

嫌気排水処理における 新しいエネルギー回収技術の紹介

清川 達 則

排水処理は古くから活用されている社会基盤技術であり、代表的な生物処理は100年以上の歴史を持つ。嫌気処理は省エネルギー性に優れた排水処理技術であるが、近年の環境意識の高まりに伴い、ますます高い性能が求められている。排水浄化後の嫌気処理水中には臭気物質が含まれ、酸化処理としてエネルギー消費が必要であった。そこで、臭気物質の酸化に燃料電池システムを用いることで脱臭と発電を両立し、エネルギー回収が可能な新技術開発を行った。本報では本技術の原理実証と低コスト化に向けた試みについて報告する。

キーワード：嫌気排水処理，微生物，電力回収，燃料電池，硫化水素

1. 背景

(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%にあたる627万t-CO₂（平成24年度）もの温室効果ガスが排出されている。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。排水処理で用いられる微生物処理では、排水中の有機物が微生物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法は活性汚泥法であり、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ている¹⁾。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常に吹き込み続けなければならない。このことから、活性汚泥法で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視されている。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、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を焼却することで一酸化二窒素が発生する経路が存在する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、さらには大気中の存在量も年々増加していることから、注目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状況に対して改善が望まれている。

(2) 排水処理の省エネルギー化に向けた取り組み

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ある。嫌気反応とは酸素が断たれた条件下における反応方法であり、前処理において有機物が有機酸などの低分子化合物に分解された後、嫌気処理において酸素を嫌うメタン生成微生物の働きによりバイオガスが排水中から生成・分離される（図-1）。本手法は好気処理のように空気の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、嫌気処理は好気処理と異なり、生物処理後の処理水中に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

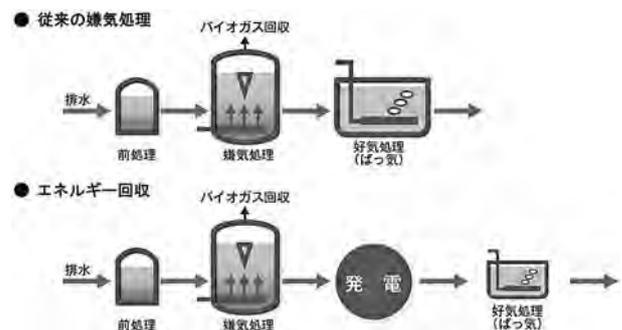


図-1 新しい処理フロー

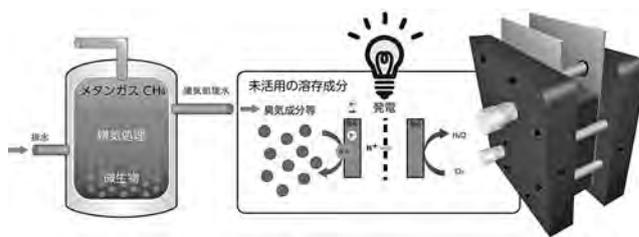
含まれ臭気が発生する。このことから、嫌気処理後の処理水は曝気などによる酸化処理の後に河川や下水に放流されている。つまり、嫌気処理後の処理水に対してエネルギーを投入して追加処理を行っている。排水処理のさらなる省エネルギー化に向けて嫌気処理水からのエネルギー回収技術の開発を行ってきた。本稿では、新技術の原理実証と開発への取組みについて紹介する。

(3) 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が両立でき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で回路に電流が生じる。排水処理ではこ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。

特徴としては曝気動力を必要としない嫌気的な反応条件においても、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進め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ため微生物の増殖が少ない。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。

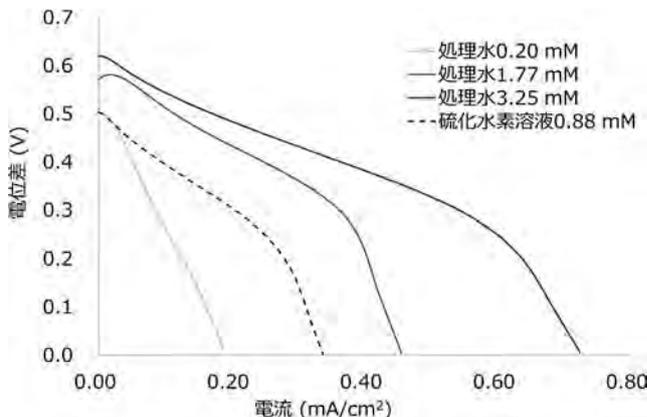
微生物燃料電池は、先に述べた特殊な微生物を介さずに微生物が生成した分子（代謝物）を介して電極へ電子を移動させることでも発電は可能である。たとえば、微生物反応で生じた硫化水素が発電に関わることについて言及されている⁵⁾。もし、嫌気処理水中に含まれている硫化水素を燃料に用いた発電が可能なら、今までエネルギーを消費して廃棄していた処理水に対して、新たなエネルギー資源としての付加価値を創出できる可能性があるといえる（図—1, 2）。そこで、嫌気処理水中に含まれる代謝物を用いた発電技術について原理実証を行った。



図—2 嫌気処理水を用いた発電技術

2. 実証試験

アノード及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及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たところ、嫌気処理水により電流が生じることが確認された（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



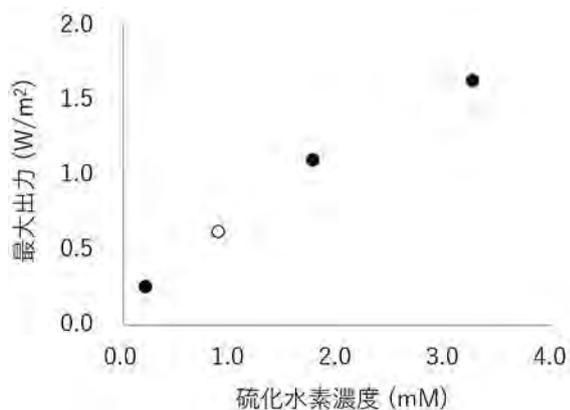
図—3 嫌気処理水および硫化水素溶液を用いたI-V値の測定

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(表一1)。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, 通電後には硫化水素濃度の減少が確認された(表一2)。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他にもアンモニアなど様々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。さらに他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(図一3, 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。

3. 出力制御方法の検討

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



図一4 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

表一1 EDXを用いた電極表面分析

電極	硫黄 (%)
通電前	0.35
通電後	4.17

表一2 通電による硫化水素濃度の変化

処理水	硫化水素濃度 (mM)
通電前	3.25
通電後	0.29

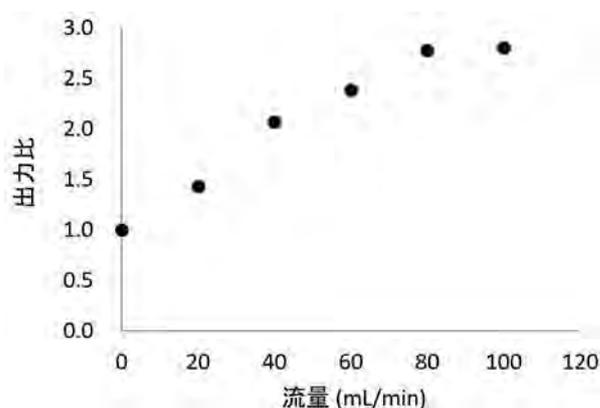
る。嫌気処理水からの発電技術の実用化に向けて, 硫化水素濃度が変動する条件下でも出力を安定化させる工夫が必要である。レドックスフローバッテリーはタンクに貯蔵した酸化還元物質(金属イオンなど)を含む電解液をセルを介して循環させる蓄電技術である⁶⁾。反応効率を高めることを目的としてセル内にバッフル板などを設置し, 電解液を強制的に対流させて電極表面における物質移動を促進している。通常の微生物燃料電池においても電極に供給する流量の増加などにより, 微生物の栄養源と生産物の交換が促進され, 出力が向上する。その一方で, 流量の変動などの強い剪断力により電極表面に付着した微生物が剥がれてしまう可能性があり, 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対して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(図一5)。当初の期待通り, 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。

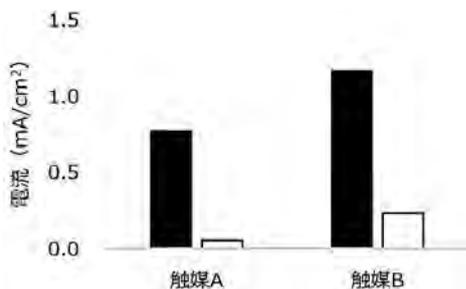
4. 低コスト化に向けた取り組み

カソード反応に用いてきたフェリシアン化カリウムは電気化学試験において一般的に用いられる試薬ではあるが, 排水への漏洩リスクや薬品コストの観点から現場で使用する事が難しい。実際に, 2週間程度継続して発電を続けた試験ではフェリシアン化カリウム



図一5 セル供給流量に応じた出力変化

溶液の変質が見られた。微生物燃料電池においては、エアカソードと呼ばれる空気中の酸素をカソード反応に用いる技術が広く使われている⁴⁾。そこで、本技術においてもエアカソードを用いて反応が進行するか確認した。触媒 A および触媒 B を担持した電極を作製しカソードに用いた。アノード溶液には硫化水素溶液を用い、アノードとカソードはイオン交換膜で隔てた。カソードに空気および窒素をそれぞれ供給した際の電流生成を検出することで、酸素中の空気を用いた反応が生じるか確認した。その結果、触媒 A および触媒 B それぞれにおいて、空気供給時に大幅な電流増加が見られた（図—6）。このように、フェリシアン化カリウムを用いなくても、空気中の酸素と硫化水素を用いて発電が可能であることが明らかとなり、薬品使用にかかるコスト削減や薬品の漏洩リスク低下につながることを期待された。触媒 A と触媒 B で比較すると触媒 B の方が 1.5 倍ほど大きな電流が生じ、優れた性能を示したが、今回調べた最大電流に限らず反応持続性やコストといった多角的な観点においても調査を進めている。



図—6 空気（黒）と窒素（白）供給時の電流生成

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。一方で、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産物を用いて発電を行う。実際に、人工排水を用いた嫌気処理水から電流が発生することが確認され（図—3, 4）、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, 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、排水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浄化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。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（図—1）。

本技術で得られた電力の活用方法についても模索しており、例えば小規模電源としての活用に着目している。電極を排水と接触させるだけで、水質センサの稼働とデータの無線送信が実現できるため、施設の IoT 化や事故・災害時の対策に活用できないかと考えている。既に、排水から発電した電力を用いたセンシングとデータの無線送信には成功しており、具体的なアプリケーションを探索している。

本技術の別の展開として、バイオガスの脱硫装置への活用も考えられる。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削減が両立するのではないかと考えている。

本報では、人工排水を用いた実証試験について報告したが、すでに実排水においても試験を進めている。本技術で注目した硫化水素は普遍的に発生することから、既存の嫌気処理設備へ広く展開できると期待されたが、実排水を用いた試験の結果、排水性状によって

は電極反応を阻害し、得られる出力が低下することも明らかになってきた。阻害要因の解明と対策について検討を進めている。また、低コスト化の取り組みにおいて、空気中の酸素を用いることでより薬品コストが抑えられるエアカソード技術を適用し、硫化水素の酸化反応が生じることを示した。より安価な触媒の探索や反応持続性については引き続き検討を進めている。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についても順次検討を予定している。

J C M A

《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.

【筆者紹介】

清川 達則 (きよかわ たつり)
住友重機械工業㈱
技術本部 技術研究所
環境・エネルギーグループ

