

微生物燃料電池による有機性廃水からの発電

水圏土壌環境制御研究室 窪田 恵一
指導教官 山口 隆司

1. はじめに

微生物燃料電池 (Microbial Fuel Cells : MFC) は次世代の廃水処理法として注目されており、アノード電極に微生物膜を付着させることで微生物代謝の過程で発生するプロトンや電子を利用して発電を行う技術である。廃水から直接電気としてエネルギーを回収出来ることや余剰汚泥の発生量を大きく抑えることが出来る等の利点から、技術の実用化が期待されている。しかしながら、微生物燃料電池の廃水処理への適用には、従来技術に匹敵する処理性能や出力性能の発揮などの数多くの問題点が残っている¹⁾²⁾。

本研究では、微生物燃料電池による次世代型廃水処理システムの確立のための基礎的知見収集を目的として一槽型微生物燃料電池における連続廃水処理特性並びに出力特性の把握を行った。また、廃水組成や運転条件が出力性能に及ぼす影響調査も行った。

2. 実験概要

Fig. 1 に廃水処理実験に用いた一槽型微生物燃料電池の概要図を示す。アノード槽(嫌気槽)の有効液容積は 0.8 L で、アノード電極には Carbon Cloth(寸法 58 × 180 mm)を使用した。また、実験開始より 280 日以降は、追加電極として Carbon

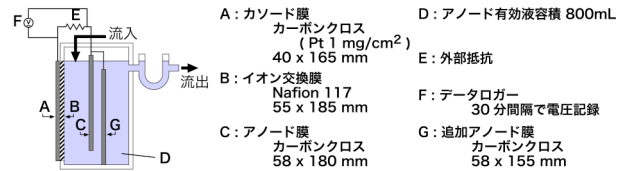


Fig. 1 一槽型微生物燃料電池概要

Cloth(寸法 58 × 155 mm)をアノード槽内に挿入した。隔膜にはプロトン交換膜である Nafion 膜(デュポン社、寸法 55 × 185 mm)を使用し、カソード電極は一側面に白金塗布を施した Carbon Cloth を使用した(1 mg-Pt/cm²、寸法 40 × 165 mm)。アノード電極とカソード電極はそれぞれ金線とクリップ付き導線にて外部抵抗と接続を行った。外部抵抗は運転開始時は 100 Ω、実験開始 9 日目以降は 1,000 Ω、45 日目以降は 75 Ω を接続した。アノード槽には廃水を連続供給(HRT 24 hr)し、カソードは大気解放にて運転を行った。アノード槽に供給した廃水は COD 濃度 1,000 mgCOD/L (COD 比でスクロース 95%、酵母エキス 5%)とし、無機塩、微量金属類や重炭酸ナトリウムを加えたものを使用した。運転温度は 20℃とし、電圧をデータロガーにて 30 分間隔で測定した。

実験期間 62-77 日にかけて基質に電解質(50、25 mM リン酸緩衝液、13、1.3 mM KCl)を添加して運転を行いその出力特性への影響を評価した。

微生物燃料電池の連続処理実験による菌叢変化の観察を行うため、PCR-DGGE法を用いて菌叢解析を行い、検出された代表的なバンドを切り出し塩基配列の決定を行った。サンプルは定期的にあノード電極、Nafion 膜(アノード槽側)、アノード層内壁面にそれぞれ付着している生物膜を採取したものを用いた

3.実験結果

3.1 連続処理結果

Fig.2 に廃水の連続処理結果を示す。上図は COD 除去率(%)と出力密度(mW/m^2)を、下図は電気回収効率であるクーロン効率(%)と除去 COD あたりのメタン転換率(%)の経日変化を示す。

運転開始直後の出力密度は非常に低かったが、実験開始より 17 日目に出力密度の急激な上昇が観察され、その後も出力密度は緩やかに上昇し、45 日目では出力密度は $60 mW/m^2$ に達した。

実験開始より 62-77 日目の期間において廃水に電解質(50、25 mM リン酸緩衝液、13、1.3 mM KCl)を添加し、電解質の濃度変化による出力変化の把握を行った³⁾⁴⁾。その結果、電解質を添加することで出力密度は最大で $127 mW/m^2$ (リン酸緩衝液 50 mM 添加時)にまで上昇した。これは通常運転時と比較して 2.1 倍高く、電解質は出力性能に大きな影響を与えることが明らかとなった。

運転開始後 200 日目以降では、COD 除去率は 80%にまで上昇した。しかし、この COD 除去成分の殆どはアノード槽内でのメタン生成反応によるものであり、

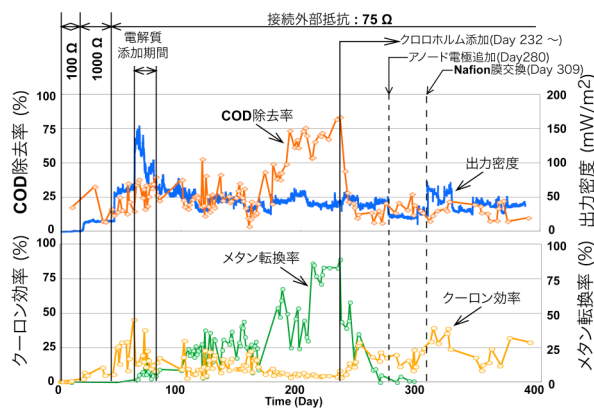


Fig. 2 微生物燃料電池による連続廃水処理結果

これに伴いクーロン効率は 5%程度まで低下した。そこで、このメタン生成反応を抑制する目的で実験開始より 232 日目を以降、阻害剤であるクロロホルムを廃水に添加(初期濃度 20mg/L)して運転を行った。これによりメタン生成反応は抑制されクーロン効率は約 18%まで増加した。反面、COD 除去率は約 14%に低下した。

アノード電極面積の増加による出力性能の向上を目的として、実験開始より 280 日目にアノード槽内にアノード電極を新たに追加し運転を行った。その結果、アノード槽容積あたりでは出力密度は追加前 $0.49 mW/m^3$ から追加後 $0.58 mW/m^3$ と 2 割程度増加した。しかし、アノード電極面積あたりの出力密度は $28 mW/m^2$ とアノード電極追加前の $43 mW/m^2$ に比べ減少した。電極面積の増加により、電極面積あたりの電圧密度が減少したことが電極面積あたりの出力密度低下の原因であると考えられた。

隔膜である Nafion 膜は 300 日の連続運転により変色、微生物膜の付着等の劣化が観察された。そこで、308 日目に Nafion

膜の交換を行った。これにより、出力密度は 40 mW/m^2 程度と交換前の出力密度 28 mW/m^2 と比較して 1.4 倍以上に大きく増加した。

最終的な平均処理性能として COD 除去率 18%、クーロン効率 25%、出力密度 40 mW/m^2 で、アノード容積あたりでは 0.65 mW/m^3 の出力密度を達成した。また、メタン生成反応阻害剤であるクロロホルムの添加によりメタン生成反応は観測されなかった。

3.2 運転条件変更による出力特性変化の評価

運転条件による出力特性への影響を調査するため、(1) COD 濃度一定で流量を変えることで容積負荷を変更、(2)流量一定で COD 濃度を変えることで容積負荷変更、(3)異なる流量でも COD 濃度を変えることで容積負荷一定に調整、の 3 条件の下で運転条件を変更し、その出力特性の把握を行った。**Table.1** に詳細な運転条件とその出力特性変化の結果を示す。

Fig.3 に運転条件変更による内部抵抗変化と出力密度の変化を示す。図(A)、(B)にはそれぞれ容積負荷、廃水流量の変化による内部抵抗の変化を、図(C)、(D)には容積負荷、廃水流量の変化による出力密度変化を示した。

容積負荷、流量ともに増加することで最大出力密度は上昇した。また、容積負荷が変化した条件(1)、(2)においては容積負荷の上昇によって、内部抵抗と開放電圧の増加が観察された。この要因として、それぞれ内部抵抗の増加は汚泥負荷の上

昇等による電圧損失の増加、起電力の増加は供給される有機物量の上昇によるものと考えられた。また、容積負荷が一定で流量が変化した条件(3)では、流量の上昇に伴い内部抵抗の減少が観察された。これは、流速の増加による接触効率の増加によって電圧損失が少なくなった為と考えられた。

Table.1 運転条件と出力特性変化

HRT	流量	容積負荷	COD濃度	最大出力密度	内部抵抗	開放電圧	備考
hr	L/day	gCOD/L/day	mgCOD/L	mW/m^2	Ω	mV	
24	0.8	1	1000	44	64	437	条件(1) COD濃度:一定 流量:変化 容積負荷:変化
12	1.6	2	1000	47	66	458	
6	3.2	4	1000	54	68	502	
3	6.4	8	1000	57	69	521	
12	1.6	8	4000	75	75	586	条件(2) COD濃度:変化 流量:一定 容積負荷:変化
12	1.6	4	2000	55	71	522	
12	1.6	2	1000	47	66	458	
12	1.6	1	500	45	63	441	
24	0.8	1	1000	44	64	437	条件(3) COD濃度:変化 流量:変化 容積負荷:一定
12	1.6	1	500	45	63	441	
6	3.2	1	250	51	63	465	
3	6.4	1	125	59	56	470	

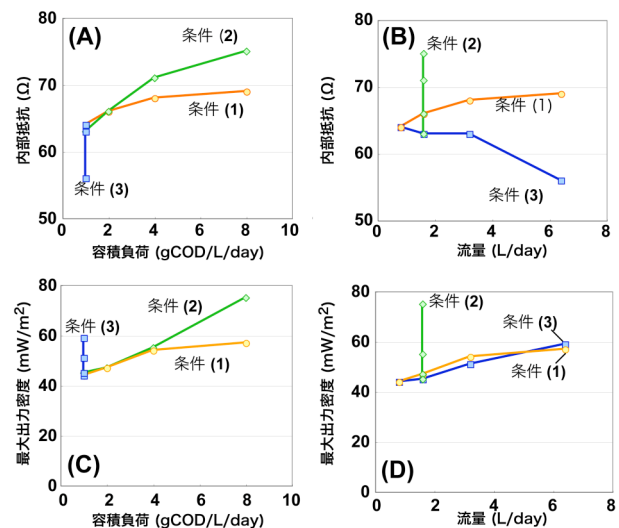


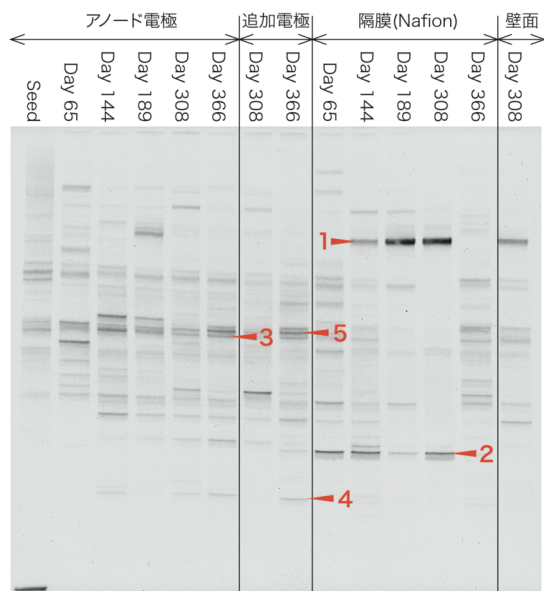
Fig. 3 運転条件の変化による出力特性変化

3.3 PCR-DGGE 法による菌叢解析

Fig.4 に微生物燃料電池の連続処理による菌叢変化を示す。電極とそれ以外に付着している菌叢は同一のバンドも観察されたがそれなりの差異が観察された。隔膜や壁面に付着している微生物の中でバンド 1 は硫黄酸化細菌である

Sulfurovum sp.に近縁であると考えられた。またバンド 2 は *Propionicimonas* sp.の近縁種であったが、これらはアノード電極の菌叢中にはバンドが存在していないことなどから、これらは発電に関わっていない微生物であると考えられた。また、隔膜の 366 日目の菌叢は隔膜交換後のものであった Day 65 と同様の菌叢傾向が見られた。

バンド 3、4 はそれぞれ *Rhodocyclus* sp.、*Spirochaeta* sp.に近縁であった。これは、これまでに微生物燃料電池のアノード電極に付着している菌と報告されている菌の近縁種であり発電に寄与していると考えられた⁵⁾⁶⁾。また、バンド 5 については、菌の同定は不可能であったが、同じく発電に寄与している微生物であることが示唆された。



1. Uncultured *Sulfurovum* sp. clone ZZ-S12H6 16S ribosomal RNA gene, partial sequence, 169/169 (100%), EF613484
2. Uncultured *Propionicimonas* sp. clone B1-3 16S ribosomal RNA gene, partial sequence, 169/174 (97%), AY675983
3. Uncultured *Rhodocyclus* sp. isolate DGGE gel band 37 16S ribosomal RNA gene, partial sequence, 182/195 (93%), GQ325292
4. *Spirochaeta* sp. Buddy 16S ribosomal RNA gene, partial sequence., 193/193 (100%), AF357916
5. Uncultured bacterium isolate DGGE gel band DB7 16S ribosomal RNA gene, partial sequence, 182/190 (95%), GQ304261

Fig. 4 菌叢解析結果 (真正細菌)

4. まとめ

一槽型微生物燃料電池による連続廃水処理試験における最終的な性能は COD 除去率 18%、クーロン効率 25%、出力密度 40 mW/m² で、アノード容積あたりでは 0.65 W/m³ を発揮した。また、アノード電極が増加することで容積あたりでの出力性能の向上が可能であった。また、試験期間中においてメタン生成反応の増加や、Nafion 膜の劣化などが観察された。

現段階では、微生物燃料電池による廃水処理技術の確立は難しいと考えられた。しかしながら、本研究により、電解質濃度による出力性能変化や運転条件による内部抵抗や出力密度への影響が明らかとなった。これらの結果を踏まえ、運転方法の最適化や電極の改良を行うことで出力性能、処理性能の向上が見込まれる。

参考文献

- 1) Logan, 2004, *Sci. Technol.*, 38 (9), 160A-167A
- 2) Rabaey and Verstraete, 2005. *Trends in Biotechnology.*, 23 (6), 291-296
- 3) Logan et al., 2007. *Environ. Sci. Technol.*, 41 (9), 3341-3346
- 4) Oh and Logan, 2006. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 70 (2), 162-169
- 5) Freguia et al., 2010, *Bioresource technol.*, 101, 1233-1238
- 6) Patil et al. 2009, *Bioresource technol.*, 100, 5132-5139