

機関番号：82101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24651088

研究課題名(和文) スタック型微生物燃料電池による省・創エネルギー排水処理技術の開発

研究課題名(英文) Development of the energy efficient wastewater treatment technology by stacked microbial fuel cells

研究代表者

珠坪 一晃 (SYUTSUBO, KAZUAKI)

独立行政法人国立環境研究所・地域環境研究センター・室長

研究者番号：80293257

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)：有機性排水の効率的な処理・電気エネルギー回収技術の確立のため、2台の一槽型MFCを直列に接続したスタック型微生物燃料電池(StMFCs)の開発を行った。StMFCsの性能評価は糖系排水(0.5 gCOD/L)の連続処理試験で行った。MFCの直列接続により各槽での有機物濃度・組成が安定し、良好なCOD除去性能(79%)や発電性能(0.55 W/m³-各MFC)をHRT13時間で得た。また各アノード槽で発電微生物(Geobacter属細菌, Rhodobacter属細菌)の優占化を確認した。電気回路の直列接続では装置全体での観測電圧値の上昇が、並列接続では装置全体での観測電流値の増加が観察された。

研究成果の概要(英文)：For the establishment of both efficient organic wastewater treatment technology and recovery of electric energy, the stacked microbial fuel cells (StMFCs) by series connection of two MFCs were developed. Continuous flow experiment feeding with sugar containing wastewater (0.5 gCOD/L) was conducted to evaluate process performance of the StMFCs. Both organic concentration and composition in each anode tank was stabilized by serial connection of MFCs, StMFCs achieved good COD removal (79%) and sufficient electric generation (0.55 W/m³- each MFC) at HRT (Hydraulic retention time) of 13 hours. Also, proliferation of electricity-generating bacteria, such as genus Geobacter and genus Rhodobacter, are confirmed in each anode chamber. The increase in observed voltage value for the entire system in the series connection of the electric circuit, the increase of the observed current value for the entire system was observed in a parallel connection.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：排水処理 水環境保全 省エネルギー 創エネルギー

1. 研究開始当初の背景

現在、都市下水や産業排水などの有機性排水の多くは、好気性処理法や嫌気性処理法による処理が施され、環境中へ放流されている。しかしながら、現状の排水処理では多大な曝気電力の消費と余剰汚泥の大量発生(好気処理)、溶存メタンの大気放散による環境負荷の増大(嫌気処理)等の解決すべき問題がある。近年、排水の有機物から電気エネルギーの直接回収が可能な微生物燃料電池(Microbial Fuel Cell : MFC)の排水処理への適用に関する研究が進行しつつあるが、実用化可能なレベルの性能(有機物処理性能、発電性能)を満たすシステムは存在しない。そのため、排水処理(有機物除去)と発電性能を向上させるための技術開発、新規 MFC システムの開発が必要である。

2. 研究の目的

本研究課題では、微生物燃料電池(MFC)の排水処理への適用において発電性能と有機物除去性能を大幅に改善するための新規システムの開発を行うことを目的とする。

- (1) 具体的には、複数の微生物燃料電池を直列に接続する事で、スタック構造(Stacked Microbial Fuel Cells, StMFCs)を形成し、高い排水処理・発電性能を有するシステムの開発と連続排水処理試験による性能評価を行う。
- (2) また、StMFCsにおける有機物の分解と発電を担う微生物に関する基礎知見を収集するため、アノード槽バルク液およびアノード電極上の微生物相の解析を行う。
- (3) StMFCsを構成する各 MFC の電気回路の接続方法(直列、並列)に関する検討を行い、StMFCs の性能に及ぼす影響を評価する。

3. 研究の方法

(1) 本研究課題で用いた MFC の概要を図 1 に示す。液有効容積は 120 ml として、アノード電極にはカーボンフェルト、カソード電極にはテフロン(PTFE)を拡散層とするエアカソードを使用した。排水処理は連続運転とし、一方の装置(前段 MFC)で処理された廃水をもう一方の装置(後段 MFC)に流入させるプラグフロー型の排水処理方法とした。処理時間は、初期は各装置 30 時間の計 60 時間、実験開始より 136 日以降は各 13 時間の計 26 時間で行った。接続した外部抵抗

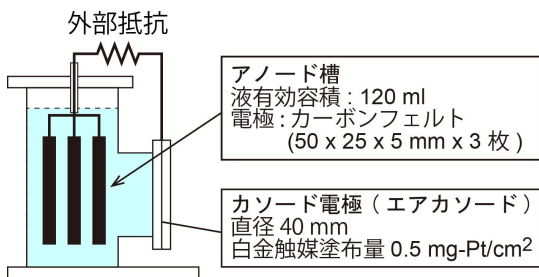


図 1: 実験装置概要

抗は各装置共に 100 Ω とし、運転温度は室温(約 20 ℃)とした。

供試排水は糖蜜廃液を有機物濃度(COD 濃度)が約 500 mg/L になるように蒸留水で希釈し、微生物活性の維持、電気伝導度の確保を目的として無機栄養塩類等を添加し、オートクレーブによる滅菌処理を行ったものを使用した。

(2) 各 MFC のアノード槽バルク液およびアノード電極より微生物試料(汚泥)を採取し、DNA 抽出を行った。抽出した DNA を鋳型として真正細菌の 16S rRNA 遺伝子を標的とした PCR 増幅と DGGE 法(Denaturing Gradient Gel Electrophoresis)による主要細菌由来の DNA バンドの分離・検出を行った。主要なバンドは切り出しを行い、DNA 塩基配列の決定と BLAST による相同性解析を行った。

(3) MFC の電気回路の接続方法(並列接続、直列接続)に関する検討は、連続処理試験開始より 170 日以降に電気回路の接続方法を変更する事で行った。具体的には 170~200 日の間は直列接続に、200 日以降は並列接続にそれぞれ変更し連続処理試験を行い、処理性能や発電性能への影響を評価した。

4. 研究成果

(1) 図 2 に連続処理における StMFC の排水処理性能並びに発電性能の変化を示した。図 2A には前段のみの COD 除去率と後段も含めた全体の COD 除去率を、図 2B には前段 MFC 及び後段 MFC それぞれの出力密度を、図 2C には除去 COD あたりのクーロン効率

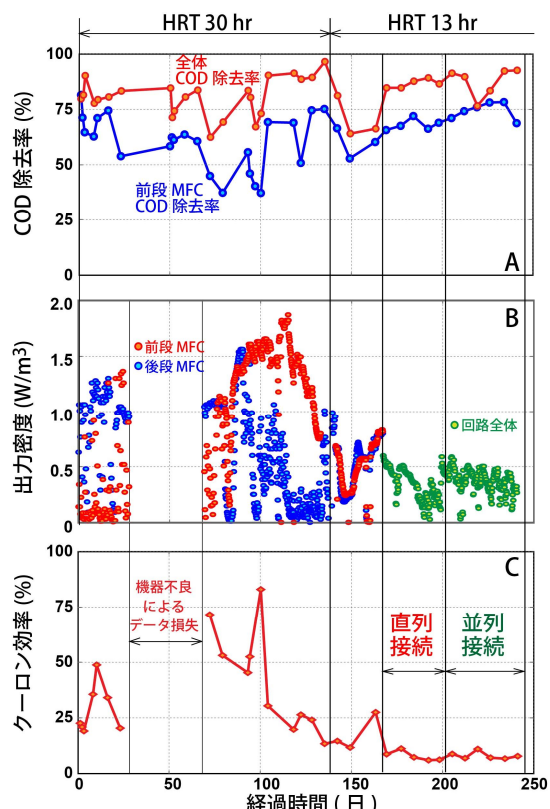


図 2: 連続処理結果

(電子回収率)を示した。また、実験開始 170 日以降は電気回路接続を直列もしくは並列にした場合の性能を示している。

運転開始直後は、流入水の COD 濃度の設定に手間取り一時高濃度(約 800 mgCOD/L)での排水流入や、排水の劣化による流入 COD 濃度の低下(約 300 mgCOD/L)等といった問題が観察されたが、排水の冷蔵保存等の対策により実験開始 100 日目以降は概ね安定した流入 COD 濃度に維持することが可能であった。2 つの MFC を直列接続する事で、各槽の有機物組成は安定化し、平均 COD 除去率は前段で 60%、全体では、79%程度と良好に処理が行われた。その後、排水の劣化により流入する COD 濃度が減少したことにより、一時的に COD 除去率は低くなる影響が見られたが概ね良好に処理が可能であった。実験開始より 28~69 日目の間は機器の不調により電圧のデータが取得出来なかったが、クーロン効率は平均 61%、出力密度も平均で 1st MFC で 1.19 W/m³、2nd MFC では 0.77 W/m³ と良好な発電性能を発揮していた。

実験開始より 110 日目前後に前段 MFC で連続処理試験中の最大出力密度である 1.8 W/m³ を観測した。しかし、それ以降は観測出力密度が徐々に減少していった。また、後段 MFC では観測される出力密度は前段 MFC と比較して低く、また変動も大きかった。この要因として、前段 MFC での処理が良好であったため、後段 MFC に流入する有機物が不足していたと考えられる。特に後段 MFC の出力密度の変動が激しかった実験開始より 115 ~ 140 日目以降では、後段 MFC に流入する排水の有機物濃度は 200 mgCOD/L(有機物負荷は 0.16 gCOD/L/day)以下と低く、出力密度の不安定化につながっていると考えられた。このため排水の流入量の増加による有機物負荷の上昇を図った。実験開始より 136 日目に処理時間を 30 時間から 13 時間に短縮した(設定負荷 0.92 gCOD/L/day)。処理時間の短縮直後は、COD 除去率や前段 MFC での出力密度の低下等が観察されたが、徐々に改善し最終的に 79%程度の安定した COD 処理性能を示した。また、後段 MFC の出力密度は、有機物負荷の上昇により、後段 MFC でも前段 MFC と同程度の値(約 0.55 W/m³)を発揮した。一方で、有機物負荷の上昇によって、クーロン効率は処理時間 30 時間時の約 21%に対して処理時間 13 時間時では約 13%に減少した。

(2) 図 3 にアノード槽バルク液およびアノード電極上の微生物群に対する DGGE 法による真正細菌相の解析結果を示す。DGGE 法による菌相解析は個別に抵抗を接続し運転した場合に加え、電気回路を直列及び並列接続した場合でも実施し、回路接続方法による微生物相への影響も評価した。

Band A、Band C は *Geobacter* 属に近縁な細菌であり、合成排水を処理している微生物

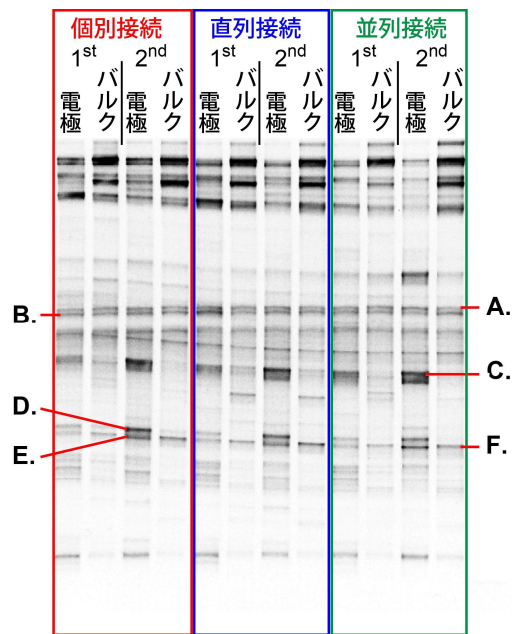


図 3: 菌相解析結果

物燃料電池で優先的に存在することが報告されており、発電への寄与が知られている。*Geobacter* 属は、酢酸やプロピオン酸などの低級脂肪酸を資化する能力を持っており、酸生成で生じた低級脂肪酸の分解に寄与していると考えられた。Band A はバルク中、電極中共に観察されたが、Band C の細菌に関しては電極中でバンドが濃く観察されており、実排水処理においてもこれらの微生物が有機物除去並びに発電に大きく寄与している事が示唆された。また Band D、Band F は、*Rhodobacter* 属に近縁な細菌であった。*Rhodobacter* も *Geobacter* と同様に発電に寄与している微生物として知られている。酸生成によって生じた低級脂肪酸群を資化していると考えられ、バルク中には Band F が、電極中には Band D が存在しており、特に後段 MFC 中での割合が多いようであった。一方で、電極中のみ存在が観察された Band E は *Dysgonomonas* 属に近縁な微生物であった。この *Dysgonomonas* 属は糖系の排水を供試した微生物燃料電池での存在が報告されていると共に、*Dysgonomonas* 属の中でも特に *D. oryzae* はグルコースを基質とした微生物燃料電池を用いた集積培養による単離報告があり、糖分解に関する発電に寄与していると考えられる。ただし本装置で得られた Band E に関しては、BLAST による相同性解析では、*Dysgonomonas* 属に近縁であると考えられたが、その相同性は低く(91%)、その詳細については不明であった。

微生物燃料電池による実排水処理を行った本装置においても、発電に寄与する *Geobacter* 属に近縁な微生物が優先的に存在していた。また、前段 MFC と後段 MFC では一部存在割合が異なっている傾向が見られ、多槽化によって効率よく微生物が保持可能であったといえた。また、電気回路の

接続方法による微生物相への影響は殆ど無く、安定した微生物相が維持されていたといえる。

(3) 図4に電気回路の接続方法による出力特性曲線の変化を示した。出力-電流特性曲線では、直列接続時では、最大出力密度 0.86 W/m^3 を発揮し、個別接続時 (0.85 W/m^3) に比べ同程度の特性曲線が得られた。一方で並列接続時では、最大出力密度は 0.60 W/m^3 と個別接続時の7割程度に留まった。また、並列接続時では、他よりも電流密度がより高い値で最大出力密度を発揮していた。また、各条件での内部抵抗値 (R_{int}) や開放電圧値 (OCV) は個別接続時では $R_{int} = 240$ 、 $OCV = 310 \text{ mV}$ 、直列接続時では $R_{int} = 450$ 、 $OCV = 630 \text{ mV}$ 、並列接続時では $R_{int} = 151$ 、 $OCV = 300 \text{ mV}$ となった。

直列接続時では、装置全体での電圧値の向上が見込め、より有用な状態でのエネルギー回収が可能であることが示唆された。一方で、並列接続時では、電流値の上昇は観察されたものの、出力密度の低下が観察された。これはプラグフロー型の運転による各装置の有機物負荷量の変動による影響が考えられ、直列接続よりもその影響を受けやすい事が示唆された。

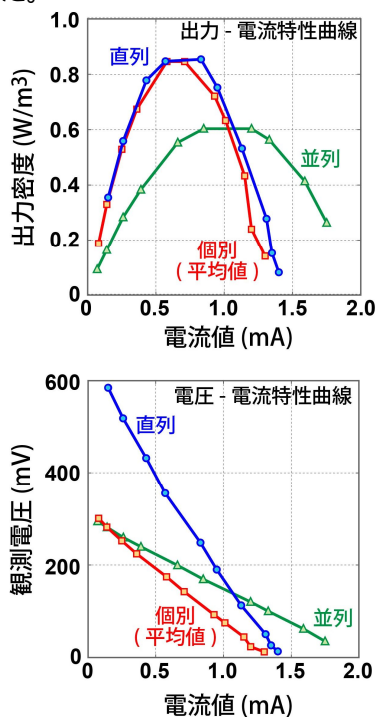


図4: 各条件での分極曲線結果

(4) 本研究課題では、StMFCによる実排水の連続処理試験を行った。その結果、MFCの直列接続により各槽での有機物濃度・組成が安定し、良好なCOD除去性能 (79%) や発電性能 (0.55 W/m^3 -各MFC) をHRT13時間で得た。実排水を対象としたMFCによる連続排水処理の知見は今後の技術発展のために有用な情報となる。また、電気回路的な接続方法による発電性能への影響評価は、より実用的なエネルギー回収方法を見当する上で基礎的な

知見となり得る。本研究成果を元により多くの装置を用いたスタック構造化等を検討し、さらなる処理性能や発電性能の向上を目指す。本研究成果は、新規の創・省エネルギー型排水処理技術の開発に寄与するものである。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

窪田恵一、山口隆司、珠坪一晃、低級脂肪酸含有排水の微生物燃料電池における分解・発電特性の評価、土木学会論文集 G、査読有、68(7).111、2013、pp.379-386

〔学会発表〕(計2件)

Keiichi KUBOTA, Kazuaki SYUTSUBO, Takashi YAMAGUCHI, Tomohide WATANABE, Process performance of two-staged Microbial Fuel Cells during continuous treatment of molasses-based wastewater, The Water and Environment Technology Conference 2013 (WET2013), 2013, pp. 26

窪田恵一、山口隆司、珠坪一晃、廃糖蜜を用いた微生物燃料電池の連続排水処理特性評価、第47回日本水環境学会年会講演集、2013、pp.490

6. 研究組織

(1) 研究代表者

珠坪一晃 (SYUTSUBO, Kazuaki)

独立行政法人国立環境研究所・地域環境研究センター・室長

研究者番号：80293257