

〈特別研究課題〉 下水をエネルギー資源とした分極型嫌気废水处理
の電極開発

助成研究者 名古屋工業大学 吉田 奈央子



下水をエネルギー資源とした分極型嫌気废水处理 の電極開発

吉田 奈央子
(名古屋工業大学)

Bioelectrochemical wastewater treatment that recovery electricity from sewage wastewater

Naoko Yoshida
(Nagoya Institute of Technology)

Abstract :

The Japanese government proposes that the reproducible energy will be one of main electric power to fulfill the 80% reduction of CO₂ emissions by 2050. Sewage wastewater treatment is the main electricity consumer and CO₂ emissions source in local governments, although sewage wastewater itself contains more potential energy than the sludge and electricity consumption. Microbial fuel cells are promising, as the only system that can recover electricity directly from sewage wastewater, although their performance needs technical improvements. In this study, the electricity recovery rate was examined in the lab experiment using MFC units, and measured 0.13 kWh/kg-COD at 20% of the MFC filling rate in the wastewater. The calculated electricity production accounted for 11% of the total electricity consumption in the sewage wastewater. The performance indicates that the MFC can partially supply the electric power used for sewage wastewater treatment. The energy recovery by the MFC units can be improved the area-specific electricity production, surface area-to-volume ratio, and the MFC filling rate.

1. はじめに

1.1 下水バイオマスがもつ電力ポテンシャル

温室効果ガス排出量の削減は世界的な課題であり、日本においては2050年に2013年度比で80%

の温室効果ガス排出量の削減を達成すべく、再生可能エネルギーの主力電源化が目指されている。地方公共団体の事業活動においては、温室効果ガス排出量の4割以上を下水道が占める。また、国内における下水処理に要する総電力量は年間約70億kWhとなり、100万kWh級の原子力発電所1基分の年間発電量に相当する[1]。一方で、下水は年間147億m³、下水処理により汚泥バイオマスとして年間約223万トンが排出されている。この下水バイオマスの電力ポテンシャルに換算すると、汚水で年間約120億kWh、汚泥に年間40億kWhが存在することとなり、下水道の年間消費電力を上回るバイオマスエネルギーを有する(図1)。しかしながら、現状下水バイオマスからのエネルギー回収技術は、汚泥バイオマスのメタン消化ならびに消化ガス発電に限られており、平成23年度で年間1.4億kWhの発電量を得るに留まっている。

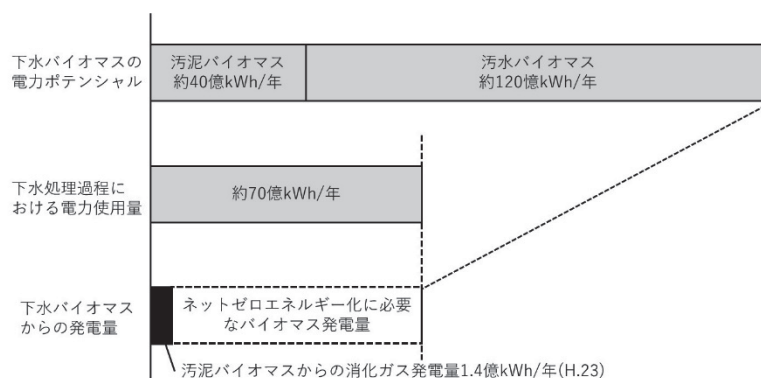


図1 下水バイオマスの電力ポテンシャル

1.2 微生物燃料電池

汚水バイオマスからのエネルギー回収技術が存在しない最大の要因は、汚水はバイオマス濃度が薄く大量であることにある。汚泥バイオマスは濃く量も限られるため、運搬し別途反応槽を設けてエネルギー回収できる一方、汚水は大量であるため運搬が困難であり、処理場内で汚水処理とエネルギー回収を合わせて行うことが現実的である。新たに処理施設を建設することなく処理場内でエネルギー回収可能な廃水処理技術として、微生物代謝を利用して下水反応槽を分極する生物学的電気化学システムが着目されている。生物学的電気化学システムは、微生物反応により、廃水中の有機物の酸化分解に伴って放出される電子を電流や水素、またはメタンとして回収する技術である。中でも、カソード反応の電子受容体としてエアカソードを用い、汚水中バイオマスの酸化分解により生じた電子を電流として回収する微生物燃料電池(以下MFC、図2)は、汚水中に含まれる有機物の化学エネルギーを処理場内で直接電力に変換できる技術である[2]ことから、下水道技術ビジョン・ロードマップ重点課題「下水資源を活用したエネルギー生産技術」として掲げられている[3]。

エアカソードMFCの一般的な装置構造を図2に示す。MFCは、有機物の酸化分解ならびに電子の回収を担うアノード(陰極)部と、生じた電子により酸素還元を行うカソード(陽極)部から成る。まず、アノード部において廃水中の有機物が微生物

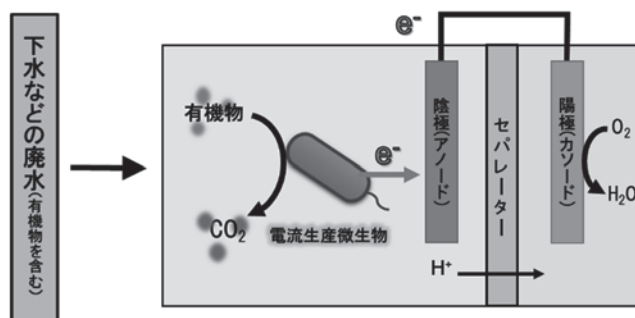


図2 微生物燃料電池(Microbial Fuel cell, MFC)

物により酸化され、プロトンの生成と電子の放出が起こり、起電力が生じる。放出された電子は外部回路を経由してカソードに移動し、プロトンはイオン交換膜等のセパレータを通りカソードに移動する。カソードに移動した電子、プロトンは、大気中の酸素の還元反応により消費される。このため、有機物の酸化分解ならびに電子の回収を担うアノード反応、セパレータを介したイオン移動、生じた電子により酸素還元を行うカソード反応のMFCの出力を左右する。そのため、アノードまたはカソード電極[4]、ならびにセパレータ材料[5]がMFCの出力を決めるキー材料となる他、特に電極間距離等に関わる装置構造、温度、pH、電子受容体、排水の種類、排水中の有機物濃度によっても出力が変わる[2]。家庭排水を用いたMFCで報告されている最大出力密度は $12 \text{ W} \cdot \text{m}^{-3}$ [6]であり、これは $0.07 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$ に相当する。しかし、下水に $\sim 2 \text{ kW} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ が含まれていることを考慮すると、エネルギー回収率は低い[7]。過去10年間に、MFC技術のスケールアップと実用化に向けて、短期間の実験室規模での実験から長期にわたる現場でのパイロット規模の調査まで、1～1000Lの範囲で報告されてきたが未だ実用化に至っていない [8]。

1.3 本研究の目的

本研究室では、民間企業との共同研究体制の下、微生物燃料電池型廃水処理装置を製作し、下水処理場に設置し、有機汚濁物質の除去能力と汚泥削減効果を評価してきたが、その出力電力は非常に低く、さらなる装置改良が求められる[9]。本研究では、上述した3つのMFCの反応律速段階に着目し、アノード、セパレータ、カソードについて再検討し、MFCの出力電力の向上を目指した。

2. 実験方法

2.1 アノード反応促進のための検討

アノード反応促進のための検討するにあたり、アノードの親水処理が微生物の電流生産に与える影響を評価した。900 ml容積の蓋付きガラス瓶の蓋に、参照電極 (Ag/AgCl) , 対電極 ($\phi 1.0 \text{ cm}$ のばね状の白金線), 集電体として $\phi 0.30 \text{ mm}$ の白金線, および未処理GFまたは O_2 プラズマ処理で親水化したpsGF ($3.0 \times 8.0 \times 0.5 \text{ cm}$ 角)を設置した(図3)。アノードに、汚泥微生物を植種した後、容器を最初沈殿池流出水で満たした。ポテンショスタット(北斗電工)を用い、アノードの電圧を常に $+0.2 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl) に保ち、発生電流を1時間毎にデータロガーで記録した。

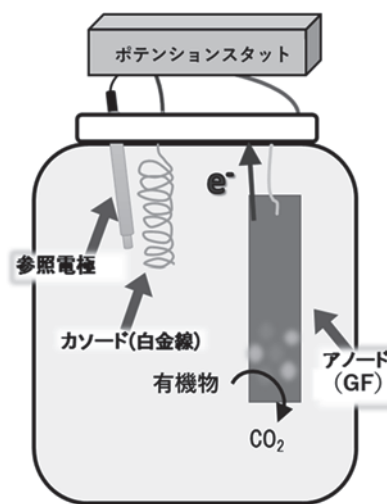


図3 定電圧培養装置図

下水処理場内にMFCを設置することを想定した場合、揚水された汚水が自然流下で反応槽を移動することからアノード配置により流速が変化し、これに伴い、アノード反応に供される基質拡散が変化し電流生産が増減することが考えられる。具体的には、2.1でアノードに未処理GFを用いた培養容器の中に攪拌子を入れ、100, 200, 300, 400 rpmで攪拌し、攪拌時の電流生産を記録した。各攪拌強度における流速は、培養装置と同じ瓶を水で満たし、三次元電磁流速計(ケネック, VP3000, 東京)で計測した。さらに、流れ方向に対する電極の配置角度が微生物の電流生産に与える影響を評価するため、一定速度で下水をポンプでくみ上げて自然流下する循環回路を作成した。

(図4). 流入口近辺に整流板を設置し、流速が7 cm/sになるように調整した. 30日間定電圧培養したpsGFを流入口から流下方向に約60 cm, 水深4 cmの位置に設置し、流下方向に対してpsGFが0°, 90°になるよう配置し、生産電流を10秒毎に記録した.

MFCを下水処理場に設置する場合、水頭差で与えられた流速をアノードの設置方法により増加し電流生産を促進できる可能性がある. そこで、2次元の任意の流路(30 cm × 100 cm)を想定し、異なる配置(図5)のアノード表面の流速をCOMSOL Multiphysics®を用いたCFD (computational fluid dynamics) 解析で算出し、電流生産の効果を試算した. 計算時のメッシュは四辺形で作成し、乱流仮定で計算を行った.



図4 実験に用いた流路

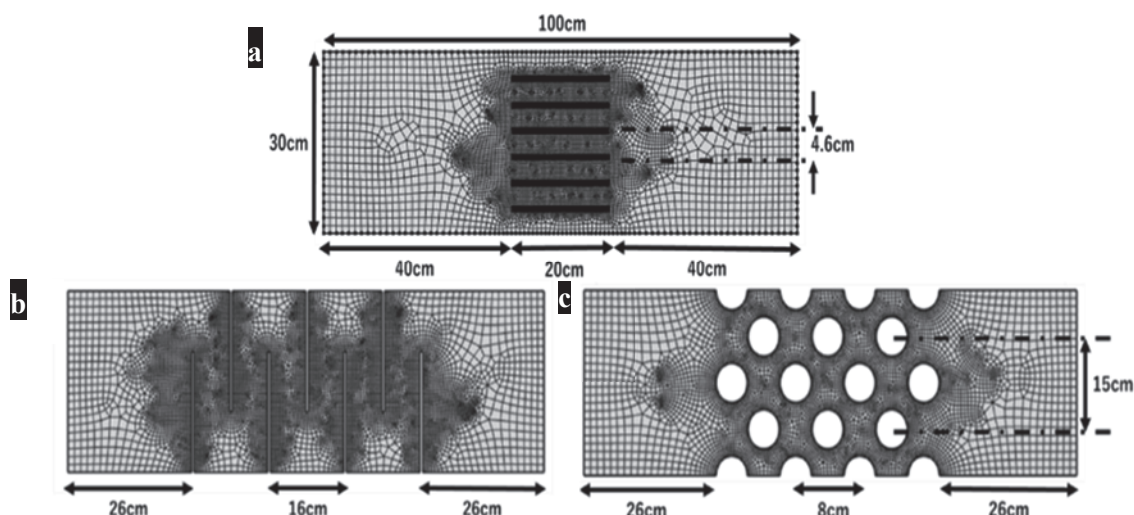


図5 異なるアノード配置時のアノード表面流速の計算に用いた流路およびメッシュ
(a: 平板アノード平行配置, b: 平板アノード蛇行配置, c: 円筒アノード千鳥配置)

2.2 イオン移動促進ならびにコストダウンのためのセパレータの検

下水中に設置したイオン交換膜のイオン移動性を純粋に評価するため、微生物の増殖を待つ必要がなく且つ一定条件で迅速に結果が得られる利点から、アノードとカソードの触媒として白金を担持したカーボクロス(CC)を用いた(図6).

直径3.5cmの円面のCCに対し、1.5 mg⁻Pt/cm²または0.5mg⁻Pt/cm²となるように20%Pt担持カーボン(PtC)を絵筆で塗布したものを、それぞれカソードとアノードとした. PtCは、1.6μL/mg⁻PtCの超純水と混合した後、3.3μL/mg⁻PtCイソプロパノールおよび3.7μL/1mg⁻PtCの10%ナフィオンと混合し、CC表面に塗布した. CEMとして、膜

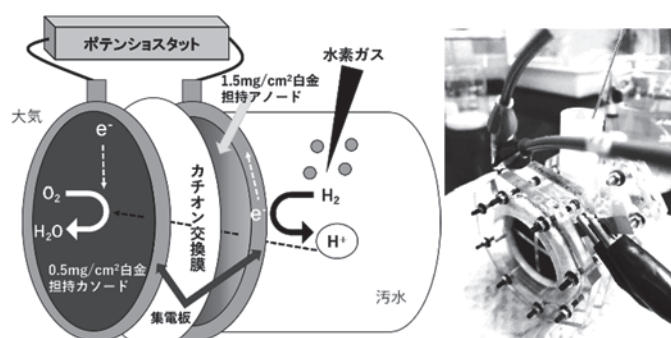


図6 下水に適したCEMの選定に用いた白金触媒による水素酸化電池装置の図および外観

厚の異なる3種のCEM (CEM-A:0.15mm, CEM-B: 0.25mm, CEM-C: 0.65mm)を用いた。各CEMを、アノードCCとカソードCCで挟み、カソードは大気解放とし、アノード槽には名古屋市の下水道施設より採水した最初沈殿池流出水(以下、初沈污水)を満たすとともにAg/AgCl参照電極を設置し、水素ガスを吹き込んだ。ポテンシostatを用いリニアスイープボルタンメトリー(LSV)を行った。

2.3 MFC装置

本研究では、内側に白金を触媒とエアカソードと空気層、外側を下水としたシングルチャンバー円筒型MFC (内径3.5cm, 外径4.5cm, 高さ10cm)を製作した(図7)。内側からステンレスメッシュ, 0.5mg/cm²PtC担持CC, CEM, O₂プラズマ酸化処理した黒鉛フェルト(GF, 厚み0.5cm), ステンレスメッシュの順に重ねて筒状にし、底面をアクリル板で密閉した。循環式ウォーターバスに初沈污水をみだし25℃で保温し, GFを活性汚泥液に浸して植種した後, 外部抵抗を介してエアカソード電極に接続し, アノード・カソード間の発生電圧を1時間に1度電圧データロガーで記録した。

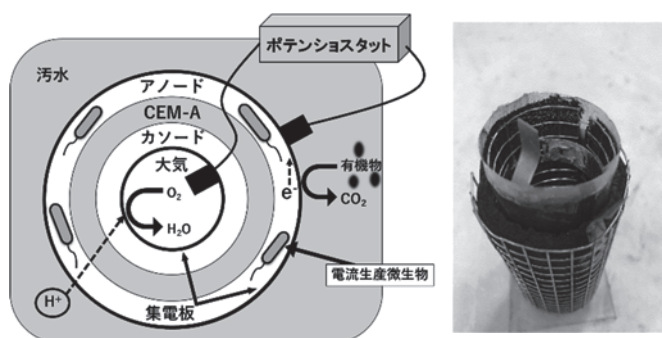


図7 下水MFC装置の図および外観

2.4 有機物除去特性の評価

本実験では2.3で製作した円筒型MFC装置について、汚水中に設置した際の有機物濃度の除去特性を調べ、装置のクーロン効率を算出するため、汚水中のCOD_{cr}濃度を測定した。500mL容量のビーカー内にMFC装置を設置し、初沈污水300mLで満たしてペリスタポンプ(SJ-1211 II-H, ATTO, 東京都)を用いて汚水滞留時間(HRT)を8時間として、装置の運転開始から39日目以降から約1日に1度流入汚水と流出汚水をサンプリングし、分光光度計(PD-303, 東京硝子器械, 東京)を用いてサンプルの吸光度を測定し、COD_{cr}を求めた。

3. 実験結果

3.1 親水処理が下水からの電流生産に与える影響評価

未処理GFならびにpsGFに活性汚泥を植種後、下水中で定電圧パッチ培養した際の生産電流を記録した結果を図8に示す。最初の汚水入れ替えを行った9日目までの間での平均最大電流密度は未処理GFで28

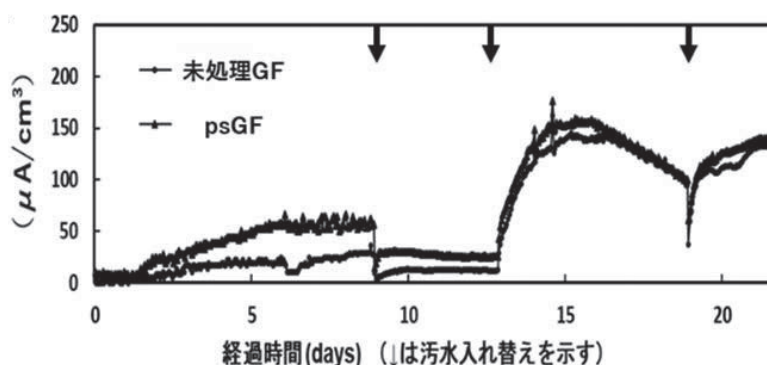


図8 未処理ならびにO₂プラズマ処理が下水からの電流生産に与える影響評価(n=3)

$\pm 4.0 \mu\text{A}/\text{cm}^3$, psGFで $57 \pm 8.0 \mu\text{A}/\text{cm}^3$ であり, 培養初期では, 親水処理によって電流生産が促進されることが示された. しかし, 定期的に汚水入れ替えを行いながらさらに培養を継続した結果, 21日目では, 未処理GFとpsGFは同程度の電流生産値になった. これより, 親水処理は, 植種から一定期間の電流の立ち上がり期に電流生産を促進するものの, しばらく経過した後は未処理と差がないことが示された.

3.2 流速が下水からの電流生産に与える影響評価

未処理GFを用い, 異なる攪拌速度下で下水からの電流生産を比較した結果を図9に示す. 静置条件で21日間培養した後, 攪拌速度を段階的にあげ, 0~12 cm/sの流速を与えた後, 再度静置条件に戻し, 各流速で10 - 20分間生産電流を記録した. 流速が大きくなるにつれて電流密度も増え, 静置条件に戻したところ, 直ちに電流生産も減少した(図9a). 静置条件では電流密度 $150 \pm 77 \mu\text{A}/\text{cm}^3$ であったのに対し, 流速12 cm/sで最大電流密度 $338 \pm 94 \mu\text{A}/\text{cm}^3$ となり, 約2.4倍に促進された(図9b). これより, 流れが生じることでアノードに有機物が供給され, アノードに捕捉された微生物による電流生産が促進されたことが示唆された.

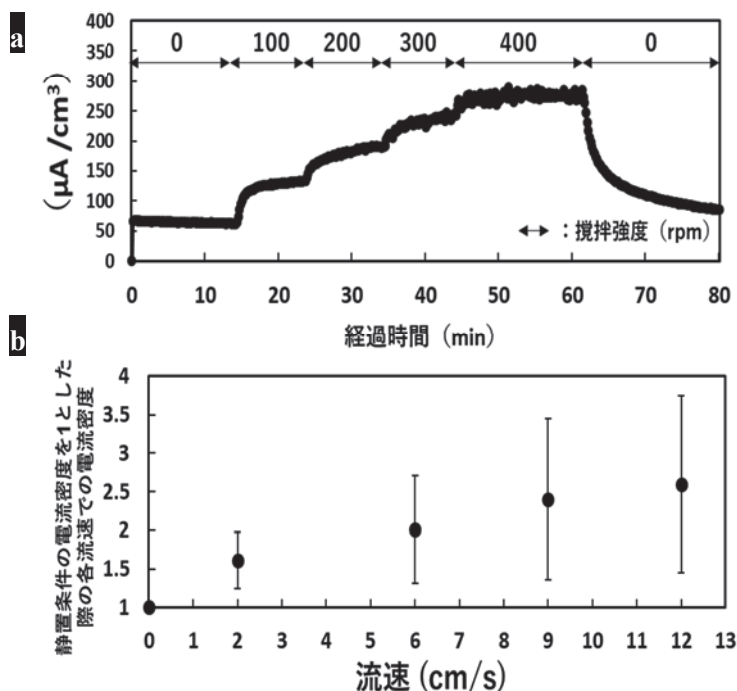


図9 流れが下水からの電流生産に与える影響 (a: 各攪拌強度時の電流密度, b: 静置条件の電流密度を1とした際の各流速の電流生産, $n=3$)

3.3 流れ方向に対する電極の配置角度が電流生産に与える影響評価

32日間定電圧培養したpsGFを流速7cm/sで下水が流れる流路に設置し, 流下方向に対してpsGFが 0° , 90° になるよう配置した際の電流生産を図10に示す. 各角度で電流値が安定した時の平均電流値は, 90° では $7.2 \pm 0.3 \mu\text{A}/\text{cm}^3$, 0° では $6.6 \pm 0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^3$ となった. これより, 流れ方向に対する電極の角度の違いが電流生産に与える影響は, 流速の違いが電流生産に与える影響に比べて小さく無視できることが示された.

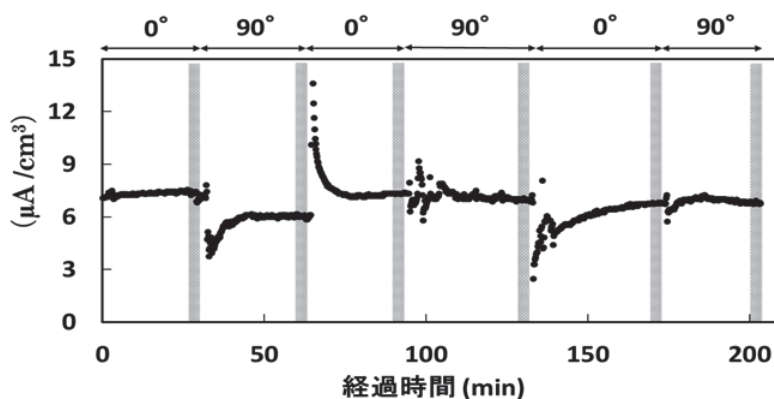


図10 各配置角度での電流生産値

3.4 アノード配置が異なる流路における生産電流の試算

アノード配置が異なる流路において、流入流速を7 cm/sとした時のCFD解析結果を図11に示す。CFD解析により、流路断面積が小さい平板アノード蛇行配置で流速が最も大きくなることが示された。続いて、流入流速を1～12 cm/sとして与えた際のアノード表面の電流生産について、アノード表面の平均流速ならびに静置時の電流生産を1とした時の各流速の電流生産 (図9b) から換算した(図12)。例えば流速7cm/sで下水が流入した場合、静置時の電流値を1とした時、平板アノード平行配置の電流値は2.2、円筒アノード千鳥配置で2.3、平板アノード蛇行配置で2.6となった。特に、平板アノード平行配置に対し平板アノード蛇行配置では1.2倍の電流生産が見込まれ、アノード配置により電流生産が促進されることが示された。

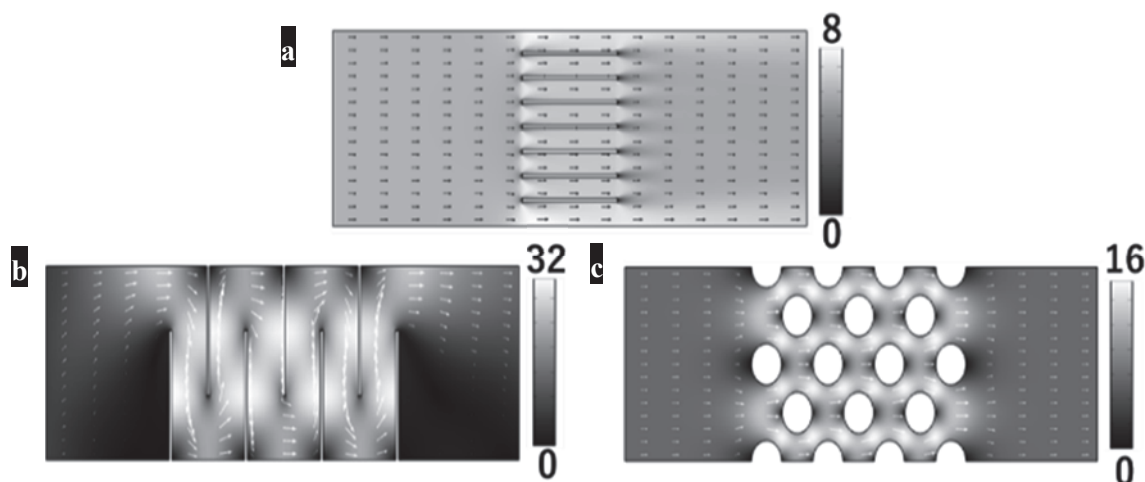


図11 流入速度7 cm/sの時のCFD結果
(a: 平板型アノード平行配置, b: 平板型アノード蛇行配置, c: 円筒アノード千鳥配置)

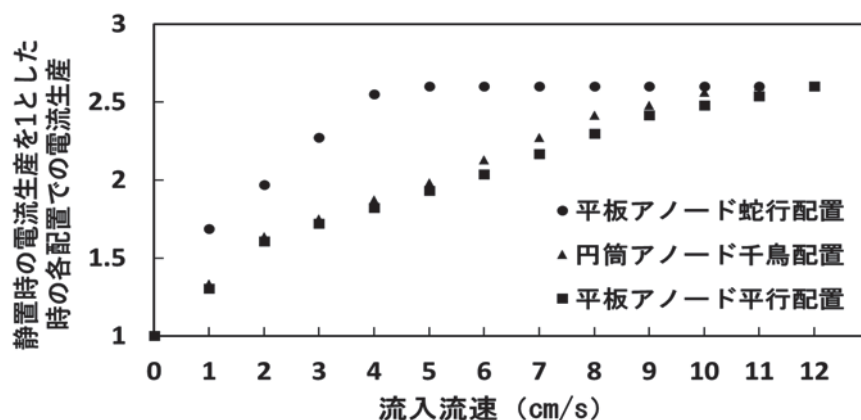
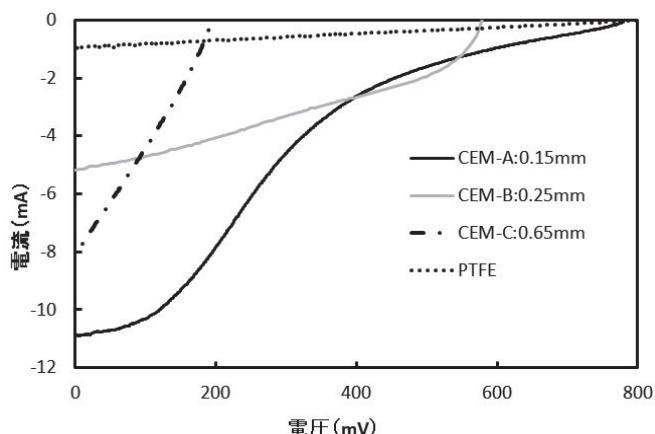


図12 流入速度と静置時の電流生産を1とした時の各配置における電流生産

3.5 下水における電流生産に適したイオン交換膜の選定

膜厚の異なる3種のカチオン交換膜を用い、下水を溶媒とした水素酸化電池において作用極にカソード、対電極および参照極をアノードに接続してセル全体の開回路電圧測定ならびにLSV測定を行った。OCP測定では、時間の経過とともに、下水中に吹き込んだ水素酸化により生じた電子がアノードで帯電しカソードとの電圧差が大きくなる様子が観察された。電圧の増加が安定した時点のOCPを測定した結果、CEM-A、CEM-B、CEM-Cで、それぞれ780 mV、750 mV、190 mVであった。この各OCPから0 Vまでの電圧範囲でLSV測定を行った結果、CEM-Aで最も生産電流が大

きく(図13), 0Vにおける各膜の生産電流は - 11 mA (CEM-A), - 5. 2 mA (CEM-B), -8.1 mA (CEM-C)となった。これより, 下水中の電流生産に用いるCEMとして膜厚0.15 mmのCEM-Aを用いることとした。



3.6 MFC装置における下水からの電流生産

CEM-Aを用いたMFCを製作し, MFC 図13 CEMの膜厚が下水を溶媒とした水素酸化電池の電流生産に与える影響
運転を行った結果を図14に示す。下水中で100~33Ωの外部抵抗を介して分極した結果, 運転開始後6時間で1W/m³の電力出力を得た。その後, 下水中の有機物の消費により出力電力が減少したら汚水を入れ替えるバッチ運転を10日まで行った後水理的滞留時間を8時間として連続運転を行った結果, 培養開始から20日以降, 出力電力が7 W/m³-MFC体積で安定した。

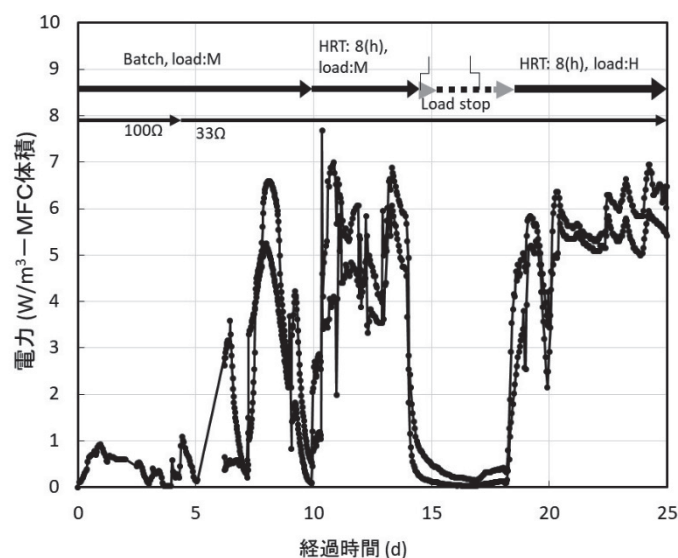


図14 MFCにおける出力電力の推移(n=2)

3.7 発電効率の評価

MFCを設置した汚水における有機物の除去率について, 流入水と流出水におけるCOD_{Cr}の増減から計算した結果, 平均55%の除去率が得られた(図15)。汚水中のCOD_{Cr}濃度を安定して減少できていた。また, HRTを8時間のクーロン効率は平均17%, 発電効率は平均0.12kwh/kg-CODであった。これより, 仮にこのMFCを下水処理施設に20%体積比で充填した場合, 下水消費電力の約11%相当の発電が可能となることが示された。

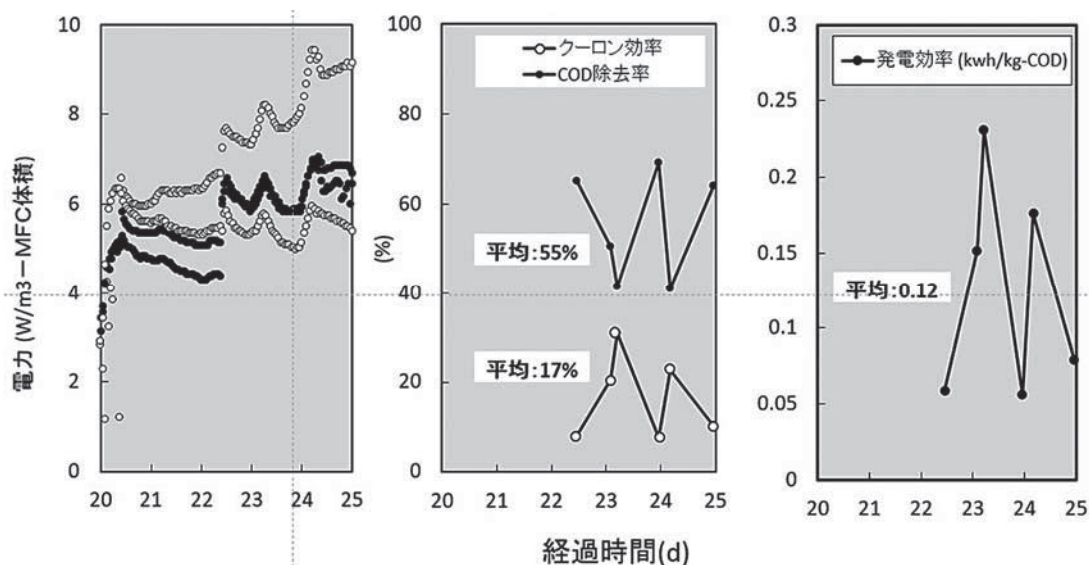


図15 CODer除去率、クーロン効率および発電効率

4. まとめ

MFCのアノード改良に取り組んだ結果、アノード表面の親水化では植種から一定期間の電流生産は促進されたが、時間経過により未処理での電流生産値と同程度となり効果は限定的であった。一方、下水の流速が電流生産に与える影響は大きく、実際の下水流路にMFCを設置する際、アノードの配置が出力に影響することが示されたことから、CFD解析により最も出力が高く見込めるMFCの配置方法を検討することが重要である。また、下水から電流生産を行うMFC装置に適したイオン交換膜の検討を行った結果、膜厚0.15mmのイオン交換膜を選定した。本膜を用いたMFCを下水中で運転した結果、出力電力が7 W/m³-MFC体積、発電効率は0.12kwh/kg-CODであった。仮にこのMFCを下水処理施設に20%体積比で充填した場合、下水消費電力の約11%に相当する発電が可能となることが示された。現状、下水道のネットゼロエネルギー化に向けては、さらなるMFCの出力向上が望まれるとともに、汚泥ガス発電や消化汚泥の固形燃料との組み合わせることが求められる。MFCの出力向上の手段としては、反応面積比、MFC充填率の増加、さらにはMFC配置による流速で遺書による基質拡散律速の解消による単位反応面積あたりの出力電力の向上が考えられる。

参考文献

- [1] 国土交通省下水道政策研究委員会.平成26年.新下水道ビジョン
- [2] Bruce E. Logan, Bert Hamelers, René Rozendal , Uwe Schröder , Jürg Keller,Stefano Freguia ,Peter Aelterman ,Willy Verstraete ,and Korneel Rabaey. 2006. Microbial Fuel Cells: Methodology and Technology.Environ.Sci.Technol, 40 (17) pp 5181–5192
- [3] 国土交通省水管理・国土保全局下水道部, 国土交通省国土技術政策総合研究所下水道研究部 下水道技術ビジョン 平成27年12月策定, 平成30年2月一部改定
- [4] Jincheng Wei, Peng Liang, Xia Huang. 2011. Recent progress in electrodes for microbial fuel cells, Bioresource Technology 102 9335–9344
- [5] Li W-W, Sheng G-P, Liu X-W, Yu H-Q. 2011. Recent advances in the separators for

microbial fuel cells. *Bioresource. Technology* 102(1), 244–252.

- [6] **Hays, S.; Zhang, F.; Logan, B.E.** 2011. Performance of two different types of anodes in membrane electrode assembly microbial fuel cells for power generation from domestic wastewater. *J. Power Sources* 196, 8293–8300.
- [7] **Heidrich, E.; Curtis, T.; Dolfing, J.** 2010. Determination of the internal chemical energy of wastewater. *Environ. Sci. Technol.* 45, 827–832.
- [8] **Anthony Janicek, Yanzen Fan, Hong Liu.** 2014. Design of microbial fuel cells for practical application: a review and analysis of scale-up studies. *Biofuels*, 5(1), 79–92
- [9] 飯田和輝 吉田奈央子 2018「微生物燃料電池の下水処理への適用」環境浄化技術 vol.17 No.3