

平成 28 年 5 月 25 日現在

機関番号：15401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26820204

研究課題名(和文)電子制御による有機汚泥の浄化技術の開発

研究課題名(英文)Development of electron control-based method for sediment remediation

研究代表者

TOUCH NARONG (TOUCH, NARONG)

広島大学・工学(系)研究科(研究院)・特任助教

研究者番号：50707247

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：有機汚泥の浄化技術を開発するために室内実験と現地実験を行い、電子制御による有機汚泥の浄化特性を明らかにした。(1)電子制御は有機汚泥の酸化還元状態を調整でき、有機物形態を変化させる。(2)有機汚泥から電子回収は有機汚泥の還元性を緩和させ、有機汚泥による水質悪化を改善できる。強い還元性を持つ有機汚泥に電子回収の適用により生物が生息可能となる。(3)有機汚泥への石炭灰造粒物の混合は電子回収に伴う有機汚泥の酸性化を緩和、有機汚泥の栄養循環を抑制できる。(4)実用化に向けた有機汚泥の浄化技術として、太陽光を併用した電子制御システムを開発した。本システムの効果が高いことを室内実験により明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We aim at developing a method for remediating sediment in littoral regions through laboratory and field experiments. We found out changes in sediment characteristics after electron control (recovery, supply, recovery-supply repetition). (1) Electron control could vary redox and organic matter conditions of sediment. (2) The oxidation at anode electrode by electron recovery could relax reduced level of sediment, and improve water environment. Field experiments showed that benthos can live in the reduced sediment after electron recovery. (3) Granulated coal ash (GCA) addition into sediment could effectively lower acidification of sediment by electron recovery, and fix nutrients released during organic matter decomposition. Moreover, GCA also enhanced electron transfer rate to anode electrode. (4) We developed solar cell-combined electron control system for sediment remediation. Laboratory experiments showed that this system had high capacity in sediment remediation.

研究分野：工学

キーワード：有機汚泥 電子制御 酸化還元状態 燃焼特性 有機物形態 石炭灰造粒物 栄養塩類 太陽電池

1. 研究開始当初の背景

近年、未処理下水が頻繁に河川や海域に放流された結果、沿岸域には未処理下水に含まれる有機物が有機汚泥となって堆積し、深刻な沿岸環境問題を引き起こしている。しかし、放流下水を全て処理した場合、莫大な電力がさらに使用されることになる。したがって、放流下水を流れや微生物等の自然条件を持つ沿岸域で適切に処理することによる経済効果は極めて大きい。

下水の新しい浄化技術として、微生物燃料電池 (MFC) の研究が国内外で進められており、実験室スケールでは高い効率で下水を浄化 (COD, TOC の除去等) できることが報告されている。有機汚泥 (堆積泥) への MFC の適用は有機汚泥の浄化手段になり得る。しかしながら、有機汚泥に MFC を適用する際には、電子伝達速度が小さいこと、有機汚泥の酸性化、栄養塩類の放出、有機汚泥内の有機物の多くは電子生成細菌に利用できないこと等の問題があり、有機汚泥への MFC の実用化にはこれらの問題解決が望まれる。

2. 研究の目的

MFC 技術を用いて有機汚泥での電子制御を行い、酸化還元状態を変化させる (電子回収は酸化性の創造、電子供給は還元性の創造) ことで、有機汚泥の浄化能力が向上されると期待される。

本研究では、電子制御による有機汚泥の浄化機構を明らかにし、新たな有機汚泥の浄化技術を提案するまでに発展させることを目的としている。具体的には：

(1) 電子制御による有機汚泥の浄化機構の解明：有機汚泥からの電子回収、有機汚泥への電子供給、電子の回収・供給の繰り返し (入れ替え) による有機汚泥の酸化還元状態の変化と有機汚泥の浄化量 (燃焼特性の変化、酸素消費能力の変化等) との関係を室内実験により明らかにし、最適な電子制御の手法を提案する。

(2) 実用化に向けた現地への技術開発：実用化に向けた電子制御による有機汚泥の浄化技術の開発 (電極設計、電子制御装置等) を行う。さらに火力発電の廃棄物を固めて造粒した石炭灰造粒物 (GCA) と併用したときの有機汚泥の浄化に対する本技術の効果を評価する。

3. 研究の方法

有機汚泥の酸化還元状態を簡易に、かつ低コストで変化させるため、堆積泥を燃料とする微生物燃料電池 (SMFC) 原理で有機汚泥から電子を回収し、微生物電解セル (MEC) 原理で有機汚泥に電子を供給する。

室内実験では実験の目的に応じて実験装置の設計が異なるが、実験装置の基本設計は図-1 に示した。まず、容器に有機汚泥を投入

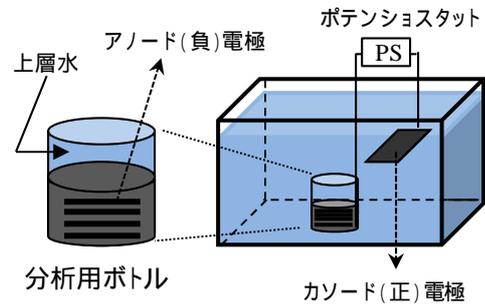


図-1 室内実験に用いた装置の概略図

し、泥層の上を水道水で満たして (上層水)、分析用ボトルを作成した。次に分析用ボトルを水道水槽内に静置させた。有機汚泥での電子回収・供給条件では、泥層から均一の電子回収・供給を得るために泥層の底から 10 mm の等間隔でアノード (負) 電極を設置した。カソード (正) 電極は水槽内の水面付近 (水面下 50 mm) に設置した。カソードとアノード電極を Ni-導線 (Nilaco, NI311477) でポテンシostat (北斗電工, HA-151B) に接続して、異なる電荷量と電流で電子制御を行った。カーボクロス (News Company, PL200-E) を電極材料とし、500 で 30 分燃焼してから実験に使用した。電極電位を測定するには参照電極 (東陽テクニカ, TRE-7) とデータロガ (T&D CORPORATION, VR-71) が用いられている。実験条件は以下に示す。

アノード層：有機汚泥、石炭灰造粒物を混合した有機汚泥 (GCA 混合泥)

カソード層：水道水

電子制御の手法：ポテンシostat, 太陽電池, 外部抵抗

電子制御：電流, 電荷量, 電子回収, 電子供給, 電子回収と電子供給の入れ替え

電子制御後、分析ボトル内の上層水の水質と有機汚泥の性状を分析した。上層水は直上水 (泥表面上 0 ~ 50 mm) と表層水 (泥表面上 50 ~ 100 mm) に分けて採取した。採取した直上水と表層水は 300 mL の三角フラスコに入れて水質 (pH, ORP, EC, イオン濃度) を測定した。有機汚泥に関しては燃焼特性試験および酸素消費試験を行った。さらに、有機汚泥を 3000 rpm・20 分の遠心分離を行い、得られた間隙水の水質を測定した。イオン濃度の測定にはラムダ - 9000 (共立理化研究所), pH と ORP の測定には D-70 シリーズ電極 (堀場製作所) が用いられた。

有機汚泥の燃焼特性試験では、電気マッフル炉 (Yamato 化学機器, FO610) を使い、乾燥質量に換算して約 1.5 g の有機汚泥を 50 で 96 時間乾燥してから、100, 200, 300, 375, 500, 600 と 850 の各温度で 4 時間燃焼させた。酸素消費試験では試料 (湿潤重量 5 g) を溶存酸素が飽和した脱イオン水 117 mL に投入し、450 rpm で試料を攪拌しながら容器内の溶存酸素濃度を DO 計 (WTW 社製, FDO925 型) で連続的に測定した。

(1) 有機汚泥の酸化還元状態に対する電子制御の効果

電子制御による有機汚泥の酸化還元状態の変化を検討するため、対照泥 (Cont.) と4つの電子制御条件 (Case 1: 有機汚泥から2400 Cの電子回収, Case 2: 有機汚泥へ2400 Cの電子供給, Case 3: 1200 Cの電子を回収した後、1200 Cの電子を供給, Case 4: 1200 Cの電子を回収して1200 Cの電子を供給した後、1200 Cの電子を回収) で実験を行った。電子制御に伴う酸化還元状態の変化を図-2 に示した。

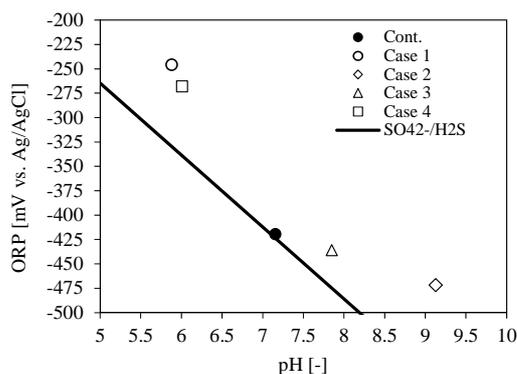


図-2 電子制御に伴う酸化還元状態の変化

有機汚泥から電子を回収すると、アノード電極で有機物や還元物質の酸化反応が生じ、還元物質の減少により酸化還元電位 (ORP) が上昇 (有機汚泥の還元性の緩和), プロトンの生成により pH が低下 (有機汚泥の酸性化) した (Case 1). 一方, 有機汚泥へ電子を供給すると, アノード電極で還元反応が生じ, 酸化物質の減少により ORP が低下, 水酸イオンの生成により pH が上昇した (Case 2). これに対して, 電子回収と電子供給との入れ替えた条件では電子回収, または電子供給による ORP と pH の変化が緩和されている (Case 3, Case 4).

以上の結果から, 有機汚泥内での電子制御は有機汚泥の酸化還元状態を変化させることができ, 最適な酸化還元状態を調整できる手法に成り得ることが明らかになった。

(2) 有機汚泥の有機物形態に対する電子制御の効果

本研究では有機汚泥の有機物形態を構造が不安定な有機物 (labile structure organic matter, LSOM: 脂肪酸, ペプチド, 炭水化物, 糖質等) と腐植性有機物 (humic organic matter, HOM: フミン酸, フルボ酸, ヒューミン等) に分類する。なお, 粘土鉱物や金属イオンに付着した LSOM は HOM に分類した。既往研究により, LSOM は構造が不安定, または比較的単純な構造を持つ, 易分解の燃焼し易い (250~350 で最も燃焼) 有機物である。これに対して, HOM は腐植化が進み, 構造が比較的安定した難分解の燃焼し難い (370~540 で最も燃焼) 有機物である。

図-3 には電子制御に伴う有機汚泥の各温

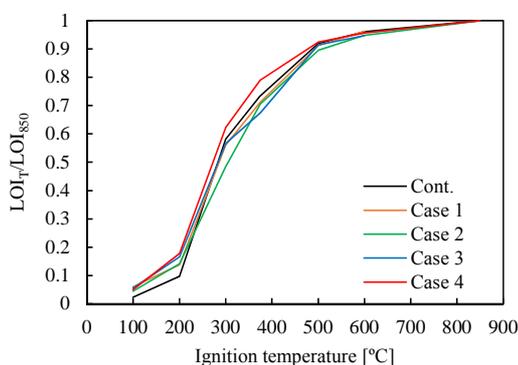


図-3 電子制御に伴う燃焼特性の変化

度での減量割合 (燃焼特性) の変化が示されている。燃焼温度は LOI の添え字として, 例えば 850 までの減量率は LOI_{850} (mg/g) のように表記した。

図-3 から電子回収によって LOI_{600} の変化がないが, 有機汚泥の燃焼特性は変化することがわかる。 LOI_{600} の減少は有機物が無機化 (二酸化炭素やメタンが発生) を示しているが, LOI_{600} が減少せず, 燃焼特性が変わるのは有機物が無機化に至らず, 有機物の形態が変化することを示している。なお, 本研究は 50 で揮発しない有機物を対象している。図-3 では, 電子回収 (Case 1) と電子供給 (Case 2) とともに, いずれの手法において 100~200 で燃焼する物質の割合が増加し, 300~500 で燃焼する物質の割合が減少する傾向にある。すなわち, 電子回収と電子供給は LSOM の生成を補助する効果があると推測される。LSOM の生成は電子制御に伴う有機物の分解, または酸化還元状態の変化によって金属イオンに結合した LOSM の分裂が引き起こされると考えられる。さらに, 電子回収と電子供給を入れ替えることで LOI_{375}/LOI_{850} がさらに高く (Case 4) なっており, 有機物の形態変化に対する電子制御効果が増していることがわかった。

以上の結果から, 電子制御は有機汚泥の有機物を分解しやすい, または微生物に利用しやすい有機物の形態に変換させることができ, 有機汚泥の浄化を促進させる手法として利用できることが明らかになった。

(3) 電子制御の効果と電荷量との関係

電子制御によって有機汚泥の酸化還元状態が変化する (図-2) とともに, 有機物形態も変化する (図-3)。しかし, アノード電極で酸化する物質は有機物のみならず, 硫化水素等の無機物もある。有機物と無機物とも, いずれの酸化過程においてプロトンが生成される。従って, 電子制御の効果と電荷量との関係を明らかにするため, 電荷量の変化に対する pH および ORP の変化を検討した (図-4)。

図-4 では, 電子回収量が增大するとともに pH の低下量および ORP の上昇量が大きくなっているが, その関係は非線形である。同様に, 電子供給量の増大に対して非線形的に pH

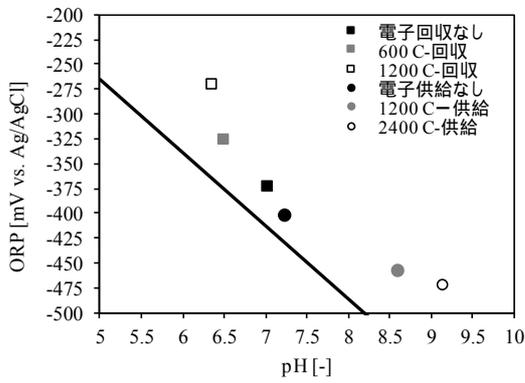


図-4 電荷量に対する pH と ORP の変化

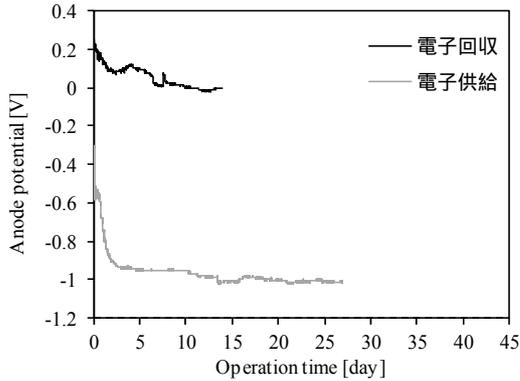
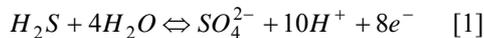


図-5 1 mA を固定して電子回収・供給したときのアノード電極電位の経時変化

が上昇、ORP が低下している。すなわち、電子制御の効果は制御する電荷量に依存しており、電荷量の増大は効果を高めることがわかった。なお、電荷量と電子制御の効果との関係は非線形である。

本実験では電流を固定して電子回収・供給を行うため、アノード電極電位が経時的に変化している(図-5)。有機汚泥には様々な物質が存在するため、アノード電極電位の変化に伴って異なる物質の酸化還元反応が起こる。各物質の酸化還元反応では異なるプロトン量が生成される。例えば、[1]式の硫酸・硫化水素の酸化還元反応では1モルの電子量に対して、10/8モルのプロトンが生成されるが、[2]式の $Fe(OH)_3/Fe^{2+}$ の酸化還元反応では3モルのプロトンが生成される。すなわち、異なる物質の酸化還元反応の発生が電荷量と pH との関係を生線形な関係にする要因として考えられる。



(4) 電子制御した有機汚泥における石炭灰造粒物の効果

有機汚泥での電子制御ではアノード電極への電子伝達速度が低く(発電時の電圧損失が大きい)、有機物分解の促進効果が小さい。また、有機物分解を促進させるが、分解過程で生成される栄養塩類の捕捉ができないため、水域へ栄養塩類の溶出は水質を悪化させる可能性がある。実用化するためにはこれら

の問題解決が必要となる。本研究では石炭灰造粒物(Granulated Coal Ash: GCA)に着目して、電子制御における GCA の効果を検討した。GCA には栄養塩類の固定効果があり、成分の溶解による pH の上昇効果がある。これらの効果は有機汚泥に GCA を混合することにより、低い pH 場の解消、および有機物分解によって生成される栄養塩類の固定が期待できることを示唆するものである。

実験では GCA を混合した有機汚泥から 1200 C の電子を行い、電子回収した有機汚泥の性状変化を検討した。この結果、GCA による栄養塩類の固定と酸性化の緩和効果を明らかにされた。

GCA 混合による有機汚泥の酸化還元状態(pH~ORP 関係)の変化を図-6、間隙水中の栄養塩濃度の変化を図-7に示した。GCA 混合泥では GCA の溶解により pH が 7.76 まで上昇した。一方、有機汚泥から電子回収を行った条件では pH が 6.06 まで低下した。これに対して、有機汚泥に GCA を混合して電子回収を行う場合は pH が 7.42 に維持できている。すなわち、有機汚泥との GCA の混合量を変化させることで pH の低下を抑制でき、最適な pH に調整できる。一方、GCA 混合泥では電子回収により pH を低下させることができ、電子回収量を調整することで最適な pH が得られることになる。

図-7では、有機汚泥に GCA を混合すると、 NH_4 が 79 mg/L から 31 mg/L までの低下がある。有機汚泥に電子回収を行うと NH_4 は電極で酸化するため、 NH_4 が 79 mg/L から 76 mg/L に低下するが、除去率は低い状態にある。GCA 混合泥から電子回収を行う条件では

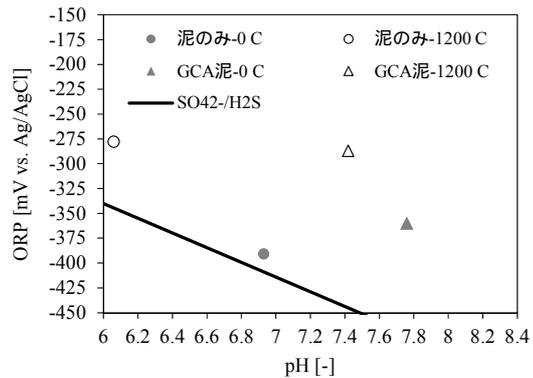


図-6 GCA 混合による酸化還元状態の変化

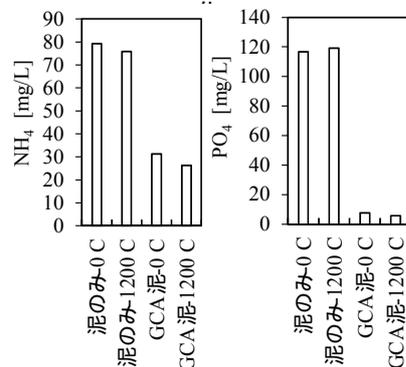


図-7 GCA 混合による栄養塩類の固定

NH₄濃度の低下が53 mg/Lであり、GCA 混合泥のNH₄濃度と同程度である。PO₄はGCAの混合により、117 mg/Lから7.75 mg/Lに低下している。これは、PO₄がGCAから溶解したイオンと結合し、Ca₃(PO₄)₂やFe₃(PO₄)₂等として固定されると推定される。有機汚泥から電子回収を行うと、PO₄の減少が見られておらず、電子回収にはPO₄の除去効果がないことがわかった。GCA混合泥から電子回収をすると、PO₄がさらに7.75 mg/Lから5.75 mg/Lまで低下することから、電子回収はGCAによるPO₄の固定効果を向上させる可能性が高い。以上の結果から、有機物分解で生成されるNH₄とPO₄の固定はGCAの混合が優位であることが明らかになった。

(5) 実用化に向けた電子制御手法の提案

本技術を実用する場合には電子を制御する外部電源の供給が必要となる。外部電源の供給手法として乾電池と太陽電池がある。しかしながら、電子制御システムへの乾電池の併用を検討した結果、乾電池の交換の他、容量が切れた乾電池がシステムの抵抗になることが明らかになった。また、自然エネルギー利用の観点からも、太陽電池と電子制御システムとの併用は最も望まれる手法であると考えられる。従って、本研究では太陽電池(TAMIYA, 1.5V-500mA)を併用したときの電子制御による有機汚泥の浄化特性を具体的に検討した。

実験では、太陽電池・外部抵抗なし(SP1)、太陽電池・820の外部抵抗(SP2)、およびポテンショスタット(PS2)の条件で電子回収に伴うアノード電極電位の変化を検討した。

太陽電池の性能は500 mAであるが、電子制御システムに併用すると、最大電流が2.5 mAしか出力できなかった。これは、電子制御システムの内部抵抗によって電流が減少したためである。さらに、システムに820の外部抵抗を負荷すると、最大電流が1.3 mAに減少した。この結果は太陽電池と外部抵抗により制御する電流を設定可能であることを示している。なお、制御可能な最大電流値はシステムの内部抵抗に決定される(最大電

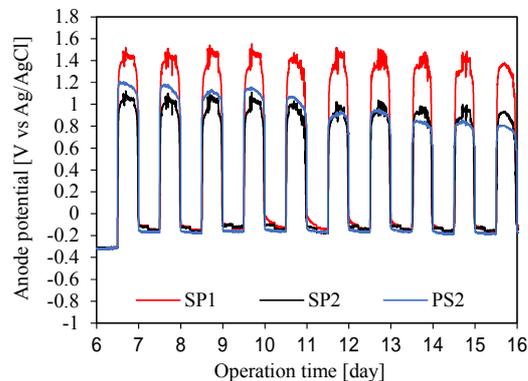


図-8 ポテンショスタットと太陽電池を併用した時のアノード電極電位の変化

流 = 太陽電池の電圧 / システム内部抵抗)。

図-8にはポテンショスタットおよび太陽電池を電子制御システムに併用したときのアノード電極電位の変化が示されている。電子回収を開始した以降、アノード電極電位が上昇し、電子回収を停止したとき(夜間)はアノード電極電位が低下した。SP1のアノード電極電位が高いのはSP1の電流が高いためである(SP1:1.3~2.1 mA, SP2:0.7~1 mA, PS2: 1 mA)。SP2とPS2のアノード電極電位が同様な傾向で変動していることから、外部抵抗と併用した太陽電池とポテンショスタットによる電子制御では同様な有機汚泥の性状変化が得られると予想される。したがって、太陽電池およびポテンショスタットを併用した電子制御システムによる有機汚泥の性状変化を検討した(図-9, 図-10)。

図-9では、太陽電池(SP2)およびポテンショスタット(PS2)を用いた電子回収に伴うpHの低下とORPの上昇は同程度であり、両手法による電子制御の効果が同程度であることがわかった。SP1のORPは他のケースに比べて高いのはSP1の電流が高く、有機物および無機物の酸化が活発に生じた(図-8, アノード電極電位が高い)ためである。

図-10に示した燃料特性を比較すると、対照泥(Cont.)に比べてPS2での燃焼特性の変化が見られず、有機物の形態変化が起こらないと推定される。これに対してSP2で電子を回収すると、100~200で燃焼する物質の割合が増加することから、太陽電池と併用した手法はポテンショスタットの手法よりLSOMの生成を補助する効果が大きいと推測される。太陽電池と併用した手法の効果が大きい

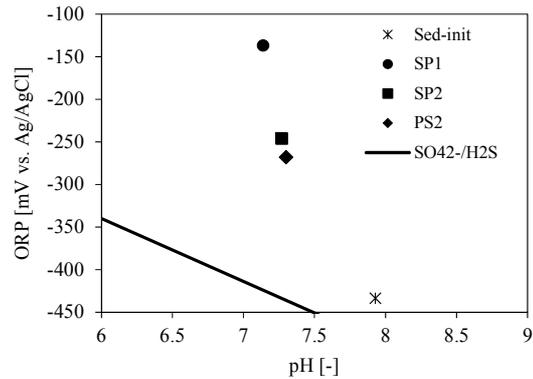


図-9 有機汚泥の酸化還元状態の比較

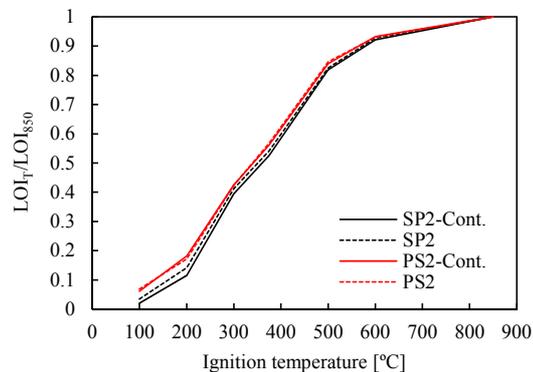


図-10 有機汚泥の燃焼特性の比較

のは電子が周期的に(昼:流れる,夜:停止)流れるためと考えられる。

以上の結果から,太陽電池は電子制御に必要な外部電源の供給手法として利用でき,有機汚泥の浄化に対する本システムの効果が高いことが明らかになった。

4. 研究成果

本研究で得られた研究成果を以下にまとめる。

(1) 有機汚泥から電子回収により,pHが低下し,ORPが上昇する。一方,有機汚泥への電子供給により,pHが上昇し,ORPが低下する。電子回収と電子供給との併用は有機汚泥の最適な酸化還元状態を制御できることが明らかになった。

(2) 電子回収と電子供給とも有機汚泥の有機物形態を変化させ,分解し易い・微生物が利用し易い有機物の生成を補助する効果があり,その効果は電子回収と電子供給との入れ替えにより高まる。

(3) 電子制御による効果は電荷量の増大に伴って高くなるが,アノード電極電位の経時的な変化により異なる物質の酸化還元反応が発生するため,電子制御の効果は電荷量と比例して変化しないことがわかった。

(4) 電子回収に伴う有機汚泥の酸性化は有機汚泥に石炭灰造粒物を混合することにより解消できる。また,石炭灰造粒物は成分の溶解により電極への電子伝達速度を向上させる効果がある。さらに,電子制御した有機汚泥において石炭灰造粒物は有機物分解の過程で生成される栄養塩類の固定に優位であることが明らかになった。

(5) 実用化に向けた有機汚泥の浄化技術として,太陽電池を併用した電子制御システムを開発した。有機汚泥の浄化に対する本システムの効果が高いことが室内実験により明らかにされた。

(6) 強い還元性を持つ有機汚泥に電気制御を行うことで,生物生息が向上されることが現地実験によりわかった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 11 件)

(1) TOUCH NARONG, 金城信隆, 中下慎也, 日比野忠史:乾式燃焼法に基づいた堆積泥の有機物形態を評価する手法,土木学会論文集 B2(海岸工学), 査読あり, Vol. 71, No. 2, 2015, pp. 1417-1422.

DOI: 10.2208/kaigan.71.I_1417

(2) 金城信隆,長津義幸,TOUCH NARONG, 日比野忠史:微生物燃料電池による感潮河川に堆積する有機泥の電力回収と浄化,土木学会論文集 B2(海岸工学), 査読あり, Vol. 71, No. 2, 2015, pp. 1465-1470.

DOI: 10.2208/kaigan.71.I_1465

(3) TOUCH NARONG, 金城信隆, 太刀内耕平, 中下慎也, 日比野忠史:感潮域に堆積する有機汚泥の還元環境改善技術の開発,土木学会論文集 B1(水工学), 査読あり, Vol. 71, No. 4, 2015, pp. 697-702.

DOI: 10.2208/jscejhe.71.I_697

(4) 日比野忠史,金城信隆,TOUCH NARONG, 福岡 捷二:還元化した下水系土壌での生態系の再生,土木学会論文集 B3(海洋開発), 査読あり, Vol. 71, No. 2, 2015, pp. 910-915. DOI: 10.2208/jscejoe.71.I_910

(5) 橘雅則,長津義幸,TOUCH NARONG, 日比野忠史:微生物燃料電池技術を応用した還元性堆積泥の性状把握,土木学会論文集 B2(海岸工学), 査読あり, Vol. 70, No. 2, 2014, pp. 1071-1075.

DOI: 10.2208/kaigan.70.I_1071

(6) 長津義幸,太刀内紘平,TOUCH NARONG, 日比野忠史:有機泥を燃料とする微生物燃料電池の性能向上要因の解明,土木学会論文集 B2(海岸工学), 査読あり, Vol. 70, No. 2, 2014, pp. 1066-1070.

DOI: 10.2208/kaigan.70.I_1066

(7) 橘雅則,長津義幸,TOUCH NARONG, 日比野忠史:有機泥中からの強制的電子回収による電子伝達範囲の把握,土木学会論文集 B2(海岸工学), 査読あり, Vol. 70, No. 2, 2014, pp. 1061-1065.

DOI: 10.2208/kaigan.70.I_1061

〔学会発表〕(計 4 件)

(1) TOUCH NARONG, 金城信隆, 中下慎也, 日比野忠史:乾式燃焼法に基づいた堆積泥の有機物形態を評価する手法,第 62 回海岸工学講演会, 11-13/11/2015, 東京都。

(2) Narong Touch, Tadashi Hibino, Kohei Tachiuchi and Nobutaka Kinjo, Microbial fuel cell-based technology for recovering electricity from the sediment accumulated on the riverbank of tidal river, 6th International Congress of Energy and Environment Engineering and Management, 22-24/7/2015, Paris (France).

(3) TOUCH NARONG, 金城信隆, 太刀内耕平, 中下慎也, 日比野忠史, 感潮域に堆積する有機汚泥の還元環境改善技術の開発, 第 59 回水工学講演会, 10-12/3/2015, 東京都。

(4) Narong Touch, Tadashi Hibino, Yoshiyuki Nagatsu and Isse Kano: Biodegradation behaviour of microbial fuel cell-applied sludge after electricity generation, 2nd European International Society for Microbial Electrochemistry and Technology Meeting, 3-5/9/2014, Madrid (Spain).

6. 研究組織

研究代表者

TOUCH NARONG (トウ ナロン)

広島大学・工学(系)研究院・特任助教

研究者番号: 50707247