

研究助成実施報告書

助成実施年度	2016 年度（平成 28 年度）
研究課題（タイトル）	排水処理、余剰汚泥削減、CO ₂ 削減、および発電を同時に可能とする次世代型排水処理システムの開発
研究者名※	岡部 聡
所属組織※	北海道大学大学院 工学研究院環境創生工学部門 教授
研究種別	研究助成
研究分野	都市環境工学
助成金額	100 万円
概要	今後、エネルギー問題が一層深刻となることが予想されるため、これからの廃水処理は高効率化・省エネルギー化、さらには、地球温暖化効果ガス（CO ₂ 、CH ₄ など）の排出量抑制が必要不可欠となる。そこで本研究では、廃水処理、余剰汚泥発生量の削減、電気エネルギーの回収、および二酸化炭素排出量の削減を同時に可能とする一石四鳥のバイオ燃料電池（MFC）の開発を試みた。多くの微生物の保持を目的とし、グラファイトファイバーブラシおよび粒状活性炭をアノードとして用いた 1 槽式エアーカーソード MFC を構築し、実際の都市下水を用いて実験を行った。その結果、無曝気で COD の処理速度は 0.32kg-COD/m ³ /day、最大電力密度は 2.6 W/m ³ を達成した。今後は、この MFC の低い電力出力の原因を解明し、さらなる装置の改良を行う必要があることを確認した。
発表論文等	

※研究者名、所属組織は申請当時の名称となります。

（ ）は、報告書提出時所属先。

1. 研究の目的

世界各地で深刻な水不足とエネルギー不足が生じている。我が国でも総電力消費量の約 0.7% (約 72 億 kWh) を廃水処理に使用している (主な内訳は、汚泥処理・処分に約 30-50%、活性汚泥法の曝気に 30%)。また、廃水処理施設からは、年間 700 万トンの CO₂ が排出されており

(主な内訳は、電気駆動システム (曝気を含む) から 52%、汚泥処理から 36%)、これは日本の地球温暖化効果ガス排出量の 0.5% に相当する。汚泥を含む廃水中には、処理に費やされるエネルギーの 10 倍以上の潜在的なエネルギー (電子) が蓄積しており、廃水は都市の持続利用可能な重要な水資源およびエネルギー源として再利用する必要がある。従って、低炭素循環型社会構築のためには、水不足解消のために処理水を再利用することができるよう高度処理を行うと同時に、曝気量と汚泥発生量を削減し省エネルギー化を図るとともに、廃水からエネルギー回収が可能な廃水処理システムの開発が求められる。

廃水処理を目的としたバイオ燃料電池の実用化には、高い有機物 (COD、化学的酸素要求量) 除去率と電力生産力の向上が必要不可欠である。有機物を効率よく酸化し電気生産に繋げるためには、①より多くの電気生産菌 (有機物から電子を取り出しアノード電極に受け渡す能力を持つ細菌) をアノード電極に付着させること、②カソード反応 ($O_2 + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$) (アノード電極から移動した電子を用いて酸素 (O₂) を還元する反応) を促進させることが鍵となる。MFC の出力を決定する要因の一つにアノード電極の素材や配置が考えられる。アノード電極は、電導性を有し微生物の付着担体としてできるだけ多くの表面積が求められる。これまでの研究では、比較的成本の安い炭素素材 (カーボンメッシュやグラファイトフェルトなど) が用いられている。

そこで本研究では、①アノード電極に電気生産菌を高密度に付着させるために、比表面積が高いグラファイトファイバーブラシおよび粒状活性炭をアノード電極とするスラローム式バイオ燃料電池 (図参照) を作成した。廃水の流れをスラローム状とすることにより、アノード表面積を高く保ちつつ廃水の水理的滞留時間を長くすることができる。また、②安価な材料でカソード反応を促進させるために、粉末活性炭およびカーボンブラックを含有したポリフッ化ビニリデン (PVDF) メンブレンカソードを作成し使用した。これらの 2 点を特徴とする 1 槽式エアーカソード MFC を構築し、実下水を用いて連続運転を行い、COD 除去性能および電気生産能力の評価を行った。

2. 研究の経過

1. MFC の構築

本研究では、1 槽式エアーカソード MFC (容積 1,500cm³) を 2 台作成した (図 1 左)。層内は下水がスラローム状に流れるように仕切り板が挿入されている (図 1 右)。下水は MFC 左下部より流入し右上部から流出する。MFC 層内は対角線で仕切られ、左下半分 (赤点線で囲まれた領域) には、グラファイトファイバーブラシ (Mill-Rose Company, USA) を、右上半分 (青点線で囲まれた領域) には粒状活性炭 (粒径 2-3 mm、Sigma-Aldrich Japan) をアノードとしてそれぞれ用いた。前段にグラファイトファイバーブラシを用いた理由は、後段の粒状活性炭の目詰まりを防止するためである。粒状活性炭の充填率は約 30% である。

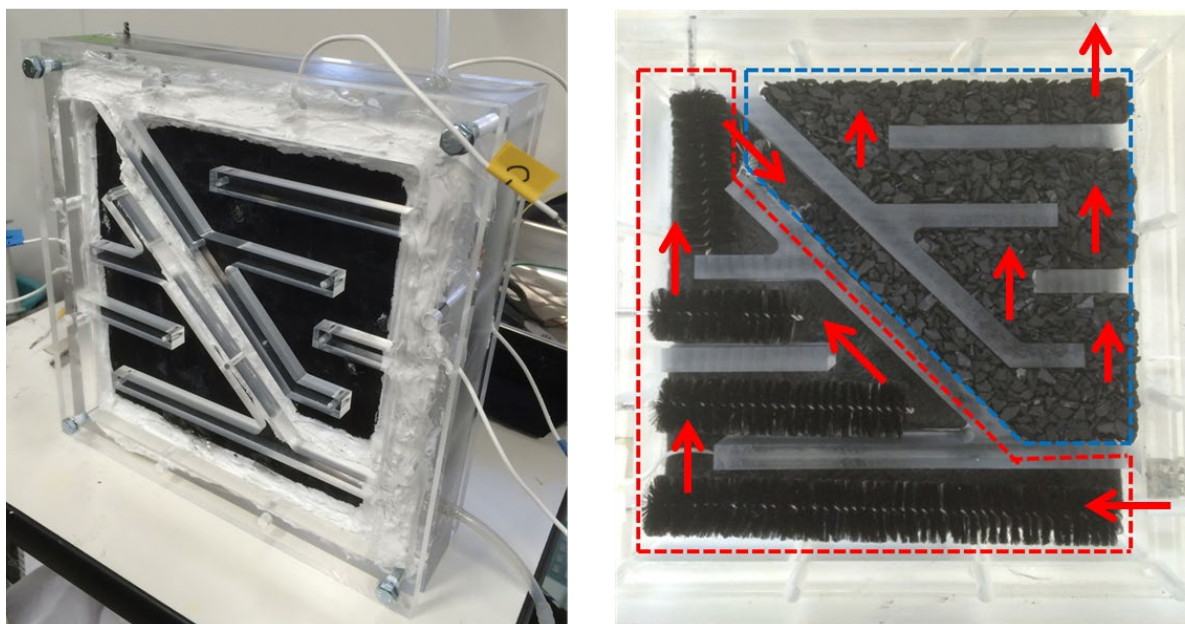


図1 1槽式エアカソードMFCの外観写真（左）と内部構造と下水の流れ（右）赤い矢印は下水の流れを示す。

このグラファイトファイバーブラシと粒状活性炭を、グラファイトフェルト（200×200 mm、厚さ 1cm）、セパレーターとしてグラスファイバー（200×200 mm）、カソードから成る SEM（separator electrode assembly）を両側面からサンドイッチするように配置した。すなわち、このMFC は、グラファイトファイバーブラシ、粒状活性炭およびグラファイトフェルトの3種類の異なるアノードを持っている。

カソードは、Wulin ら¹⁾の方法に準拠し、電導性基盤のステンレススチールメッシュに、活性炭(Sigma-Aldrich Japan)およびカーボンブラック (Sigma-Aldrich Japan)を含有したポリフッ化ビニリデン（PVDF）メンブレンカソードを塗布することにより作成した。

2. MFC 外部回路

MFC の出力は外部回路の配線の仕方および使用する外部抵抗によって決定される。下水流路に沿って（有機物の減少に伴って）接続する外部抵抗値を変化させた。MFC 下部のグラファイトファイバーブラシ2本と片側のSEMに用いたグラファイトフェルトを外部抵抗を介して接続した。MFC 上部のグラファイトファイバーブラシ2本ともう一方のSEMのグラファイトフェルトを外部抵抗を介して接続した。さらに、両側のSEMのグラファイトフェルトとPVDFカソードをそれぞれ外部抵抗を介して接続した。

3. MFC の運転

MFC 前段のアノード上に、発電能を持った微生物群集が十分に成長していないと、SSは分解されず、MFC 後段の粒状活性炭で目詰まりが生じる可能性が高まると考え、スタートアップ時点では、MFC 後段に粒状活性炭を入れずに運転を開始した。最初沈殿池流入下水をHRT=24 hr となるように、流速 62.4 mL/hr で連続的にMFCに供給した。電圧は各外部抵抗を挟

むようにして電圧計を用いて1日4回測定した。電流は、測定した電圧と外部抵抗値より、 $I=E/R$ の関係に従って ΔCOD 求めた。ここで、 I :電流 (A)、 E : 電圧 (V)、 R :外部抵抗値 (Ω) である。電流密度 (P) は、電圧と電流の積をアノード槽容積 (V) で除して、 $P=IE/V$ として求めた。

COD 濃度は、COD 測定試薬 (HACH4236) を用いて測定した。クーロン効率(CE)は、Logan ら²⁾の手法に準拠して、 $CE=(8\times I)/(F\times q\times \Delta\text{COD})$ に従って求めた。ここで、 F :ファラデー定数 (96500 C/mol e⁻)、 q :流速 (L/sec)、 ΔCOD : COD 除去量 (g/L) である。

参考文献

1. Wulin, Y. et al., (2014). Single-Step Fabrication Using a Phase Inversion Method of Poly (vinylidene fluoride) (PVDF) Activated Carbon Air Cathodes for Microbial Fuel Cells. Environmental Science & Technology Letters. 1, 416-420.
2. Logan, B. E. et al., (2006). Microbial fuel cells: methodology and technology. Environmental Science & Technology. 40 (17), 5181-5192.

3. 研究の成果

1. COD 除去率とクーロン効率

使用した最初沈殿池流出水の平均 COD 及び SS 濃度および pH はそれぞれ、394 mg/L、89 mg/L、6.7 であった。一槽型エアカソード MFC-1 および MFC-2 を HRT=24 hr で運転した。COD 除去率は、両 MFC において運転開始直後より順調に増加し、運転開始後 35 日目において COD 除去率約 80%を達成した (図 2)。COD 除去速度としては両 MFC とも約 0.3 kg-COD m⁻³ day⁻¹であった。クーロン効率も両 MFC で徐々に増加し運転開始 35 日目には約 12-13%に達した。SS に関しては、両 MFC で同様の 90%以上の高い除去特性が得られた。これだけの高い SS 除去を達成したにもかかわらず、35 日間に及ぶ運転期間中 MFC 内部特に粒状活性炭充填部の目詰まりは生じなかった。この結果は、MFC の特徴である余剰汚泥発生量が通常の活性汚泥法に比べて少ないことおよび蓄積した汚泥の酸化分解が促進されたことを示すものである。

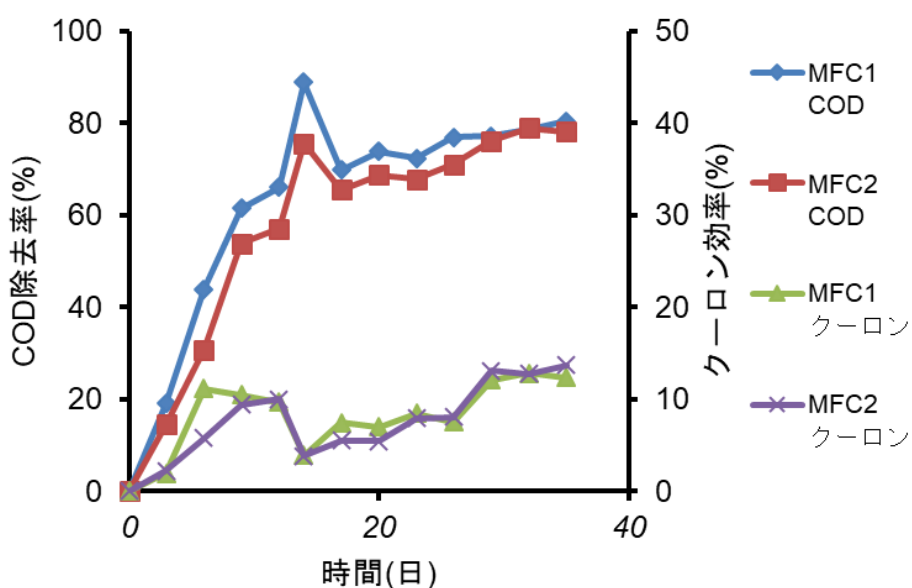


図 2 COD 除去率とクーロン効率の経時変化

2. 電圧と電力密度

MFC の運転開始直後から、両 MFC において電圧の上昇が確認された。運転開始後 13 日目で、合計電圧が MFC-1 では約 0.5 V、MFC-2 では 0.45 V 程度で安定したため、MFC 後段に粒状活性炭を充填した（図 4）。このため運転開始 13 日目で電流密度が一度ゼロ付近まで低下した（図 5）。粒状活性炭充填後、MFC 後段で大きな電圧の減少が見られた。その後徐々に回復したが、粒状活性炭充填前と比較して MFC-1 では、およそ 70% の減少、MFC-2 ではおよそ 40% の減少であった。電流値は、装置前段の外部抵抗値を下げたため、MFC-1 の前段では 40% 増加し、後段では 30% 減少した。MFC-2 では、前段で 51% 増加し、後段で 40% 減少した。MFC 前段で電流が増加した理由は、電極に付着している微生物の成長に伴い、その内部抵抗値が減少したためと考えられる。粒状活性炭充填後、最終的には接続している外部抵抗値は、両 MFC で前段が $10\ \Omega$ 、後段が $51\ \Omega$ であったが電圧は時間の経過とともに減少した。この理由としては、粒状活性炭添加によって電気抵抗が増大したこと、粒状活性炭からグラファイトフェルトへの電子の受け渡しがスムーズに行われなかったこと、有機物の分解で生じた水素イオンのカソードへの移動を妨げてしまったことなどが考えられるが、詳細は今後さらなる検討が必要である。

粒状活性炭充填後、両 MFC において電流密度は確実に回復した。特に 28 日目以降、電流密度は急激に増加し $2.5\ \text{W/m}^3$ 以上に達した。最大電力密度は、MFC-1 の前段（グラファイトファイバークラス）で $2.7\ \text{W/m}^3$ 、後段（粒状活性炭）で $0.17\ \text{W/m}^3$ であった。MFC-2 では、前段で $2.0\ \text{W/m}^3$ 、後段で $0.41\ \text{W/m}^3$ であった。COD の処理速度は、MFC-1 と MFC-2 でそれぞれ、 $0.32\ \text{kg/m}^3/\text{day}$ 、 $0.31\ \text{kg/m}^3/\text{day}$ であった。

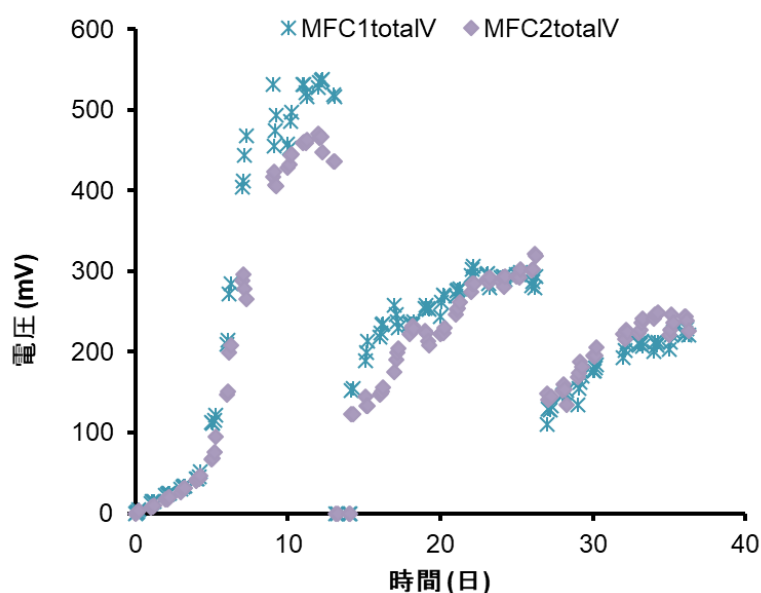


図 4 電圧の経時変化

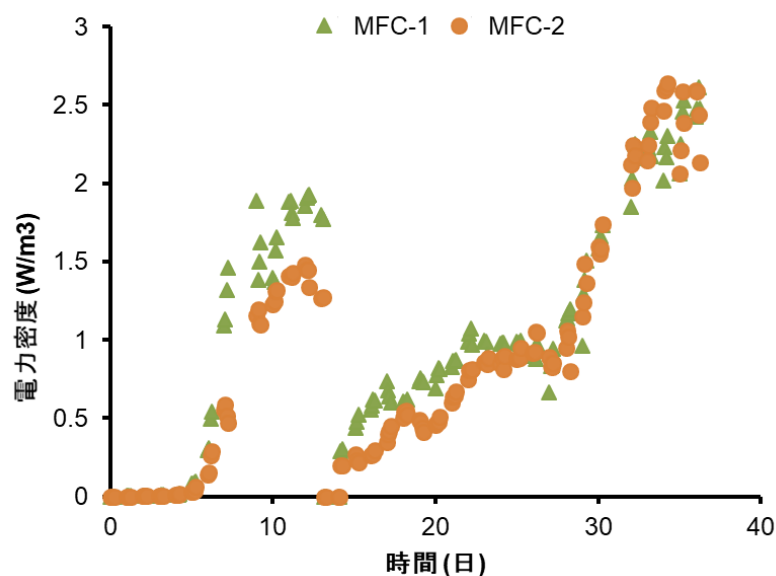


図5 電流密度の経時変化

本研究では、異なる3種類のアノードを装備した1槽式エアーカソードMFCを構築し、実下水に適用しそのCOD除去性能および発電能力について検討した。その結果、電力密度2.6 W/m³、COD除去速度0.32 kg m⁻³ day⁻¹を達成した。

本研究で開発したスラローム式MFCは、理論的には従来の嫌気性メタン発酵よりもエネルギー変換効率が高く、副産物としては水しか出さない。さらに、発生する余剰汚泥量が少ないので、汚泥処理（汚泥の濃縮、焼却、埋め立て処分など）のために消費されるエネルギー（電力）が大幅に削減できる。焼却処分される汚泥量が削減されるため、CO₂の排出量も削減できる。また、食品廃棄物や畜産廃棄物などをエネルギー源とすることも可能である。従って、本システムは、画期的な次世代の環境調和型創エネ型有機性廃棄物処理技術となりうる。本システムは直接発電が可能のため、特に小規模自律分散型処理施設のエネルギー消費の一部を補填することも可能となる。また、本システムは、廃水・廃棄物処理問題を抱え、同時に経済発展を目指している開発途上国においてより利用価値が高いと考えられる。最後に、廃水処理の省エネ化は、深刻なエネルギー問題（化石燃料の枯渇、CO₂の排出量の削減）を解決する事に大きな役割を果たすと考えられる。

4. 今後の課題

(注) 必要なページ数をご使用ください。

側面のグラファイトフェルトに直接接触させるように粒状活性炭をアノード槽に充填したが、電圧の大幅な減少を招いた。それに伴い電流値の減少を引き起こした。この問題点を解決するために、グラファイトフェルトに粒状活性炭を接触させたアノード電極の電気化学的性能を調べる必要がある。

また、この実験で得られた電力密度は実用化レベルに達しておらず、実用化に向けてさらなる性能の向上、材料開発等が必要不可欠である。