

平成 30 年 6 月 7 日現在

機関番号：13701

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2014～2017

課題番号：26709036

研究課題名(和文) 微生物燃料電池を用いた省エネ型窒素除去システムの開発

研究課題名(英文) Development of Low-Energy Nitrogen Removal System using Microbial Fuel Cell

研究代表者

廣岡 佳弥子 (HIROOKA, Kayako)

岐阜大学・流域圏科学研究センター・准教授

研究者番号：10555098

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,400,000円

研究成果の概要(和文)：「微生物燃料電池」と「アンモニア電解処理」を組み合わせた、ハイブリッド型の新規窒素除去システムの開発を行った。廃水を上流の微生物燃料電池から下流のアンモニア電解槽に流して二段階で処理し、微生物燃料電池と電解槽を直列の電気回路でつなぐことにより、微生物燃料電池の電力のみでアンモニア電解除去を行い、微生物燃料電池単独での処理に比べて窒素除去性能を大きく高めることができた。本システムは電解法によりアンモニアをN₂に酸化するため、硝化のための曝気エネルギーが不要である。また、電解のためのエネルギーには微生物燃料電池の電力を利用するため、外部からエネルギーを投入する必要もない。

研究成果の概要(英文)：A hybrid-type novel nitrogen removal system was developed by combining “microbial fuel cell” and “ammonia electrolysis”. The wastewater was treated by microbial fuel cells first, and then was treated by an ammonia electrolysis cell. By electrically connecting the microbial fuel cells and the ammonia electrolysis cell in series, ammonia was electrically removed from the wastewater only by electrical power generated by the microbial fuel cells, and nitrogen removal efficiency was increased compared with the treatment only by the microbial cells. Since ammonia is electrically oxidized to nitrogen gas, aeration energy for biological nitrification is not required in this system. Moreover, since electrolysis energy is supplied by microbial fuel cells, external energy input is not necessary.

研究分野：下水道工学

キーワード：微生物燃料電池 窒素除去

1. 研究開始当初の背景

窒素は閉鎖系水域における富栄養化の原因物質であり、廃水からの除去が求められている。畜産・生活廃水のような有機物を多量に含む廃水の酸化還元電位は還元性であるため、廃水中の有機態窒素はアンモニア態窒素になる。アンモニア態窒素の処理法には硝化脱窒法、ストリッピング法などがあるが必要なエネルギーが大きく、省エネ型の窒素除去技術の開発が望まれている。

ところで、電解処理によってアンモニア態窒素を N_2 にまで酸化できることが知られている。まずアノード（負極）で廃水中の塩化物イオンから塩素が生成する ($2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$)。この塩素が水と反応して次亜塩素酸が生成され、次亜塩素酸によりアンモニアが酸化されて N_2 ガスになる。アンモニア酸化後に次亜塩素酸は塩化物イオンに戻るため、全体としては塩化物イオンは消費されず、トータルのアノード反応としては $NH_3 \rightarrow 1/2N_2 + 3H^+ + 3e^-$ が進むことになる。一方カソード（正極）では水が還元され、水素が発生する ($2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$)。この反応では消化脱窒法のように酸素供給のための曝気を行う必要がないが、アノードとカソードの間に電圧をかけるための多くの電気エネルギー（理論電圧 2.19V、過電圧等の影響があるため実用的には 3V 程度）が必要になることが問題になり、普及の妨げになっている。ここで研究代表者は、電解のための電源に微生物燃料電池を用いることによって、エネルギーを外部から加えることなくアンモニアの電解処理を進めることができるのではないかとこの着想に至った。

微生物燃料電池は、有機物を分解して電子を生産する能力を持つ微生物を利用して、廃水中の有機物から電気エネルギーを取り出すことのできる技術である。アノードでの微生物による有機物分解 ($有機物 + H_2O \rightarrow CO_2 + H^+ + e^-$) とカソードでの酸素の還元反応 ($O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$) の電位差を利用して発電を行う。有機物除去と同時に発電を行い、かつ従来の活性汚泥法に比べて曝気が不要な上に余剰汚泥の発生量も極めて少ないため、次世代を担うクリーンな技術として早期の実用化が期待されている。微生物燃料電池は 1 台あたり ~0.7V 程度の電圧を示すため、アンモニアの電解処理に必要な 2.2~3V 程度の電圧は、4~5 台程度を直列につなぐことにより得られるはずである。さらに、アンモニアの電解に用いるカソードにガス拡散カソード（空気に接した電極の片面から酸素が浸透供給されるタイプの電極）を用いるとカソード反応が酸素の還元反応 ($2H_2O + 4e^- + O_2 \rightarrow 4OH^-$) となり、電解反応に必要な電圧が理論電圧で 0.96V、過電圧等の影響を考慮しても 2V 弱程度にまで低くできるため、さらに少ない直列台数で必要な電圧をまかなうことができるはずである。

また、廃水中に有機物が含まれていると電

解処理においてアンモニアと競合するため、事前に有機物は除去しておいた方がよい。そこで、上流に微生物燃料電池を設置して有機物を除去し、その処理水をアンモニア電解槽に流入させる方式(連続廃水処理方式、図 1) が実用的であると考えられる。

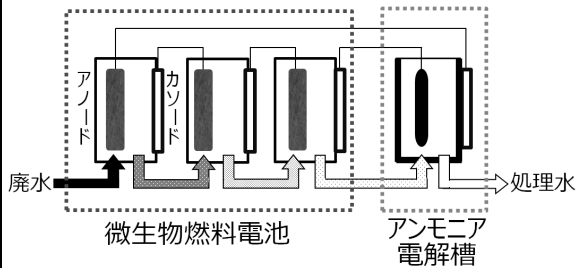


図 1 新規窒素除去システムのイメージ

2. 研究の目的

本研究では、「微生物燃料電池」と「アンモニア電解処理」を組み合わせた、ハイブリッド型の新規窒素除去システムの開発を行うことを目的とした。まず、微生物燃料電池の電力のみによる電解処理でアンモニアが N_2 として除去できることを、人工廃水を用いた試験により実証した。次に、アンモニア電解処理の処理効率が高くなるような条件を明らかにするために、廃水の性状が与える影響に関する検討を行った。最後に、実廃水を用いた実証試験を行った。

3. 研究の方法

(1) 人工廃水での新規窒素除去システムの実証

廃水を処理する独立した複数の微生物燃料電池と電解槽が直列の電気回路でつながったシステム（独立廃水処理方式）で人工廃水からのアンモニア除去を行った。また、電解槽における廃水中の窒素収支の把握を試みた。

実験に用いた微生物燃料電池用の廃水には有機物源として酢酸を含むもの、電解処理対象の廃水はアンモニウムイオンおよび高濃度の塩化物イオンを含むものとした。

(2) 廃水の性状に関する検討

電解アンモニア除去の電子利用効率（流れた電流量に対する、アンモニア酸化に使われた電流量の割合）が高くなる条件を明らかにするために、電気伝導度（EC）、アンモニア濃度、塩化物イオン濃度、共存有機物濃度などが与える影響に関する検討を行った。

(3) 実廃水での実証運転

上流の微生物燃料電池から下流の電解槽に廃水が連続的に流入するシステム（連続廃水処理システム）で、実廃水を処理する運転をおこない、本システムの有効性を確認した。実廃水には、ろ過および希釈を行った養豚廃水を用いた。

4. 研究成果

(1) 人工廃水での新規窒素除去システムの実証

廃水を処理する独立した複数の微生物燃料電池と電解槽を直列の電気回路で繋ぎ、電解槽でアンモニアを含む人工廃水を処理する運転を行った。その結果、微生物燃料電池の電力のみで電解槽に電圧を印加し、電解槽廃水中のアンモニアを除去することができた。微生物燃料電池の直列台数については、初年度は3台以上必要という成果を得ていたが、その後検討を続けた結果、最終的に、電解時の電流密度を低くすることにより直列台数を2台にまで減少させることが可能であることがわかった。

また、電解アンモニア除去における窒素収支の把握を試みた。その結果、電解処理により除去された廃水中アンモニアのほとんどが、窒素 (N_2) ガスとして大気中に放出されることがわかった。本研究の開始当初には、有害なアンモニアガスがエアカソードを通じて大気中に揮散する可能性が考えられたが、実際には揮散はほとんど起きていなかった。ただし、わずかながら NO_3^- および N_2O の生成が確認された。この生成量は、電解処理の条件によって変化した。

(2) 廃水の性状に関する検討

廃水の性状が電解槽でのアンモニア除去に与える影響について検討を行った。アンモニア濃度についての検討を $140\text{mgN/L} \sim 1400\text{mgN/L}$ の間の条件で行った結果、アンモニア濃度が低くなると除去速度が低くなった。また、電気伝導度 (EC) については、 500mS/m 以下ではほとんど差がみられなかったが、 1000mS/m 以上では EC が高いと除去速度が高くなる傾向がみられた。さらに、 Cl^- 濃度についての検討を $105 \sim 3500\text{mg/L}$ の間の条件で行った結果、 Cl^- 濃度が低くなると除去速度が低くなった。

Cl^- 濃度に関しては、消化汚泥の遠心分離上澄み液 (高濃度の有機物とアンモニアを含む) に添加して電解槽でのアンモニア除去効率を向上させる試みも行った。その結果、添加前にはアンモニアがほとんど除去されなかったが、添加後には電子利用効率 50%程度と比較的高い効率でアンモニアを除去することができるようになった。この結果から、廃水の性状によっては、適切な改質を行うことによってアンモニア除去効率の向上が可能になる場合があるということがわかった。

また、電解槽内の残留有機物がアンモニア除去に与える影響の評価を行った。生分解性が高い有機物として酢酸ナトリウム、低い有機物としてインジゴカルミンを用いて試験を行った結果、廃水中のアンモニウムイオン濃度が低くなると、共存有機物によるアンモニア除去阻害の影響は小さくなった (図 2a)。また、電解電流密度が低くなると、共存有機

物によるアンモニア除去阻害の影響は大きくなった (図 2b)。また、同じ有機物 (COD_{Cr}) 濃度でも、酢酸ナトリウムよりインジゴカルミンの方がアンモニア除去の影響は大きくなり、有機物の種類によって窒素除去阻害の度合いが異なった。(図 2c) 一方、有機物共存下での電解処理では、アンモニアの除去と同時に有機物の除去も行われており、すなわち本システムにおいて、微生物燃料電池処理後の残存有機物を除去し、有機物濃度をさらに低減させる効果があることも明らかになった。

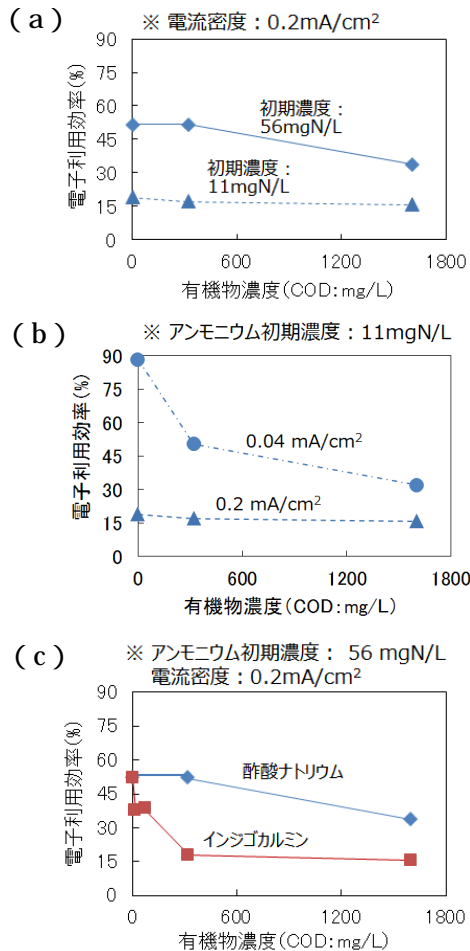


図 2 廃水中の共存有機物がアンモニア除去に与える影響 (a) アンモニア濃度による違い (b) 電解電流密度による違い (c) 有機物の種類による違い

(3) 実廃水での実証運転

上流の微生物燃料電池から下流のアンモニア電解槽に廃水が連続的に流入するシステム (連続廃水処理システム) で、実廃水を処理する運転をおこなった。流入廃水にはろ過および希釈を行った養豚廃水 (COD_{Cr} 濃度: 約 4000mg/L 、アンモニア濃度: $420 \sim 550\text{mgN/L}$ 、塩化物イオン濃度: 約 350mg/L) を用いた。電解アンモニア除去のエネルギー源には、上流の微生物燃料電池から得られた電力のみを用いた。

微生物燃料電池を2台とし、HRT：2日で運転を行った結果(図3) 処理水中のCOD_{Cr}濃度は500~900mg/L(除去率:約80~90%)、アンモニア濃度は約270 mgN/Lに減少した。この時、微生物燃料電池(HRT:1.3日)のアンモニア除去の寄与は20~60%、および電解槽(HRT:0.7日)の寄与は40~80%であった。また、運転中の電解槽の電極間電圧は約1.2Vであった。すなわち、わずか2台の微生物燃料電池を直列にするだけで必要な電解電圧をまかなうことができ、微生物燃料電池の電力のみで電解アンモニア除去を行い、微生物燃料電池単独での処理に比べて、窒素除去性能を大きく高めることができた。

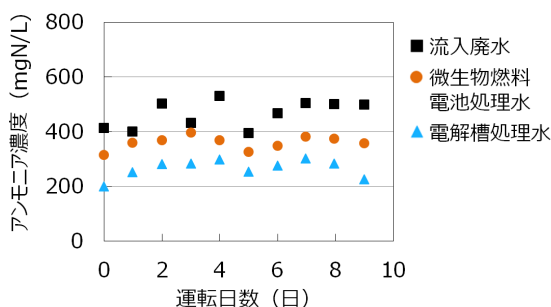


図3 実廃水での実証試験の運転結果

また、上記と同様のシステムで、微生物燃料電池の台数を増加させることによって電解槽でのアンモニア除去性能の向上を試みたところ、微生物燃料電池の台数を2台→3台にすることによって、電解槽に流れる電流が増加し、電解槽でのアンモニア除去率を向上させることができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

- 1) 本山亜友里, 廣岡佳弥子, 市橋修, 微生物燃料電池による廃水からのエネルギー回収と窒素の除去/回収, 再生と利用, 39(148), 16-21, 2015. (査読無)

〔学会発表〕(計4件)

- 1) 廣岡佳弥子, 市橋修, 微生物燃料電池における窒素除去の高度化のための二段階処理法の開発, 第52回日本水環境学会年会, 2018.
- 2) 廣岡佳弥子, 市橋修, 超低電圧型電解窒素除去における共存有機物の影響, 第54回環境工学研究フォーラム, 2017.
- 3) 市橋修, 廣岡佳弥子, 空気正極の導入による電解窒素除去の消費エネルギーの削減, 第51回日本水環境学会年会, 2017.
- 4) 廣岡佳弥子, 市橋修, 空気正極の利用による電解窒素除去の省エネ化, 第53回環境工学研究フォーラム, 2016.

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

廣岡 佳弥子 (HIROOKA, Kayako)

岐阜大学 流域圏科学研究センター・准教授

研究者番号: 10555098