

平成 30 年 4 月 27 日現在

機関番号：15401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K18158

研究課題名(和文) 有機汚泥を資源化する電気化学手法の確立

研究課題名(英文) Establishment of electrochemical method for recycling sediment

研究代表者

TOUCH NARONG (TOUCH, NARONG)

広島大学・工学研究科・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) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：沿岸域の堆積泥を簡易にかつ低コストで処理できる電気化学手法を確立し、本手法により処理した堆積泥を資源化できた。(1)電子回収は堆積泥中の有機物-金属錯体を解離させ、電子回収過程で堆積泥への電子供給は有機物分解を促進させる。(2)電子回収により還元性が改善された処理泥では底生生物が多種で生息、さらに底生生物の成長が速い。(3)電子回収した堆積泥は農業土壌の有機成分として利用できる。(4)電子回収した堆積泥を堆積泥と混合して微生物燃料電池(SMFC)の燃料として用いると、SMFC性能が向上される。(5)処理泥を堆積泥と混合して静置させると、処理泥は有機物分解を促進させる働きがある。

研究成果の概要(英文)：The purposes of this study is aim to propose simple and economical methods to recover or supply electrons to sediment for the sediment treatment, and to examine the potential of using treated sediment as useful resources. (1) Electron recovery can dissociate metal complexes within sediment, and supplying a small amount of electrons to the sediment in the course of electron recovery can enhance the decomposition of organic matter. (2) Electron recovery from sediment can improve the reduction level of sediment, leading to the restoration of benthos inhabitation. (3) Electron-recovered sediment (treated sediment) can be used as an agriculture fertilizer. (4) Treated sediment can be used as a mediator in sediment microbial fuel cells (SMFCs), which can increase the performance of SMFCs. (5) Mixing treated sediment with sediment can facilitate the decomposition of organic matter within the mixed sediment.

研究分野：工学

キーワード：有機汚泥 電子制御 解離 硫化水素 底生生物 有機物分解 肥料 電子伝達

1. 研究開始当初の背景

都市化が進み、異常気象が頻繁する今日では合流式下水道施設の計画を超える処理量の増大により、未処理下水を河川や海域へ大量に放流せざるを得ない現状にある。この結果、沿岸域には未処理下水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、堆積泥を処理する有効な手段がなく、手詰まり状態にある。一方、下水処理施設においても下水処理による電力消費、温暖化ガス排出、処理汚泥の廃棄等を低減できる技術が求められている。これらの状態下において下水汚泥や沿岸域から浚渫した汚泥を簡易な設備で処理・資源化することは、沿岸環境再生への寄与にとどまらず、汚泥処理費用の低減にも期待が大きい。

有機汚泥の浄化には有機物の分解プロセスに直接インパクトを与える手法は処理技術の高度化に繋がる有効な方法である。さらに、流れや微生物等の自然条件を持つ沿岸域において放流下水を適切に処理できれば、その経済効果は極めて大きい。これまで、有機汚泥に電子制御（電子の回収・供給）を行うことで、有機汚泥の還元性の改善や、有機物-金属錯体の解離等が生じ、電子制御した有機汚泥は微生物燃料電池（SMFC）の燃料、農業に適した栄養土（栄養塩類、ミネラル等が含まれる土）、干潟材料等へ転換する可能性の高いことを示している。

2. 研究の目的

本研究では、有機汚泥（または下水汚泥）を簡易に、かつ低コストで処理できる電気化学手法を確立するとともに、本手法により処理した汚泥を資源化（有用材料）することを目的としている。具体的には、

(a) 有機汚泥を処理する電子制御法の確立：既存の電子制御システムを利用して、異なる手法で有機汚泥に電子制御を行い、制御した有機汚泥（処理泥）の性状変化から各電子制御法の効果を明らかにする。

(b) 処理泥の有効利用の提案：処理泥を土壤材料と混合し、作物を栽培することにより有機成分への処理泥の転用可能性を明らかにする。また、処理泥での生物生息（底生生物量）を検討し、干潟材料への適用性を明らかにする。さらに、有機物分解過程および SMFC の性能における処理泥の働きを検討する。

3. 研究の方法

(1) 異なる電子制御法での汚泥性状の変化

図-1 に示した装置で室内実験を行った。装置は2つのコンテナ、堆積泥用（アノード槽）と水道水用（カソード槽）で構成されている。アノード槽には 500°C-1 時間で燃焼したカーボンクロスで作成された6枚の板型アノード電極（0.28m²/枚）を設置した。電極設置後、感潮河川河岸から採取した表層（深さ30cm 以内）の堆積泥（pH= 7.05, 酸化還元電位（ORP）= -408mV vs Ag/AgCl sat. KCl）を

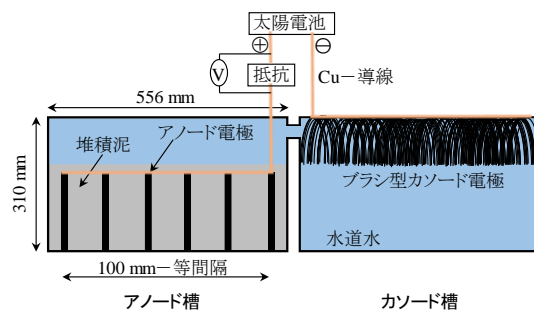


図-1 室内実験に用いた装置の概略図

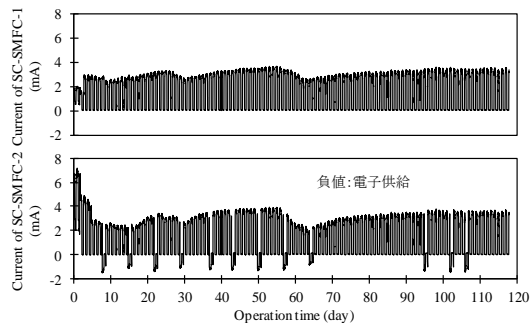


図-2 異なる電子制御法での電流変化

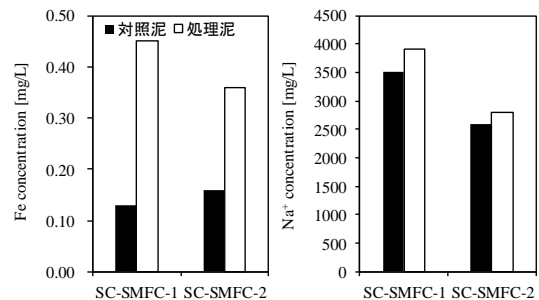


図-3 堆積泥間隙水中イオン濃度の変化

アノード槽に投入した。以降、ORPはAg/AgCl sat. KCl を基準した値で示す。一方、水道水で満たされたカソード槽には燃焼したカーボンクロス（1m²）を繊維にしたブラシ型カソード電極を設置した。

実験では、2つの異なる電子制御条件で行った。一つは 2.4~3.6mA の最大電流で計 15839C の電荷を堆積泥から電子回収のみを行った条件である（図-2, SC-SMFC-1）。もう一つは同程度の電荷量（15305C）で電子回収を行うが、電子回収過程で約-1.4mA の最大電流で堆積泥へ電子を計 590C 供給した条件である（図-2, SC-SMFC-2）。

各電子制御条件の処理泥間隙水中の金属イオン濃度（図-3）により、対照泥（電子制御無し）に比べ、処理泥間隙水中の鉄とナトリウムイオン濃度が増加しており、堆積泥中の金属錯体が解離されている。ただし、電子供給のある SC-SMFC-2 では SC-SMFC-1 に比べ、イオン濃度の増加量が少なくなっている。

また、赤外分光分析（FTIR）結果から算出した対照泥に対する処理泥のスペクトル差（図-4）から、SC-SMFC-1 と SC-SMFC-2 では異なる有機組成の変化が確認できた。両条件とも水素結合のアルコール（波数 3300~3800cm⁻¹）の分解（基準線より上）が進んで

いる。しかし、C-H 芳香族炭化水素（波数 800~1300cm⁻¹）が異なる傾向で変化している。C-H 芳香族炭化水素は SC-SMFC-1 では生成（基準線より下）され、SC-SMFC-2 では分解（基準線より上）されている。

以上の結果から、金属錯体の解離を目的とする場合には堆積泥から電子回収のみの電子制御が優位である。また、金属錯体の解離によって燃焼（分解）し易い有機物が生成され、電子回収過程に堆積泥への電子供給は生成される有機物の分解を促進させる可能性が高いことが明らかになった。

(2) 処理泥における生物生息環境の回復

既往研究において有機汚泥から電子を回収することで処理泥の還元性が改善されることが報告されている。このことから、処理泥では生物が棲みやすい環境が形成されると予想される。

本研究では、図-5 に示した装置で広島県の福山内港で現地実験を行った。装置のアノード槽に福山内港で採取した堆積泥（pH= 7.50, ORP= -384mV）を投入した。堆積泥層には 500°C・30 分で燃焼したカーボクロスで作成された 4 枚の板型アノード電極（0.36m²/枚）を設置した。また、燃焼したカーボクロス（0.36m²）を繊維にしたブラシ型カソード電極として利用した。堆積泥からの電子回収は図-6 に示した電流で行われた。電子回収終了後、対照泥（電子回収無し）と処理泥での底生生物の分析を行い、分析結果を図-7 に示した。

図-7 から、対照泥では 2 種の底生生物が生息することに対して処理泥では 4 種の底生生物が生息している。さらに、各種の底生生物の湿潤質量を見ると、処理泥では底生生物が多く生息していることがわかる。このことは処理泥では底生生物が生息し易く、底生生物の成長が速いことを示している。既往研究では堆積泥からの電子回収は生物に対して強い毒性を持つ硫化水素や、嫌気性分解で生成される還元物質（酸素消費物質）を除去する効果があると報告されている。毒性と酸素消費物質の除去は堆積泥での底生生物の生息環境を回復させる要因として考えられる。

以上の結果から、堆積泥から電子回収を行うことで底生生物が棲みやすい環境が形成される。この観点から、処理泥は人工干潟等の環境材料として利用できることが明らかになった。

(3) 肥料の有機成分としての処理泥の利用

農業肥料の有機成分への処理泥の転用可能性を検討するために小松菜栽培実験を行った。実験では、下内径 70 mm・上内径 120 mm・高さ 110 mm の鉢に 600 g の洗浄した砂を投入した。有機成分として 30 g の湿潤状態の堆積泥または処理泥を砂と混合した。混合土壌表面から約 10 mm の位置に 6 粒の小松菜種を植えた（図-8）。ここで、砂を用いた

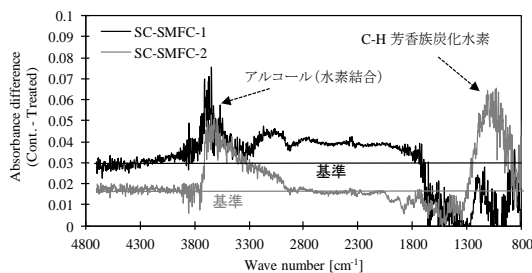


図-4 対照泥と処理泥との吸光分布の差

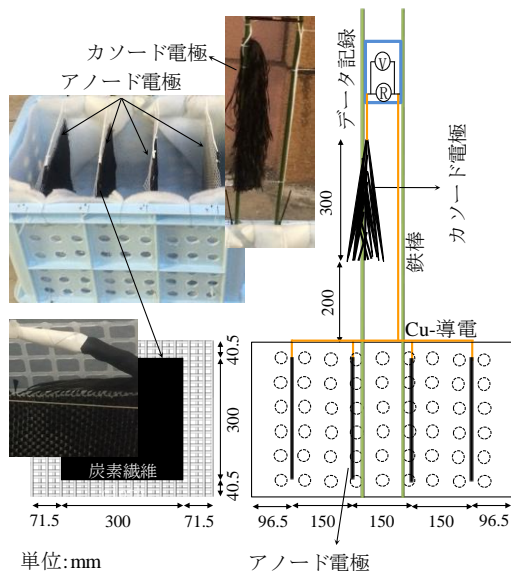


図-5 現地実験に用いた装置の概略図

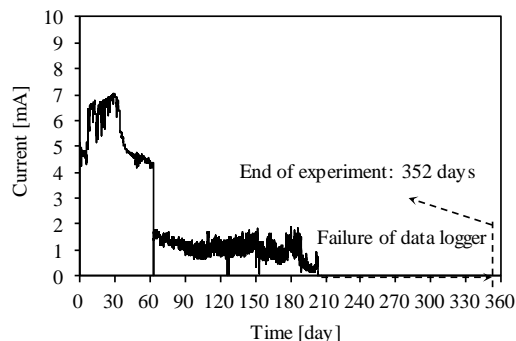


図-6 電流の経時的な変化

- *Neanthes succinea* ■ *Nereididae*
- *Pseudopolydora* □ *Capitella*
- *Balanus eburneus*

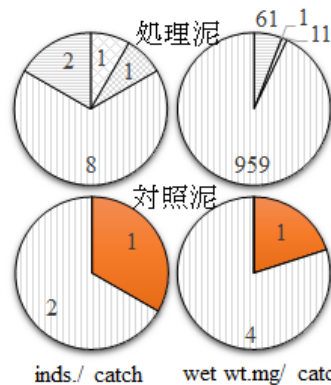


図-7 対照泥（電子回収無し）と処理泥での底生生物量の比較

のは堆積泥または処理泥の有機成分として効果を明確に検討するためである。実験を開始してから、小松菜の状態を継続的に撮影して小松菜の成長を評価した(図-9)。

実験開始して3日後に、全条件において小松菜が発芽し、7日まで同程度の成長が確認された。しかし、7~14日間に於いて処理泥と砂条件の小松菜葉の大きさが堆積泥条件に比べて大きく、成長が速いと確認した。14日以降では、処理泥と砂条件において小松菜が成長し続けているが、堆積泥条件の小松菜が成長せずに枯れ始め(葉が黄色くなる)、51日では小松菜が完全に枯れた。前述通り、小松菜の種は土壌面から約1 cm下にあり、発芽に対する硫化水素の影響がない(酸素供給により硫化水素が酸化)。しかし、根が長くなると硫化水素が存在する土層に届き、硫化水素の影響が出始めると考えられる。ちなみに、堆積泥の鉢から硫化水素の臭いが確認された。

砂と処理泥条件における28~51日間の小松菜の成長を見ると、砂条件の葉大きさの経時的な変化がないが、処理泥条件では葉大きさが経時的に大きくなり、小松菜の継続的な成長が確認された。以上のことから、処理泥が農業肥料の有機成分として利用できる可能性が高いことが明らかにされた。

(4) SMFC 性能向上に対する処理泥の効果

堆積泥から電子回収を行うことで、金属イオン濃度、特に鉄イオン濃度が増加している(例えば、図-3)。既往研究において鉄イオンの添加はSMFC性能を向上させると報告されている。本研究では堆積泥と処理泥を混合し、SMFCの燃料として使用してSMFC性能を評価した。

実験では、体積が約500 mL容器的底から高さ50 mmまで投入した有機汚泥をアノード層とし、アノード層の上を水道水で満たし、体積が約80 Lの水槽内(カソード水)に静置させた(図-10)。36 cm²の1枚のアノード電極を容器的底から20 mmの位置で有機汚泥内に設置した。カソード電極(0.18 m²のブラシ型電極)は水槽の水面付近に設置された。アノード層に用いた有機汚泥の条件として、堆積泥(pH= 7.22, ORP= -410mV)、処理泥(pH= 7.12, ORP= -469mV)、および堆積泥に50%の体積率で処理泥を混合した汚泥(混合泥)である。

SMFCにおける処理泥の効果を検討するために、アノード電極の性能を評価した。電極性能の測定にはポテンシオスタット(北斗電工, HA-151B)が用いられた。まず、ポテンシオスタットを利用してカソード電極電位を200 mVに固定した。次に、アノード電極とカソード電極間に外部抵抗を負荷し、抵抗値を変化しながら、電流とアノード電極の電位との関係を検討した(図-11)。

電子回収に伴ってアノード電極での物資の酸化が生じるため、アノード電位が上昇す

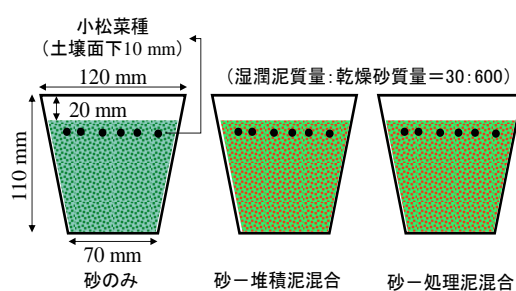


図-8 小松菜栽培実験の概略図

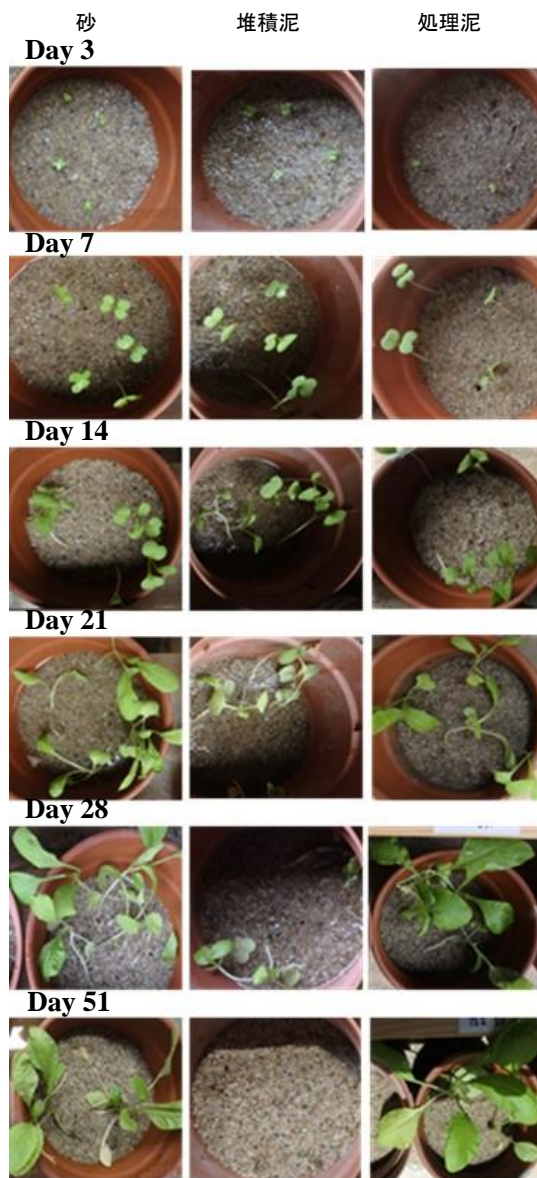


図-9 小松菜栽培実験における小松菜成長

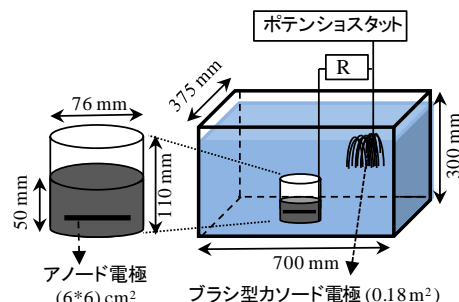


図-10 SMFC性能を評価する実験の概略図

る。しかし、アノード電極へ電子の供給があればアノード電位の上昇が低減される。電子供給（電子伝達）の能力を向上させる堆積泥の性状として、堆積泥には鉄イオン等の電子伝達物質、または還元物質（電子）が多く含まれることである。

図-11 から、電流密度が約 200mA/m^2 以下では電子回収（電流の増加）に伴うアノード電位の上昇量が全条件において同程度であり、電極への電子伝達の異差が見られなかった。しかし、電流密度が 200mA/m^2 より大きくなると、堆積泥条件での電位の上昇量が処理泥条件での電位の上昇量より多い。還元物質が多い堆積泥では電子伝達速度が遅く、電子伝達物質が多い処理泥では電子伝達速度が速い。すなわち、電子伝達物質の効果が高いことがわかる。混合泥条件において電位上昇量がさらに小さいことから、電子伝達速度がさらに向上されている。

以上の結果から、堆積泥に処理泥を混合して SMFC 燃料として用いると、SMFC 性能が向上される。すなわち、処理泥は電子伝達物質として働きがあることが明らかになった。電子伝達は有機物の分解過程においても重要な働きがあることから、処理泥は有機物分解に対して効果があると予想される。

(5) 有機物分解に対する処理泥の働き

有機物分解に対する処理泥の効果を検討するために室内実験を行った。実験では高さ $125\text{mm} \times$ 直径 86mm の容器に底から 115mm まで有機汚泥を投入し、有機汚泥上に海水で容器を満たした。試料の容器は 30°C で設定した恒温器で静置し、経時的な有機汚泥の性状を分析した。有機汚泥の条件として、処理泥 ($\text{pH}=7.11$, $\text{ORP}=-469\text{mV}$)、堆積泥 ($\text{pH}=7.22$, $\text{ORP}=-409\text{mV}$)、および堆積泥に 50% の体積率で処理泥を混合した汚泥（混合泥）がある。

有機汚泥の有機物形態は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) に分類される。既往研究では、 300°C の燃焼による減量 (LOI_{300}) は LSOM を表されており、 600°C の燃焼による減量 (LOI_{600}) は全有機物量 (LSOM+HOM) と粘土鉱物の構造水を表されていることが報告されている。また、 $(\text{LOI}_{300}-\text{LOI}_{200})/\text{LOI}_{600}$ は有機物分解を表す指標として利用できることが示唆されている。本研究ではこれらの指標を用い、有機物分解を評価した。 LOI_{600} に構造水量が含まれるが、 LOI_{600} の経時的な変化は全有機物量の変化を示している。

LOI_{600} と LOI_{300} の変化 (図-12) から、 LOI_{600} と LOI_{300} が経時的に減少しており、各有機汚泥中の有機物分解が進行していることがわかる。29~183 日間の LOI_{600} の低下量は堆積泥が 7.0mg/g 、混合泥が 12.2mg/g であり、混合泥では有機物の無機化が 1.75 倍で進行し

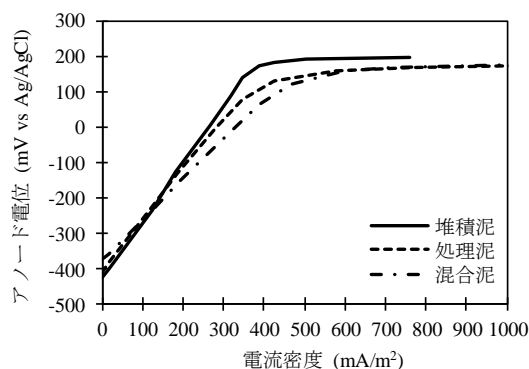


図-11 電流の増加に伴うアノード電位の変化

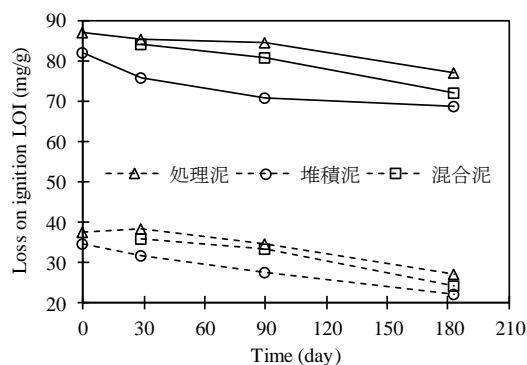


図-12 全有機物量（実線）と構造が不安定な有機物量（破線）の経時的な変化

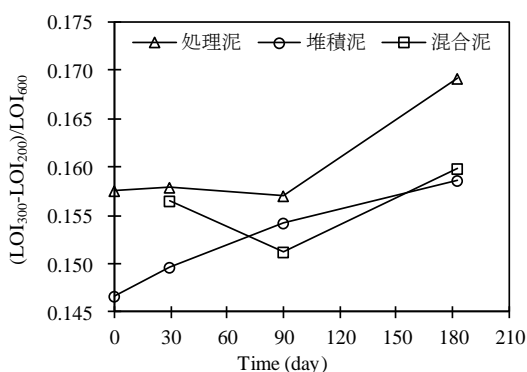


図-13 $(\text{LOI}_{300}-\text{LOI}_{200})/\text{LOI}_{600}$ の経時的な変化

ている。ちなみに、 LOI_{300} の有機物分解は 1.22 倍で進行している。また、図-13 から $(\text{LOI}_{300}-\text{LOI}_{200})/\text{LOI}_{600}$ の変化が異なっており、処理泥と混合泥での有機物の分解特性が異なることがわかる。

以上のことから、処理泥を堆積泥と混合することで、処理泥中の金属イオンや微生物の活性化は有機物の分解を促進させることが結論として得られた。

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) 電子回収は堆積泥中の有機物-金属錯体を解離させることができ、電子回収過程で堆積泥への電子供給は有機物分解を促進させることを見出した。

(2) 堆積泥からの電子回収により還元性が改善された処理泥では底生生物が多種で生息、さらに底生生物の成長が速いことが現地実験により明らかになった。

(3) 電子回収によって硫化水素が除去、還元性が改善された堆積泥は農業に適した栄養土(有機成分)として利用できることが小松菜栽培実験からわかった。

(4) 処理泥を堆積泥と混合して SMFC の燃料として用いると、解離された金属イオンは電子伝達の効率を促進させ、SMFC 性能が向上されることがわかった。

(5) 処理泥を堆積泥と混合して静置させると、処理泥は有機物分解を促進させる働きがあることが明らかになった。

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 13 件)

- (1) TOUCH NARONG, 金城信隆, 日比野忠史, 中本健二: 堆積泥を燃料とする微生物燃料電池における石炭灰造粒物の有効利用, 土木学会論文集 B2 (海岸工学), 査読あり, Vol. 72, No. 2, 2016, pp. 1327-1332.
DOI : 10.2208/kaigan.72.I_1327
- (2) 金城信隆, TOUCH NARONG, 日比野忠史: 鉄鋼スラグ混合泥における微生物燃料電池の効用, 土木学会論文集 B2 (海岸工学), 査読あり, Vol. 72, No. 2, 2016, pp. 1333-1338.
DOI : 10.2208/kaigan.72.I_1333
- (3) 金城信隆, 馬渡聡, NASRODEN PAGAYAO, TOUCH NARONG, 日比野忠史: 感潮河川に適用した微生物燃料電池における過電圧の低減手法の提案, 土木学会論文集 B2 (海岸工学), 査読あり, Vol. 72, No. 2, 2016, pp. 1339-1344.
DOI : 10.2208/kaigan.72.I_1339
- (4) Narong Touch, Tadashi Hibino, Shinya Nakashita, Kenji Nakamoto: Variation in properties of the sediment following electrokinetic treatments, Environmental Technology, 査読あり, Vol. 38, No. 3, 2017, pp. 277-284.
DOI: 10.1080/09593330.2016.1190408
- (5) Narong Touch, Satoshi Yamaji, Hiroki Takata, Tadashi Hibino: Solar cell-combined sediment microbial fuel cell for preserving sediment and water environments, International Journal of Environmental Protection, 査読あり, Vol. 7, No. 1, 2017, pp. 37-45.
DOI : 10.5963/IJEP0701004
- (6) Narong Touch, Tadashi Hibino, Yuki Morimoto, Nobutaka Kinjo: Relaxing the formation of hypoxic bottom water with sediment microbial fuel cells, Environmental Technology, 査読あり, Vol. 38, No. 23, 2017,

pp. 3016-3025.

DOI : 10.1080/09593330.2017.1285965

- (7) Narong Touch, Hiroki Takata, Satoshi Yamaji, Tadashi Hibino: Changing organic matter characteristics of littoral sediment by solar cell-combined sediment microbial fuel cell, International Journal of Environmental Science and Development, 査読あり, Vol. 9, No. 3, 2018, pp. 62-66.
DOI : 10.18178/ijesd.2018.9.3.1074
- (8) Narong Touch, Tadashi Hibino, Nobutaka Kinjo, Yuki Morimoto: Exploratory study on improving the benthic environment in sediment by sediment microbial fuel cells, International Journal of Environmental Science and Technology, 査読あり, Vol. 15, No. 3, 2018, pp. 507-512.
DOI : 10.1007/s13762-017-1418-8

[学会発表] (計 5 件)

- (1) TOUCH NARONG, 金城信隆, 日比野忠史・中本健二: 堆積泥を燃料とする微生物燃料電池における石炭灰造粒物の有効利用, 第 63 回海岸工学講演会, 16-18/11/2016, 大阪府.
- (2) Narong Touch, Nobutaka Kinjo, Tadashi Hibino, Hiroki Takata: Effects of electron recovery from sediment on sediment and water environments, 2017 Seoul International Conference on Engineering and Applied Science, 7-9/2/2017, Seoul (Korea).
- (3) Narong Touch, Satoshi Yamaji, Hiroki Takata, Tadashi Hibino: Solar cell-combined sediment microbial fuel cell for preserving sediment and water environments, The 3rd International Conference on Water Resource and Environment, 26-29/6/2017, Qingdao (China).
- (4) TOUCH NARONG, 高田大貴, 山地智司, 日比野忠史: 太陽電池を利用した微生物燃料電池技術の適用による堆積泥有機組成の変化, 第 28 回廃棄物資源循環学会研究発表会, 6-8/9/2017, 東京都.
- (5) Narong Touch, Hiroki Takata, Satoshi Yamaji, Tadashi Hibino: Changing organic matter characteristics of littoral sediment by solar cell-combined sediment microbial fuel cell, The 4th International Conference on Environment and Bio-Engineering, 18-20/1/2018, Tokyo (Japan).

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