

嫌気処理排水からのエネルギー回収技術

Energy Recovery Technology from Anaerobic Treated Wastewater

●清川 達 則* 中 條 晃 伸*
Tatsunori KIYOKAWA Terunobu NAKAJYO

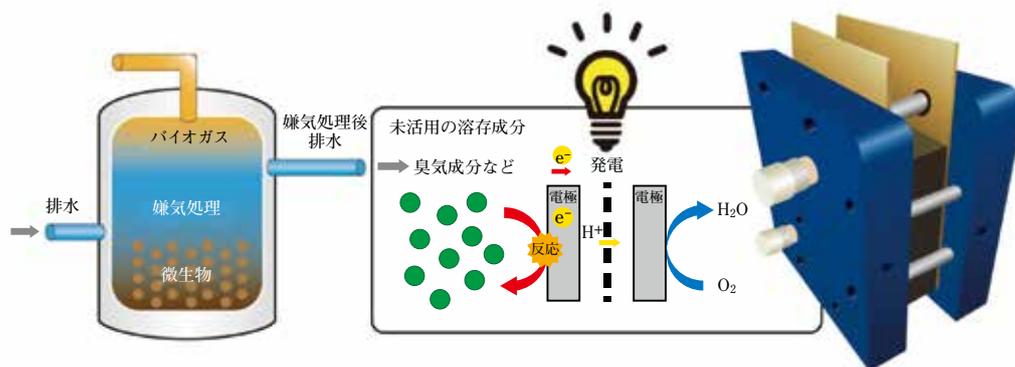


図1 嫌気処理水を用いた発電技術
Energy recovery technology from anaerobic treated wastewater

バイオマス発電はカーボンニュートラルであり、当社の主力商品である循環流動層(CFB)ボイラをはじめ、住友重機械エンパイロメント社の排水処理装置である「バイオインパクト」などが多くの発電事業者や産業界で採用され、2050年ゼロカーボン社会に向けた取組みの進展が期待されている。

当社では、排水処理における将来技術の開発をさらに進め、サステナブルな社会に対応する商品の提供を目指している。嫌気処理は省エネルギー性に優れた排水処理技術ではあるが、その処理水中に含まれる臭気物質への対策としてエネルギーを投入して追加処理している。本報では、処理水に含まれる臭気物質を利用した発電技術の原理実証について報告する。嫌気処理水中に含まれる硫化水素が電極と反応し、電流が発生することを確認した。その出力は処理水の供給流量に応じた調整ができることも確認できた。本技術は、今までエネルギーを消費し廃棄していた処理水に対して、新たなエネルギー資源としての付加価値を創出できる可能性がある。

Biomass power generation uses biomass fuel, this means it's carbon neutral system. Our main products, such as a circulating fluidized bed (CFB) boiler, and a wastewater treatment equipment "BIOIMPACT" by Sumitomo Heavy Industries Environment, are used by many power generating companies and industries. Our continuous efforts toward a zero-carbon society in 2050 has been expected.

We have explored further technological development for wastewater treatment, aiming to provide products that support a sustainable society. Although anaerobic wastewater treatment is energy-saving technology, additional treatment is required to remove odor material such as hydrogen sulfide contained in anaerobic treated wastewater. In this article, the power generation from the wastewater was demonstrated. Hydrogen sulfide dissolved in transferred electrons to the electrode as a mediator. Also, our system improved mass transport in the anode by separating electrode and microorganisms, allowing the power generation to be controlled the flow volume. This technology has the potential to create value as a new energy resource for anaerobic treated water that has been consuming energy for disposal.

1 まえがき

1.1 排水処理装置からの温室効果ガス排出

下水処理では、国内で排出される温室効果ガスの0.5%に当たる627万t-CO₂(平成24年度)が排出されている。そのうち6割は下水処理場で消費される電力に由来しており、特に水質浄化に必要な曝気動力の割合が大きい。排水処理に用いられる微生物処理では、排水中の有機物が微生物分解により低分子化され、浄化される。最も普及している微生物の活用方

は、微生物に空気中の酸素を供給することで高い有機物の分解活性を得る⁽¹⁾活性汚泥法である。微生物は有機物分解に伴って水中の酸素を消費し続けることから、微生物の活性を維持するには排水中に空気を吹き込み続けなければならない。このことから、活性汚泥法を用いた排水処理には大量の曝気動力が必要となる。

また、残りの4割は排水処理の過程においてガスとして大気中に排出されている。排水中に含まれる有機物が二酸化炭素に変換されていることに加え、一酸化二窒素の排出も問題

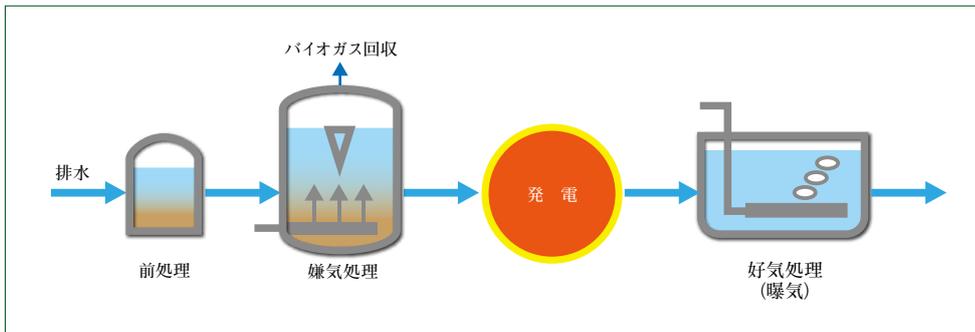


図2 新しい処理フロー
New process of anaerobic wastewater treatment

視されている。一酸化二窒素の排出には、排水中に含まれる窒素源から微生物反応により一酸化二窒素が生成されて大気中へ放出される経路と、有機物を消費した微生物が増殖して発生する余剰汚泥の焼却により放出される経路が存在する⁽²⁾。一酸化二窒素は、二酸化炭素の200倍以上もの赤外線吸収効果があるといわれ、大気中の存在量も年々増加していることから、注意すべき温室効果ガスとして認識されている。

生産設備を持つ企業においても温室効果ガスの排出管理はますます重要な課題になるが、非生産設備である排水処理で多量の温室効果ガスが発生しているという状況に対して改善が望まれている。

1.2 省エネルギー化に向けた取り組み

住友重機械エンバイロメント株式会社のバイオインパクトに代表される嫌気処理は、微生物の嫌気反応を利用した排水の浄化方法で、好気処理のように曝気を必要としないことから非常に省エネルギー性の高い処理技術といえる⁽³⁾。さらに、嫌気処理では有機物分解で発生するバイオガスを用いて発電することも可能である。しかしながら、通常の好気処理と比べると処理水質が悪く、生物処理後の処理水には窒素源に由来するアンモニアや硫黄源に由来する硫化水素が含まれ臭気が発生する。このことから、嫌気処理後の処理水は曝気などによる酸化処理の後に河川や下水に放流されている。つまり、嫌気処理後の処理水に対してエネルギーを投入して追加処理を行っているということである。嫌気処理技術は開発が進み普及しているが、さらなる省エネルギー化商品の開発に向けて新しい技術が求められている。当社では、排水処理の省エネルギー化に向けて嫌気処理水からのエネルギー回収技術の開発を行ってきた。本報では、新技術の原理実証と開発への取り組みについて紹介する。

2 処理水からのエネルギー回収

微生物燃料電池は、微生物の代謝を利用して電力を回収する技術であり、排水処理に応用することで水質浄化と発電の両立を可能とする技術として期待されている⁽⁴⁾。有機物分解によって生じた電子を体外に直接放出できる特殊な微生物を電極表面に付着させ、その電極と外部回路で接続された対極で酸化反応を進めることにより回路に電流が生じる。排水処理では、その微生物が付着した電極を排水と接触させること

で、排水中の有機物を分解すると同時に発電することができる。

特長として、曝気動力を必要としない嫌気的な反応条件下においても、電極を介して酸素を利用することで通常の好気処理に近い反応を得られることが挙げられる。さらに、発電にエネルギーを消費していることから微生物の増殖も少ない。これにより、微生物燃料電池を用いた排水処理は好気処理よりも投入するエネルギーが少なく、通常なら産業廃棄物としての処理が必要な余剰汚泥(増殖した微生物)の発生も少ない技術として期待されている。しかしながら、浄化後の水質基準を満たすには、微生物が付着した大量の電極とその対極が必要になるというコスト面の問題に加え、対極を設置する方法や水圧への耐久性といった装置の構造上の問題もあり、現状では実用化された例は限られている。

微生物燃料電池は、先に述べた特殊な微生物を介さずに微生物が生成した分子(代謝物)を介して電極へ電子を移動させることでも発電は可能である。たとえば、微生物反応で生じた硫化水素が発電に関わるについて言及されている⁽⁵⁾。もし、嫌気処理水中に含まれている硫化水素を燃料に用いた発電が可能なら、今までエネルギーを消費し廃棄していた処理水に対して、新たなエネルギー資源としての付加価値を創出できる可能性があるといえる(図1, 図2)。そこで、嫌気処理水中に含まれる代謝物を用いた発電技術について原理実証を行った。

3 実証試験

アノードおよびカソードにカーボンペーパーを用いた微生物燃料電池セルを用意し、アノードセルには嫌気処理水を供した。通常の微生物燃料電池の電極であれば、排水および汚泥と長期間接触させて微生物の付着を促す必要があるが、ここでは新しいカーボンペーパーをそのままアノードとして使用した。嫌気処理水には人工排水をグラニューール(粒状の嫌気反応微生物)で処理した後の排水を用いた。このとき、嫌気処理水中の硫化水素が反応に関与することが予想されたので、人工排水の組成を調整し、異なる硫化水素濃度の処理水を作成した。カソードセルには酸化剤としてフェリシアン化カリウム溶液を供し、アノードとカソードはイオン交換膜で隔てた。ポテンショスタットを用いて電流電圧特性を調べ

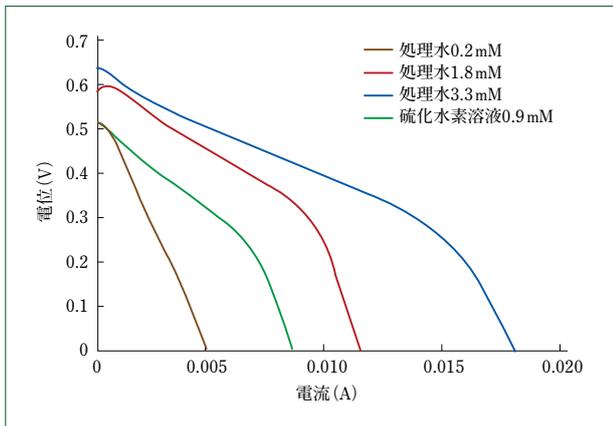


図3 嫌気処理水および硫化水素溶液を用いたI-V値の測定
I-V curve of anaerobic treated wastewater and hydrogen sulfide solution

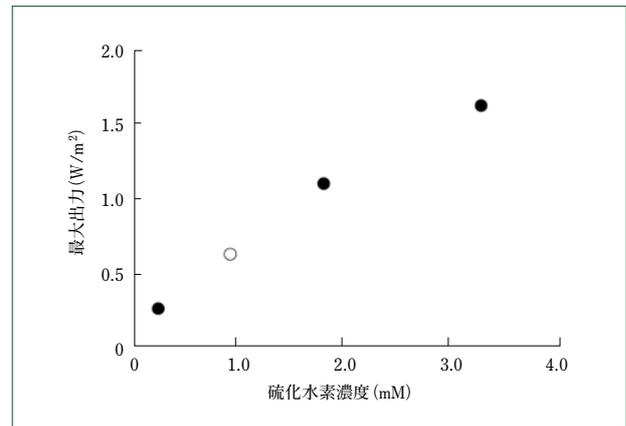


図4 嫌気処理水(黒)および硫化水素溶液(白)を用いた際の最大出力
Maximum power output vs. hydrogen sulfide concentration of anaerobic treated wastewater (black) and the solution (White)

たところ、嫌気処理水により電流が生じることが確認できた(図3)。このことから、特殊な微生物が付着した電極を用いなくても、嫌気処理水からの電気エネルギー回収が可能であることが明らかとなった。また、異なる硫化水素濃度の処理水を用いた試験では硫化水素濃度に応じて最大出力が向上した(図4)ことから、嫌気処理水中の反応成分が硫化水素であることが示唆された。硫化水素が電極表面で反応しているのであれば、通電後の電極表面には反応産物として硫黄の蓄積が確認できるはずである。そこで、通電後の電極を取り出してEDX(Energy dispersive X-ray spectrometry)分析した結果、通電前後で硫黄元素の割合が増加した(表1)。処理水中の硫化水素由来の硫黄が電極に蓄積しているのであれば、処理水中の硫化水素濃度が減少していると推察されるので、試験前後の硫化水素濃度を測定した。その結果、通電後には処理水の硫化水素濃度の減少が確認された(表2)。これにより嫌気処理水中の硫化水素が電極と反応して減少し、反応産物が電極表面に付着したことが明らかとなった。

人工排水中には硫化水素のほかにもアンモニアなどさまざまな溶存成分が含まれる。そこで、通電前後の処理水中のアンモニウムイオン濃度を測定したところ、濃度の減少は確認されなかった。さらに、ほかの溶存成分の影響を除外すべく硫化水素を人工排水と同様の緩衝液に溶かした硫化水素溶液を用いて電流電圧特性の測定を行った。その結果、硫化水素溶液からも電流が生じることが確認された(図3、図4)。これにより、嫌気処理水中で燃料として反応する主成分は硫化水素であることが示された。

4 出力の制御へ向けての方策

排水の性状にもよるが、嫌気処理水中の硫化水素濃度は短期的にも長期的にも変動することが想定される。嫌気処理水からの発電技術の実用化に向けて、硫化水素濃度が変動する条件下でも出力を安定化させる工夫が必要である。

レドックスフローバッテリーは、タンクに貯蔵した酸化還元物質(金属イオンなど)を含む電解液をセルを介して循環させる蓄電技術である⁽⁶⁾。反応効率を高めることを目的としてセル内にバッフル板などを設置し、電解液を強制的に対流させ

て電極表面における物質移動を促進している。通常の微生物燃料電池においても電極に供給する流量の増加などにより、微生物の栄養源と生産物の交換が促進され、出力が向上する。その一方で、流量の変動などによる強い剪断力により電極表面に付着した微生物が剥がれてしまう可能性があり、電極に供給する流量の変動が装置の不安定な動作につながるというリスクが生じる。

レドックスフローバッテリーで用いられるセルに硫化水素溶液を供給し、最大出力を調べた。その結果、セルに供給する流量の増加に従って最大出力が向上し、流れのない状況から2.8倍の出力増加で頭打ちとなった(図5)。当初の期待どおり流量の増加に伴って物質移動が促進されたと考えられる。

嫌気処理水から発電を行う本技術は、微生物による有機物分解と発電装置を分離したことで微生物付着電極が不要である。このことから、電極に対する流量を変動しても装置への影響が少なく、流入排水の性状に合わせて嫌気処理槽から供給される流量を調整することで、出力制御が可能になると期待される。

5 展望と課題

微生物燃料電池の原理を用いた嫌気処理水からのエネルギー回収方法について原理実証を行った。排水処理に用いられる微生物燃料電池では、電極表面に付着した微生物の代謝を利用して有機物分解と発電を同時進行させる。一方、本技術では通常の嫌気処理において微生物による有機物分解を行い、処理水中に溶け込んだ代謝物を用いて発電を行う。実際に、人工排水の嫌気処理水から電流が発生することが確認され、本処理水中に含まれる硫化水素が電極と反応していることが示された(図3、図4)。このように水質浄化と発電の機能を分離することの効果は長期信頼性の観点で大きい。通常の微生物燃料電池では、水質浄化に十分な反応速度を維持するには、電極面積を増大させることが必要となり、サイズやコスト面が問題となる。また、反応槽の更新や新しい技術の運転管理にも対応しなければならない。これらの問題に対して、水質浄化と発電の機能を分離することで従来までの排水処理設備および性能を維持したまま、必要な電力に応じた大きさ

表1 EDXを用いた電極表面分析
EDX analysis result for sulfur
on anode

| 電極 | 硫黄(%) |
|-----|-------|
| 通電前 | 0.35 |
| 通電後 | 4.17 |

表2 通電による硫化水素濃度の変化
Hydrogen sulfide concentration
before and after reaction

| 処理水 | 硫化水素濃度 (mM) |
|-----|-------------|
| 通電前 | 3.25 |
| 通電後 | 0.29 |

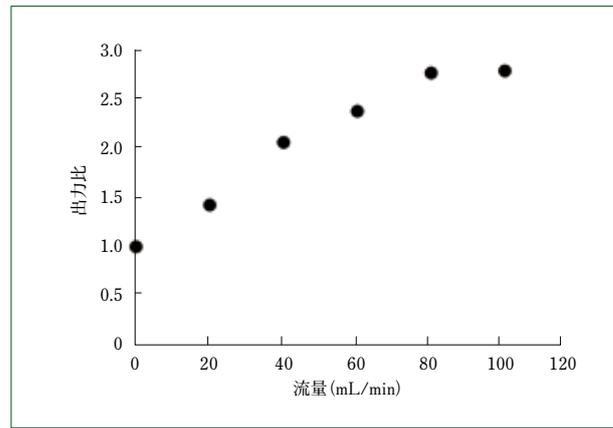


図5 セルに供給する流量に応じた出力向上
Power output vs. flow rate to cell

の装置を設置することが可能になる。さらに、処理水の供給流量を制御するだけで、排水性状に依存した濃度変動に対して安定した出力が得られる可能性がある。ほかにも、通常の嫌気処理設備において脱臭装置として機能することがこの回収方法の利点として挙げられる。

嫌気処理では、処理水中に含まれる臭気物質を除去すべく曝気処理などのエネルギーを投入している。これに対し本技術では、嫌気処理水中の硫化水素が発電の燃料として使われ、反応後には硫化水素濃度の減少が見られた。このことから、本技術は嫌気処理水の脱臭装置としても機能すると考えられ、電力としてエネルギー回収ができ、同時に臭気除去に投入していた曝気動力の削減も期待できる。

本技術の応用としてバイオガスの脱硫装置への展開も考えられる。排水中に含まれる有機物は嫌気処理において微生物分解され、エネルギー資源であるバイオガスとして回収される。このとき、排水中に含まれる硫黄分も微生物の働きにより硫化水素へ変換される。バイオガスにはメタンだけでなく、二酸化炭素や硫化水素が含まれることが一般的であるが、特に硫化水素はガスエンジンなどを腐食させることから、脱硫装置によって除去されている。一般的に普及している脱硫方法では、バイオガスをアルカリ溶液に吹き込むことで硫化水素を除去しているが、薬品コストが高いことが問題視されている。そこで、本技術を脱硫装置としてアルカリ溶液の再生に用いれば、発電によるバイオガスからのエネルギー回収と薬品コストの削減が両立するのではないかと考えている。

今回は、人工排水を用いた実証試験を実施した。実排水では異なる現象が生じる可能性も想定されるが、本技術で注目した硫化水素はすべての施設において発生することから、既存の嫌気処理設備に広く適応できると期待される。実排水を用いた反応性の確認は今後進めていく予定である。また、本試験ではカソードの酸化剤としてフェリシアン化カリウム溶液を用いているが、処理水への混入などのリスクを考慮すると現場で使用することは難しい。そこで、通常の微生物燃料電池でも用いられる空気中の酸素を利用したエアカソードの適応を検討している。このエネルギー回収技術の実用化に向けて、発電した電力の活用方法や装置のスケールアップ、低

コスト化についても順次検討を進めており、2025年頃の実用化を目指している。

6 むすび

- (1) 微生物燃料電池の原理を利用した処理水からのエネルギー回収方法を考案し、動作を実証した。
- (2) 処理水中の硫化水素を燃料として発電することに成功した。
- (3) 処理水の供給流量を変化させることで出力を変化させることに成功した。

(参考文献)

- (1) Fuhs, G. Wolfgang, and Min Chen, Microbiological basis of phosphate removal in the activated sludge process for the treatment of wastewater, *Microbial Ecology* 2.2 (1975) : 119-138.
- (2) Peng, Yong-Zhen, et al., Anoxic biological phosphorus uptake and the effect of excessive aeration on biological phosphorus removal in the A2O process, *Desalination* 189, 1-3 (2006) : 155-164.
- (3) Leitão, Renato Carrhá, et al., The effects of operational and environmental variations on anaerobic wastewater treatment systems : A review, *Bioresource technology* 97.9 (2006) : 1105-1118.
- (4) Du, Zhuwei, et al., A state of the art review on microbial fuel cells : a promising technology for wastewater treatment and bioenergy, *Biotechnology advances* 25.5 (2007) : 464-482.
- (5) Logan, Bruce E., and Korneel Rabaey, Conversion of wastes into bioelectricity and chemicals by using microbial electrochemical technologies, *Science* 337. 6095 (2012) : 686-690.
- (6) Shigematsu Toshio, Redox flow battery for energy storage, *SEI technical review* 73.7 (2011) : 13.