱水水蒸気に溶け込む、④処理物から分離して排水に溶解している、の4つが考えられる。また、一部の重金属は、珪酸  $\text{SiO}_2$  と Ca によるトバモライト結晶形成過

程で封じ込まれることから処理産物に残存する。

亜臨界水反応処理過程でこの様な結晶化による重金属類封じ込めとその結果達成できる溶出抑制効果を期待するためには、ケイ酸質の含有率が高い籾殻等を添加すると良い。焼却灰でも良いが、焼却灰はそれ自身に重金属類がすでに多く含有されている場合があり、籾殻が最も都合が良いと考える。なお、Caは通常のごみ中に多く含まれているが、不足する場合は、消石灰を添加すると良い。

ここで、ごみ焼却灰の亜臨界水反応処理物で実験した試料 1g あたりの  $\text{Cr}^{3+}$  イオン吸着量は 170 mg～300 mg であると報告されている(「重金属イオン捕集剤の製造方法」九州工業試験所 1990)。分析データによれば、水中の総 Cr 濃度は最大で 2.1 mg/L、処理物中の濃度は最大 7 mg/kg であるので、10 mg/kg として、上記の値から必要な吸着剤量の最大値を計算すると、籾殻の含水率を 30%、灰分を 15%とした場合、投入家庭ごみ 1 kg 当たり 13 g が必要量となる。投入家庭ごみの含水率を 70%とすると、湿重あたり 40 g/kg となり、4%相当の籾殻の添加、もしくはきれいな焼却灰を投入すると良いと言える。なお、当然ながら重金属類の存在形態や亜臨界水反応条件も異なるため、実験的に状況毎に確認する必要がある。また、籾殻は亜臨界水反応においては臭気の吸着剤としても作用することから、非常に有効な添加剤である。

#### 3.3.4 亜臨界水処理後の処理物中各種成分の特性評価

下水汚泥の亜臨界水反応処理は、焼却と異なり 200℃程度の温度、2.0 MPa 前後の圧力および水蒸気のみを用いた処理であることから、原汚泥中に含まれている各種生体成分を分解することなく抽出することが可能となることが考えられる。そこで、下水汚泥亜

臨界水反応処理物中の生体機能性成分について測定を行った（表 3-5）。また、下水汚泥  
 亜臨界水反応処理物を原料に堆肥を作成し、商業的に作成・販売されている堆肥とアミ  
 ノ酸成分比較を行った（表 3-6）。表 3-5 から、亜臨界水反応処理下水汚泥処理物中には、  
 脂肪酸、アミノ酸といった微生物群集に利用されやすい成分が多く残存していることが  
 判明した、また、下水汚泥処理物を堆肥化し、市販堆肥とアミノ酸成分についてを比較  
 したところ、測定した 8 つのアミノ酸のいずれも市販堆肥と比較して高い濃度であるこ  
 とが判明した。また、亜臨界水反応処理温度について、ヒスチジンのように 200℃と 250℃  
 の反応温度で濃度がそれほど変化しないもの、アラニンやグリシンのように 200℃よりも  
 250℃の方が濃度が増加するもの、が存在するが、大部分のアミノ酸は 200℃の反応温度  
 の方が濃度が高い傾向になった。このことから、目的とする成分が何かにより、反応温  
 度を調整する必要があるが、基本的には 200℃の方が、総アミノ酸量なども多いことから  
 より適した反応温度であると言える。

表 3-5. 下水汚泥亜臨界処理後の処理物中生体機能性成分.

成分	含有量
	(mg/100 g)
脂肪酸	9,300
DHA、EPA	3,000
アミノ酸類	1,100
グリセリン	1,000
乳酸、ピログルクミン酸	890
Ca・K	2,500



表 3-6. 下水汚泥亜臨界水処理物と自然堆肥のアミノ酸含有率の比較.

アミノ酸の種類	亜臨界水処理温度		自然堆肥
	200℃	250℃	
フェニルアラニン	599	436	80
ヒスチジン	272	273	37
イソロイシン	708	272	89
ロイシン	1,520	969	169
バリン	987	502	98
アラニン	1,798	2,507	115
グリシン	708	1,144	53
グルタミン酸他	2,452	1,471	225
計	9,045	7,574	866

(単位:mg/100 g Dry-W)

以上の結果から、亜臨界水反応処理を行った下水汚泥に関して以下の様な再生資源としての利用が考えられる。

- ① 下水汚泥のバッチ式亜臨界水処理は安定した加水分解処理が行え、反応産物は顆粒化された状態で生成されるため、利便性の高い肥料や緑農地土壌改良材とすることができる。
- ② 一般の堆肥は、各種の微生物群による段階的分解に依存した方法であるため、製品化に3ヶ月から1年を要し、かつ原料条件によって発酵ではなく腐敗してしまうこともあり、その品質安定性が低い。亜臨界水反応処理では、装置内部で十分に攪拌され、細粒化された無菌状態で原料が得られることから、堆肥原料および土壌改良材として品質の安定性の確保が容易である。また直接顆粒状として生成することも

可能なため、二次的な製品加工を必要としない。

- ③ 処理物にはアミノ酸等微生物群集が利用しやすい物質を多く含んでいることから、堆肥製造期間の短縮が見込まれる他、ミネラル分および機能性成分含有することで高品位の農作物を生産することが可能となると考えられる。

## 4 章 バッチ式亜臨界水処理装置による各種毒性物質処理の特性解析

### 4.1 はじめに

第 2 章において、下水汚泥のバッチ式亜臨界水反応処理を行った結果、重金属等のトバモライト中への固定による濃度削減が可能なことを明らかにした。そこで、本章では、自然環境中で生物（藍藻類）により産生される毒性物質（microcystin）や人工毒性物質（PCB）に関して本装置を用いた処理実験を行い、その処理特性について解析した。

毒性物質（microcystin）を産生する藍藻類の異常増殖の影響は、人の健康障害等の直接影響があるため緊急の対策が必要である。大量に発生した毒性物質産生藍藻類処理は毒性物質を体内に含むため、安全性確保が困難であり有効な処理手法が未だ確立されていない。しかし、この毒性物質を除去可能ならば、大量の藍藻細胞はバイオマス資源となりえる。実際に異常増殖を引き起こす藍藻類細胞の乾燥体成分割合はタンパク質（39%）、繊維質（粗繊維）（30%）、デンプン（12%）が多く含まれており、脂質（8%）、灰分（5%）、その他（6%）と続く<sup>6)</sup>。この成分割合を他の藻類（ケイ藻類、緑藻類）と比較した場合、繊維質と糖質が多く、発酵し易い性質を持つ。藍藻細胞は含水率が高く、種々の処理ハンドリングが極めて困難であるが、他の未利用低含水率バイオマスとの混合し亜臨界水反応処理を行うことで容易に乾燥粉末化が可能である。また、藍藻細胞は季節的に大量発生するためバイオマスの変動が大きい。乾燥粉末できればストックが容易となり、反応生成物の有効活用の道が開ける。また、藍藻はシスト（休眠細胞）形成により、湖内に蓄積し増殖ポテンシャルを増加させていくが、藍藻細胞を湖外に取出し処理することで

増殖ポテンシャルの低減にもつながる。

PCB (polychlorinated biphenyl)は熱に対して安定で、電気絶縁性が高く、耐薬品性に優れていたことから、加熱・冷却用熱媒体、変圧器・コンデンサなどの電気機器の絶縁油、可塑剤、塗料、ノンカーボン紙溶剤など、幅広い分野で用いられていた。その一方で、毒性が高く、脂肪組織に蓄積しやすいこと、発癌性があり、皮膚障害、内臓障害やホルモン異常を引き起こすことが判明している。大量に生産され使用されていたことから、使用禁止となって久しい現在でも効率的な処理手法の改良が望まれており、亜臨界水反応装置を用いた分解法の確立は、社会的要請に答える研究課題である。

## 4.2 材料と方法

### 4.2.1 バッチ式亜臨界水反応装置

1.2.1において製作したバッチ式亜臨界水反応装置を実験に供した。処理整備は実用タイプのものとし、反応容積 2 m<sup>3</sup> のバッチ処理タイプ、ボイラー能力 500 kg/h のものを用いた。

### 4.2.2 処理原料と実験操作

#### microcystin 分解実験

microcystin 産生藍藻細胞は中華人民共和国太湖から採取し実験に供した (図 4-1)。湿重 1,000 g の採取藍藻細胞について、亜臨界水反応処理前および後の各成分を測定した (表 4-1(1))。本実験でのバッチ式亜臨界水反応装置の運転条件は、温度：200℃程度、圧力：1.5–2.0 MPa、処理時間：60 分とした。

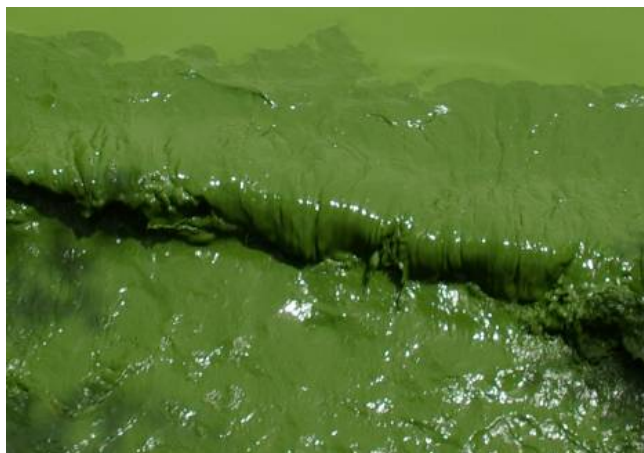


図 4-1. 中国太湖の藍藻類の異常増殖状態（中国政府より提供）。

## PCB 分解実験

PCB 含有トランス油（静岡県管轄）を本研究では試料として用いた。亜臨界水処理装置（2 m<sup>3</sup>）にトランス油とオガクズを 1:1 の割合で投入し、それらを攪拌しながら 230℃、2.7 MPa にタンク内部を調整し 1 時間程度反応させた。その後、タンクより処理物を取り出し、トランス油原液、処理固形物、処理液（水抜きタンク中）の PCB 濃度を公定法に基づき測定した。

## 4.3 結果と考察

### 4.3.1 microcystin 分解実験

亜臨界水処理技術を用いて、中国大湖藍藻を処理した際の処理前および処理後の成分分析結果を表 4-1(2)に示す。処理前に 405.8 µg/L 含有されていた microcystin は亜臨界水反応処理後、検出限界以下の濃度にまで低減していたことから、亜臨界水反応処理は

microcystin 除去に有効な処理手法であることが示された。また、処理前の有機物総量は 84.68%であり、一般細菌の含有量は  $2.0 \times 10^9$  cells/g であったが、処理後の有機物総量は 90.3%まで上昇し、菌は検出されなかった。処理物は有機物含有量が多いが、重金属含有量は中華人民共和国の重金属測定法（生物有機肥料基準、複合微生物肥料基準、農業用微生物基準）に準じて測定した結果では全て基準値以下であった。一方で、窒素、磷、及びカリウムは含有されたままであり、微生物菌剤有機肥料として利用することを考えた場合、非常に理想的な原料となる可能性が示された。

表 4-1. 中華人民共和国太湖から回収した藍藻試料を用いた  
 亜臨界水分解試験（亜臨界水処理装置）の実験条件と結果.

(1) 分析項目・方法

サンプルの調整日	2008. 11. 17		
サンプル名	1. 太湖藍藻	1,000 g	固体
	2. 亜臨界水処理装置-太湖藍藻を処理した後の産物	1,000 g	固体
検査項目	水分含有率 有機質含有量 pH 全窒素含有量 有効態磷含有量 総リン含有量 細菌数 真菌数 放線菌数 カリウム ナトリウム カルシウム マグネシウム 鉄 銅 亜鉛 アルミニウム ベリリウム 鉛 砒素 水銀 カドミウム クロム ミクロキスチン		
参考標準	NY(中国農業基準) 525-2002、NY/T302-1995、NY/T297-1995、 NY/T298-1995、NY/T304-1995、GB(中国国家基準) 20287、 NY/T798-2004、NY525-2002、NY/T305-1995		

## (2) 大湖藍藻を亜臨界水処理した処理前・処理後試料の分析結果.

項目	処理前	処理後
1) 水分含有量 (%)	93.2	68.5
2) pH	8.22	4.07
3) 有機物総量 (脱水後の基礎サンプル、%)	84.68	90.31
4) 有機物総量 (基礎サンプル、%)	5.75	28.45
5) 粗灰分 (脱水後の基礎サンプル、%)	15.32	9.69
6) 粗灰分 (基礎サンプル、%)	1.04	3.05
7) 全窒素含有量 (%)	0.44	0.75
8) アルカリ窒素 (mg/kg)	847.36	922.06
9) 総リン含有量 (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %)	0.15	0.14
10) 有効態磷含有量 (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> mg/kg)	1094.2	932.4
11) 細菌総数 (cfu/g)	2.13×10 <sup>9</sup>	未検出
12) 真菌総数 (cfu/g)	2.57×10 <sup>3</sup>	未検出
13) 放線菌総数 (cfu/g)	3.60×10 <sup>4</sup>	未検出
14) カリウム (mg/kg)	5.19×10 <sup>3</sup>	4.12×10 <sup>3</sup>
15) ナトリウム (mg/kg)	1.69×10 <sup>3</sup>	738
16) カルシウム (mg/kg)	8.90×10 <sup>3</sup>	3.02×10 <sup>3</sup>
17) マグネシウム (mg/kg)	3.56×10 <sup>3</sup>	716
18) 鉄 (mg/kg)	4.23×10 <sup>3</sup>	799
19) 銅 (mg/kg)	<0.10	<0.10
20) 亜鉛 (mg/kg)	61.7	22.7
21) アルミニウム (mg/kg)	4.13×10 <sup>3</sup>	1.30×10 <sup>3</sup>
22) ベリリウム (mg/kg)	<0.10	<0.10
23) 鉛 (mg/kg)	0.69	1.5
24) 砒素 (mg/kg)	2.88	<0.10
25) 水銀 (mg/kg)	0.23	<0.005
26) カドミウム (mg/kg)	0.83	0.22
27) クロム (mg/kg)	<0.10	<0.10
28) ミクロキスチン (μg/L)	405.8	検出限界以下



### 4.3.2 PCB 分解実験

亜臨界水反応処理後の PCB 処理固形物の性状は、オガクズの炭化で黒褐色を呈し多少湿り気のある泥状の物であった。表 4-1 に反応前後の PCB 濃度の分析結果を示す。処理固形物、処理液ともに有害重金属類は規制値以下となった。すなわち、トランス油に 80 mg/kg 含有していた PCB は、亜臨界水反応処理後、処理固形物で 0.0005 mL/L となり、PCB の環境規制値 0.005 mL/L 以下に激減した。

表 4-2. 亜臨界水処理前後の PCB 濃度変化.

トランス油 (含有試験)	処理固形物 (溶出試験)	処理液 (含有試験)
80 mg/kg	0.0005 mL/L	0.005 mg/L

PCB は 1,200°C 以上でないと分解しないとされている<sup>16)</sup>。しかし、本研究から、亜臨界水反応では 200°C 前後の温度条件で分解可能なことが示された。この理由として、亜臨界水の温度領域である 200°C 前後の反応場が大変強い分解力を持つ温度領域である為、難分解性物質である PCB も分解することが出来たと考えられる。亜臨界水処理装置は PCB 分解処理法として稼働段階にある超臨界装置(反応容器容積:約 600 mL、反応温度:200°C、圧力:30 MPa)に比べ 1/15 の圧力と 1/3 の温度で操作できるので、はるかに安全で、かつ低コストな処理装置となり得る。

## 5 章 亜臨界水処理設備の費用便益分析、研究総括と今後の展望

### 5.1 費用便益分析

#### 亜臨界水反応装置の経済性

亜臨界水処理設備の構成は、①高圧蒸気ボイラー、②圧力タンク(攪拌機付)、③温度圧力制御盤、④原料及び処理性製品の投入・移送・貯留設備の4つである。主な投入資源はボイラー用燃料(A重油等)と駆動モーター及び水である。これらのエネルギー消費量は処理量当たり、重油で約20 L/t、電力で25 kWh/t程度である<sup>11)</sup>。炭化处理の場合、重油で約60 L/t、電力で46 kWh/tの投入が必要であることから亜臨界水処理は約1/3のエネルギー消費量となる。一方設備コストは、炭化处理の場合5,000万円～5,300万円/tであるのに対し<sup>11)</sup>、亜臨界水処理施設は1,500万円～1,700万円/tであり、設備コストは1/3～1/4である。これは設備機器構成と構造がきわめて単純で短時間処理できるためである。

表5-1に

2章から4章の実験結果から、亜臨界水処理により下水汚泥を安全な有機質資源にできることを示した。我が国では農業経済の衰退傾向から農業従事者の減少とともに遊休農地が拡大している。農業生産は生活を支える基盤産業として重要であり、地域生産の向上策も重要である。このためには農耕地土壌を活性化させ再生生産能力のある土壌づくりを行わなければならない。

現在、我が国の耕作放棄地は29万haでこのうち農地とし利用すべき土地面積は約1/2

の 15 万 ha に及んでいる。こうした一度工作を放棄した農耕地の農作物栽培に適する土壌環境修復には有機質による改質改善が重要であり、安全化された下水処理汚泥の積極的有効利用の促進が費用対効果の面から強く望まれるところである。

## 5.2 研究総括

本研究では、人の生活から恒常的に発生する下水汚泥など有機性廃棄物の資源化および重金属類および毒性物質除去手法としての「亜臨界水処理技術」の有用性について実証実験を通して検討した。これまで、下水汚泥などの有機性廃棄物の再利用および資源化に関しては、廃棄物中の重金属を含む有害化学物質の含有等の懸念から安全性に不透明性がありその利用に制限があった。しかしながら本研究で行った実証規模実験結果から、「バッチ式亜臨界水処理技術」を下水汚泥に適用することにより、重金属を無害化レベルまで固化し溶出抑制が可能であることを示した。すなわち、農用の重金属含有基準について既往の重金属最大濃度含有下水汚泥でも満足させることができ、また短時間で安全な下水汚泥の肥料化が行えることを実証的に示した。

本研究成果をまとめると以下の通りである。

1. バッチ式亜臨界水処理技術は、高温高圧蒸気を使い、気液混合反応により、広範囲の含水率の原料に対応できる。
2. 下水汚泥のバッチ式亜臨界水処理条件は、温度 200℃前後、圧力 1.2～2.0 Mpa の領域が活用出来る事を見出した。
3. 亜臨界水処理技術は、多目的な資源再生システムに導入可能である。200℃程度の反

応温度を用いることから、生体機能性成分等の有用成分も処理物中に比較的保存される。建設費・維持管理費が小さく（焼却処理の約 1/5）、有害化学物質の分解及び重金属類の固化による溶出抑制ができる。

4. 有機性廃棄物や下水汚泥の処理物に関して、副資材として籾殻やおが屑を一定割合で混入し、処理物を顆粒化させることで、利便性の高い緑農地土壌改良材や高機能堆肥（機能性有機肥料）とすることができる。
5. 重金属類の固化は、亜臨界水反応過程でのイオン交換反応によりトバモライト（化学式： $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）結晶構造の中に重金属類が取り込まれながら封じ込められるためだと考えられる。
6. 亜臨界水処理装置で処理した下水汚泥処理物の重金属安全性を検討した結果、処理物については何れの重金属類も土壌環境基準や農用基準濃度を下回っていたことから、安全な有機肥料原料として汚泥資源化製品を製造することが可能と考えられる。また、下水汚泥処理物に対する溶出試験の結果はどの重金属類も基準値以下となっており、十分な安全性を保つことが確認された。
7. 下水汚泥の亜臨界水処理技術の経済性に関して、同じマテリアル利用の一つである炭化技術と比較するとエネルギー投入では 1/3 程度、また建設費では 1/3～1/4 程度となり経済性の高い方法であることが明らかとなった。汚泥の処理規模にもよるが、設備が簡単であり操作性が容易であるなど比較的小規模分散型の汚泥処理には有利な方法であるといえる。

### 5.3 今後の展望

日本国内の農業は、活力を失い、後継者不足、放棄農耕地急増など危機に瀕している。また、日本の食糧自給率の低さが指摘されて久しい。日本の農業がおかれている窮状を打開し、再生に向けた努力を開始するのに待ったなしの状態にあるといえ、知恵を絞り具体的打開策を見出し、実行しなければならない段階にきている。打開策の一つに、環境分野で廃棄物として扱われている食品残渣や下水汚泥といった有機性廃棄物を良好な有機飼料、有機肥料に転換し、農業資材として活用することが挙げられる。農業および環境コストの削減、農薬、抗菌剤、抗生物質などの使用量を削減することで生産する農産物の安全性を高める。食品の味と品質を向上させうる有機農業を実践することで、消費者の購買意欲を高め、意識改革を促す。そして生産者と消費者が協力してより良い商品を生み出し、商業が助けて流通を促すことが必要である。

日本社会は高度な環境技術を保有している、と国際的評価を受けている。しかしながらこれは環境工学の一部の成果が評価されているに過ぎず、最先端の水道・下水道処理で発生する汚泥に関しては、未だに焼却・埋め立て処分をしている。都市廃棄物に関しても同様に焼却・埋め立て処分を実施している。その結果、全国の埋め立て処分地はますます余裕がなくなり厳しい状況である。しかし、「生ごみ」、「汚泥」と呼ばれているものの性状を詳細に分析すれば、「ゴミ」や「オデイ」として簡単に捨てて良いものではないことは明らかである。生ごみや下水汚泥は、窒素、リン、カリの濃縮されたもので、上手に活用可能ならば化学肥料に決して劣らない優れたバイオマスとなるポテンシャルを秘めている。

地球総環境時代となり、石油・石炭・天然ガス使用量を削減し、温暖化対策を進めることは国際約束である。窒素化学肥料生産に、従来通り、天然ガスや、石油、石炭を利用し続ける訳にはいかない。窒素化学肥料の使用を減ずれば、温暖化対策にそのまま貢献出来る。またリン肥料は、石油枯渇の前に枯渇する資源であるといわれている。現時点で日本はリン肥料を100%輸入に依存している。また、カリ肥料も輸入している。食の自給率を論ずる時に、窒素肥料、リン肥料、カリ肥料の輸入問題も同時に考える必要がある。

本論文で研究対象とした有機性廃棄物は 窒素、リン、カリを含み、大きな価値を持つ眠れる資源と見なすことが出来る。私は、日本国内で顕在化しているこうした様々な問題の解決策として亜臨界水反応処理が大いに貢献できるものと強く自負している。本論文で明らかにした様に、バッチ式亜臨界水反応装置による廃棄物処理技術は、廃棄物の減容化および安全性向上に資するだけでなく、生ごみや食品加工残渣を亜臨界水反応により安全な有機飼料に転換すること、下水汚泥や家畜糞尿処理汚泥を亜臨界水反応により優れた有機肥料に転換すること、などに活用可能である（図 5-1）。現行の亜臨界水反応装置は世界的に見て一歩も二歩もリードしている。地域の真の環境保全再生のためにバイオマス資源循環を図るには、革新的技術の導入なくして健全な活性化はあり得ない。将来的な循環型社会や低炭素社会の構築に本亜臨界水反応装置が貢献できる場は多く存在する（図 5-2）。今後は、地球温暖化や環境問題の解決に、亜臨界水処理装置を活用し社会に貢献していくことが望みである。

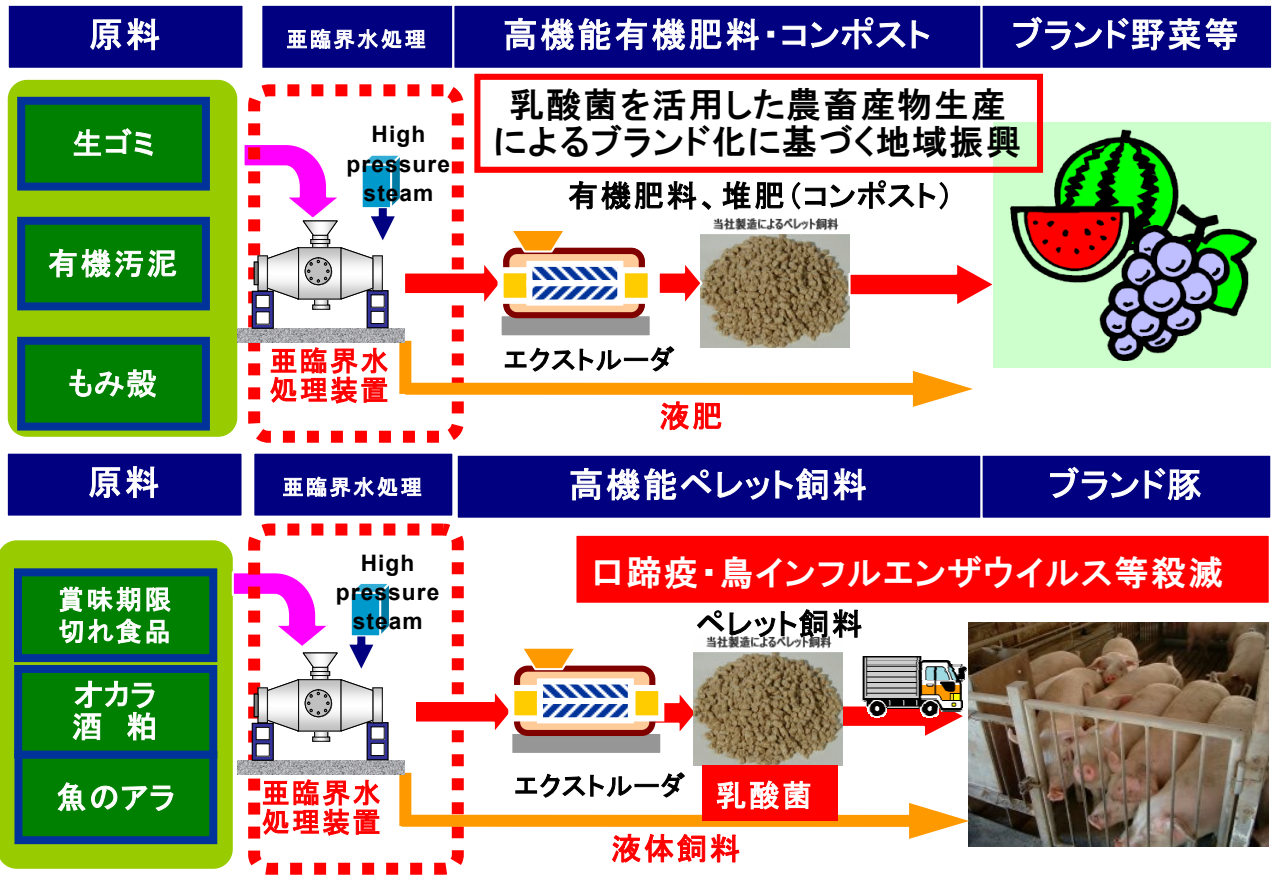


図 5-1. 有機性廃棄物の再資源化および農産物のブランド化.

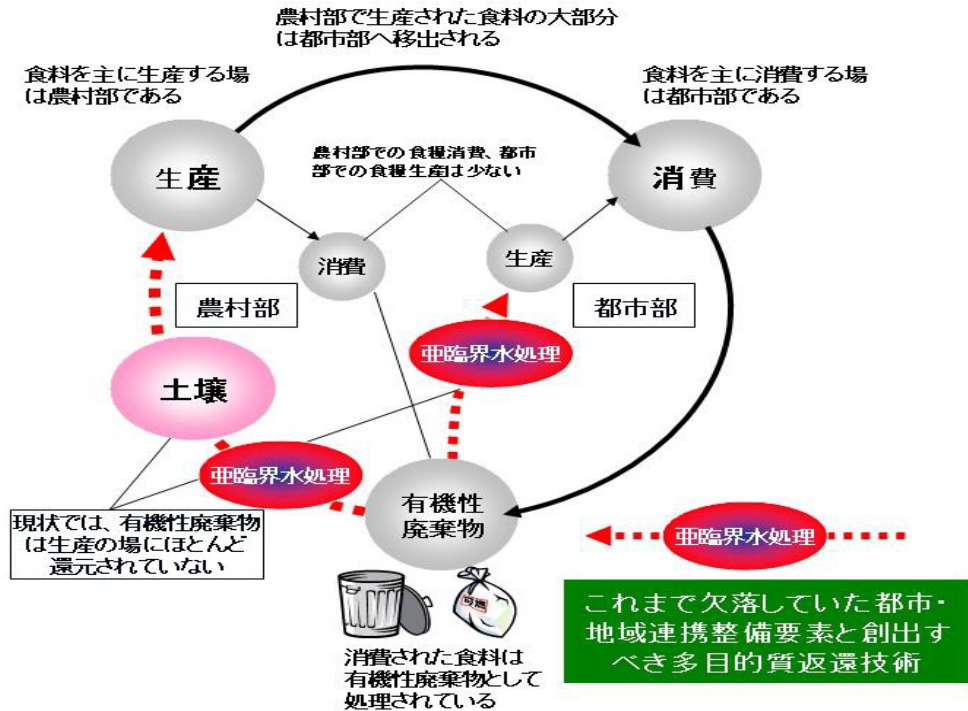


図 5-2. 亜臨界水処理の将来的応用に関する仕組みの概念図.

## 謝 辞

本研究を進めるにあたり、様々なご指導を頂きました筑波大学生命環境系 杉浦則夫教授に心より深謝いたします。また審査の労をお取りいただき丁寧かつ熱心なご指導を賜りました筑波大学生命環境系 張振亜教授、内海真生准教授、北村豊准教授に感謝申し上げます。また博士論文執筆の際、有益な議論をさせていただいた東洋大学生命科学部 清水和哉助教ならびに筑波大学生命環境系 楊英男准教授に感謝の意を表します。この研究論文をまとめる上で、本研究の基礎となった亜臨界水処理装置を通して多くの知識や示唆及び研究指導をしていただいた、京都大学 松井三郎名誉教授、福島大学 稲森悠平教授、芝浦工業大学 松下潤教授、内閣府認証 国づくり人づくり財団 木原秀成理事長、ししゃ科も研究所 高尾征治所長、(株)ウォーターエージェンシー 野口基一執行役員に深く感謝申し上げます。さらに、杉浦研究室の鈴木真子秘書、筑波大学院生 王慶宏様、ならびに筑波大学関係者の皆様大変お世話になり、ありがとうございました。最後に、在学中叱咤激励し研究を支えてくれた、国際環境政策研究会 日高宗敏名誉顧問（目黒五百羅漢寺貫主）、吉村俊治相談役（共和化工(株)代表取締役）、ならびに会員各位、防衛省所管公益財団法人日本国防協会 中谷元会長、平岡裕治理事長、森勉副理事長、ならびに会員各位、国づくり人づくり財団 会員各位。伊田幸男、御家族様、ならびに政・財・官・学、先輩、親友、後輩、関係各位。愛新覚羅尚令、賀師彰、野崎守男、一ノ宮務、一ノ宮知典、苑田洋一、御一族様、ならびに宮代一族会「絆」宮代彰久、宮代臣之、太田陽一、田中佳壽代、鈴木順子、宮代博義、太田幸夫、秋山富久子、宮代政明、一族会各位。G-8 インターナショナルトレーディング(株) 宮川隆社長、苑田貴彦専務、(株)M宮代会館 宮代美樹社長、伊藤由彦専務に御礼申し上げ謝辞とさせていただきます。





# 国際環境政策研究会

## 役員 (敬称省略)

会 長	松井 三郎	京都大学 名誉教授
名 誉 顧 問	日高 宗敏	天恩山五百羅漢寺 貫主
会 長 補 佐	稲森 悠平	福島大学 教授
副 会 長	野口 基一	株式会社ウォーターエージェンシー 執行役員
副 会 長	高尾 征治	ししゃ科も研究所 代表
理 事 長	宮代 知直	Mグループ 会長
幹 事 長	松下 潤	芝浦工業大学 教授
副 幹 事 長	日高 秀敏	天恩山五百羅漢寺 代表役員
相 談 役	浜田卓二郎	弁護士
相 談 役	吉村 俊治	共和化工株式会社 代表取締役
相 談 役	小林 志伸	株式会社ホクコン 代表取締役
相 談 役	汐見 修一	株式会社SKY・ライフ 代表取締役
特 別 顧 問	平岡 裕治	日本国防協会 理事長
特 別 顧 問	木原 秀成	一般財団法人国づくり人づくり財団 理事長
顧 問	稲森 洲平	G-8 研究所首席研究官
副 事 務 局 長	伊藤 由彦	G-8 専務取締役
副 事 務 局 長	苑田 貴彦	G-8 専務取締役
事 務 局 長	宮川 隆	G-8 代表取締役
中 国 会 員	余 輝	中国環境科学研究院 副研究員 京都大学卒 工学博士
中 国 会 員	鄒 国燕	上海市農業科學院 副所長 岡山大学卒 学術博士
中 国 会 員	宋 祥甫	上海市農業科學院 研究員 九州大学卒 農学博士
中 国 会 員	焦 春萌	琵琶湖環境科学研究センター 専門研究員 京都大学卒 理学博士
中 国 会 員	史 江紅	北京師範大學環境學院 副教授 東京農工大卒 工学博士
中 国 会 員	楊 俊玲	水環境技術研究所 技術部長
中 国 会 員	王 悠介	日本銀行勤務 東京大学経済学部卒

## 公益財団法人日本国防協会役員等名簿

### 理事及び監事

役職	常勤・非常勤の別	氏名	経歴
理事長	非常勤	平岡 裕治	元航空幕僚長
副理事長	同	藤島 正之	弁護士 元衆議院議員 元防衛庁長官官房長
同	同	森 勉	三菱電気顧問 元陸上幕僚長
理事	同	安藤 脩二	アンドウ電気照明(株)社長
同	同	種村 良平	(株)コア代表取締役会長
同	同	濱辺 武吉	NTKインターナショナル(株)代表取締役社長
同	同	吉岡 誠	事務局長 元陸上自衛隊通信補給処長
同	同	村野 芳信	東京八王子青果
同	同	有馬 雅男	元新菱冷熱工業(株)取締役
同	同	小田 尚	キリンビジネスエキスパート(株)
同	同	鈴木 國陽	元みずほキャピタル事業開発部長
同	同	宮代 知直	(株)エム・宮代会館会長
同	同	石黒 高雄	元日本航空インターナショナル
監事	同	川野 武範	元メディアエクステンジ(株)監査役
同	同	木下 利之	(株)コア取締役常務執行役員

### 評議員

役職	常勤・非常勤の別	氏名	経歴
評議員	非常勤	阿部 和可	医療法人財団 興学会事務長
同	同	飯塚 正夫	刀剣研磨士
同	同	猪狩 元秀	NPO法人日本拳法協会理事長
同	同	入江 繁実	元国際自動車(株)
同	同	北村 昌之	新しい憲法を作る国民会議:会長代行
同	同	白川 尚弘	元陸自通信補給処技術部長
同	同	関 正	神奈川工業大学役員
同	同	田畑 紀江	主婦
同	同	伴野 富夫	元陸自霞ヶ浦校総務課長
同	同	馬場 史郎	元グローバルレッジネットワーク(株)顧問
同	同	三浦 功	元大京管理(株)
同	同	水崎 勝彦	(株)ナビインシュアランスプロバイダーズ取締役 海自OB
同	同	村井 英樹	神奈川臨海鉄道課長
同	同	渡辺 尚	元東京都職員
同	同	宮川 隆	(株)浜岳製作所 代表取締役

### 会長・副会長・顧問・相談役

役職	氏名	経歴
会長	中谷 元	衆議院議員・元防衛庁長官
副会長	岡部 文雄	元海上幕僚長
顧問	小田村四郎	元拓殖大学総長
同	神津 康雄	日本病院管理教育協会理事長
同	中條 高德	アサヒビール(株)名誉顧問 日本戦略研究所会長
同	清水馨八郎	千葉大学名誉教授
同	江間 清二	元防衛事務次官
同	小泉 晨一	元衆議院議員
同	石田 潔	元陸自富士学校長
同	加瀬 英明	外交評論家
同	稲垣 直	愛心会クリニック院長
相談役	片岡 哲二	元東和薬品北九州販売(株)社長
同	正木 進	(有)正木総合企画代表
同	楠 登	元楠医院院長
同	久能 義也	宗像久能病院院長
同	石井 正子	(株)親葉経営協会代表取締役

# 一般財団法人国づくり人づくり財団

## 役員

内部役員	
理事長	木原 秀成
副理事長	山内 紀枝
評議員	
菅沼 光弘	アジア社会経済開発協力会 会長
平野 貞夫	元参議院議員
松井 三郎	京都大学 名誉教授 水制度改革国民会議 理事長
賛同相談役	
青木 武一	第四の道を創る会 会長
白土 宏	財団法人 福岡緑進協会 理事長
日高 宗敏	天恩山 五百羅漢寺 貫主
平岡 裕治	(財)日本国防協会 理事長
村上 正邦	元参議院議員 一般社団法人春風の会 会長
山崎 泰廣	種智院大学 名誉教授 高野山伝燈大阿闍梨
賛同特別顧問	
安達 精治	R-ING(有) CEO
加瀬 英明	外交評論家 (社)日本文化協会 会長
木原 稔	前衆議院議員
木村 仁	前参議院議員
寿崎 肇	財団法人寿崎育英財団 理事長
西村 眞悟	前衆議院議員
藤井 厳喜	国際問題アナリスト
ペマ・ギャルポ	桐蔭横浜大学大学院 教授 チベット研究所 名誉所長
光永 勇	全国勝手連連合会 会長
宮代 知直	Mグループ 会長
山内 俊夫	前参議院議員
賛同学術・学事顧問	
青山 勳	岡山大学研究推進本部 副本部長
石川 昭	日本危機管理学会 名誉会長 日本航空宇宙工業会 元有識者委員
市川 彰	松蔭大学経営文化学部 教授
稲森 悠平	福島大学 共生システム理工学類 環境システムマネジメント専攻教授
植草 一秀	経済評論家 スリーネーションズリサーチ株式会社代表取締役
茅原 郁生	拓殖大学 名誉教授
久保田 信之	教育学博士 NPO法人 修学院 院長 アジア太平洋交流学会 代表理事
菅田 正昭	民俗宗教史家 離島文化研究家
大道寺 正子	山陽学園短期大学 非常勤講師 岡山県警察本部 協力講師
高尾 征治	工学博士 哲科学・技術研究/TAKAO 代表
高原 北雄	NPO全国生涯学習ネットワーク 会長 元名古屋大学 教授(航空学科)
原 優治	日本危機管理学会 監事 21世紀経営創造コンファレンス 代表世話人議長
原田 行男	元明星大学経済学部 教授
細川 淳一	筑波大学 名誉教授
松下 潤	芝浦工業大学システム工学部 環境システム学科 教授
賛同国政議員	
衛藤 晟一	参議院議員
大家 敏志	参議院議員
小林 興起	衆議院議員
下地 幹郎	衆議院議員
橋本 博明	衆議院議員
平沢 勝栄	衆議院議員
松原 仁	衆議院議員

賛同自治議員

荒木 章博	熊本県議会議員、宮本武蔵二天一流継承第21代師範
石橋 良三	広島県議会議員
大田 祐介	福山市議会議員
緒方 直之	広島県議会議員
豊島 岩白	広島市議会議員
中山 弘幸	宇城市議会議員
西村 修	文京区議会議員
水城 四郎	福岡市議会議員
三宅 正明	広島市議会議員
横尾 正文	神石高原町議会議員

賛同顧問

青木 匡光	ヒューマンメディエーター・ビジネス評論家アソシエイツエイライン代表
秋山 義憲	タジキスタン/アフガニスタン・サポートセンター 代表
阿曾田 清	元参議院議員 前宇城市長 学校法人東京農業大学 評議員
井澤 敏	阿蘇薬草園ハーブの里 会長 薬草研究家
一色 宏	グラフィックデザイナー
井上 忠雄	NPO法人 NBCR対策推進機構 理事長 工学博士
岩田 英志	(株)岩田コーポレーション 代表取締役社長 熊本県モラロジー協議会 会長
内山 哉且	日本さくらの会 評議員
大西 信弥	志信会 会長・(株)ダイシン代表取締役
岡田 主	映画監督
片桐 英彰	寺原自動車学校 会長 熊本県地区交通安全協会連合会 会長
加藤 高明	NPO法人 NBCR対策推進機構 副理事長
上村 茂仁	ウイメンズクリニック・かみむら 院長
栗本 隆春	ランド・ケア栗花園園長
黒岩 徹	NPO法人 日本パラオ協会 理事長
小池 松次	あすか会教育研究所 代表
近藤 亨	元県立高等学校長
酒井 博幸	磯辺料理さかい 代表 社団法人広島市食品衛生協会 理事
志賀 駿男	(財)日本相撲協会 玉ノ井部屋玉ノ井友宣ノ初代栃東(親方)
鈴木 文織	医学博士・心理学博士 (株)ビジネスラポール 代表取締役社長
田中 千秋	弁護士(田中千秋法律事務所)
富永 照子	NPO法人 全国商店街おかみさん会 理事長
中川 雅普	大阪大学西洋史学会員
中西 保二	中西歯科医院 理事長
夏目 日美子	宗教法人 神恩教 院主
奈良 泰秀	神職・NPO法人「にっぽん文明研究所」代表
西村 雅秀	弁護士(西村雅秀法律事務所)
ニャーナ・ランカーラ	スリランカ総本山仏歯寺 駐日日本代表
萩原 俊雄	株式会社自然美システム 会長 日本ヘルス協会 理事長
春木 伸哉	幣立神宮 宮司
緋宮 葉那	日本食文化研究家 食養料理研究家
宮川 隆	G-8 インターナショナルトレーディング(株) 代表取締役
武藤 敬司	全日本プロ・レスリング(株) 取締役
矢野 弾	月刊カレント潮流社 代表 矢野経済研究所 特別顧問
山本 峯章	政治評論家
湯田 榮弘	加藤神社 宮司
ラザニ・ホセイ	農学博士 (株)バイオシード 代表取締役

## 参 考 文 献

1. Matsui, S. 2009. NEW and traditional key technologies for successful recycling of organic liquid solid to organic fertilizer. 6th Netherlands-Japan Workshop on Water Technology, 5-7.
2. 産業廃棄物の排出及び処理状況. 環境省 (平成 23 年 1 月 13 日)  
<http://www.env.go.jp/press/press.php?serial=13377>
3. 土壌の汚染に係る環境基準、環境庁告示第46号、平成3年8月23日
4. 国土交通省独立行政法人土木研究所土木研究所報告, 日本の下水汚泥中の重金属濃度「下水汚泥有効利用に伴うリスク評価に関する研究」, pp. 6.
5. G-8 インターナショナルトレーディング(株)Mリサイクルマシーン (亜臨界水処理装置) 装置説明書 2011 年版. pp. 98.
6. Miyashiro, T. 2009. Development and evaluation of new technological system that uses sub-critical water reactor for resource of toxic cyanophytes. 13th World lake Conference, 2-13.
7. 独立行政法人国際協力機構 (JICA) 財団法人日中経済協会. 2010. 亜臨界水反応技術により都市汚泥等の資源化. pp. 60.
8. 循環型連続式亜臨界水反応処理装置  
[http://www.publish.ne.jp/JPU/0003170000/0003170600/JPU\\_0003170674.html](http://www.publish.ne.jp/JPU/0003170000/0003170600/JPU_0003170674.html)
9. 大村友章, 鶴飼展行, 堀添浩司, 佐藤淳, 植田良平, 堀添浩俊. 2004. 水熱反応による下水汚泥の嫌気性消化促進技術の開発. 三菱重工技報, 41(4), 220-223.

10. 中山勝也. 2007. 塩化揮発法による焼却灰からの重金属の高効率分離・回収. 名古屋大学博士論文, pp.160.
11. Miyashiro, T., Kato, Y., Sugiura, N., Matsui, S. 2011. Sludge Treatment and Recycle for Agriculture. The 4th IWA-ASPIRE Sewage. 1-8.
12. 環境省告示第 19 号に基づく分析値 (mg/kg) 蛍光 X 線分析法と公定法に基づく分析値の関係 ([http://www.jce.co.jp/seihin/02\\_1\\_1.html](http://www.jce.co.jp/seihin/02_1_1.html))
13. 菊間淳, 網嶋正通, 石川哲吏, 松井久仁雄, 小川晃博. 2009. トバモライト生成過程のその場X線回折. SPring-8 金属材料評価研究会 (第1回) 報告書. 2-5.
14. Institute of Metal Materials Evaluation (first). 2009. Tobermorite X-ray diffraction.
15. 加藤善盛. 2008. 水熱反応における重金属類の挙動と対策. 日水コン研究報告書, 1-3.
16. 高尾征治. 2006. 醤油粕、オリ廃液の分解処理. 化学工学会第 38 回秋季大会, p2.
17. Hosseini, S. D., Asghari, F. S., Yoshida, H. 2010. Decomposition and decoloration of synthetic dyes using hot/liquid (subcritical) water. Water Research, 44(6), 1900-1908.
18. Miyashiro, T., Kato, Y., Matsui, S. 2009. A strategy of measures against global warming and for lake environmental restoration in basins by integrated resources, circulation technologies. 13th World lake Conference, session2, 1-5.
19. 科学技術振興調整費第Ⅱ期成果報告書. 2001. 都市ゴミの高付加価値資源化による、

- 生活排水処理システムの構築. pp. 168.
20. 農林水産省消費安全局. 2000. 汚染肥料の規制のあり方に関する懇談会報告書.  
pp. 21.
21. 間瀬弘幸. 2009. 下水汚泥肥料中の重金属に係る安全性に関する一考案. 再生と利用,  
133(125), 32-39.
22. 吉田 弘之. 2004. 亜臨界水処理による未利用有機物の高速高度資源化と農林水産・畜  
産分野への応用の可能性.  
<http://lin.alic.go.jp/alic/month/dome/2004/sep/chousa-1.htm>
23. 高辻渉, 山際秀誠, 花本敏和, 谷口久次. 2006. 亜臨界水処理を利用した汚泥からのメタ  
ン生成. 和歌山県工業技術センター研究報告平成18年度, 3-4.
24. 吉田弘之, 三澤孝史, 亀田茂, 小西正郎, 日下部伸生. 2007. ゴミ又は食品残渣のメタン  
発酵処理方法、特許文献、公開番号：2007-111673
25. 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部. 2009. “日本の廃棄物処理”平成19年度版,  
pp. 63. (平成21年9月)
26. 国土交通省都市整備局資源のみち委員会. 2007. 資源のみちの実現に向けて報告書,  
p8. (平成19年3月)
27. 吉田弘之 監修. 2007. 亜臨界水反応による廃棄物処理と資源・エネルギー化. CMC出  
版. pp. 261.
28. 日本下水道事業団・技術評価委員会. 2008. 下水汚泥固形燃料化システムの技術評価  
に関する報告書. pp. 17.

29. 平野高弘、佐々木秀幸、藤原知徳. 2005. 水熱処理による無機系廃棄物の資源化. 岩手県工業技術センター報告, 12号. 1-3.
30. 農林水産省消費・安全局. 2009. 汚泥肥料の規制のあり方に関する懇談会報告書. pp. 23. 平成21年3月.
31. 清水和哉. 2009. Microcystin 分解菌における microcystin 分解酵素遺伝子群の転写制御に関する研究. 筑波大学博士論文. pp. 113.
32. 高尾征治. 2009. 量子水論実体論 (宇宙生命三都物語), (株)Eco・クリエイティブ pp. 416.
33. 高尾征治. 2004. 第 111 回日本物理学界予稿集, p137.
34. 特許第 3089543 号「飼料の煮熟装置」2007 年
35. Khajavi, S. H., Kimura, Y., Oomori, T., Matsuno, R., Adachi, S. 2005. Degradation kinetics of mollosaccharides in subcritical water. J. of Food Engineering, 68(3), 309-313.
36. Hashimoto, S., Watanabe, K., Nose, K., Morita, M. 2004. Remediation of soil contaminated with dioxins by subcritical water extraction. Chemosphere, 54(1), 89-96.
37. Khajavi, S. H., Kimura, Y., Oomori, T., Matsuno, R., Adachi, S. 2005. Kinetics on sucrose decomposition in subcritical water. LWT - Food Science and Technology, 38(3), 297-302.
38. Waste statistics. Year of 2009. Ministry of the Environment, Japan



39. The report of the road toward the realization of resources (sample). 2007.  
Material from the Committee of Resources Ministry of land, Infrastructure,  
Transport and Tourism.
40. Yoshida, H. ed. 2007. Resource and waste Management and energizing by sub-critical  
water reaction. CMC Publishing. pp.261.
41. Japan Institute of Wastewater Engineering Technology. 2004. Technical system  
documentation of carbon.
42. Japan Sewage Works Agency Technical Review Committee. 2008. Report on Technical  
Evaluation of sewage sludge, solid fuel systems.
43. Hirano, T., et al. 2004. Recycling of inorganic waste by hydrothermal treatment.  
<http://www.pref.iwate.jp/~kiri/infor/theme/2004/pdf/H16-32-water.pdf>
44. Ministry of the Environment Japan, Environmental Quality Standards for Soil  
Pollution Environment Agency. 1991. Notification No. 46.
45. The Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries Japan. 2009. Council report  
on the state of sludge fertilizer regulations.
46. Miyashiro, T., Kato, Y., Inamori, Y., Sugiura, N. 2009. Research on technology  
of making to resource by detox processing of blue-green algae (AOKO). Ilec WLC13,  
s11-3.
47. Muangrat, R., Onwudili, J. A., Williams, P. T. 2012. Reactions of different  
food classes during subcritical water gasification for hydrogen gas production.

- Int. J. of Hydrogen Energy, 37(3), 2248-2259.
48. Muangrat, R., Onwudili, J. A., Williams, P. T. 2010. Reaction products from the subcritical water gasification of food wastes and glucose with NaOH and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Bioresource Technology*, 101(17), 6812-6821.
49. Yoshida, H., Tokumoto, H., Ishii, K., Ishii, R. 2009. Efficient, high-speed methane fermentation for sewage sludge using subcritical water hydrolysis as pretreatment. *100(12)*, 2933-2939.
50. Muangrat, R., Onwudili, J. A., Williams, P. T. 2010. Influence of NaOH, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts on hydrogen production from the subcritical water gasification of model food waste compounds. *Appl. Catalysis B: Environmental*, 100(1-2), 143-156.
51. Azadi, P., Syed, K. M., Farnood, R. 2009. Catalytic gasification of biomass model compound in near-critical water. *Applied Catalysis A: General*, 358(1), 65-72.
52. Hwang, I.-H., Aoyama, H., Matsuto, T., Nakagishi, T., Matsuo, T. 2012. Recovery of solid fuel from municipal solid waste by hydrothermal treatment using Subcritical water. *Waste Management*, 32(3), 410-416.
53. Dolan, R., Yin, S., Tan Z. 2010. Effects of headspace fraction and aqueous alkalinity on subcritical hydrothermal Gasification of cellulose. *Int. J. of Hydrogen Energy*, 35(13), 6600-6610.

54. Muangrat, R., Onwudili, J. A., Williams, P. T. 2011. Alkaline subcritical water gasification of daily industry waste (Whey). *Bioresource Technology*, 102(10), 6331-6335.
55. Asghari, F. S., Yoshida, H. 2010. Conversion of Japanese red pine wood (*Pinus densiflora*) into valuable chemicals under subcritical water conditions. *Carbohydrate Research*, 345(1), 124-131.
56. Zhu, G., Zhu, X., Fan, Q., Wan, X. 2011. Production of reducing sugars from bean dregs waste by hydrolysis in subcritical water. *J. of Analytical Applied Pyrolysis*, 90(2), 182-186.
57. Zhu, X., Zhu, C., Zhao, L., Cheng, H. 2008. Amino acids production from fish proteins hydrolysis in subcritical water. *Chinese J. of Chemical Engineering*, 16(3), 456-460.
58. Feng, W., van der Kooi, H. J., Arons, J. de S. 2004. Biomass conversions in subcritical and supercritical water: driving force, phase equilibria, and thermodynamic analysis. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 43(12), 1459-1467.
59. Takahashi, Y., Wydeven, T., Koo, C. 1989. Subcritical and supercritical water oxidation of CELSS model wastes. *Advances in Space Research*, 9(8), 99-110.
60. 「農用地における土壌中の重金属等の蓄積防止に係る管理基準について」(昭和 59 年 11 月環境庁水質保全局長通達)

61. 「米等のカドミウムに係るリスク管理措置について」農林水産省 平成 20 年 10 月
62. 「土壌洗浄法によるカドミウム汚染水田の実用的浄化技術」プレスリリース、独立  
農業環境技術研究所. 2010 年 8 月.
63. 「農用地土壌汚染対策地域の指定要件等の見直しについて」中央環境審議会・環境  
省、平成 22 年 3 月 3 日

## Appendix

本論文は下記に示す公表論文および学会発表をまとめたものである。また、これまでの記者会見、テレビ報道、月刊誌掲載、および出展参加についてまとめた。

### 1. 原著論文

Miyashiro, T., Wang, Q., Yang, Y., Shimizu, K., Sugiura, N. and Matsui, S. 2012.

Highly-efficient anaerobic digestion of refractory organic waste using subcritical water hydrolysis as pretreatment process.

*Jpn. J. Water Treatment Biology*, 48(1), in press.

### 2. 学会発表

国際学会及び国際シンポジウム(発表者を○で示す)

1. The 4<sup>th</sup> IWA-ASPIRE (International Water Association) Conference and Exhibition.

(2011/10/05)

Sewage sludge treatment and recycle for agriculture by a sub-critical water reactor.

○Tomonao Miyashiro, Norio Sugiura and Saburo Matsui

2. 13<sup>th</sup> World Lake Conference International Symposium (Wuhan). (2009/11/01)

Development and evaluation of a new technological system that uses the sub-critical water reaction for resource reproduction of toxic cyanophytes (Algae).

○Tomonao Miyashiro.

3. 13<sup>th</sup> World Lake Conference International Symposium (Wuhan). (2009/11/01)

A strategy of measures against global warming and for lake environmental restoration in basins by integrated resources circulation technologies.

○Tomonao Miyashiro, Sabro Matsui.

国内学会(発表者を○で示す)

1. 日本水処理生物学会

Research on technology of making to resource by detox processing of blue-green algae (AOKO). ○Tomonao Miyashiro, Yuhei Inamori, Norio Sugira.

International Symposium (Wuhan)

November 1, 2009

Presentation paper for World Lakes conference

Development and evaluation of a new technological system that uses the sub-critical water reaction for resource reproduction of toxic cyanophytes (Algae)

Tomonao Miyashiro

---

International Symposium (Wuhan)  
Presentation paper for World Lakes conference

November 1, 2009

**Development and evaluation of a  
new technological system that  
uses the sub-critical water reactor  
for resource reproduction of toxic  
cyanophytes (Algae)**

**Tomonao Miyashiro**

# A strategy of measures against global warming and for lake environmental restoration in basins by integrated resources circulation technologies

Tomonao MIYASHIRO<sup>1</sup>, Sabro MATSUI<sup>2</sup>

1.G8INTERNATIONALTRADING,CO.,Ltd;Hiratuka,Kanagawa pref.Japan;

2.Kyoto University,Nishikyoku,kyotosi, Japan

**Abstract:** In lake eutrophication, it is a basic cause that the pollution impact of artificial activity of the lakes basins exceeds the natural capacity of material cycle. A past control technique is insufficient for two reasons. One is to disregard the material turning on (Include it in the import resource) outside the basins. Second is not to consider the accumulation phenomenon in the basins and the lake. The authors showed the Kasumigaura basins in Japan as a case about the synergy effect of the eutrophication measures and measures of an integrated resource circulation management that applied "Sub-critical water reaction technology". It is predicted because the amount of nitrogen of the unused biomass resource is  $8,300t \cdot y^{-1}$ , and all turning on fertilizer  $4,700t \cdot y^{-1}$ . The amount of the nitrogen inflow can be reduced to 40%, and the chemical fertilizer reaches about three billion yen by the substitution effect and the energy self-support making of about 30% of the population can be possible.

**Keyword:** eutrophication, resource-management, sub-critical water

## 1. Introduction

Eutrophication progresses in lakes and marshes in the world because of the increase of the pollutional load etc of the basin. As a result, toxic algae are grow, and extensive damage of the drinking water and the influence on the agricultural water, etc. occurs. In addition, such as Microcystin and Saxitoxin are also in the anxiety about person's health problems with the production toxicity material, and the measures are pressing needs.

In Japan, the sewage disposal system and various, non-point source measures are executed in lakes named Kasumigaura and Biwako etc. However, not appearing is a fact in visible effect. Authors wish to point out three reasons as this cause. One is the removal of the pollutants

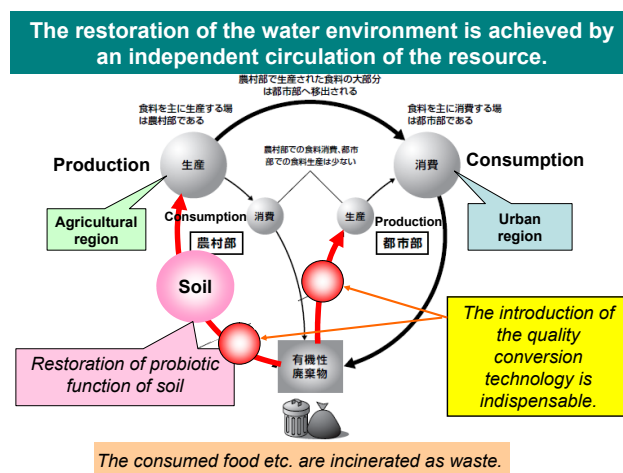


Fig-1 Environmental protection principle of

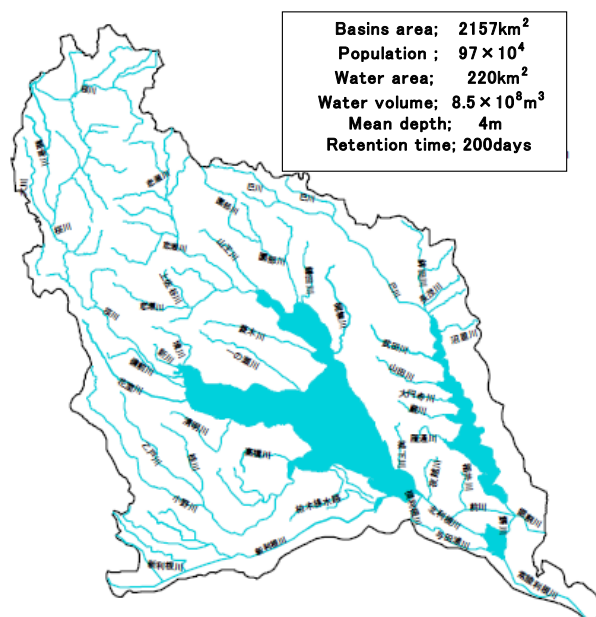


Fig-2 Basins figure of Kasumigaura



**Research on technology of making to resource by detox processing of  
blue-green algae(AOKO)**

Tomonao MIYASHIRO<sup>1</sup>, Yuhei INAMORI<sup>2</sup>, Norio SUGIURA<sup>1</sup>

1.:Tsukuba University,Tsukuba City,Ibaragi-pref.Japan;2. Fukushima University,Fukushima-pref.,Japan

**Abstract:**Toxic algae can be made useful fodder and a fertilizer if the cyanobacteria toxicity element can be processed to become below a permissible standard.In this paper, it is described to be able to make poisonous a resource as biomass energy such as high quality fodder, high quality compost, and bio-ethanol by doing processing of making to harmless by "Sub-critical water reaction". Moreover, the resource circulation potential when making to fodder, making to compost, and the biomass energy making were applied in Taihu lake coast region was provisionally calculated.The AOKO generation gross weight in Taihu lake was provisionally calculated by the dry weight as 80,000 tons in about 4,000,000t wet weights.This resource value is about 40,000 t as C, and about 7,000 as N. The manure of nitrogen to the farmland in the Taihu lake basins is 23,000 tons, and has biomass-energy of about 72Mwh can be supplied.

**Key words:**toxicalgae, basins, fertilizer, sub-critical water

## **1. Introduction**

The toxic algae proliferate abnormally in the lake in the world because of the increase of the basins pollution load, and extensive damage to stop drinking water occurs.

In this, such as Microcystin and Saxitoxin are person's health hazards by the production life toxicity material, and the control measures of those algae are needs. A toxic algae such as Microcystis form the spore. The resting spore can be understood as one strategy to reinforce the living when the condition of the growth environment is bad. Therefore, it is easy to accumulate on an environmental inside. If the condition of growth improves, this spore will cause abnormal growth in the origin. Moreover, because water plants such as Waterhyacinth and Water spinach breed abnormally in the river and lakes and marshes, significant cost has been spent on the processing disposal. When the water plant withers, the part is resolute as the nutrients salt. This is a kind of accumulation phenomenon.

The 4<sup>th</sup> IWA-ASPIRE (2011/10/05)

## Sewage Sludge Treatment and Recycle for Agriculture by a Sub-critical Water Reactor

Tomonao Miyashiro\*, Norio Sugiura\* and Saburo Matsui\*\*

\*Tsukuba University, Life and Environmental Sciences, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki Japan

(E-mail: [tony-m@m-group.jp](mailto:tony-m@m-group.jp) • [cyasugi@sakura.cc.tsukuba.ac.jp](mailto:cyasugi@sakura.cc.tsukuba.ac.jp))

\*\* Kyoto University Professor Emeritus, 10-45, Uchihata-cho, Hanazono, Ukyo-ku, Kyoto City, Japan

(E-mail: [m-36@3kankyo.co.jp](mailto:m-36@3kankyo.co.jp))

### Abstract

A sub-critical water reactor of batch style processed sewage sludge, resulted in successful hydrolysis of organic substances, leading to chlorinated hazardous chemicals and pathogen free conditions. As for heavy metals in the sludge, 40%-60% of heavy metals are solidified in the treated sludge, and the elution of the metals is controlled. It was presumed that the solidification depends on a formation of the mineral crystal named “tobermorite” with the balance of silicate, calcium, and heavy metals in the sewage sludge. The strong hydrolysis of sludge by the sub-critical water processing, may increase the methane generation of the sludge from 1.4 to 2.8 times compared to conventional sludge digestion, because of fast hydrolysis of cellulose in sludge. The operation condition of the sub-critical water reactor was much more economical compared to any other heat processes and incineration processes.

Keywords: sewage sludge, sub-critical water, heavy metals, methane fermentation, fertilizer

### Introduction:

Sewage sludge has been disposed of after treating by various technologies to avoid the environmental risk that may be caused by pathogens, hazardous chemicals and heavy metals, etc. However, many of these methods require not only a great deal of energy, discharging green house gases of CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, etc., but also high cost of treating the sludge. If the safety of sewage sludge is ensured, it is inherently a valuable organic resource for recycling to agricultural activity.

We manufactured a sub-critical water reactor of batch style in 2.0 m<sup>3</sup> capacity, and tested the performance of this reactor using sewage sludge of treatment plants in Japan. In this paper, we report the test results regarding to pathogen and hazardous chemical treatments, and heavy metal solidification. In addition to those environmental safety problems for agricultural land use, acceleration of methane production was investigated.

### The Reason behind Application of Sub-critical Water Reactor to Sewage Sludge

The 10<sup>th</sup> SWAPI(2012/2/21~23)

## Biomass Conversion to Fertilizer by Sub-critical Water Reaction Followed with Good Bacteria Fermentation

**Saburo Matsui<sup>1\*</sup>, Tomonao Miyashiro<sup>2</sup>, and Jun Matsushita<sup>3</sup>**

1.Kyoto University, Professor Emeritus, 10-45,  
Uchihata-cho, Hanazono,Ukyo-ku, Kyoto City,

2. Tsukuba University, Life and Environmental Sciences. 1-1-1 Tennodai,  
Tsukuba, Ibaraki Japan

3.Shibaura Institute of Technology ,Dept. of Architecture and Environment  
Systems,307 Fukasaku,Minumaku,Saitama City,Japan,

\*corresponding author: m36@ 3kankyo.co.jp

### Abstract

A sub-critical water reactor of batch style processed organic wastes.

Any organic waste can be treated in the way of sub-critical water reaction that provides strong hydrolysis of organic substances, leading to destruction of hazardous organic chemicals and pathogen . The treated biomass could be further fermented by good bacteria to be converted into excellent organic fertilizer. Good bacteria could be identified into three groups of Gram positive bacteria, namely a) Bacillus sp., b) Lactic acid bacteria sp. and c) Actinmycetous sp. They remained in the fertilizer and continued to work in agricultural fields as microbial pesticide that reduced the amount of application of chemical pesticide. This practice could lead to good organic farming. The products of good organic farming and less agrochemical farming could provide safer food to consumers and ecosystem health in the surrounding environment of agricultural fields.

**Keywords:** organic wastes, sub-critical water, Good bacteria, fertilizer

**Highly-efficient Anaerobic Digestion of Refractory Organic Waste Using Subcritical Water Hydrolysis as Pretreatment Process**

TOMONAO MIYASHIRO<sup>1</sup>, QINGHONG WANG<sup>1</sup>, YINGNAN YANG<sup>1</sup>, KAZUYA SHIMIZU<sup>2</sup>, NORIO SUGIURA<sup>1</sup>, SABURO MATSUI<sup>3</sup> \*

<sup>1</sup>Graduate School of Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba,  
/1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki 305-8572, Japan,

<sup>2</sup> Department of Life Science, Toyo University  
/1-1-1 Izumino Ora-gun Itakura, Gunma 374-0193, Japan

<sup>3</sup> School of Global Environmental Studies, Department of Technology and Ecology,  
Kyoto University,  
/Yoshida-Honmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501, Japan

**ABSTRACT**

In this study, subcritical water hydrolysis was developed to treat refractory organic waste as a pretreatment process for high-efficiency anaerobic digestion. Sewage sludge and cyanobacteria as representative refractory waste were used. Different treatment temperatures were investigated and methane fermentation from the two pretreated waste by subcritical water hydrolysis were carried out. The results showed that the optimum treatment temperature is 180°C. 0.8 g/l of formic acid, 8.6 g/l acetic acid, 9.9 g/l propionic acid and 0.6 g/l butyric acid were produced from sewage sludge and 405.8 µg/l of microcystin in cyanobacteria was completely removed in the pretreatment process at 180°C. The cumulative methane production was 43.2 ml and 54 ml from pretreated sewage sludge and cyanobacteria, respectively. Both of them were much higher than those produced from untreated one. Therefore, efficient anaerobic digestion of refractory organic waste using subcritical water hydrolysis as pretreatment process could be achieved.

**Keywords:** Anaerobic digestion, Subcritical water hydrolysis, Sewage sludge, Cyanobacteria, Microcystin

## The Clean Med Europe Conference

# Hospital Biomass Conversion to Fertilizer or Methane by Sub-critical Water Reaction Followed with Good Bacteria Fermentation

“Saburo Matsui\*”, Tomonao Miyashiro\*\*, and Uno Winblad \*\*\*

\*Kyoto University Professor Emeritus, 10-45, Uchihata-cho, Hanazono, Ukyo-ku, Kyoto City, Japan  
Phone/Fax 075-464-5860, (*m-36@3kankyo.co.jp*)

\*\* Tsukuba University, Life and Environmental Sciences. 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki Japan  
Phone 0463-22-5641, (*tony-m@m-group.jp*)

\*\*\* WKAB (Winblad Consulting Ltd) <*unowin@gmail.com*>

### Abstract

A sub-critical water reactor of batch style can process hospital organic wastes into valuable materials in the manner of ecologically friendly ways. Food left over of hospital can be converted into fertilizer followed with good fermentation bacteria, or processed into organic acids that can be further fermented into methane. This methane process still discharges liquid residues that can be further composted into good fertilizer.

Energy requirement of operation of the sub-critical water reactor is less than heat dry of organic waste, and much less than incineration. Hospital produces daily a large amount of steam, part of which can be allocated to operate the sub-critical water reactor, which economize treatment cost of organic waste.

A special type of waste of hospital is medical treatment waste such as blood stained. Plastic tubes, cotton wool, etc. This type of waste is easily treated and disintegrated into powder of no germ.

Any organic waste was treated in the way of strong hydrolysis of organic substances, leading to destruction of hazardous organic chemicals and pathogen.. Good bacteria could be identified into

three groups of Gram positive bacteria, namely a) *Bacillus sp.*, b) *Lactic acid bacteria sp.* and c) *Actinmycetous sp.* They remained in the fertilizer and continued to work in agricultural fields as microbial pesticide that reduced the amount of application of chemical pesticide. This practice could lead to good organic farming. The products of good organic farming and less agrochemical farming could provide safer food to consumers and ecosystem health in the surrounding environment of agricultural fields.

**Keywords:** hospital organic wastes, sub-critical water, Good bacteria, methane fermentation, fertilizer

Waste treatment of Sewage Sludge and Toxic Cyanobacterial bloom  
By Sub-critical Water Reaction

Tomonao Miyashiro\*, Motoo Utsumi \*, Norio Sugiura\* and Saburo Matsui\*\*

\*University of Tsukuba, Life and Environmental Sciences. 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki Japan

(E-mail: tony-m@m-group.jp • utsumi.motoo.ge@u.tsukuba.ac.jp •  
cyasugi@sakura.cc.tsukuba.ac.jp)

\*\*Kyoto University Professor Emeritus, 10-45, Uchihata-cho, Hanazono, Ukyo-ku, Kyoto City, Japan

(E-mail: m-36@3kankyo.co.jp)

Abstract

A sub-critical water reactor of batch style processed sewage sludge, resulted in successful hydrolysis of organic substances, leading to chlorinated hazardous chemicals and pathogen free conditions. As for heavy metals in the sludge, 40%-60% of heavy metals are solidified in the treated sludge, and the elution of the metals is controlled. It was presumed that the solidification depends on a formation of the mineral crystal named "tobermorite" with the balance of silicate, calcium, and heavy metals in the sewage sludge. All so Toxic algae can be made useful fodder and a fertilizer if the cyanobacteria toxicity element can be processed to become below a permissible standard. In this paper, it is described to be able to make poisonous a resource as biomass energy such as high quality fodder, high quality compost, and bio-ethanol by doing processing of making to harmless by "Sub-critical water

Keywords: sewage sludge, sub-critical water, heavy metals, methane fermentation, fertilizer, toxic algae, basins,

Corresponding Author: Saburo Matsui

Mailing Address: 10-45, Uchihata-cho, Hanazono, Ukyo-ku, Kyoto City, Japan

Phone: 075-464-5860

FAX: 075-464-5860

E-mail: m-36@3kankyo.co.jp

記者会見、テレビ報道、新聞報道、月刊紙

- ①熊本放送（ニュースキャチャー） 2001
- ②中日新聞 2005/3/25
- ③日刊工業新聞 15面 2005/3/29
- ④中部経済新聞 2面 2005/3/25
- ⑤日経産業新聞 14面 2005/3/30
- ⑥環境新聞 8面 2005/4/6
- ⑦セイリングマスター 12頁 2009/3
- ⑧環境新聞 2011/1/26
- ⑨月間下水道 60頁、61頁、64頁 2011/3/15
- ⑩南日本新聞 7面 2011/10/24
- ⑪鹿児島建設新聞 4面 2011/12/10
- ⑫南日本新聞 2011/12/15

出展参加

- |                 |                                       |
|-----------------|---------------------------------------|
| 2008年6月7日青森県    | G8 エネルギー大臣会合記念エコ&エネルギー展示              |
| 2009年3月19日フィリピン | 第5回エコプロダクツ国際展展示                       |
| 2009年3月19日中国・北京 | 中国国際省エネ排出削減及び新エネルギー科学<br>技術博覧会展示      |
| 2009年11月2日中国・武漢 | 第1回中国国際湖流域対策と工程技術設備展覧会<br>及び湖環境保護成果展示 |
| 2010年11月18日筑波大学 | 日本水処理生物学会 第47回大会つくば大会展示               |