

アルカリ材造粒物を利用したヘドロの資源化 に関する研究

広島大学大学院工学研究院 准教授 日比野忠史

概要：

有害なヘドロを資源化し、同時に都市河川の環境を再生して人々の生活環境を劇的に改善する研究として位置付けられる。電気エネルギーを取り出すことによって行うヘドロの浄化(無害化)効率を向上させるためにアルカリ材の混合をどの様に行えばよいかを実験的に把握する。

ヘドロに、アルカリ材の種類(例えば鉄鋼スラグ、石炭灰等)や使用方法(量、粒径等)を変えて混合することにより①ヘドロから電気エネルギーを効率的に取得する使用方法を確立し、有機ヘドロを無毒化して、建設材料として利用すること、②作成した建設材料の一軸圧縮強度、浸透による有害物質の流出特性を明らかにして建設材料としての利用価値を向上させる技術開発を行う。本年度は有機分解～通電理論を確立し、ヘドロから電気エネルギーを取り出してヘドロを浄化する技術の開発をした。さらに、アルカリ材の使用による微生物燃料電池の性能向上の定量化実験を実施しアルカリ材の利用法を提案した。

キーワード：石炭灰造粒物、堆積汚泥、微生物燃料電池、ヘドロ浄化

1. はじめに

我が国が急速な発展を遂げた高度経済成長期には、社会基盤の早急な整備に対するニーズが強く、生活インフラが急ピッチで整備された。計画を越える近年の人口の集中は下水処理設備を脆弱化し、その結果河口水域への有機排水の放流によって有機汚濁された河岸や海底にはヘドロと呼ばれる有機物を多量に含む微細粒子が還元性の強い状態で堆積した。強い還元状態下にある有機泥は嫌気分解され、悪臭、生物生息環境の悪化、親水性の低下といった環境問題を引き起こしている。河岸に堆積するヘドロは親水性を損ない、都市河川の価値を低下させている。一般的にヘドロは浚渫により処分させることが多いが、浚渫したヘドロは産業廃棄物としての処理を行わなければならないため、根本的に対処することは少ない。

ヘドロ問題への対策技術のひとつに微生物燃料電池(SMFC : Sediment microbial fuel cells)があり、嫌気性微生物の代謝活動から電気エネルギーを回収¹⁾し、有機汚濁

を受けた土壌の環境を修復する技術として注目を集めている。SMFC は高いエネルギー変換効率と持続可能性というメリットを持つが、その回収電力が実用電力としては非常に小さい²⁾ことから、実用化には至っていない。また、SMFC を用いて浄化されるヘドロを定量化するための知見が少なく、浄化量を推定できないことも実用化への障害となっている。ヘドロを現地において処理する「堆積ヘドロから電気エネルギーを回収して浄化する方法」、 「ヘドロ資源(建設材料)へと転換する方法」を確立することが本研究の目的・意義である。

本年度は、ヘドロの資源化に向けて、「堆積ヘドロから電気エネルギーを回収して浄化する方法」について検討した。すなわち、SMFC の発電性能を向上させるため、アルカリ材造粒物を用いた時の効果と浄化量を定量化することを目的とした研究を行った。

2. SMFC の発電と性能低下(濃度分極)のメカニズム

(1) 電流発生のメカニズム

図-1 に SMFC の発電メカニズムを模式的に表した。堆積泥中で微生物が堆積泥に含まれる有機物を分解し、有機物が酸化され微生物が電子と水素イオンを生成する。生成された電子は、電子伝達物質 (Mediator) によって電極に輸送される³⁾。電子伝達物質は酸化体である硫酸イオン (SO^{2-})、3 価鉄イオン (Fe^{3+})、4 価マンガンイオン (Mn^{4+}) 等の、電子受容体 (EA: Electron Acceptor) と呼ばれる物質に受け取られる。電子を受け取った EA は、還元体である硫化水素 (H_2S)、2 価鉄イオン (Fe^{2+})、2 価マンガンイオン (Mn^{2+}) 等の電子供与体 (ED: Electron Donor) に変換 (還元) される。ED は堆積泥層 (アノード層) に埋め込まれたアノード電極に電子を放出し、アノード電極に電子が運ばれる。蓄積された電子は外部抵抗を経由し上部の水層 (カソード層) に設置されたカソード電極に送られるが、これと同時に、陽イオンが堆積泥層から水層に移動し、電気的釣り合いが保たれる。カソード電極では、最終電子受容体 (TEA: Terminal Electron Acceptor) である溶存酸素と水素イオンを用いて水が生成される。これらの負電荷と正電荷の移動によって電流を発生させるのが SMFC の電流発生 (発電) メカニズムである。

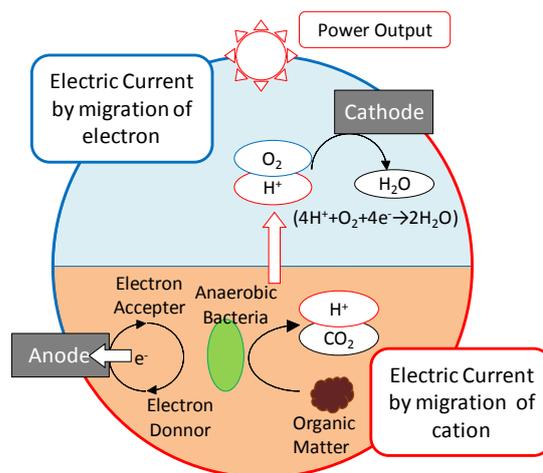


図-1 SMFC の発電メカニズム

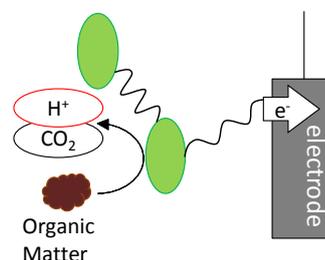


図-2 微生物による Anode 電極への直接電子伝達

(2) 固体電子受容体への直接電子伝達

EA と ED を用いた電子伝達の他にも電子伝達の機構がある。鉄還元菌の中には溶存態の Fe^{3+} だけでなく固体の酸化鉄やアノード電極に電子を直接伝達できるものがある⁴⁾。これらの菌は、ナノワイヤ (図-2) と呼ばれる繊毛状の伝導体物質を細胞外に持ち直接電子を伝達する。さらに、ナノワイヤによる電子伝達は個体間でも行われており、微生物群集が電子をやり取りするネットワークを形成していると考えられている。

(3) 電極での濃度分極による電位差の低下

SMFC の起電圧が小さいのは有機泥の持つ酸化還元電位が高いこと、発電性能が低い原因は内部抵抗から引き起こされる過電圧 (電圧の損失) が大きいことである。過電圧には活性化ロス・代謝ロス・オーミックロス・濃度分極という 4 種類の内部抵抗があり、高電流域では濃度分極が卓越することが知られている⁵⁾。

濃度分極は電極への酸化還元種の物質移動が滞り、電流の発生を制限することで起こる。また、電極への反応種の拡散による物質移動が限られているため主に高い電流域で卓越する現象である。アノード電極であれば還元体 (ED) の供給不足・酸化体 (EA) の蓄積原因である。この現象が酸化体と還元体の比を高くし、電極電位が低くなり、高く (ORP を低く) する。カソード電極では逆

に、酸化体 (TEA) の供給不足・還元体 (H_2O) の蓄積が酸化体と還元体の比を小さくし、電極電位が低くなり、取得電位が小さくなる。

3. ヘドロ (有機泥) の浄化とアルカリ材造粒物の利用

電気化学的にヘドロを浄化する技術である SMFC に対してその化学特性と物理特性の両面からヘドロの浄化を行うアルカリ材造粒物は、SMFC の性能向上に効果的である可能性がある。本実験ではアルカリ材造粒物を用いた時の SMFC の性能を評価し、アルカリ材造粒物の利用法を確立することを目指している。

(1) 嫌気性分解過程での生成物

図-3 にはヘドロ中に含まれている有機物の分解過程が示されている。嫌気性分解過程では、多糖類、タンパク質、脂質等の高分子の有機物は①の加水分解過程で単糖類、アミノ酸、高級脂肪酸に分解される。続いて②の酸生成過程で単糖類、アミノ酸はアルコール類や低級脂肪酸に分解される。さらに③のアセテート生成過程によってアルコール類や高級脂肪酸はアセテートに分解される。また、生成されたアセテートは④の過程で無機化され、

二酸化炭素やメタンとなる⁹⁾。①, ②, ③, ④のいずれの分解過程においても嫌気性細菌が電子受容体 (EA) を用いて基質を分解する時に還元物質 (ODU) である電子供与体 (ED) が生成され、底質中の ORP は低下する。また、②, ③の酸生成過程, アセテート生成過程においては酢酸等の酸が生成されるため、H⁺が生成され、pH が低下する。一方、生成された H⁺と TEA を利用して還元反応を起こす細菌 (水素資化性細菌) も存在し、H⁺を消費する反応でも ODU は生成されるため、ORP は低下する。

図-4には有機物の嫌気性分解でのpHの変化を示している。嫌気性細菌は図-3で示される過程で有機物を無機化するが、その時のpHで活性度が判断できる。加水分解や酸性生成反応が最も活発な期間は発酵期と呼ばれ、この期間のpHは5~6の酸性領域にある。その後、微生物の活性は衰退し、pHが6.8程度の減退期に移行する。これらの期間では加水分解と酸生成反応が行われている。その後、pHは7~7.4程度になり、メタン発酵などの無機化反応が行われるアルカリ期に入る。

(2) SMFC を用いたヘドロの浄化

有機物の分解時に発生する電子の取り出し速度を向上させることにより、微生物の活動が促進される底質環境を創ることができる。ただし、1個のSMFCが浄化できる範囲は電極から数 cm であることから、浄化したい規模に合わせた利用法を考えることが必要である。有機物の浄化はマイクロオーダーの範囲で行なわれるが泥内に含有される鉄、マンガン、硫黄等のイオンはMediator (電子伝達物質) として働き、電極への電子伝達距離を数 cm オーダまで延長している。さらに、浄化距離を延ばす簡便な方法として、炭等の電子伝達剤やアルカリ剤を堆積泥層に混入させる方法がある。図-5にSMFCにより下水汚泥の浄化した例を示した。SMFCによりタンパク質等の不安定な有機物の低下が顕著である。自然環境の再生を目指した場であれば生物の棲息環境を整えることにより浄化の加速が期待できる。SMFCによってヘドロ層内の電子を強制的に取り出すことにより、毒性の高い硫化水素の生成や酸素の消費が抑制され生物の場が形成される。無害化された有機物は栄養分への変換が可能となり底生生物に利用させることで、生物自信の力で豊かな生態系を長期的に取り戻させることが期待できる。

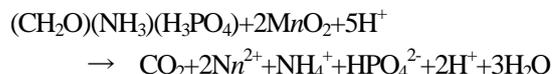
(3) アルカリ材造粒物の特性

アルカリ材造粒物は様々な酸化物を溶出しヘドロ場の環境修復に用いられる技術として用いられている。本研

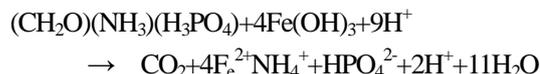
表-1 3種類の電子受容体による代表的な有機物:

(CH₂O)(NH₃)(H₃PO₄)の無機化反応と電子受容体の酸化数の変化
(電子受容体: マンガンイオン・3価鉄イオン・硫酸イオン)

マンガン還元 (Mn⁴⁺ → Mn²⁺)



鉄還元 (Fe³⁺ → Fe²⁺)



硫酸還元 (S⁶⁺ → S²⁻)

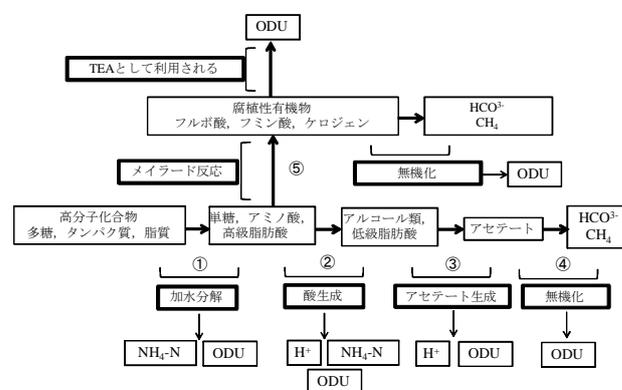
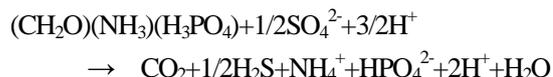


図-3 堆積物中の有機物の嫌気性分解過程

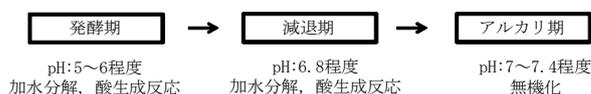
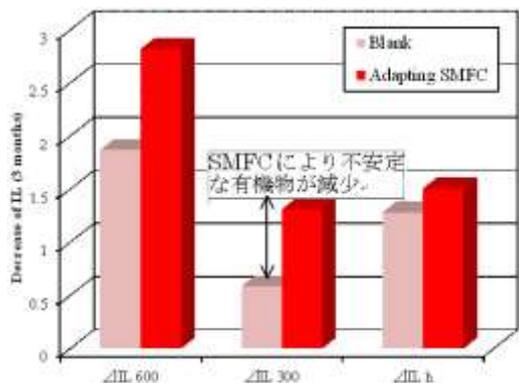


図-4 嫌気性分解に伴う pH の変化

究ではアルカリ材として石炭灰を用いた。石炭灰造粒物は石炭火力発電所から排出される産業副産物である石炭灰を造粒・固化したものである。石炭灰造粒物の外観は図-6、組成は表-2 に示されている。石炭灰造粒物は、主成分を酸化ケイ素とし、酸化カルシウムや酸化鉄などの酸化物から成る材料である。石炭灰造粒物に含まれる酸化カルシウムは水中で水和反応を起こすことで水の pH を上昇させる働きを持つ。石炭灰造粒物は、フライアッシュをセメントで造粒固化したもので、概ね球形をした粗砂~碎石の粒子径(~40mm)を持つ材料である。石炭灰造粒物は、有機泥の浄化 (有機物の剥離や分解、硫化水素の吸着等) を促進し、有機泥のヘドロ化 (還元化) を抑制する特性を持つ。一方、石炭と生石灰を混合燃焼して発生する石炭灰から作製する石炭灰粉は、CaO を多く



IL600：強熱減量値（600℃で燃焼する物質）

IL300：不安定な有機物量（300℃で燃焼する物質）

ILh：腐植性有機物量 (I(a)V-I 特性)

図-5 SMFCによる有機泥の浄化の例

含むために有機泥を混入することで高圧縮性の強度を持つという特性もある。石炭灰造粒物の覆砂としての効果は、概有の研究によりリン等の吸着効果がこれまで報告^{7,8)}されている他、石炭灰中に存在する可溶性シリカの水域への溶出に伴ってシリカを取り込んで外殻を形成する珪藻類が卓越して着生・繁茂する可能性が示唆されている⁹⁾。なお、中海浄化事業において、石炭灰造粒物散布した3年後においてアサリ・サルボウの増殖が砂と対比して優れた結果（漁獲高の増大）や石炭灰造粒物内で飼育されたアサリの食品としての安全性の検証も報告されている。

4. ヘドロの資源化を目指した SMFC の性能向上

ヘドロの資源化を目指す時には高い電圧の取得よりも回収効率（電子伝達能力）の向上が求められる。本研究では石炭灰造粒物を用いることにより Anode 電極への電子伝達範囲の拡大効果と陽イオンのカソード層への拡散抑制について室内実験により考察した。

(1) SMFC の貧酸素化水塊の生成抑制

SMFC による電子の強制回収ヘドロの酸素消費抑制しヘドロの浄化につながる。ただし、ヘドロ内で ODU を EA に変化する効率を増大させる。ODU の減少は分解によって ODU はヘドロ層の全域で生成されるのに対し SMFC による ODU の酸化は電極周辺に限られる。酸素消費抑制の効率を上げるためには広い範囲から電子を回収すること、電流密度を向上させることが求められる。電流密度の向上のためには過電圧（電圧の損失）を減少させることが必要条件となる。

(2) Mediator を混入したアノード電極の性能向上

本研究では、有機泥を Anode 基質、塩水を Cathode



図-6 石炭灰造粒物（粒径5mm以下）

表-2 石炭灰造粒物の特性（製造業者公表値）

項目	内容
化学成分	SiO ₂ : 44%
	Al ₂ O ₃ : 13%
縮固め特性	CaO : 21%
	Fe ₂ O ₃ : 4%
	その他 : 18%
	(内、カーボン9%)
	最大乾燥密度 : $\rho_{max}=10.55\text{kN/m}^3$
力学特性 (IEc 縮固め状態)	最適含水比 : $w_{opt}=43.1\%$
	平均出荷時含水比 : $w_o=23\%$
	コーン貫入試験 : 13.3N/mm^2
	CBR 試験 : 81.5%

基質とする SMFC を用いて、Mediator の機能を持つ酸化鉄を有機泥層に混合し、Mediator による電流密度の増加効果を確認している^{3,4)}。Mediator に酸化鉄を用いたのは、鉄還元菌が直接電子伝達機能を有しており、鉄イオンの供給は ODU の持つ電子伝達能力と直接電子伝達の両方の機構で電流密度の向上に寄与するものであると考えたためである。

(3) アルカリ材造粒物による電流密度向上効果の検証

プラスチック製の円筒形容器（高さ 14 cm, 直径 8 cm）に有機泥①を 165 cm³投入し、底泥中央部に 25 cm² (5 cm × 5 cm) の carbon cloth を Anode 電極として埋設した。また、Cathode 基質の塩水は塩分濃度を 3.0%とし、Anode 電極と同面積の carbon cloth を Cathode 電極として設置した。導線には Ni 線（株式会社 Niraco 製）を用い、100Ωの外部抵抗と共に Anode 電極と Cathode 電極を接続した。アルカリ材造粒物の使用は図-7 に示すように(a)有機泥との混合と泥層上への散布、(b)散布のみ、(c)使用なしの3ケースでの分極特性(V, I)の測定を行なった。

図-8 に測定された V-I 特性、P-I 特性と電極電位曲線を示した。V-I 特性、P-I 特性は、石炭灰造粒物の散布および混合によって発電性能が向上したことを示している。造粒物の散布によりカソード電極の性能向上、混合によりアノード電極の性能向上が起こっている。散布、混合を同時に行なうことにより、約 3.4 倍

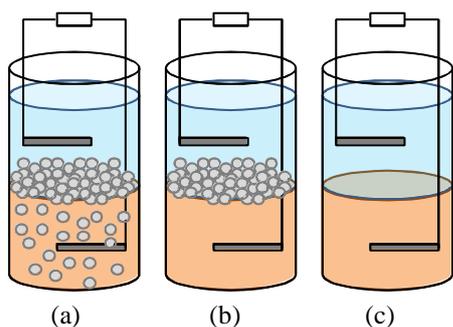


図-7 実験装置図(a)散布及び混合・(b)散布のみ・(c)使用なし

($0.53\text{mW/m}^2 \rightarrow 1.78\text{mW/m}^2$) の最大電力密度が得られている。また、得られた性能の向上は石炭灰造粒物の混合によってアノード電極の電位が卑に変化したことと、石炭灰造粒物の散布によって Cathode 電極の電位が貴に変化したことが要因であることがわかる。造粒物の混合や散布による性能の劣化などは見られず、石炭灰造粒物の混合および散布が SMFC の性能向上に効果的であることが明らかとなった。

5. 結論

ヘドロから電気エネルギーを取り出すことによって浄化を促進する技術が開発された。

ヘドロから電気エネルギーを取得できる微生物燃料電池（開発済）を利用したヘドロ浄化量の定量評価のための実験を実施し、浄化（発電）効率を向上させるためのアルカリ材の使用法の確立を行った。

有機汚泥に有機汚泥の酸化還元電位（ORP）が上昇し酸素消費能力を下げる能力を持つ SMFC による、有機汚泥の浄化能力の向上を試みた。産業廃棄物である石炭灰を造粒したアルカリ造粒物を用いることで SMFC 出力を安定させることができた。以下にこれらの詳細をまとめた。

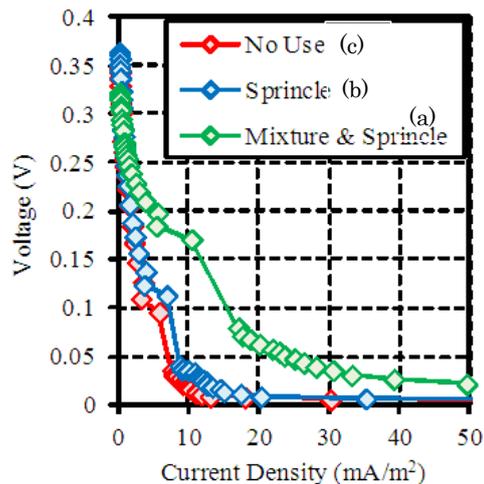
(1) SMFC 出力を不安定させる要因

SMFC 出力の不安定は有機汚泥からのイオン溶出によるカソード層の水質変化とアノード層である有機汚泥の性状変化に依存していることを明らかにした。

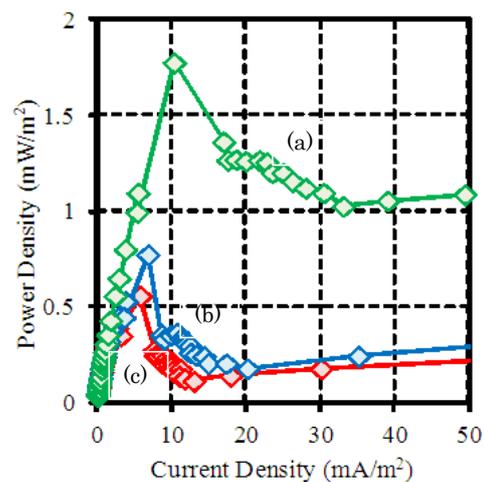
(2) SMFC による有機汚泥の浄化機構

電力回収量や回収特性（回収速度）による有機汚泥の性状変化から、有機汚泥に含有する有機物の分解機構を明らかにした。

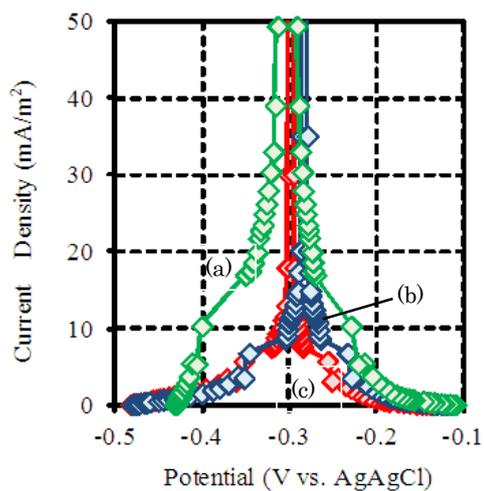
(3) SMFC 性能へのアルカリ造粒物の効果



(a)V-I 特性



(b)P-I 特性



(c)電極電位曲線

図-8 分極特性の比較

アルカリ造粒物から溶出した陽イオンによって変化するカソード層の水質が、カソード電極性能を低下させていることを明らかにした。さらに、アルカリ造粒物を使

用は有機汚泥の分解のみならず、SMFC 出力の安定化に効力があることがわかった。

これらの結果、ヘドロから電気エネルギーを取り出すことによって浄化を促進する技術が開発された。

参考文献

- 1) Berk, R. S., Canfield, J. H., 1964. Bioelectrochemical energy conversion. *Appl. Microbiol.* 12: 10-12.
- 2) Bond, D. R., Holmes, D. E., Tender, L. M., Lovley, D. R., 2002. Electrode reducing microorganisms that harvest energy from marine sediments. *Science* 295: 483-485.
- 3) Lovley, D. R., Holmes, D. E., Nevin, K. P., 2004. Dissimilatory Fe (III) and Mn (IV) Reduction. *Adv. Microb. Physiol.* 49: 219-286.
- 4) Kim, B. H., Kim, H. J., Hyun, M. S., Park, D. H., 1999. Direct electrode reaction of Fe(III) reducing bacterium, *Shewanella putrefaciens*. *J. Microbiol. Biotechnol.* 9:127-131.
- 5) Rabaey, K., Verstraete, W., 2005. Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation. *Trends Biotechnol.* 23: 291-298.
- 6) Madsen, M., Holm-Nielsen, J. B., Esbensen, K. H., 2011. Monitoring of anaerobic digestion processes: a review perspective. *Renewable Sustainable Energy Rev.* 15: 3141-3155.
- 7) Asaoka, S., Yamamoto, T., 2009. Remediation of organically rich sediment with granulated coal ash. *J. Water and Waste* 51(2): 157-163.
- 8) Asaoka, S., Yamamoto, T., Hayakawa, S., 2009. Removal of hydrogen sulfide using granulated coal ash. *J. Japan Soc. Water Env.* 32(7): 363-368.
- 9) Asaoka, S., Yamamoto, T., Osamu, K., 2009. Effects of granulated coal ash as a sediment amendment on benthic microalgae and microbial communities in the sediment. *J. Water Waste* 51(3): 61-68.