

科学研究費助成事業（研究活動スタート支援）研究成果報告書

平成24年 6月 7日現在

機関番号：52501

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2010～2011

課題番号：22810022

研究課題名（和文） 光合成水素発酵バイオリアクターを用いた廃水からのエネルギー生産に関する研究

研究課題名（英文） Study on the energy production by using a photosynthetic hydrogen fermentative bioreactor

研究代表者

大久保 努 (OKUBO TSUTOMU)

木更津工業高等専門学校・環境都市工学科・助教

研究者番号：60581519

研究成果の概要（和文）：本研究では、下降流スポンジ懸垂（DHS）リアクターを応用することで、「廃水処理」と「水素（クリーンエネルギー）生産」を同時に行う新規の光合成水素発酵廃水処理バイオリアクターを開発した。その結果、COD容積負荷 10 kgCOD/m³/d（流入基質濃度 2500mgCOD/l, HRT4 時間）の条件下において、水素収率 8.83x10⁻⁴ mol-H₂/mol-glucose を達成した。

研究成果の概要（英文）：In this study, a novel photosynthetic hydrogen fermentative bioreactor, which simultaneously wastewater treatment and hydrogen production, was developed based on the reactor concept of down-flow hanging sponge (DHS). As a result, during a period of COD loading of 10 kgCOD/m³/day, corresponding to a HRT of 4 h for influent strength of 2500 mgCOD/L, the hydrogen yield achieved 8.83x10⁻⁴ mol-H₂/mol-glucose.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,140,000	342,000	1,482,000
2011年度	1,120,000	336,000	1,456,000
総計	2,260,000	678,000	2,938,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：環境技術・環境材料

キーワード：廃水処理, 光合成水素発酵

1. 研究開始当初の背景

2020年までに1990年ベースで25%もの二酸化炭素の排出削減目標を世界に発信した現在、我が国は、今まで以上に、より一層、あらゆる技術分野で省エネ・効率化を図らねばならない時代に突入したといえる。とくに廃水処理の分野は、無論、淡水・沿岸環境の保全のためには必要不可欠なものではあるが、活性汚泥法を代表とする処理方式はエネルギーを大量に消費するだけで（廃水処理のエネルギー消費量、問題点）、何も生み出さない、非生産的な分野であった。しかし、廃水処理という分野から、処理にかかる以上の

エネルギーを回収できる技術が開発されれば、全世界的な地球環境問題の改善に寄与できるであろう。

廃水からエネルギーを回収する技術としては、例えば廃水からメタンを回収する「メタン発酵法」、廃水処理の微生物反応を電気に変える「微生物燃料電池法」などが研究・開発されている。前者は多くの実用例があるが、実際には処理効率の面から投入した以上のエネルギーの回収は難しい。後者はいまだ研究段階であり、筆者としては、例え実用化されても、メタン発酵法と同様、エネルギー回収効率はそれほど高くないと考えている。

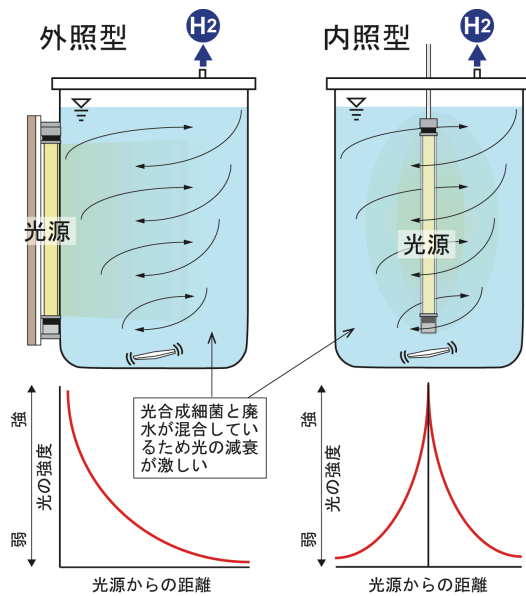


図1 従来型リアクターの模式図

そこで本研究では、光合成細菌による水素エネルギーの生産に着目した。水素生成光合成細菌は、酸素を遮断した状態で、廃水中の有機汚濁物質を水素に変換（水素発酵）することができる。水素発酵は二酸化炭素を一切排出せず、生成された水素は石油の約3倍の燃焼熱量があることから、次世代を担うクリーンエネルギー獲得技術として注目されている。そこで、本研究では、「廃水処理」と「クリーンエネルギーの生産（水素としての有価資源の回収）」を同時に行う、新しい光合成水素発酵廃水処理バイオリアクターの開発を行った。

2. 研究の目的

現在、光合成水素発酵を利用した廃水処理は、研究レベルでは存在するが、少なくとも筆者の知る限り、いまだ実用化には至っていない。光合成水素生成技術は多種多様な有機物を無機化でき、かつ水素が回収可能な反面、光源に要するコストや光エネルギー透過効率（転換効率）の低さ等、実用化の面では未だ解決すべき課題が多いのも事実である。光エネルギーの透過効率の問題を、図1に模式図として示す。通常、光合成リアクターは、光源ランプを外部に置く外照型と内部に置く内照型に分けられる。いずれにせよ、光合成に必要な光は、廃水（液相）と光合成細菌（固相）の混合相を通過するため、光の減衰が著しく大きい。そのため、①光源ランプへのエネルギー供給が過多になる、②高負荷で廃水を処理できるだけの光合成細菌が増殖しない、③光源からの距離により光の強さ（光度）にむらができ、弱い光を受ける光合

成細菌は、逆に水素を吸収（消費）してしまう、などの問題点が生じる。また水素生成光合成細菌は、一般に低分子の有機酸を利用するため、高分子有機物を含む廃水を対象とした場合、低分子化のための前処理が必要なことも普及を妨げる問題の一つであろう。

そこで、筆者らが長年研究を続けている、下降流スポンジ懸垂（down-flow hanging sponge: DHS）リアクターを応用することにより、前述の弱点を克服することができると考えた。DHS法は微生物の保持担体としてポリウレタン製スポンジを用い、高い菌体量を保持することにより高負荷で効率的な水素発酵が可能と考えている。従来型の水素発酵リアクターは図1に示したような完全混合型が主流であり、反応槽の形式がまったく違う点が本研究の大きな特徴である。

DHSを用いた場合、図2に示すように、①光合成細菌をスポンジ担体に固定し、そこに廃水を流すことで、液相と固相を分離できる、②光は気相を通るのでほとんど減衰せず、光源にかかるエネルギーを最小限に抑制できる、③光の届くスポンジ表面で光合成細菌が優先的に増殖し、光の届かないスポンジの深部で高分子の有機物を低分子化する細菌が増殖することが予想され、低分子化のための前処理装置が削減できる、などの効果が期待できる。

現状の廃水処理技術（標準活性汚泥法）は、廃水と活性汚泥（廃水を浄化する微生物群集）を混合させ、攪拌と微生物に対する酸素供給のために、多大なエネルギーを使ってエアレーション（曝気）を行っている。例えば、

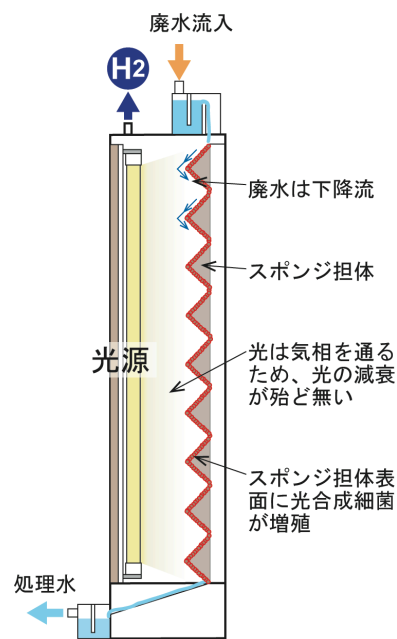


図2 提案リアクターの模式図

日本では、下水処理のために全消費電力の1%近くを消費しており、その約半分がエアレーションに使われているという報告もある。本研究が完成されれば、廃水処理のためのエアレーションに係る費用が0であり、さらにその上に、水素エネルギーが回収される装置が開発できる。本研究で最も期待される効果は、廃水処理にインプットされるエネルギー（廃水供給のためのポンプ、電源ランプ等）に使用される電力を上回るエネルギー（すなわち廃水の浄化に伴って生成される水素エネルギー）が回収されることである。もし、このような廃水処理技術が実現できれば、我が国が地球温暖化時代を生き抜くための一助となり得るものと考えている。

3. 研究の方法

DHS 技術は、ポリウレタン製スポンジを微生物の増殖担体とすることで高濃度の汚泥を保持し、処理速度を高めかつ処理槽容積をコンパクトにできる技術として、主に下水処理 UASB リアクターの後段処理プロセスとして開発が進められている。1990 年代半ばから現在まで、スポンジの懸垂または充填方法によって 6 タイプの DHS が開発されてきた。本研究では、光エネルギーの透過効率を考慮し第 2 世代型スポンジ担体 (G2 担体) を使用した。本実験で使用した DHS リアクターの模式図を図 3 に示す。DHS リアクターは透明度の高いアクリル板で作成し嫌気状態を維持できる構造となっている。リアクター内部の長さ 700 mm のアクリル板に直角三角柱（断面 (20 mm×20 mm) /2, 幅 20 mm) のポリウレタン製スポンジを縦方向に 24 個貼り付け、スポンジ総容積は 96 cm³ とした。

実験開始時に N 市下水処理場の中温消化汚泥（汚泥濃度 12.2 g-VSS/L）を 1.09 g-VSS 植種し、リアクター内をアルゴンガスで数時間バージした後、30℃の恒温室にて連続実験を行った。実験では供給炭素源にグルコースまたは酢酸ナトリウムを使用し、HRT および流入 COD 濃度を変化させることで COD 容積負荷を制御した。また、Phase4 までの光源は、室内灯として一般に使われている光波長 430～630 nm の蛍光灯を使用し、Phase5 以降は、光波長 590 nm の黄色蛍光灯（Hitachi 社製、FL20S-Y-F）を使用した。スポンジ表面での照度は 8000 lux 程度とし、Mother Tool LX-100 を使用して定期的に測定を行った。栄養塩や成長因子物質の流入濃度は既往の研究に従った。

COD の測定は HACH により行い、その他の測定方法は下水試験方法によった。発生バイオガスの組成は、TCD 型検出器を備えたガスクロマトグラフ（SHIMADZU GC-8A, Packing material : SHINCARBON-ST 50-80 E-5271, Carrier gas : Argon）で測定

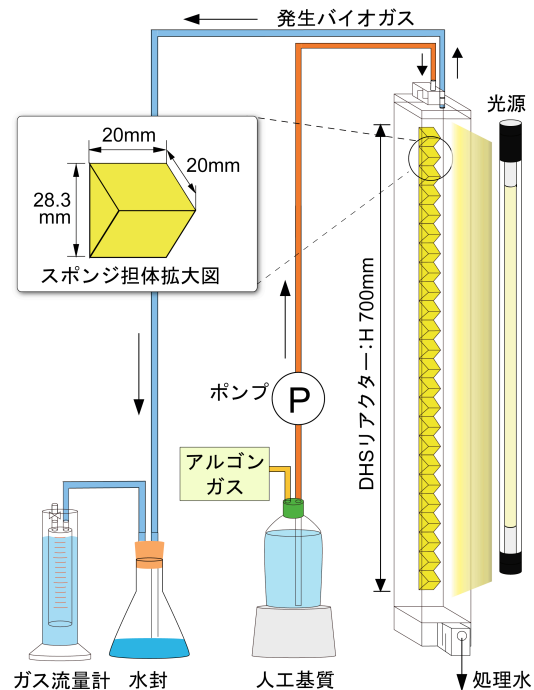


図 3 DHS リアクターの模式図

した。VFA 濃度の測定は、FID 型検出器を備えたガスクロマトグラフ（SHIMADZU GC-8APF, Packing material : SHINCARBON-A 60-80 E-7829, Carrier gas : Nitrogen）によった。

4. 研究成果

実験結果を図 4 に示す。Phase1 は COD 容積負荷 0.5 kgCOD/m³-sponge/day, HRT 24 時間で運転を開始し、その後、HRT の短縮および流入 COD 濃度を変動することにより COD 容積負荷を制御した。実験終了時の Phase8 は、COD 容積負荷 5 kgCOD/m³-sponge/day, HRT 24 時間で実験を行なった。また、Phase3～Phase4 の間は東日本大震災の影響によりリアクターの運転を 9 日間停止した。実験開始後の pH は、処理水の方が流入水よりも高い値を示したことから、消化汚泥中のアルカリ成分が処理水に溶出したと推察された。その後、グルコース基質を使用した全ての期間において、処理水の pH 低下が確認された。処理水からは、400～500 mgCOD/L の酢酸が確認され、流入した COD のほぼ等量が酢酸へと低分子化されたが、水素生成への段階において律速となり連続的な水素ガスの生成は確認されなかった。炭素源に酢酸ナトリウムを使用した Phase4, 5 では、処理水の pH が流入よりも高い値を示した。同時にメタンガスが確認されたことから、酢酸がメタン生

成菌により消費され、炭酸水素イオンが生成

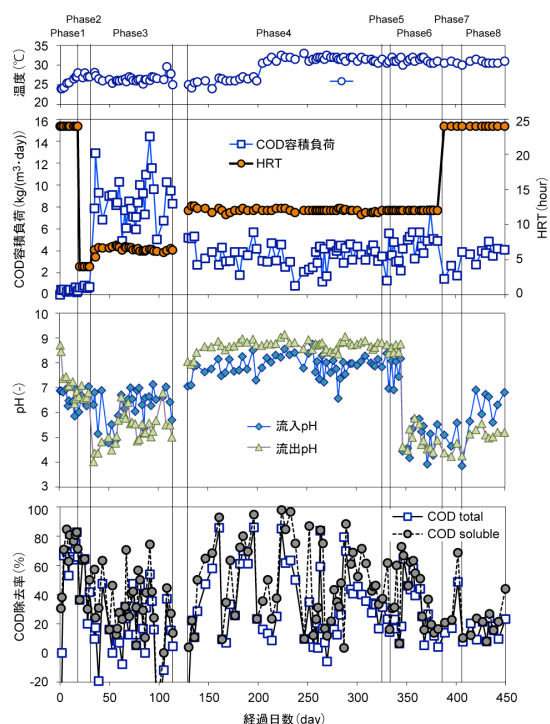


図4 連続運転結果

されたためだと考えられた。COD 除去率については、実験開始直後は植種した消化汚泥の流出が確認されたことから、全 COD 除去率はマイナスを示した。その後、20 日目までは 70~80% 程度の除去率を示したが、水素生成が確認出来なかったため、20 日目以降から HRT を 4 時間に短縮したところ、COD 除去率は低下した。また、COD 容積負荷をそれまでの $0.5 \text{ kgCOD/m}^3\text{-sponge/day}$ から $10 \text{ kgCOD/m}^3\text{-sponge/day}$ に上昇させた 35 日目以降は、除去率 40% 程度で推移した。グルコース基質 (Phase1~3, 6~8) の平均 COD 除去率は 37 (標準偏差 ± 23.6) % であったが、酢酸ナトリウム基質 (Phase4, 5) の期間は 51 (± 26.7) % となり、基質による除去率の差が確認された。水素生成については、30 日目頃より確認され 38 日目まで水素濃度は上昇した。しかしながら、その後はメタン濃度の上昇とともに水素濃度の減少が確認された。既往の研究では水素生成光合成細菌を純菌培養した実験系での研究が広く行われているが、本研究ではシステムの実用化を目指し、植種汚泥に消化汚泥を使用しているため、本来はメタン生成菌が優先している環境にあること、そして、例えば水素生成光合成細菌により水素ガスの生成が確認されたとしても水素資化のメタン生成菌に利用されやすい環境にあると推測された。

Zhang らが行った実験系での水素生成収率は、 $0.75 \text{ mol-H}_2/\text{mol-glucose}$ であり、本研究では、その 100 分の 1 程度の収率しか得ることはできなかった。既往の研究では水素生成光合成細菌の純菌培養液、本研究では消化汚泥を用いており消化汚泥中の水素生成光合成細菌の菌体量が少ない、または水素資化メタン生成菌に消費されたため、効率的な水素ガス回収ができなかったと考えられた。しかしながら、COD の除去が確認されていること、またリアクターのスポンジ内外面の汚泥が赤く変色したことから水素生成光合成細菌として報告されている紅色細菌が増殖していると思われる。このことから、リアクター内において紅色細菌の増殖と集積には成功していると推測されるが、前述した水素生成光合成細菌の存在量やメタン生成菌の活動により効率的な水素ガス回収には至らなかった。今後これまでの研究成果を学会等にて報告を予定するとともに、効率的なガス回収を目指し追加的な研究を進める予定である。

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 0 件)

[その他] (計 2 件)

- ・大久保努, 上村繁樹, 低炭素社会に向けた超省エネ生物学的排水処理装置の開発, 千葉エリア産学官連携オープンフォーラム, 2011 (ポスター発表)
- ・大久保努, 上村繁樹, 低炭素社会に向けた超省エネルギー生物学的排水処理装置, 第 9 回全国高専テクノフォーラム, 2011 (ポスター発表)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大久保 努 (OKUBO TSUTOMU)

木更津工業高等専門学校・環境都市工学科・助教

研究者番号: 60581519