

平成 30 年 6 月 14 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K14058

研究課題名(和文) 通電による排水処理生物反応槽の生物叢制御と廃水処理システム構築への適用

研究課題名(英文) Microbial community control by power distribution and application for wastewater treatment

研究代表者

西村 文武 (NISHIMURA, Fumitake)

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：60283636

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)：排水処理と電気エネルギー回収が可能な微生物燃料電池(MFC)が期待されている。生物反応槽内部に電気回路があることで特有の微生物群集が形成されるものと考えられる。しかし、下水等では、MFCを十分に活用できるほどには有機物濃度が高くなく、MFCの特性を活かした廃水処理システムの構築は未だなされていない。本研究では、通電環境の改善の具体的手法として、微生物付着担体としても活用でき、かつ有機物の濃縮回収能力を有する活性炭を、負極に組み込むことで、低濃度有機排水にも適用できる通電リアクターの開発を試みた。活性炭の添加により処理能力を維持し発電や汚泥削減もできるシステム構築が可能となることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Microbial fuel cell(MFC) is expected that it can establish a new wastewater treatment system which can accomplish electricity generation as well as wastewater treatment. However, concentration of organic carbon in domestic wastewater such as sewage is usually low for enough electricity generation by MFC, and practical application to sewage treatment has not been attained. MFC is driven by special microbes such as Geobacter which can construct electrical circuit, therefore improvement of electrical circuit condition can change the microbial community and MFC efficiency. In this study, addition of activated carbon is considered for attached growth media which can conduct electricity. It is observed that addition of activated carbon can attain both wastewater treatment and electricity generation, which suggests possibility of new wastewater treatment system with energy recovery and low sludge production.

研究分野：水環境工学

キーワード：微生物燃料電池 廃水処理 通電制御 活性炭 栄養塩

1. 研究開始当初の背景

排水処理は人間活動が円滑に行われるために必要不可欠な事業であり、健康で文化的な社会を構築するためには安定的で継続的な操作が求められている。しかしそれを行うためには無視できない程の多量のエネルギーが必要となる。効率的な運用と省エネルギー・省資源型の排水処理システムが希求されている。一方排水中に含まれる物質には、資源として再利用できるものがあり、またエネルギーとして取り出せるものもある。これらを適切に回収しまた活用することが、現在強く求められている。排水処理で長年主流として用いられてきているのは活性汚泥をはじめとする生物学的処理法であるが、近年、発電微生物およびその代謝を活用した微生物燃料電池(Microbial Fuel Cell; MFC)が発見、考案され、その実用化が求められている。しかしながら、発電効率向上に関する研究例は多くなされてきているものの、まだ実用化には至っていない。

2. 研究の目的

本研究では通電や通電環境の改善が、MFCの効率化に寄与するものと考え、その観点からの改善や反応を担う微生物の制御にもつながると考え、その基礎的知見を得ることを目的とした。通電環境の改善の具体的手法として、微生物付着担体としても活用でき、かつ有機物の濃縮回収能力を有する活性炭を、負極に組み込むことで、低濃度有機排水にも適用できる通電リアクターの開発を試みた。このリアクターの排水処理機構の解析を目的として、有効容積約 6L のリアクターを作成し、グルコースを主とした人工排水による半連続運転を行い、負極部分への活性炭の使用の有無について比較するとともに、用いた活性炭の吸着特性を調べた。その結果、活性炭を負極に用いた場合、用いない場合と比較して MFC の溶解性 COD の除去能力は同等であることや発電効率が上昇すること等を定量的に示した。

また、微生物群集に影響を与える電子受容体に関する検討も行った。具体的には硝酸イオンの存在がアノード電極に与える影響や、酸素の供給速度の影響について調査した。

3. 研究の方法

3.1 活性炭を適用した MFC による排水処理特性

活性炭投入リアクターを運転し排水処理機構の解析を目的として、有効容積約 6L の反応装置を作成し、まずグルコースを主とした人工排水による半連続運転を行った。アノード分への活性炭の使用の有無について比較するとともに、用いた活性炭の吸着特性を調べた。実験に用いた微生物燃料電池の反応装置(リアクター)の概略を図 1 に示す。リアクターは、容積約 6 L(高さ約 150 mm、直径約 230 mm)の円筒型のアクリル製のリアク

ターを 4 つ使用した。活性炭は Calgon Carbon Japan 製 F400P を用いた。カソード、アノードはともにバラード社製カーボンペーパーをドーナツ型に切り取り作成したものである。触媒が使用されている研究も多いが主に使用されているのが白金触媒であることから、実際の排水処理の現場で使う際のコストの問題を考慮して触媒は用いていない。リアクター上部には空気穴として直径約 20 mm のもの 4 つと 25 mm もの 1 つを設置し、カソードで反応する酸素が導入できるようにした。かくはん機の水中部はステンレス製であり、内容物との反応は無視できるものとした。このリアクターは 1 槽式であり、またカソードは空気中の酸素を還元体として用いるエアカソードである。同様のリアクターを 4 基準備して、表 1 に示す運転条件で活性炭有無の効果等について検証した。運転開始時には、都市下水処理場の余剰汚泥を種汚泥として立ち上げた。

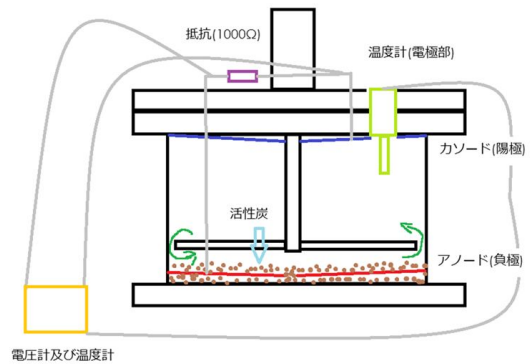


図 1 リアクター概略図

表 1 リアクターの運転条件

リアクター番号	活性炭	電極間の抵抗	内部液
R1a	無し	回路とせず	水道水
R2a	330g	回路とせず	人工下水
R3a	330g	1000Ω	人工下水
R4a	無し	1000Ω	人工下水

表 2 人工下水成分

炭素・窒素源	成分	濃度 (mg/L)
A 液	D-グルコース	289.3
	L(+)-グルタミン酸水素ナトリウム水和物	92.86
	酢酸アンモニウム	121.4
B 液	Na ₂ HPO ₄ ・12H ₂ O	44.6
	NH ₄ Cl	1.70
	K ₂ HPO ₄	21.75
	KH ₂ PO ₄	8.50
C 液	MgSO ₄ ・7H ₂ O	11.25
D 液	CaCl ₂ ・2H ₂ O	13.75
	FeCl ₃ ・6H ₂ O	0.125

表 2 に示す人工下水を用いて二週間ごとに 2-5L の所定量を入れ替える半連続式での運転を行った。人工下水の炭素・窒素源は、COD_{Cr} 濃度が 500 (mg/L)となるように設定した。それ以外の栄養塩類は、BOD 測定で用いる ABCD 液と同様に設定した。ここで、COD:N:P 比は 51.8 : 3.0 : 1.0 である。攪拌機

は 18 ppm 程度とした。人工下水入れ替えの際は 10 秒程度活性炭が巻き上がる程度の高速度回転でかくはんを行い、リアクター内部に付着した非溶解性物質を剥離させ 30 秒程度静置し、活性炭が底部に沈んでから SS 測定用のサンプルとともに引き抜いた。

3.2 微生物群集に影響を与える電子受容体に関する検討

別の形式の装置を用いた。概要を図 2 に示す。1 L のガラス製筒型平底セパラブルフラスコ(内径約 110mm)を用いて、4 系列作成した(R1~R4)。アノードには、微生物の繁殖を期待していることから、厚みと空隙があるグラファイトフェルトを用いた。カソードには、微生物の付着増殖を抑制する目的で、カーボンペーパーを用いた。カーボンペーパーは、水面変動への対応および沈降防止の観点から、水面に浮遊させた PP 製フロート上に設置した。フロートには穴を開け、溶液からの電極へのプロトン輸送を妨げないようにした。実用化の際の費用面を考慮して、白金などの触媒は用いていない。抵抗は 100 Ω として、電極とは絶縁チューブで被覆したチタン線により接続した。グルコースを主な有機物源とした人工下水を作成した。COD_{Cr} 濃度を 200 もしくは 100 mg/L とした。電気伝導度は 25 mS/m 程度であり、硝酸イオン添加時には、その分上昇していた。運転開始時には、活性炭を適用した MFC による排水処理特性検討時の MFC 反応器から排出された余剰汚泥を植種した。人工下水を完全に入れ替えて投入する回分式実験を繰り返し行った。2 サイクルの立ち上げ期間の後に実施した試験 A では、反応器の基礎性能を把握するため、人工下水のみを投入し、硝酸を添加しない条件として 5 サイクル実施した。1 サイクル目(A-1)のみ初期 COD_{Cr} 濃度を 200 mg/L とし、それ以降は 100 mg/L とした。4 サイクル目(A-4)では、抵抗をつなげず発電を行わない開回路条件と通常の条件を比較した。5 サイクル目(A-5)には 4 系列とも同様に運転して、ポテンシostatを用いた電気化学測定により、装置の内部抵抗および最大電力密度も求めた。試験 B では、電子受容体となる硝酸イオンの供給が、MFC の性能に及ぼす影響を調査した。人工下水に加えて、5~150 mg-NO₃/L の範囲で硝酸ナトリウムを投入して、反応器毎にその濃度を変化させながら、3 サイクル実施した(表 3)。

表 3 試験 B での硝酸イオン濃度条件 (mg-NO₃/L)

反応器	R1	R2	R3	R4
B-1	62	4	23	150
B-2	32	実施せず	63	48
B-3	97	実施せず	75	52

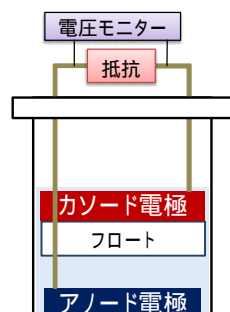


図 2 試作した反応器の概要

電圧は電圧計(DL-2060、TEXIO)、電極電位の測定には参照電極(Ag/AgCl、BAS)、COD_{Cr} 濃度は重クロム酸カリウム法(LR 試薬および DR2400、HACH)、pH はガラス電極(D-54、HORIBA)、DO は光学式溶存酸素計(Multi3510 IDS、WTW)、電気伝導度は交流二極法(ES-71、HORIBA)、硝酸イオン濃度はイオンクロマトグラフ法(ICS-1100、THERMO SCIENTIC)、および内部抵抗は電位ステップ法(HSV-110、北斗電工)により測定した。クーロン効率(%)は、実際に回路を流れた電子の電荷量を投入有機物から最大発生し得る電子の電荷量で除して算出した。

各実験での電圧が最大値の 25%を下回るまでの経過日数を発電日数として、その時点で、除去率やクーロン効率などを比較した。

4. 研究成果

4.1 活性炭を適用した MFC による排水処理特性

排水入替 4 回目の結果を例に示す。図 3 に電圧、図 4 に有機物濃度の経時変化を示す。人工下水の入替時に電圧低下が確認された。人工下水の主な有機物であるグルコースは完全酸化時では反応後の生成物の酸化還元電位からその電位差は理論的には +1.24V になる。今回の設定条件ではその 1/4 程度の電圧が観察された。

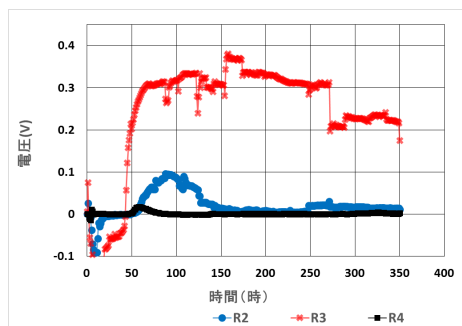


図 3 電圧の変化

運転開始後 2 週間 1 時間ごとに測定した電圧値を基に電流値を算出し、電流値の時間積分により電荷量を求め、一方で COD の減少量から求めた電荷の理論的なポテンシャルで除してクーロン効率を求めた。いずれの実

験でも R3a での値が他より大きくなった。活性炭を入れていない R4a に対して R3a は 7~21 倍程度のクーロン効率が確認された。活性炭を陰極に利用することによって発電効率の大幅な上昇が見込めることが示された。

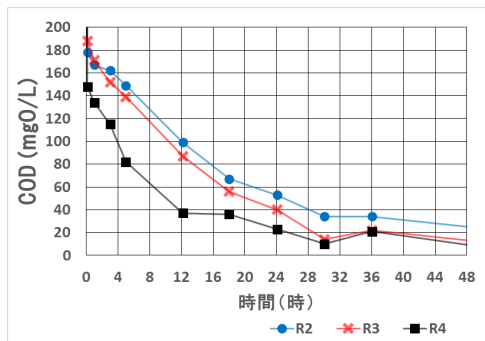


図 4 液相中の COD_{Cr} 濃度変化

4.2 微生物群集に影響を与える電子受容体に関する検討

試験 A-1 では発電日数 5 日前後で、A-2 では 2.5 日程度で、溶解性 COD_{Cr} 除去率が 80% 程度となり、クーロン効率は 10% 程度であった。本研究で定義した発電日数を越えた期間でも反応は進んでいたため、本反応器としての S-COD_{Cr} 除去率の限界を示すものではない。オキシデーションディッチ法での一般的な滞留時間が 24~48 時間であることと比較して、排水処理能力として極端に効率が悪いわけではないと考えられる。試験 A-4 では発電の有無による比較を行った。S-COD_{Cr} 除去や pH については大きな差が見られなかった。DO 濃度は発電を行わない場合 0.5 日目にはほぼ 0 mg/L となったのに対して、発電を行う場合は 1 mg/L 程度であり、DO 濃度の挙動は少し異なっていた。試験 A-5 での 24 時間後の電流-電圧曲線および電流密度を図 5 に示す。ここから算出される内部抵抗は 800~900 Ω 程度、S-COD_{Cr} 濃度は 60~70 mg/L 程度、pH は 7.4~7.5 程度であった。反応器間の大きな差は見られず、安定した運転が確認された。試験 B での硝酸イオン減少速度は、初期濃度による差が見られず 40~60 mg-NO₃/(L・d) 程度であった。試験 B-1 での電圧の経時変化を図 6 に、S-COD_{Cr} 濃度の経時変化を図 7 に示す。投入硝酸イオン濃度が 4 mg-NO₃/L であった R2 は、試験 A と同様の電圧変化であった。初期硝酸イオンが高濃度になるにつれて、電圧の持続時間は短くなっていた。到達する電圧値は、初期硝酸イオン濃度が高いほど、上がり切らずに発電を終えてしまう傾向がみられた。S-COD_{Cr} の除去は試験 A と同様に概ね良好に進行しており、初期硝酸イオン濃度が高くなると除去速度がやや向上する傾向がみられた。硝酸イオンが高濃度の場合脱窒反応により pH は 8 以上にまで増加していた。

試験 B でのクーロン効率および発電日数を図 8 に示す。硝酸イオン初期濃度が高くなる

と、クーロン効率は低下し、発電日数は短くなる傾向であった。硝酸イオン初期濃度が 150 mg-NO₃-/L の時には、アノードおよびカソードいずれも、参照電極を用いて測定した電極電位が硝酸酸イオンを添加しない場合より 50 mV 程度上昇していた影響が考えられる。微生物の増殖を含めた物質収支を検討した。別途清水試験として酸素吸収速度を測定し、吸収された酸素は好気反応に用いられるとした。硝酸イオン濃度の減少分は脱窒反応に用いられるとした。発電による消費分に加えて微生物菌体収率および自己分解速度を考慮して推定される COD_{Cr} 濃度の経時変化を算出したところ、実測値を概ね再現でき、物質収支が把握できることを確認した。これらより反応器における有機物除去は、最大 10% 程度が発電によるものであり、その他は主に好気反応と脱窒反応によるものであると考えられる。発電の有無による比較を行った試験 A-4 で、両者の COD_{Cr} 除去性能に大きな差がなかったことにも一致する。今回は発電日数を電圧が最大値の 25% を下回る時点として比較したものの、これらの反応はまだ進行途中であり、更なる COD_{Cr} 除去は可能である。発電効率としては低いかもしれないものの、積極的な曝気を行っていないことも含めて、従来の好気処理より滞留時間が長くても、運転に必要なエネルギー削減につながる可能性が考えられる。

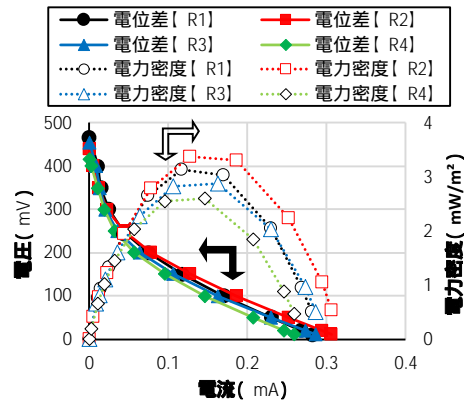


図 5 試験 A-1 での 24 時間後の電流-電圧曲線および電力密度

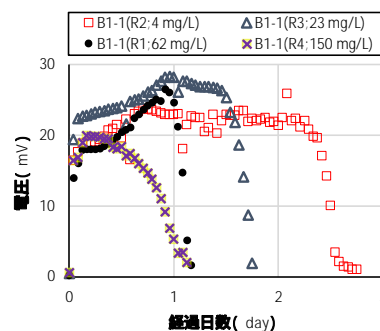


図 6 試験 B での電圧の経時変化

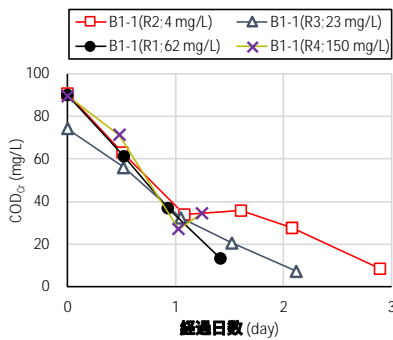


図7 試験BでのCOD_{Cr}濃度の経時変化

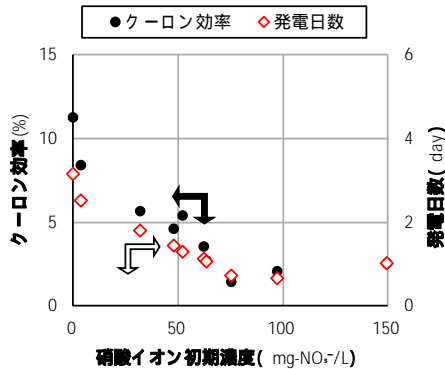


図8 試験Bでのクーロン効率および発電日数

以上の実験結果より、得られた知見は以下の通りである。

活性炭を適用したMFCによる排水処理特性検討結果より、

1) 活性炭は菌体の担持性能及び物質のCOD成分の吸着作用があり、MFCのアノード近傍に活性炭を添加することで、発電効率が上昇することがわかった。活性炭をアノード近傍に用いたR3aでは、活性炭を利用していないR4aに対して7~21倍程度の高いクーロン効率が認められた。活性炭の利用によりMFCの発電能力の大きな上昇があることが分かった。

2) COD除去能力に関しては活性炭の有無で有意な差は認められなかった。また、2週間運転後のSS、リン濃度の差から活性炭を利用したR2a、R3aではリン除去効果もあることが示唆された。活性炭投入による通電環境の変化が微生物叢にも影響を及ぼし、生物反応・処理結果への差異の遠因となることが示唆された。

微生物群集に影響を与える電子受容体に関する検討結果では、

3) 有機物除去反応は、最大10%程度が発電によるものであり、その他は主に好気反応と脱窒反応によるものと考えられた。

2) 硝酸イオンを添加した場合、発電効率は低下するものの、同等の処理時間で有機物除去がなされた。MFCによる低濃度有機性排水処理は、従来の好気処理と比較して運転に必要なエネルギー削減につながる可能性が考えられた。

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0件)

〔学会発表〕(計3件)

鈴木拓弥・日高平・水野忠雄・楠田育成・西村文武: 活性炭を負極に用いた微生物燃料電池による排水処理特性, 土木学会第54回環境工学研究フォーラム2017.

T. Suzuki, T.Hidaka, T.Mizuno, Y.Kusuda, F.Nishimura: Wastewater treatment by microbial fuel cell with activated carbon anode, the 27th Joint KAIST-KYOTO-NTU-NUS Symposium on Environmental Engineering 2018.

樋口裕磨, 日高平, 西村文武, 水野忠雄, 楠田育成: 微生物燃料電池による排水処理性能に及ぼす硝酸の影響, 環境衛生工学研究, Vol.32, No.3, 2018.

京都大学

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

○取得状況(計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

西村文武(NISHIMURA, Fumitake)

京都大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 60283636

(2)研究分担者

日高平(HIDAKA, Taira)
京都大学・大学院工学研究科・講師
研究者番号： 30346093

楠田育成(KUSUDA, Yasunari)
京都大学・大学院工学研究科・技術職員
研究者番号： 60649200

(3)連携研究者
()

研究者番号：

(4)研究協力者
()