

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4030533号
(P4030533)

(45) 発行日 平成20年1月9日(2008.1.9)

(24) 登録日 平成19年10月26日(2007.10.26)

(51) Int. Cl.	F I
CO2F 3/28 (2006.01)	CO2F 3/28 ZABA
CO2F 1/461 (2006.01)	CO2F 1/46 IO1A
CO2F 1/50 (2006.01)	CO2F 1/46 IO1C
CO2F 1/76 (2006.01)	CO2F 1/50 510A
CO2F 3/34 (2006.01)	CO2F 1/50 520P

請求項の数 4 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-201607 (P2004-201607)
 (22) 出願日 平成16年7月8日(2004.7.8)
 (65) 公開番号 特開2006-21130 (P2006-21130A)
 (43) 公開日 平成18年1月26日(2006.1.26)
 審査請求日 平成17年9月15日(2005.9.15)

(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願(平成16年度、環境省、地球温暖化対策技術開発事業、産業活力再生特別措置法30条の適用をうけるもの)

(73) 特許権者 000001889
 三洋電機株式会社
 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
 (74) 代理人 100131071
 弁理士 ▲角▼谷 浩
 (72) 発明者 小川 ゆい
 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
 (72) 発明者 山田 淳
 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

審査官 伊藤 紀史

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素発生装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも有機物と窒素化合物とを含む被処理水が供給され、第1の微生物により前記被処理水中に含まれる前記有機物を分解して水素を発生させる第1の工程を行う処理槽と、前記処理槽において前記第1の工程により処理された後の前記被処理水中に含まれるアンモニア及びBODを低減させる第2の工程を行う電解装置又はオゾン装置と、前記第2の工程により処理された後の前記被処理水中に含まれる前記有機物及び前記窒素化合物を第2の微生物により分解して窒素を発生させる第3の工程を行う脱窒槽と、前記電解装置又は前記オゾン装置の後段で且つ前記脱窒槽の前段に硝酸添加手段と、を備え、前記第3の工程により発生する前記窒素を前記処理槽内に供給することを特徴とする水素発生装置。

10

【請求項2】

前記脱窒槽において前記第3の工程により処理された後の被処理水が供給される電解槽と、少なくとも一対の電極と、を含む電解手段を備え、前記一対の電極に通電することにより、前記被処理水中の有機物及び/又は窒素化合物を除去することを特徴とする請求項1記載の水素発生装置。

【請求項3】

前記脱窒槽において前記第3の工程により処理された後の被処理水に次亜ハロゲン酸を添加する次亜ハロゲン酸添加手段を備えたことを特徴とする請求項1又は請求項2記載の水素発生装置。

【請求項4】

20

前記脱窒槽は被処理水を流入する被処理水流入部を底部に備えたことを特徴とする請求項1乃至請求項3記載の水素発生装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水素を発生する処理槽の後段に、該処理槽からの残渣や排水中に含まれる有機物を低減するための処理装置を備えた水素発生装置に関する。

【背景技術】

【0002】

食品廃棄物（生ゴミ）、し尿、産業廃水、下水などの有機性排水から水素を生産する方法として、水素生成菌を用いて有機性廃水に含まれる有機物を分解する水素発酵方法が提案されている。水素は燃料電池として高い効率で電気エネルギーへ変換できること、発熱量が石油の3～4倍であること、燃焼後は水のみが生じるため環境負荷が少ないことなど多くの利点を有している。

【0003】

しかしながら、上記の如き水素発酵方法においては、発酵後の残渣や排水中のBOD（生物学的酸素要求量）が非常に高く、このBODを低減するための処理装置が必要となる。従来、BODの処理装置として好気条件による生物的处理、若しくはメタン発酵処理などが用いられている。

【0004】

特許文献1には、嫌気性生物処理工程において有機性廃水を分解し、この嫌気性生物処理工程からの排水を好気条件で生物的处理を行い前記排水中のBODを分解する方法が開示されている。しかしながら、係る好気条件での生物的处理を用いた方法では、設備の設置面積が大きく、また曝気するためのエネルギーが必要になるという問題がある。

【0005】

また、特許文献2には、水素発酵の後段にてメタン発酵処理を行い、メタンを発生させると共に、廃液中のBODを低減することが開示されている。しかしながら、このようなメタン発酵処理方法では、設備の設置面積が大きく、またメタン発酵処理ではBODの低減能力が低く残渣も発生するという問題があった。

【特許文献1】特開平10-192889号公報

【特許文献2】特開2001-149983号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、食品工場排水、食品廃棄物（生ゴミ）、し尿（家畜し尿）、産業廃水、下水などの有機性排水から水素を生成する処理槽から生ずる残渣や排水中に含まれる有機物を、設置面積やコストを抑制しつつ高効率で処理可能に構成した水素発生装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の水素発生装置は、少なくとも有機物と窒素化合物とを含む被処理水が供給され、第1の微生物により前記被処理水中に含まれる前記有機物を分解して水素を発生させる第1の工程を行う処理槽と、前記処理槽において前記第1の工程により処理された後の前記被処理水中に含まれるアンモニア及びBODを低減させる第2の工程を行う電解装置又はオゾン装置と、前記第2の工程により処理された後の前記被処理水中に含まれる前記有機物及び前記窒素化合物を第2の微生物により分解して窒素を発生させる第3の工程を行う脱窒槽と、前記電解装置又は前記オゾン装置の後段で且つ前記脱窒槽の前段に硝酸添加手段と、を備え、前記第3の工程により発生する前記窒素を前記処理槽内に供給することを特徴とする。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 8 】

請求項 2 記載の水素発生装置は、請求項 1 記載の水素発生装置において、前記脱室槽において前記第 3 の工程により処理された後の被処理水が供給される電解槽と、少なくとも一対の電極と、を含む電解手段を備え、前記一対の電極に通電することにより、前記被処理水中の有機物及び / 又は窒素化合物を除去することを特徴とする。

【 0 0 0 9 】

請求項 3 記載の水素発生装置は、請求項 1 又は請求項 2 記載の水素発生装置において、前記脱室槽において前記第 3 の工程により処理された後の被処理水に次亜ハロゲン酸を添加する次亜ハロゲン酸添加手段を備えたことを特徴とする。

10

【 0 0 1 0 】

請求項 4 記載の水素発生装置は、請求項 1 乃至請求項 3 記載の水素発生装置において、前記脱室槽は被処理水を流入する被処理水流入部を底部に備えたことを特徴とする。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 3 】

本発明によれば、有機物を含む被処理水から水素を発生させると共に、水素発生後に生ずる残渣や排水に含まれる有機物を低減可能な水素発生装置が提供される。また本発明の別の目的は、水素の発生効率を高めることにある。

【 発明を実施するための最良の形態 】

20

【 0 0 1 4 】

次に、本発明の好適な実施の形態を図面に基づいて詳細に説明する。尚、本実施形態は、生ゴミ等の食品廃棄物の固形分を含む排水（以下、有機性排水とする）から水素を発生させる場合について説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【 実施例 1 】

【 0 0 1 5 】

以下、図面に基づき本発明の一実施例を詳述する。図 1 は、本発明の一実施例としての水素発生装置の概略構成図を示している。水素発生装置 1 は、有機性排水から嫌気性微生物又は通性嫌気性微生物のはたらきにより水素を発生させ、この水素を図示しない回収装置により回収可能な様に構成される。

30

【 0 0 1 6 】

本実施の形態において、水素発生装置 1 は、有機性排水の前処理を行う前処理装置 2 と、該前処理装置 2 の後段に配置され、前処理装置 2 から排出された有機性排水が供給され、この有機性排水中の有機物を微生物によって分解、発酵させ水素を発生させる水素発酵槽 3 と、該水素発酵槽 3 を水素発酵に好適な温度である + 2 5 ~ + 5 0 、より好ましくは + 3 7 に保持するためにヒータやクーラー等により構成される温度調整手段としての温度調整部 4 と、水素発酵槽 3 から排出された有機性排水が供給され、この有機性排水に硝酸塩を添加するための硝酸添加装置 1 0 と、該硝酸添加装置 1 0 から排出された有機性排水が供給され、この有機性排水中の有機物と窒素化合物を微生物の働きによって分解する脱室処理装置 5 と、この脱室処理装置 5 から発生する窒素を前記水素発酵槽 3 に供給する搬送管 7 と、脱室処理装置 5 の後段に配置され、脱室処理装置 5 から排出された有機性排水中の有機物、窒素化合物やリンを除去するための排水処理装置と、を備える。

40

【 0 0 1 7 】

前処理装置 2 は、有機性排水中の固形分を粉碎又はスラリー状にするなどして、その後段に配設される水素発酵槽 3、硝酸添加装置 1 0、脱室処理装置 5 及び排水処理装置 6 における配管等での前記固形分による詰まりを防止すると共に、有機性排水中の有機物を微細化及び変成させるなどにより、水素発酵槽 3 又は脱室処理装置 5 での微生物による有機物の分解効率を向上させ、水素等の発生効率を向上させるために設置されものであり、例えば図 2 の 2 A に示されるようにディスパーザ 1 0 0、沈殿分離槽 2 0 0、固液分離装置 3 0 0 及びコンポスト装置 4 0 0 により構成されるもの、若しくは図 3 の 2 B のようにス

50

ラリー生成機を用いたものが使用される。

【0018】

水素発酵槽3内には、図示しない水素生成能を有する微生物である嫌気性の水素生成菌、又は通性嫌気性の水素生成菌が導入されている。嫌気性の水素生成菌としては、クロストリジウム属(*Clostridium*)に属する菌が使用される。また、通性嫌気性の水素生成菌としては、通性嫌気性細菌であるセルロール分解菌(*Paenibacillus*(*Bacillus*) *polymyxa*)、ペニバチルス・マセランス(*P. macerans*)、エンテロバクター・エロゲネス(*Enterobacter aerogenes*)やエンテロバクター・クロアカエ(*Enterobacter cloacae*)等のエンテロバクター属細菌、大腸菌(*Escherichia coli*)、クレブシエラ・ニューモニア(*Klebsiella pneumoniae*)、シュードモナス・スツツェリ(*Pseudomonas stutzeri*)、ルミノコッカス(*Ruminococcus*)、ビフィドバクテリウム(*Bifidobacterium*)等が使用可能である。

10

【0019】

尚、水素発酵槽3で発生した水素ガスは、所定のポンペ、水素吸蔵合金などに収容されるか、又は図示しない水素導入管により搬送され、必要に応じて精製器を経た後、例えば燃料電池の燃料として用いられる。

【0020】

硝酸添加装置10は、水素発酵槽3からの水素発酵後の残渣を含む有機性排水に硝酸塩を添加するための装置であり、混合タンク11と、硝酸塩添加部12と、を備える。硝酸添加装置10は、その後段に配置される脱窒処理装置5において有機性排水中に含まれる有機物を後述する脱窒菌により分解するのに必要な量の硝酸塩を有機性排水中に添加するための装置であり、混合タンク11内に有機性排水が導入されると硝酸塩添加部12により必要な量の硝酸塩が当該混合タンク11内に添加され有機性排水中に溶解される。硝酸添加装置10にて有機性排水中に添加する硝酸塩としては、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸アンモニウム等が使用可能である。

20

【0021】

脱窒処理装置5には、上昇流汚泥床法(以下、USB法とする)が採用された生物脱窒処理装置が用いられる。脱窒処理装置5は、脱窒槽51と、汚泥層52と、ガストラップ53と、有機性排水の供給部である供給口54と、脱窒槽51内で脱窒処理された有機性排水を排出するための排出口55と、を備える。

【0022】

尚、USB法が採用された生物脱窒装置は、1日当りに処理するBOD量(kg)を当該生物脱窒槽の容積(m^3)で除した値、所謂BOD容積負荷が $10.0(kg/m^3/day)$ 以上であり、他のBOD低減方法である例えば好気条件による生物的処理($0.5(kg/m^3/day)$)などよりも大きく、より高効率にBOD低減を行うことができるようになる。

30

【0023】

汚泥層52には、脱窒菌の付着担体を用いることなく、脱窒菌(不図示)が自己造粒したグラニュール汚泥を形成させ、脱窒槽51内に高密度且つ高濃度に微生物(脱窒菌)を含む活性汚泥が保持される。尚、グラニュール汚泥は嫌気性微生物が集合した略塊の如きものであり、他の人工的に作られた多孔質担体、即ちPVA粒子若しくはセラミック担体等に比べ活性汚泥量が多くなるため、高密度に汚泥が保持される。

40

【0024】

また脱窒処理装置5は、脱窒菌によるグラニュール汚泥により形成される汚泥層52の堆積していない脱窒槽51上部が、浮上してきたガスをグラニュール汚泥と分離するとともに水分とグラニュール汚泥が分離するように構成されると共に、装置下部が脱窒菌グラニュール汚泥を堆積させ、脱窒反応を行う反応部として構成される。

【0025】

他方、脱窒処理装置5にて脱窒反応により発生したガスである窒素は、ガストラップ53により捕集され搬送管7により水素発生装置3に供給される。

【0026】

50

排水処理装置 6 は、脱窒処理装置 5 より排出された有機性排水中に残留する窒素化合物やリンなどを処理して環境中に排出されることを防ぐ目的で当該脱窒処理装置 5 の後段に配置されるものであり、図 4 に示す如き電気化学的手法を用いた電解装置により構成される。

【 0 0 2 7 】

以上の構成により、本実施例の水素発生装置 1 の動作について図 1 乃至図 4 を用いて説明する。

【 0 0 2 8 】

まず、前処理装置 2 に有機性排水が供給される。

【 0 0 2 9 】

次に前処理工程を説明する。図 2 に示す前処理装置 2 A において有機性排水は、固形分と液体分とに分離されるか又はスラリー状される。

【 0 0 3 0 】

ディスポーザ 1 0 0 には有機性排水が供給される。有機性排水中の固形分はディスポーザ 1 0 0 により粉碎、微細化され、沈殿分離槽 2 0 0 および固液分離装置 3 0 0 により固形分と液体分とに分離される。液体分（BOD（生物化学的酸素要求量）6 0 0 0 m g / L 程度）は、後段の水素発酵槽 3 に供給される。一方、固形分はコンポスト装置 4 0 0 によりコンポスト化され、たとえば堆肥として利用される。

【 0 0 3 1 】

上記ディスポーザ 1 0 0 による処理の代わりに、粉碎処理や低分子化処理（熱、酸化分解等）等を採用してもよい。また、図 3 の前処理装置 2 B のようにスラリー生成機を用いて、有機性排水をスラリー状にした後、それを後段の水素発酵槽 3 に供給しても良い。

【 0 0 3 2 】

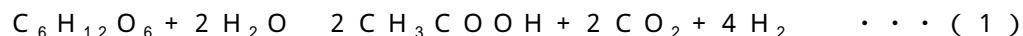
これにより、有機性排水は固形分と液体分とに分離又はスラリー状とされることから、その後段に配置された水素発酵槽 3、硝酸添加装置 1 0、脱窒処理装置 5 及び排水処理装置 6 での配管や熱交換器部分等で発生する食品かすなどの固形分による詰まりを防止することができ、更に水素発酵槽 3 又は脱窒処理装置 5 での微生物による有機物の分解効率が増大すると共に、水素等の発生効率が向上する。

【 0 0 3 3 】

前処理装置 2 から排出された有機性排水は水素発酵槽 3 に供給される。尚、この前処理装置 2 から排出された有機性排水が水素発酵槽 3 に供給される前に、図示しない加熱冷却手段を用いて、例えば + 7 0 から + 9 0 まで加熱処理した後、冷却処理して後段の水素発酵槽 3 における水素発生の至適温度である + 3 7 程度としてもよい。このような加熱冷却手段を用いた場合には、上記加熱処理により有機性排水中の雑菌の除菌が成され、水素発酵槽 3 への雑菌の混入が防止でき、水素生成菌が雑菌により駆逐されることがなくなるので、水素発酵槽 3 において効率良くまた長期間に渡って水素発生を維持できる。また、この加熱処理により、有機性排水に含まれる有機物の分解も促進されるため、水素発酵槽 3 における水素生成菌による水素発生反応が促進される。更に、上記冷却処理を実施することにより、水素発酵槽 3 での水素発生に好適な温度に有機性排水の温度を制御でき、これによっても水素発酵槽 3 における水素発生の効率化を図ることができるようになる。

【 0 0 3 4 】

水素発酵槽 3 では、上記した如き水素生成菌、例えば嫌気性の水素生成菌の一種であるクロストリジウム属 (Clostridium) に属する菌、若しくは通性嫌気性の水素生成菌の一種であるエンテロバクター・エロゲネス (Enterobacter aerogenes) が、有機性排水中の有機物を分解して水素を発生すると共に、アルコールや有機酸（残渣）が生成される。この場合の分解対象となる有機物をグルコース (C₆H₁₂O₆) とすると、グルコースは水素生成菌の作用により、反応式 (1) にて示す化学反応に基づいて主として酢酸 (C₂H₃COOH) と二酸化炭素 (CO₂) と水素 (H₂) に分解される。



【 0 0 3 5 】

10

20

30

40

50

そして、これら水素発酵槽 3 で発生した水素ガスは、所定のポンプ、水素吸蔵合金などに収容されるか、又は図示しない水素導入管により搬送され必要に応じて精製器を介して、例えば燃料電池の燃料として用いられることになる。

【 0 0 3 6 】

一方、前記水素発酵槽 3 から排出された有機性排水は、水素発酵槽 3 で生成された酢酸を含む有機酸は多量の B O D を含む残渣として硝酸塩添加装置 1 0 に供給される。

【 0 0 3 7 】

硝酸添加装置 1 0 では、まず水素発酵槽 3 からの残渣を含む有機性排水が混合タンク 1 1 に導入される。次にこの混合タンク 1 1 内の有機性排水中に、硝酸塩添加部 1 2 から所定量の硝酸塩が添加、混合される。当該添加される硝酸塩の量としては、有機性排水の B O D 値の 1 / 3 以下の量の $\text{NO}_3\text{-N}$ が添加されることが好ましい。例えば、B O D : 6 0 0 0 (m g / L) に対しては、 $\text{NO}_3\text{-N}$: 2 0 0 0 (m g / L) 相当の硝酸塩を添加することが好ましい。尚、有機性排水の B O D 値は、前処理装置 2 に導入される前段、或いは硝酸添加装置 1 0 の前段であって水素発酵槽 3 の後段の位置で B O D 測定手段を用いて測定すればよい。

【 0 0 3 8 】

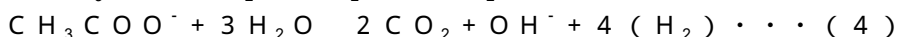
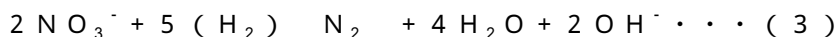
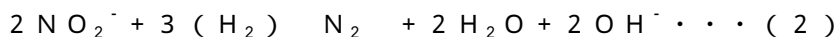
そして硝酸添加装置 1 0 で所定量の硝酸塩を溶解された有機性排水は、U S B 法を用いた脱窒処理装置 5 の底部に設けられた供給口 5 4 より脱窒槽 5 1 内に供給され、脱窒槽 5 1 内を下から上へと上昇しながら脱窒及び B O D 低減が成され、排出口 5 5 よりオーバーフローによるか又は図示しないポンプによって排出される。

【 0 0 3 9 】

脱窒処理装置 5 の脱窒槽 5 1 内の下方であって液面高さの 4 割以上の部分には、上述した如きグラニユール汚泥による汚泥層 5 2 が形成される。この汚泥層 5 2 は高密度且つ高濃度で脱窒菌を含み、この脱窒菌による嫌気発酵により脱窒反応、即ち有機物を分解すると共に有機性排水中に含まれる窒素成分が窒素ガスとして発生する反応が生じる脱窒反応部としての機能を有する。

【 0 0 4 0 】

脱窒処理装置 5 の脱窒槽 5 1 内における有機性排水の脱窒並びに B O D 低減処理について説明する。脱窒槽 5 1 の供給口 5 4 より脱窒槽 5 1 内に供給された有機性排水は、上向流で汚泥層 5 2 内を上昇していく。この間に、当該有機性排水中の硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素は上述した如き脱窒菌の働きにより窒素ガスにまで分解される。即ち、脱窒菌は有機物を酸素により酸化してエネルギーを得るが、本実施例では、脱窒槽 5 1 内は嫌気状態とされているため、脱窒菌は、硝酸や亜硝酸中の酸素を利用して有機物の酸化分解を行う。これにより、有機物、硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素は、脱窒菌により脱窒処理され、窒素ガスに還元される(反応式(1)、(2))。尚、反応式(1)、(2)における水素は排水中の有機物から供給されるものであり、例えば上述した水素発酵槽 3 において生成された酢酸から供与される(反応式(4))。



【 0 0 4 1 】

そして、脱窒槽 5 1 内で生成した窒素ガスは、脱窒槽 5 1 に設けられたガストラップ 5 3 により捕集される。このように有機性排水が脱窒槽 5 1 底部の供給口 5 4 より供給されると、当該有機性排水は、脱窒反応部としての汚泥層 5 2 を上昇しながら脱窒反応により有機物が分解低減され、且つ窒素成分を窒素ガスとして発生することで、有機性排水中の有機物低減が行われる。

【 0 0 4 2 】

一方、上記脱窒反応を生じながら脱窒槽 5 1 内を上昇した有機性排水は、脱窒槽 5 1 上部において、比重差により水分とグラニユール汚泥とに分離され、水分は上述したように排出口 5 5 より排出され、グラニユール汚泥は脱窒槽 5 1 下部の汚泥層 5 1 に沈降する。

【0043】

これにより、汚泥層52は常時脱窒槽51内の下部に滞留し、グラニューク汚泥が排出口55より外部に排出されることなく脱窒反応を促進することができるようになる。

【0044】

他方、上記ガストラップ53により捕集された窒素ガスは、当該発生する窒素ガス自身の圧力、若しくは図示しない気体搬送用ポンプなどにより搬送管7を介して水素発酵槽3の下部より吹き込まれる。このようにすることで、水素発酵槽3内が前記窒素ガスにより攪拌されるため、水素発酵槽3内を攪拌するための攪拌装置が不要となり、エネルギー消費を抑制することができるようになる。また、水素発酵槽3内の微生物による反応を均等に効率よく行わせることができるようになる。

10

【0045】

尚、水素発酵槽3内では、上述の如き水素生成菌による水素生成反応が進行するに従って気相及び液相の水素分圧が徐々に上昇するが、このように菌体外部の水素分圧が高くなると水素生成菌の水素発生能力が著しく低下するという問題がある。即ち、水素分圧が高い状態では、水素生成菌によるプロトン還元力が水素以外の他の還元性物質の生産に利用され、結果として水素生成菌による水素生成効率が低下する。しかしながら、上述したように、本実施例においては水素発酵槽3内に窒素ガスが吹き込まれることにより、当該水素発酵槽3内の水素分圧を低下させることができ、水素発酵槽3での水素生成効率が著しく低下することなく水素生成を行うことができるようになる。また、前記窒素の水素発酵槽3内への供給により、当該水素発酵槽3内の菌叢が一定に保持され、当該水素発酵槽3における水素生成を阻害する水素資化性細菌、例えばアルカリゲネス(Alkaligenes)属、ハイドロゲノバクテリウム(Hydrogenobacter)属、メタノバクテリウム(Metanobacterium)属、アセトバクテリウム(Acetobacterium)属等の増殖を防ぐことが可能となり、これによっても水素発酵槽3での水素生成を効率的に行うことができるようになる。

20

【0046】

また、本実施例においては脱窒処理装置5の前段で硝酸添加装置10により有機性排水中に、脱窒処理装置5での脱窒反応に最適な量の硝酸を添加しているため、より一層脱窒処理装置5における脱窒反応(窒素ガス発生及びBOD低減)を促進できると共に、有機性排水中のBOD量をより一層低減することができるようになる。

【0047】

その後、脱窒処理装置5から排出された有機性排水は、排水処理装置6に供給される。有機性排水中に、硝酸性窒素、亜硝酸性窒素、アンモニア性窒素又は有機性窒素等の所謂窒素化合物やリン等が含まれている場合には、有機性被処理液の河川や湖沼への排出による川や湖等の富栄養化が危惧されることは周知である。そこで、有機性排水中の窒素化合物等を除去する目的で排水処理装置6が設置される。また、排水処理装置6では、前記脱窒処理装置5でBODが低減されたにもかかわらず有機性排水中のBODが高い場合には、該BODを減少させることも可能である。

30

【0048】

排水処理装置6としての電気化学的手法を用いた処理装置を図4に示す。排水処理装置6は、電気化学反応を用いて有機性排水中の窒素化合物を処理する装置である。この処理方法によれば、有機性排水中に含まれるアンモニアと、排水処理装置6のカソードにおいて有機性排水中の硝酸性窒素を亜硝酸性窒素を経てアンモニアへと還元させることにより生成されたアンモニアを、アノードで生じる次亜塩素酸と反応させて脱窒することが可能となる。

40

【0049】

図4を用いて排水処理装置6の実施形態を説明する。図4は排水処理装置6の概要を示す説明図である。この排水処理装置6は、処理槽63と、該処理槽63内の有機性排水中に少なくとも一部が浸漬するように対向して配置された一対の電極61、62と、該電極61、62に通電するための電源64及び該電源を制御するための図示しない制御装置などから構成されている。尚、処理槽63内には内部を攪拌するための攪拌手段を設けても

50

良い。

【 0 0 5 0 】

前記電極 6 2 は周期表の第VIII族、又は第VIII族を含む導電体、若しくは、同族、又は同族を含む導電体を導電体に被覆したものとして例えば、鉄 (F e)、若しくは、鉄を被覆した導電体により構成されており、前記電極 6 1 は、例えば白金 (P t) 又は白金とイリジウム (I r) の混合物などの貴金属電極、又は、これらを被覆した不溶性の導電体から構成されている。尚、電極 6 2 は本実施例では、周期表の第VIII族、又は第VIII族を含む導電体、若しくは、同族、又は同族を含む導電体を導電体に被覆したものとして、鉄 (F e) を用いているが、これ以外に、周期表第VIII族を含む導電体であれば、コバルト (C o) やニッケル (N i) 等であってもよいものとする。また、電極 6 1 は、貴金属電極又はこれらを被覆した不溶性の導電体により構成されているが、これ以外に、フェライトなどのセラミクス系導電体や炭素系導電体若しくはステンレス鋼などであってもよいものとする。尚、この実施例では白金とイリジウム (白金・イリジウム) の混合物を用いる。

10

【 0 0 5 1 】

以上の構成により、処理槽 6 3 内に硝酸性窒素やアンモニア等の窒素化合物を含む有機性排水が貯留され、前記制御装置により電源 6 4 を ON とし、電極 6 1 に正電位を、電極 6 2 に負電位を印加する (窒素処理ステップ。図 4 の左側)。これにより、電極 6 1 はアノードとなり、電極 6 2 はカソードとなる。

【 0 0 5 2 】

係る電位の印加により、カソードを構成する電極 6 2 側では、アノードを構成する電極 6 1 側において生成された電子が供給され、有機性排水中に含まれる硝酸性窒素としての硝酸イオンが亜硝酸イオンに還元される (反応式 (5))。更に、亜硝酸イオンに還元された硝酸性窒素は、カソードを構成する電極 6 2 側において、電子が供給され、アンモニア (アンモニウムイオン) まで還元される (反応式 (6))。以下に、反応式 (5)、(6) を示す。

20



【 0 0 5 3 】

一方、アノードを構成する白金・イリジウム電極 6 1 側では、排水中に含有されるハロゲン化物イオンとしての塩化物イオンが電子を放出して塩素を生成する。そして、この塩素は水に溶解して次亜塩素酸を生成する。このとき、同時にオゾン、若しくは、活性酸素も生成される。尚、本実施例では、有機性排水中に塩化物イオンが含有されているため、次亜塩素酸が生成されているが、これ以外に他のハロゲン化物イオンが有機性排水中に含有されている場合には、次亜フッ素酸や次亜臭素酸などの他の次亜ハロゲン酸が生成されても同様の効果を奏するものとする。

30

【 0 0 5 4 】

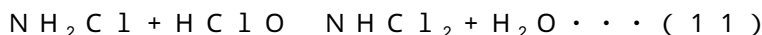
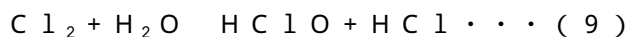
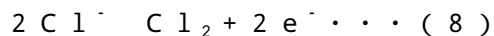
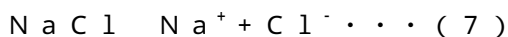
ここで、有機性排水中に含まれる塩化物イオン濃度が低い場合には、有機性排水中に、例えば塩化物イオンや、ヨウ化物イオンや、臭化物イオンなどのハロゲンイオンや、これらハロゲンイオンを含む化合物、例えば、塩化ナトリウムや塩化カリウムなどを添加してもよい。即ち、有機性排水の塩化ナトリウムの塩化物イオンを例えば 10 ppm 以上 40 000 ppm 以下とする。

40

【 0 0 5 5 】

このような有機性排水中に本来含まれる塩化物イオンや上述の如く添加した塩化ナトリウムは、アノードを構成する電極 6 1 において酸化され、塩素を生成し (反応式 (7)、(8)。塩化ナトリウムの場合で示す)、生成された塩素は、有機性排水中で水と反応し、次亜塩素酸を生成する (反応式 (9))。そして、生成された次亜塩素酸は、有機性排水中に含まれるアンモニア (アンモニウムイオン)、及び上述の反応式 (6) で有機性排水中に生成されたアンモニア (アンモニウムイオン) と反応し、複数の化学変化を経た後、窒素ガスに変換される (反応式 (9) 乃至 (12))。以下に、反応式 (7) 乃至反応式 (12) を示す。

50



【0056】

また、有機性排水中のアンモニア（アンモニウムイオン）は、アノードを構成する電極61側で発生するオゾン、若しくは、活性酸素と反応Fに示す如く反応し、これによっても窒素ガスに脱窒処理される（（反応式（13））。



【0057】

これにより、有機性排水中の硝酸性窒素、亜硝酸性窒素及びアンモニア性窒素などの窒素化合物を同一の処理槽2内において処理可能となる。

【0058】

更に、有機性排水中にリンが含まれる場合には、排水処理装置6を用いることで、リンの除去も可能となる。リンの除去は、前記窒素化合物の処理（窒素処理ステップ）の終了後、前記制御装置は各電極61、62に印加する電位の極性を切り換える（図4の右側。リン処理ステップ。尚、極性切り換え後も有機性排水中では上記窒素処理反応が継続している）。これにより、電極61はカソード、電極62はアノードを構成することになる。これにより、有機性排水は電気化学的手法としての電解処理が行われ、アノードを構成する電極62は、上述の如き導電体にて構成されていることから、電極62より鉄(II)イオンが有機性排水中に溶出して、有機性排水内において鉄(III)イオンにまで酸化される。

【0059】

生成された鉄(III)イオンは、反応式（14）に示す如く脱リン反応により、有機性排水中のリン酸イオンと凝集沈殿し、水に難溶性のリン酸鉄を生成する。



【0060】

これにより、有機性排水中に含有されたリン化合物としてのリン酸イオンをリン酸鉄として沈殿処理することができる。

【0061】

また、電子の供給のために有機性排水中に鉄(II)イオンの状態で溶出し、電極上或いは有機性排水中で酸化された鉄(III)イオンの一部は、この場合にカソードを構成する電極61側において、再度電子が供給され、鉄(II)イオンに還元されて再びアノードを構成する電極62側において酸化される。

【0062】

前記窒素処理ステップにおいてカソードを構成する電極62の表面に成長するスケール（ CaCO_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等）は、このリン処理ステップで電極62がアノードとなることにより表面から落とされる。これにより、電極62の電解性能を高く維持できるようになる。

【0063】

更に、排水処理装置6によれば、有機性排水中のBODを電解により生成される次亜塩素酸による反応、又は電極表面での反応等により分解することが可能であり、有機性排水中のBODを減少させることができる。

【0064】

このように、排水処理装置6を脱窒処理装置5の後段に設けることにより、有機性排水中に、硝酸性窒素、亜硝酸性窒素、アンモニア性窒素又は有機性窒素等の所謂窒素化合物やリン等が含まれている場合にも、有機性排水の河川や湖沼への排出によるが抑制され、更に、BODも低減させることができることから、本発明の発酵装置の環境負荷を低減す

10

20

30

40

50

ることが可能となる。また、電解反応により生成される次亜塩素酸等により、有機性排水中に含まれる有害な微生物、例えば遺伝子操作菌等が殺菌され、系外に放出される危険を減少させることができるようになり、より環境負荷の少ない水素発生装置 1 を成すことができるようになる。

【 0 0 6 5 】

尚、本実施例では排水処理装置 6 として有機性排水を電解槽 6 3 内に導き、この有機性排水を電解方式による処理方法を説明したが、これ以外にも、例えば次亜塩素酸ナトリウム等の次亜ハロゲン酸の薬剤を図示しない混合槽に注入して処理する方法、若しくは電解により生成された次亜塩素酸水等の次亜ハロゲン酸水を図示しない混合槽に注入して処理する方法などを用いてもよいものである。

10

【 実施例 2 】

【 0 0 6 6 】

次に図 5 を参照して、本発明の水素発生装置の第 2 の実施例を説明する。図 5 は、この場合の水素発生装置の概略構成図を示したものであり、本実施例において上記実施例 1 と同一の符号が付されているものは同一若しくは同様の機能、効果を有するものである。

【 0 0 6 7 】

図 5 において、20 は電解装置であり、水素発酵槽 3 の後段であって且つ硝酸添加装置 10 の前段に設置される。

【 0 0 6 8 】

電解装置 20 は、有機性排水が貯留され電解処理される電解槽 21 と、この電解槽 21 内の有機性排水中に少なくとも一部が浸漬され夫々対向するように備えられた電極対 22、23 と、該電極対に通電するための電源 24 と、該電源 24 を制御するための図示しない制御装置と、を備える。

20

【 0 0 6 9 】

前記電極 22 及び 23 は、例えば白金 (Pt) 又は白金とイリジウム (Ir) の混合物若しくは白金とタンタル (Ta) などの貴金属電極、又はこれらをチタン等の導電性金属基体上に被覆した導電体、所謂不溶性電極から構成されている。

【 0 0 7 0 】

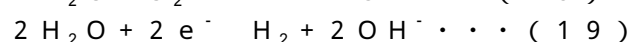
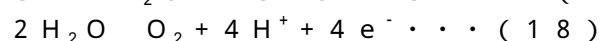
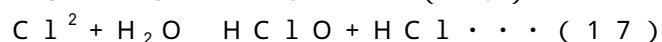
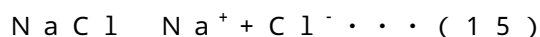
係る構成により、水素発酵槽 3 から排出された水素発酵の残渣を含む有機性排水が電解装置 20 の電解槽 21 に貯留されると、前記制御装置により電源 24 が通電され、電極 22 に正電位が、電極 23 に負電位が印加される。これにより、電極 22 はアノードとなり、電極 23 カソードとなる。

30

【 0 0 7 1 】

係る電位の印加により、アノードを構成する電極 22 側では有機性排水中に含まれる、又は図示しない塩化物イオン添加手段により有機性排水中に塩化ナトリウムなどの形態で添加される塩化物イオンが電子を放出して塩素を生成する (反応 15、16)。そして、この塩素は水に溶解して次亜ハロゲン酸としての次亜塩素酸を生成する (反応 17)。また、同時に水の電気分解が生じて酸素が生成される (反応 18)。更に、このときオゾン、若しくは活性酸素も生成される。また、カソードを構成する電極 23 側では、水素が生成される (反応 19)。以下に反応 15 乃至反応 19 を示す。

40



【 0 0 7 2 】

そして有機性排水中のアンモニアは、アノード側より発生する次亜塩素酸やオゾン、活性酸素などにより上述した反応 7 乃至反応 10 に示す如き脱窒作用を受ける。更に、有機性排水中の BOD は、電解により生成される次亜塩素酸やオゾン、活性酸素などによる反応、又は電極表面での反応等により分解され、減少する。

50

【0073】

これにより、有機性排水中のBODが低減することで、電解装置20の後段の硝酸添加装置10での硝酸添加量を抑制することができるようになり、硝酸添加装置10の小型化が可能となると共に、硝酸添加量が抑制されることからランニングコストも削減することができるようになる。また、上述した如く電解装置20によれば有機性排水中のアンモニアも低減することができるので、水素発生装置1の最後段に設置される排水処理装置6の小型化、高効率化ができるようになる。

【0074】

尚、電解装置20において前記制御装置により電極22、23の極性を転換、即ち電極22に負電位を、電極23に正電位を印加すると、各電極表面に付着した汚濁物質等が剥離され、電極表面がリフレッシュされることにより、より一層電解効率が向上する。

10

【実施例3】

【0075】

次に図6を参照して、本発明の水素発生装置の第3の実施例を説明する。図6は、この場合の水素発生装置の概略構成図を示したものであり、本実施例において上記各実施例と同一の符号が付されているものは同一若しくは同様の機能、効果を有するものである。

【0076】

図6において、30はオゾン装置であり、水素発酵槽3の後段であって且つ硝酸添加装置10の前段に設置される。

【0077】

オゾン装置30は、有機性排水中に図示しない放電装置で発生させたオゾンガスを細かな気泡として吹き込む装置である。

20

【0078】

これにより、上記実施例2の電解装置20と略同様な効果、即ち、有機性排水中のアンモニア及びBODの低減ができるようになり、オゾン装置30の後段の硝酸添加装置10での硝酸添加量を抑制することができるようになり、硝酸添加装置10の小型化が可能となると共に、硝酸添加量が抑制されることからランニングコストも削減することができるようになる。また、有機性排水中のアンモニアも低減することができるので、水素発生装置1の最後段に設置される排水処理装置6の小型化、高効率化ができるようになる。

【0079】

以上詳述した如く、上記各実施例によれば、食品工場排水、食品廃棄物(生ゴミ)、し尿(家畜し尿)、産業廃水、下水などの有機性排水から水素を生成する水素発酵槽3から生ずる残渣や排水中に含まれる有機物を、設置面積やコストを抑制しつつ高効率で処理可能に構成した水素発生装置が提供される。

30

【0080】

尚、上記各実施例で使用された前処理装置2及び水素発酵槽3はそれに限定されるものではなく、本発明を実施可能なものであればその形態は限定されるものではない。また、上記各実施例では脱窒処理装置5としてUSB法による生物脱窒装置を使用した。これに限らず嫌気条件で脱窒反応を行いながらBOD低減でき本発明を実現可能な方法ならば用いることが可能であり、その形態は限定されるものではない。

40

【0081】

また、上記各実施例で使用された排水処理装置6は必ずしも設置する必要はなく、有機性排水の性状などの必要に応じて設置すればよいものである。

【図面の簡単な説明】

【0082】

【図1】本発明の水素発生装置の一実施形態を示した構成概略図である。

【図2】本発明の水素発生装置の前処理装置にディスボージを用いた場合の概略図である。

。

【図3】本発明の水素発生装置の前処理装置にスラリー生成機を用いた場合の概略図である。

50

【図4】本発明の水素発生装置に設置される排水処理装置の概略図である。

【図5】本発明の水素発生装置の第2の実施形態を示した構成概略図である。

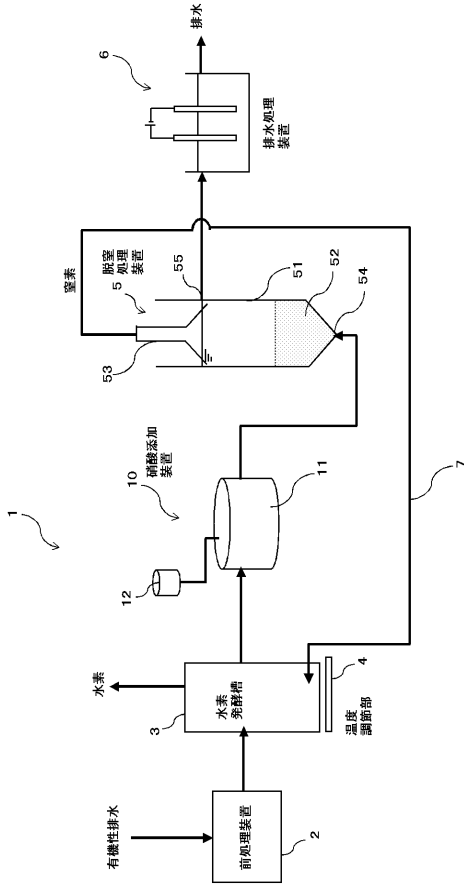
【図6】本発明の水素発生装置の第3の実施形態を示した構成概略図である。

【符号の説明】

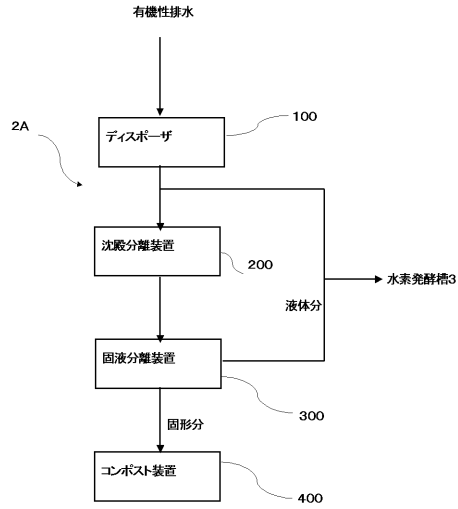
【0083】

- | | | |
|-------------|---------|----|
| 1 | 水素発生装置 | |
| 2、2A、2B | 前処理装置 | |
| 3 | 水素発酵槽 | |
| 4 | 温度調節部 | |
| 5 | 脱窒処理装置 | 10 |
| 6 | 排水処理装置 | |
| 7 | 搬送管 | |
| 10 | 硝酸添加装置 | |
| 11 | 混合タンク | |
| 12 | 硝酸塩添加装置 | |
| 20 | 電解装置 | |
| 21 | 電解槽 | |
| 22、23、61、62 | 電極 | |
| 24、64 | 電源 | |
| 30 | オゾン装置 | 20 |
| 51 | 脱窒槽 | |
| 52 | 汚泥層 | |
| 53 | ガストラップ | |
| 54 | 供給口 | |
| 55 | 排出口 | |
| 63 | 処理槽 | |
| 100 | ディスポーザ | |
| 200 | 沈殿分離装置 | |
| 300 | 固液分離装置 | |
| 400 | コンポスト装置 | 30 |
| 500 | スラリー生成機 | |

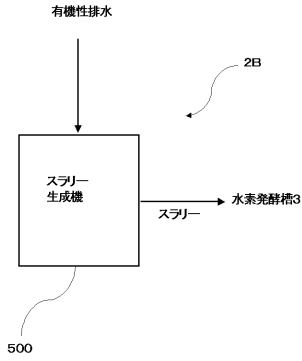
【図1】



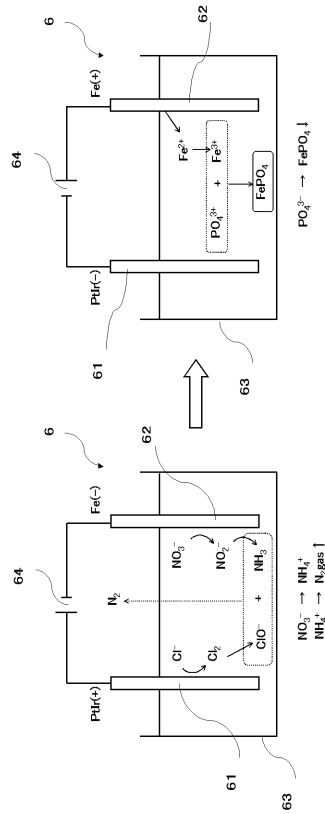
【図2】



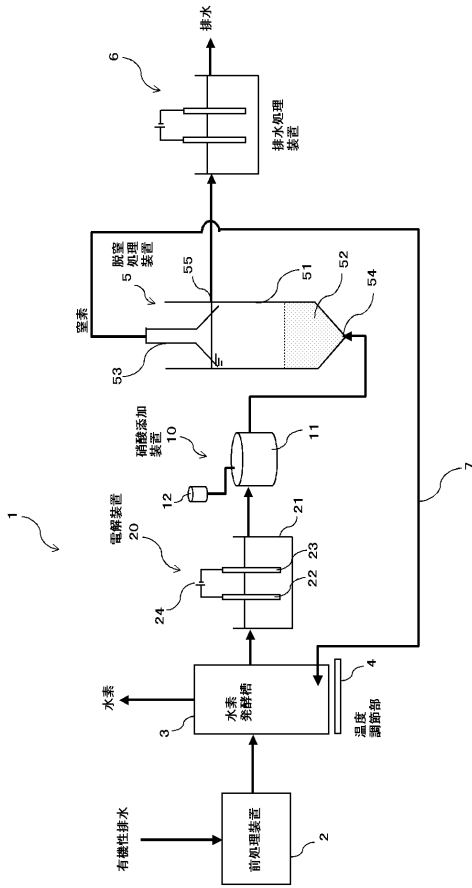
【図3】



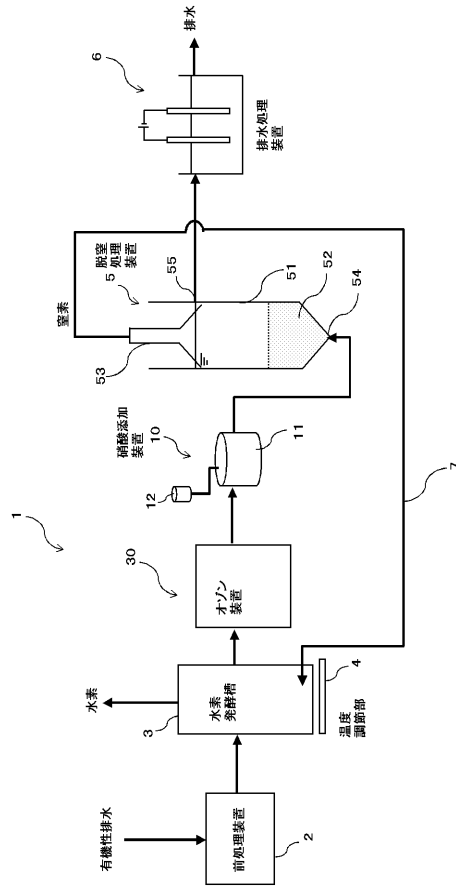
【図4】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
C 0 2 F 1/50 5 3 1 P
C 0 2 F 1/50 5 6 0 F
C 0 2 F 1/50 5 6 0 H
C 0 2 F 1/76 A
C 0 2 F 3/34 1 0 1 B

(56) 参考文献 特開2003-251312(JP, A)
特開平08-089993(JP, A)
特開平08-168796(JP, A)
特開2004-130186(JP, A)
特開2004-154762(JP, A)
特開2003-170142(JP, A)
特開2004-122032(JP, A)
特開2002-192188(JP, A)
特開2004-033802(JP, A)
特開2001-212593(JP, A)
特開2004-016869(JP, A)
特開2004-098062(JP, A)
特開2005-013045(JP, A)

(58) 調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 2 F 3 / 2 8
C 0 2 F 1 / 4 6 1
C 0 2 F 1 / 5 0
C 0 2 F 1 / 7 6
C 0 2 F 3 / 3 4