

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 18 日現在

機関番号：34407

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24651086

研究課題名(和文) 実糖蜜廃液中有機物を利用する微生物燃料電池の開発と残渣廃液中の着色成分の分解

研究課題名(英文) Development of a system for microbial fuel cells using molasses wastewater and characterization of the wastewater.

研究代表者

尾崎 博明(OZAKI, HIROAKI)

大阪産業大学・工学部・教授

研究者番号：40135520

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、サトウキビ由来の糖蜜を利用するバイオエタノール生産からの廃液を、微生物燃料電池で利用するシステム構築を目的とした。その糖蜜廃液は、色度が極めて高く、メラノイジンと推定される高分子物質が存在した。微生物燃料電池は、まず曝気による酸素供給をする二槽式セルを用いた。長期間発電し続け、45日間での電気量は0.04Ahであった。また、曝気を行わない一槽式セルも、二槽式セルと遜色ない発電量であった。pHについては、pH 5以下になると極端に発電量が低下した。

以上、得られた知見を用いることで、糖蜜廃液を用いた微生物燃料電池の連続運転が可能であることがわかった。

研究成果の概要(英文)：The aim of this study is to make a system of microbial fuel cells using waste water from a manufacture of bioethanol by molasses of sugarcane. The waste water of molasses has extremely high chromaticity and high-molecular substance, which is assume to be melanoidin. First of all, a standard two-chamber MFC was made, and oxygen for cathode was supplied by aeration. It generated electricity for a long time, and its electricity was 0.04Ah for 45 days. In addition, a one-chamber MFC of air-cathode, which does not need aeration, generated electricity as much as the two-chamber MFC. About the effect of pH, electricity was extremely decreased under pH 5.

The result of this study shows the possibility to use the waste water of molasses as a source of energy for MFC continuously.

研究分野：環境工学

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：微生物燃料電池 糖蜜廃液 未利用有機物 発生電流 電気量 電極材料 一槽式セル pH

1. 研究開始当初の背景

1.1. 糖蜜廃液について

バイオマスからのエネルギー回収の1方法として、サトウキビ由来の糖蜜を利用するバイオエタノール生産が行われている。一方、残渣として多量の有機物を含む廃水が発生する。

この有機廃水もエネルギーとして利用することができれば、エネルギー回収がさらに高まり、かつ廃棄物の減少になる。

1.2. 微生物燃料電池について

燃料電池自動車がつくられるなど、クリーンなエネルギーとして、燃料電池への関心が高まっている。燃料電池では、エネルギー源として、水素ガスなどが電子を供給する物質として使用される。その代わりに微生物が有機物を分解して得られる電子を利用するのが微生物燃料電池であり、最近、注目をあびている。

2. 研究の目的

バイオエタノール精製後の糖蜜廃液が、微生物燃料電池のエネルギー源となれば、廃水処理とエネルギーの供給を同時に行うことになり、一石二鳥である。よって、糖蜜廃液の特性を把握し、微生物燃料電池の新システムを構築することを目的とする。

3. 研究の方法

3.1. 糖蜜廃液

(1) 基礎的特性

糖蜜廃液の基礎特性を調べるために、BOD、COD、色度、pH、全リン、全窒素を下水試験方法に準拠して分析した。

(2) 有機物質の特性

存在する高分子化合物を把握するために、分子量分布や酵素活性を調査した。

3.2. 微生物燃料電池

(1) 実験 A 電極材料の検討

正極水槽(19cm×19cm、高さ19.5cm)と正極と同じ要領の負極水槽の間をプロトン透過膜(Nafion117、15cm×10cm)で仕切り、負極水槽に蒸留水約5Lにグルコース25gを溶かした溶液を使用した。正極水槽には水道水を約5L入れ、曝気をおこなった。この微生物燃料電池を二槽式曝気セルと呼ぶ(図1参照)。このセルを使用し、正極に炭素繊維を使用し、負極の材料を、炭素繊維(15cm×10cm、微生物膜付き)、グラファイト繊維(直径9cm、微生物膜付き)、グラファイトシート(15cm×15cm)、と変えて、電圧の時間変化を測定し、比較した。図2に各電極材料を示す。

(2) 実験 B 二槽式曝気セル

実験 B-1 では、正極、負極とも炭素繊維電極(15cm×10cm)を用い、負極電極には既に微生物膜が付着しているものを使用した。実験

B-2 では、実験 B-1 の負極に、グラファイト繊維(直径9cm)を用いた。また、水温、溶存酸素、pH、CODなども測定した。

(3) 実験 C 一槽式エアカソードセル

直径9.3cm、高さ7cmのプラスチック製の容器を使用し、曝気せずに水面近くに正極を固定し、酸素供給を促した一槽式エアカソードセルを用いて実験 C を行った。水深は3.5cm、4.5cm、6.5cmの3種類の一槽式エアカソードセルを作成し、30日に保った。

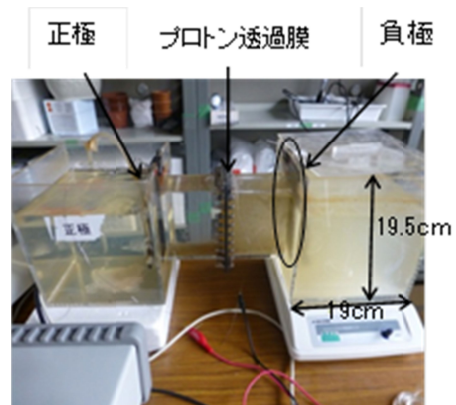


図1 二槽式曝気セル



図2 左から正極: 炭素繊維(15cm×10cm)、負極: 炭素繊維(15cm×10cm、微生物膜付き)、グラファイト繊維(直径9cm、微生物膜付き)、グラファイトシート(15cm×15cm)

4. 研究成果

4.1. 糖蜜廃液

(1) 基礎特性

糖蜜廃液について、基礎的な成分分析を行ったところ、BOD 170,000 mg/L、COD 303,000 mg/L、全窒素 45,000 mg/L、全リン 47,000 mg/L、色度 256,000 mg/L、pH 4.9と極めて高濃度の有機物が含まれていることが分かった。

(2) 有機物質の特性

酵素による高分子物質の分解について検討したところ、分子量500と1200あたりに、原液中には見られない新たなピークがみられた。また、原液中に分子量1000~20000のピークが見られなかったため、それ以上の高分子が存在すると推定された。

糖蜜廃液は、UASB処理される場合があり、別の実験によるとBODの約95%、CODの約60%が除去されるが、処理後でも極めて高

濃度な有機成分が残留する。

4.2. 微生物燃料電池

電極材料の実験Aの結果、最大電圧400mVを出したのはグラファイト繊維（微生物膜付き）であった。それよりわずかに小さい360mVを出したのは炭素繊維（微生物膜付き）であり、グラファイトシートでは、ほとんど電圧が出なかった。この結果より、発電には導電性よりも微生物の付着や接触のしやすいの影響が大きいといえる。また、図3に実験B-2の電流の経時変化とそれに伴うCODの変化を、表1に実験B-1、B-2とCの結果を示す。

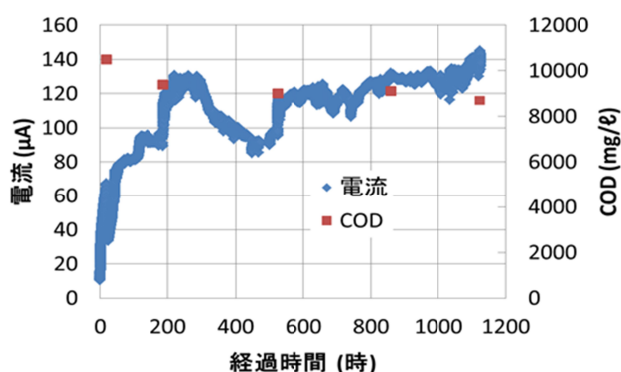


図3 実験B-2の電流とCODの経時変化

表1 実験B-1、B-2、Cの結果一覧

	負極	最大電力密度 (mW/m ²)	日平均電気量密度 mAh/(d・m ²)
実験B-1	炭素繊維 15cmx10cm (微生物膜付き)	0.06	22
実験B-2	炭素繊維 15cmx10cm(微生物膜付き)+グラファイト繊維(直径9cm)	0.52	91
実験C	グラファイト繊維(直径9cm)	0.69	60

実験B-2では、最大電力密度は0.52 mW/m²であった。また、電流は130 μA ~ 145 μAであり、47日間の発電量は123 mAhであった。この間にCODは1800mg/L減少した。実際の発電量をCOD減少分が全て電気に変換された場合の理論量で除した、クーロン効率は0.4%であった。実験B-1と比較すると、負極にグラファイト電極を加えたことによって、最大電力密度が0.06から0.52 mW/m²、日平均電気量密度も22から91 mAh/(d・m²)と、面積分以上に増加した。このことより、電極上での微生物反応が大きな影響を及ぼすといえる。

また、実験Cのエアカソードセルは、二週間を通して、電圧も電流も安定しており、最大電力密度が0.66 mW/m²、日平均電気量密度が60 mAh/(d・m²)と実験B-2と遜色ない結果を出している。このことより、正極での曝気をせずとも、空気中の酸素を取り込むことで同様の発電が可能であることが示唆された。

4.3. pH実験

pH実験には、まず酢酸でpH4に実験を行い、その1か月後、HClとNaOHでpHを調整した実験を行った(図4参照)。また、Cl⁻、Na⁺のイオン濃度の影響を少なくするために、アノード槽にNaClを10.1 g/L (1%)入れ、アノード槽の初期pH6.1を、まずpH4に調整し、その一週間後、pHを上げ、pH4からpH9まで、計7つの実験を行い、電流を6日分連続して測定した。

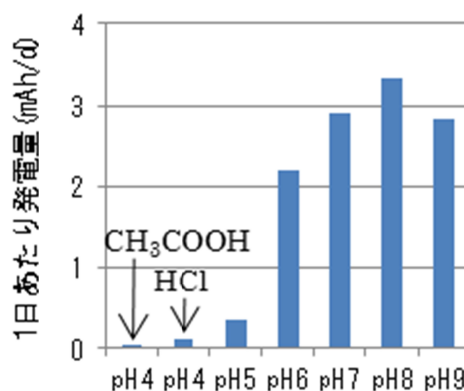


図4 pH実験の実験結果 (pH5~9はNaOHで調整)

4.4. まとめ

今回の研究では、廃水を用いた微生物燃料電池の開発を目指し、負極材料を検討し、二槽式曝気セルで長期間の発電実験を行った。その結果、炭素繊維よりグラファイト繊維の方が発電に有利であるが、最も影響を与えるのは電極材上の微生物膜の有無であり、発電に係わる微生物の付着や接触状態が最も重要であることが分かった。また、曝気を行わない一槽式エアカソードによって実験した結果、二槽式曝気セルと遜色ない発電が可能であることも分かった。

電極材実験について、アノード電極にグラファイトシートの発電量はカーボン繊維の約10倍となり、グラファイトシートはカーボン繊維より電気生成能力が高い結果となった。また、pH実験について、pH8で発電量が最も高くなり、pHが6~9で発電量は比較的良好であるが、pH5以下になると極端に発電量は低下する現象が見られた。よって、通常の有機酸発酵が進み、pHが5以下になると、MFCの性能を下げると言える。

以上、得られた結果により、糖蜜廃液を用

いた微生物燃料電池の連続運転が可能であり、安定した発電が継続できると、発電効率および処理効率が高まることが示唆された。

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 4 件)

藤長愛一郎, 尾崎博明, 廃水を用いた微生物燃料電池の開発、環境浄化技術、査読無、Vol.13, No.2, 2014, 54-58

Xiaming CHEN, Hiroaki Ozaki, Rabindra Raj Giri, Shogo Taniguchi, Ryohei Takanami, Distribution and Diffusion Behaviors of Perfluorinated Compounds with Low Pressure Reverse Osmosis Membranes, Journal of Water and Environment Technology, Vol.10, No.4, 2012, 449-461

高浪龍平, 谷口省吾, 林新太郎, Rabindra Raj Giri, 尾崎博明, 寝屋川上流部における抗インフルエンザウイルス薬の挙動とリスク評価, 土木学会論文集 G (環境), Vol.68, No.7, 2012, 185-192
Rabindra Raj Giri, Hiroaki Ozaki, Tatsuya Okada, Shogo Taniguchi, Ryohei Takanami, Factors influencing UV photodecomposition of perfluorooctanoic acid in water, Chemical Engineering Journal, 査読無 Vol.180, 2012, 197-203

[学会発表](計 5 件)

テイ・カミン, 藤長愛一郎, 尾崎博明, 高波龍平, 谷口省吾, 電極材や低 pH が微生物燃料電池の発電量に与える影響 電極材上の微生物膜の有無、および有機酸・無機酸添加による低 pH の影響、第 48 回日本水環境学会 3-F-15-2, 2014 年 3 月、p.480

坂本成樹, 藤長愛一郎, 尾崎博明, 高浪龍平, 谷口省吾, 有機廃水を用いた微生物燃料電池の発電効率に関する基礎研究平成 26 年度土木学会 関西支部年次講演集、VII-3、2014 年 5 月

飴田陽也, 藤長愛一郎, 高浪龍平, 尾崎博明, 微生物燃料電池の電気容量に測定方法が与える影響、第 47 回日本水環境学会 年会講演集 L-52, 2013 年 3 月、p.685

Shogo Taniguchi, Ayumi Hashiguchi, Rabindra Raj Giri, Hiroaki Ozaki, Application of combined UPLC-TOF-MS and combustion ion chromatography for electrolytic degradation mechanism of PFOS in water, 19th International Mass Spectrometry Conference, 2012.9
Ryohei Takanami, Hiroaki Ozaki, Rabin

dra Raj Giri, Shogo Taniguchi, Shintaro Hayash, Hydrophilic-interaction liquid chromatography(HILIC)-tandem mass spectrometry for quantification of oseltamivir and zanamivir in surface water and sediment samples, 19th International Mass Spectrometry Conference, 2012.9.

[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

大阪産業大学

<http://www.osaka-sandai.ac.jp/cgi-bin/cms/index.cgi>

大阪産業大学産業研究所

http://www.osaka-sandai.ac.jp/cgi-bin/cms/rdproject.cgi?rdproject_cd=07UEeKPF0b

6. 研究組織

(1)研究代表者

尾崎 博明 (OZAKI, Hiroaki)

大阪産業大学・工学部・教授

研究者番号: 4 0 1 3 5 5 2 0

(2)研究分担者

高浪 龍平 (TAKANAMI, Ryohei)

大阪産業大学・工学部・契約助手

研究者番号: 0 0 4 4 0 9 3 3

谷口 省吾 (TANIGUCHI, Shogo)

大阪産業大学・工学部・契約助手

研究者番号: 4 0 4 2 5 0 5 4

濱崎 竜英 (HAMASAKI, Tatsuhide)

大阪産業大学・人間環境学部・准教授

研究者番号: 5 0 3 4 0 6 1 7

ラビンドラ ギリ (RABINDRA, Giri)
大阪産業大学・新産業研究開発センター・
客員講師
研究者番号： 7 0 5 6 8 4 9 3

藤長 愛一郎 (FUJINAGA, Aiichiro)
大阪産業大学・工学部・准教授
研究者番号： 4 0 4 5 5 1 5 0

(3)連携研究者

()

研究者番号：