

(57) 発電微生物を利用した有機性廃水処理

小松 和也^{1*}・深瀬 哲朗¹・織田 信博¹

¹栗田工業株式会社 開発本部 (〒329-0105 栃木県下都賀郡野木町川田五丁山1-1)

* E-mail: kazuya.komatsu@kurita.co.jp

発電微生物による有機性廃水処理の可能性について検討した。非白金触媒エアカソードを用い、グラファイトフェルトをアノードの微生物付着担体とした 100 mL 規模の装置を作製し、酢酸を主な有機物源とする合成廃水を連続処理した。その結果、5 ヶ月の運転期間中きわめて安定した処理が行われ、COD_{Cr} 除去速度は平均 28.4 kg/m³-anode/day、最大 50 kg/m³-anode/day で、除去率は 80~95%であった。発電量は最大 2.2 kW/m³-anode に達し、1 kW/m³-anode 以上の発電量が 5 ヶ月間継続した。その間、余剰汚泥の引き抜きを行う必要がなく、また、処理水の SS も少なかったことから、発電微生物の菌体収率はきわめて低いことが推定された。

Key Words : electrochemically active microorganisms, air cathode, wastewater treatment, COD removal, longterm stability

1. はじめに

微生物燃料電池 (Microbial Fuel Cell, MFC) は、有機物を酸化する際に放出される電子を外部電極に受け渡すことができる発電微生物の作用により、有機性廃棄物や廃水のエネルギーを直接電気として取り出すことができることから、次世代バイオエネルギー回収プロセスとして期待されている。この技術は、理論的には 1 kg の COD_{Cr} から約 4 kWh という大きな電力が生産可能なこと、エアカソードを用いると運転動力がきわめて小さくてよいこと、また、余剰汚泥発生量の低減が期待できること等、従来の廃水処理技術には見られない長所があるため、近年、多くの研究者がさまざまな検討を行っている^{1,2,3)}。

オーストラリアではビール廃水を対象に、1 m³規模のパイロットプラント実験が行われているが、COD_{Cr} 除去速度は低く、発電量も 8.5 W/m³ とわずかに留まっている⁴⁾。これでは、1,000 m³ の反応槽を仮定しても、発電量は 8.5 kW とあまりに小さい。MFC はその原理から、少なくともアノードとなる導電性の微生物保持担体とカソードが必要であることから、設備費が高価になることは避けられない。さらに、高効率を目指してアノードとカソードを隔てる隔膜を配置し、カソードに酸素還元触媒を使用すると、反応槽とわずかな付帯設備をつけるだけで充分な従来の廃水処理装置と比較して桁違いな高コスト装置になることが容易に想定される。こうしたことから、MFC がコスト面で従来の廃水処理プロセスと対抗でき

るものとして実用化されるためには、1 kW/m³ 以上の高い発電量と、COD_{Cr} 除去速度として 10 kg COD_{Cr}/m³ の高負荷処理が可能となる必要があると言われている⁵⁾が、単一基質を用いた 100 mL 規模の検討でも、発電量は 100~200 W/m³ 程度に留まっているのが現状である。

また、本技術を廃水処理技術として考えた場合、実用化のためには設備費、運転費が既存のプロセスと対抗できることはもちろん、廃水処理という面で、長期間に渡って安定した処理性能を得られることが必要である。

本稿では、発電微生物を利用した有機性廃水処理の可能性について検討するため、実用化可能なレベルでの発電と有機物除去性能の長期安定性評価を中心に、発電微生物の増殖速度、基質親和性、菌体収率等の測定を試みた。

2. 実験方法

(1) 実験装置および運転方法

実験装置の概要を図-1 に示す。装置はアノード室とカソード室からなり、容積はそれぞれ 875 mL、525 mL、電極面積は 175 cm² とした。アノード室には微生物付着担体としてグラファイトフェルトを充填し、カソード室にはケチエンブラック B を担体としてコパルトを 4% 担持させた触媒をポリテトラフルオロエチレン (PTFE) で電極に付着させた。アノードとカソードの間には隔膜

を配置して廃水がカソードに触れないようにした。隔膜には、Fumatech社および(株)アストムのカチオン交換膜もしくはアニオン交換膜を使用した。

原水はアノード室に上向流で通水し、処理水は循環槽(容積1 L)に受け、20~80 mL/minの流量で原水側に循環した。循環槽にはpH調節計を設置して3N NaOH溶液でpHを7.5に下限制御した。カソード室は凝縮水を排除するため下向流とし、0.4 L/minの流量で通気した。

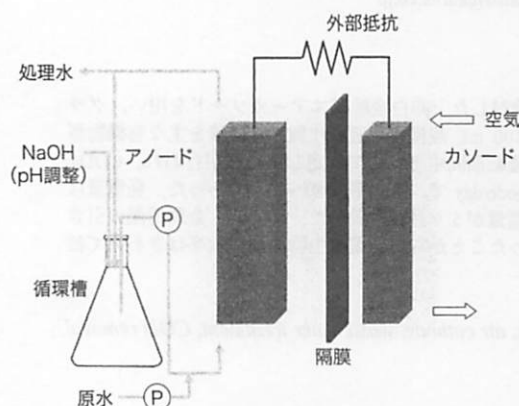


図-1 実験装置の概要

合成廃水の組成を表-1に示す。主な有機物源としては酢酸を使用し、その他、一般に微生物の増殖に必要と考えられる無機塩類を添加した。原水としては、これを水道水で規定量にメスアップし、オートクレープで120℃、30分間滅菌したものを使用した。この原水のCOD_{Cr}濃度は約5,700 mg/Lであった。

表-1 合成廃水の組成

成分	濃度(mg/L)
CH ₃ COONa・3H ₂ O	10,000
酵母エキス	1,000
(NH ₄) ₂ SO ₄	600
K ₂ HPO ₄	1,200
KH ₂ PO ₄	60
MgCl ₂ ・6H ₂ O	100

植菌のため、下水余剰汚泥を種菌として立ち上げた他のMFCの処理水を循環槽に満たして運転を開始した。外部抵抗は、運転開始時は10 Ωとし、発電量の上昇に伴って電極間電位が300 mV程度を越えた時点で順次、5, 3, 2, 1 Ωと低下させ、最終的には1, または0.5 Ωで定常運転した。発電量は、電極間電位を電圧計で連続測定し、外部抵抗の値から求めた電流値を用いて算出した。

なお、処理水質および除去率の算出には全て孔径0.45 μmのMFでろ過した溶解性成分の値を用いた。

(2) 動力学定数の測定

比増殖速度は、図-1と同様の装置を用いて、運転開始時の電極間電位の増加曲線に対数近似して算出した。この間は外部抵抗を10 Ωで一定としたため、電位の上昇は電流の増加を表し、COD_{Cr}除去速度すなわち発電微生物量の増加を反映していると考えられる。エアーカソードを用いるMFCでは、隔膜を通してアノードに酸素が供給されることによって、好気性細菌が増殖して発電微生物と競合することが推定された⁹⁾。したがって、カソードに通気せずに、あらかじめ70%エタノールで滅菌したアノードに嫌気性消化汚泥、もしくは他のMFCの処理水を一晚循環した後、合成廃水を添加し、それからカソードに通気するようにして測定を行った。

基質親和性の測定は、連続運転している装置にあらかじめ高濃度の酢酸ナトリウムを添加して循環槽中の基質濃度を上昇させた後、原水の流入を停止してCOD_{Cr}濃度の低下を測定し、発電電圧との関係を求めた。また、COD_{Cr}濃度の低下が認められなくなった後、数時間測定して下限値を確認したうえで、原水の通水を再開し、循環槽中のCOD_{Cr}濃度の上昇を測定して発電電圧との関係を求めた。

菌体収率は、5ヶ月の運転期間中、余剰汚泥の引き抜きを行わず、かつサンプリング等、汚泥の引き抜きも一切行わなかったため、通常の方法では測定できなかった。そこで、運転開始から2ヶ月以上経過して系が十分に安定した時点で、アノード内で増殖する菌体量と処理水に流出するSS量がつり合っていると見なし、3日間の処理水を全て捕捉し、そのSS濃度を0.45 μmのMFで測定することを5回繰り返して生成菌体量を推定した。この方法では、アノード内の菌体量の変化は無視することになるため、正確性には欠けるが、参考値として値を算出した。

(3) 電流・電圧曲線

過電圧および内部抵抗を求めるため、電極間電位と電流の関係を、外部抵抗の値を変化させることによって測定した。抵抗値は、まず連続運転時の抵抗から開始し、段階的に10 Ωまで上昇させ、最後に最低抵抗値(0.25, または0.5 Ω)での測定を行った。各抵抗値での測定は30分以上行い、十分に安定した後の値を採用した。

3. 実験結果および考察

(1) 発電性能

運転開始からの電極間電位とアノード容積および電極面積あたりの発電量の推移を図-2に示す。運転開始から5日後には外部抵抗1 Ωで電極間電位が290 mVとなり、

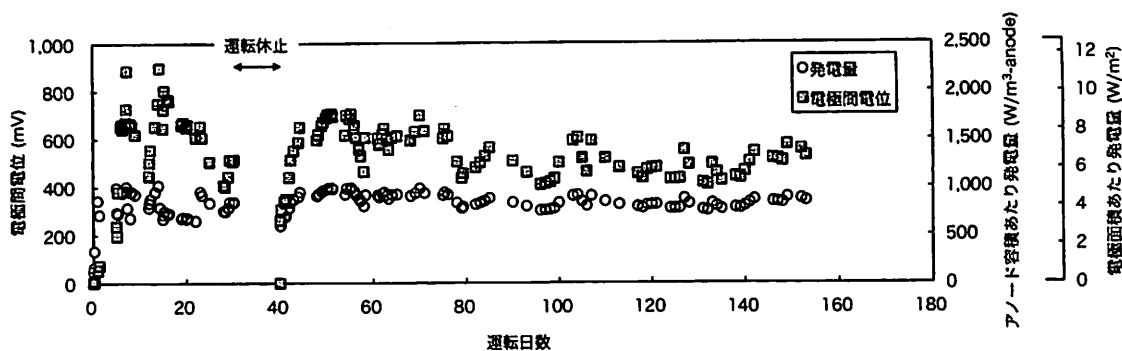


図-2 電極間電位と発電量の推移

発電量は $950 \text{ W/m}^2\text{-anode}$ (4.8 W/m^2) に達した。7日後には一時 $2,200 \text{ W/m}^2\text{-anode}$ (11.2 W/m^2) まで上昇し、その後やや低下したが、14日後には外部抵抗 0.5Ω において最大発電量 $2,240 \text{ W/m}^2\text{-anode}$ (11.3 W/m^2) に達した。

約2ヶ月経過後、年末年始休暇のため、9日間運転を休止した。その間は、通気、原水添加、処理水循環、pH制御等、全ての運転を停止した。運転再開後は速やかに発電が再開し、6時間後には $600 \text{ W/m}^2\text{-anode}$ (3.0 W/m^2)、48時間後には $1,100 \text{ W/m}^2\text{-anode}$ (5.6 W/m^2) となった。以後、4ヶ月間、発電量は $1.0 \sim 1.8 \text{ kW/m}^2\text{-anode}$ ($5.1 \sim 9.1 \text{ W/m}^2$) の範囲で変動したが、 $1 \text{ kW/m}^2\text{-anode}$ (5.1 W/m^2) を下回ることとはなく、安定した発電が継続した。この発電量は、既往の研究で報告されている値に対し、アノード容積あたりで5倍、電極面積あたりで2倍以上であり、実用化レベルと考えられる値であった。

運転開始4日後および約4ヶ月後の電流電圧曲線をそれぞれ図-3および図-4に示す。運転開始4日後の発電量は $400 \sim 500 \text{ W/m}^2\text{-anode}$ 、約4ヶ月後の発電量は $1,250 \text{ W/m}^2\text{-anode}$ であった。両者を比較すると、電流電圧曲線を外挿した切片の値はそれぞれ 553 mV と 571 mV で大きな違いはなく、内部抵抗を示す傾きの値が 3.2Ω 、 0.7Ω と大きく異なることがわかり、発電能力の向上は内部抵抗の低下が主な要因であるといえる。内部抵抗の要因としてはアノード・カソードのイオン・電子の移動、隔膜のイオン移動、酢酸の拡散等が挙げられるが、アノードへの電子移動が発電微生物のアノード表面での増殖によって促進されたと見られる。アノードでの電子移動を促進する要因としては、メディエーターやバクテリアナノワイヤーの生産等が考えられるが、今回は十分な検討は行っていない。

電流・電圧曲線の測定時、外部抵抗を接続しない開放電圧の測定も同時に行った。開放電圧はそれぞれ 598 mV 、 609 mV であった（図示せず）。これは酢酸と酸素の酸化還元電位の差 1.16 V の $50 \sim 55\%$ 程度の値であり、過電圧が極めて大きいことを示している。エアカソードの場合、過電圧の主な原因はカソードにあるとの報告

があり⁷⁾、カソードの改良によりさらなる発電効率向上が期待できる可能性を示唆している。

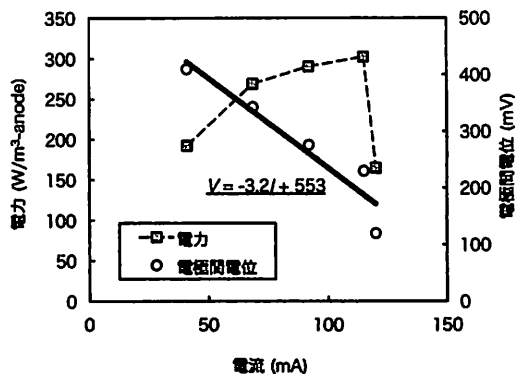


図-3 運転開始4日後の電流電圧曲線

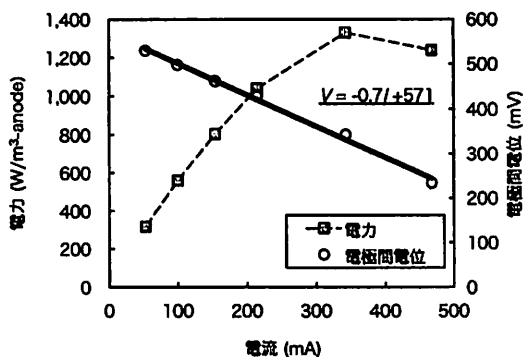


図-4 運転開始約4ヶ月後の電流電圧曲線

(2) COD_0 除去性能

COD_0 除去速度と除去率の推移を図-5に示す。 COD_0 除去速度は、ほぼ発電量と比例して増減し、発電量が最大となった運転開始14日後に最大値 $50 \text{ kg/m}^3\text{-anode}\cdot\text{day}$ となった。以後は休止期間を除くと、 $23 \sim 42 \text{ kg/m}^3\text{-anode}\cdot\text{day}$ の範囲で変化したが、 $23 \text{ kg/m}^3\text{-anode}\cdot\text{day}$ を下回ること

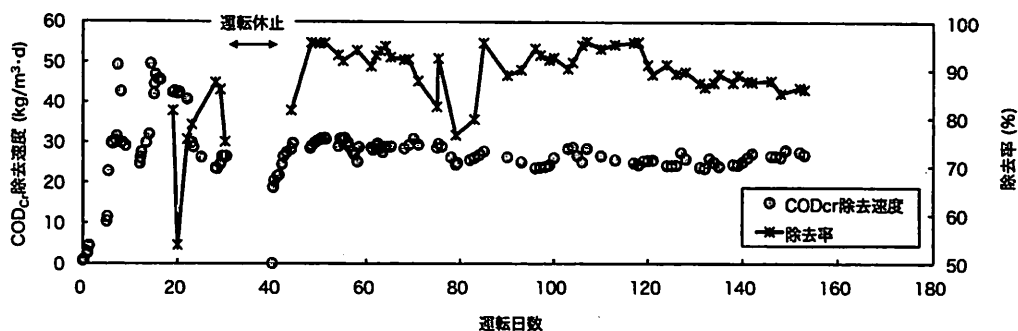


図-5 COD_{Cr}除去速度と除去率の推移

はなく、図示した期間の平均除去速度は $28.4 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{anode} \cdot \text{day}$ であった。

運転開始から休止後の運転再開までの約2ヶ月間は、最大発電量、最大COD_{Cr}除去速度を測定するため、処理水に十分な基質が残存する条件で運転を行ったが、それ以降は発電量に大きな影響を与えない程度に原水供給量を調整し、COD_{Cr}除去率の向上を図った。運転開始2ヶ月後以降のCOD_{Cr}除去率はほぼ80%~96%、処理水の溶解性COD_{Cr}濃度は230~900 mg/Lの範囲であった。また、この間の発電効率（酢酸の分解に伴い放出される電子量（8 mole⁻/mol）のうち、実際に外部回路を流れた（電気エネルギーとして得られた）電子の割合）は22~37%であった。発電効率がこのように低かったのは、メタンガスの発生は全く見られなかったことや、処理水中に硫化水素が検出されたことから、カソードから透過した酸素や硫酸還元による原水有機物の消費と電極間電位の低さが主な原因であると推定される。

孔径 0.45 μmのMFで測定した処理水SS濃度と除去COD_{Cr}量から算出した菌体収率を表-2に示す。処理水SS濃度は67~141 mg/L、菌体収率は1.6~4.0%の範囲で、平均値は2.6%であった。したがって、発電微生物の菌体収率は、測定の不正確さを加味しても、通常の好気性処理よりは十分に小さく、また、UASB等のメタン醗酵と比較しても同等以下となる可能性があるように思われる。

表-2 処理水SSと菌体収率

処理水SS濃度(mg/L)	菌体収率(%)
72	1.6
141	3.1
67	1.8
72	2.3
102	4.0
平均 90.9	2.6

(3) 比増殖速度

数種の汚泥を用い、10回程度測定を行った。その中で対数近似できた結果のうち最も値の大きいものを図-6に

示した。この結果から、比増殖速度を算出すると 0.085 hr^{-1} となる。条件がよい場合は少なくとも 0.085 hr^{-1} の速度で発電電流が増加することは確認できたと考えられる。発電微生物による基質の分解速度は発電電流に比例することから、発電微生物による基質の分解速度は発電開始から 0.085 hr^{-1} の速度で対数的に増加しており、酢酸を有機物源とする25°Cでの発電微生物の最大比増殖速度は少なくともこの値以上、もしくはさらに大きいと考えてもよいと思われる。

比増殖速度の測定は、MFC処理水や嫌気性消化汚泥等、数種の植種源を用いて10回程度行ったが、再現性に乏しかった。その原因は明確ではないが、可能性としてはカソードからアノードへの酸素の透過による電子受容体の競合や好気性微生物の増殖との競合、および、植種源中の硫酸還元菌、メタン生成菌の活性等の影響が考えられる。したがって、硫酸還元菌、メタン生成菌を含まない植種源を用いてフェリシアン等、酸素以外の電子受容体での測定を行えば、さらに大きな増殖速度となる可能性があると思われる。

仮に、この比増殖速度 0.085 hr^{-1} と菌体収率2.6%、平均COD_{Cr}除去速度 $28.4 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{anode} \cdot \text{day}$ の値を用いて、本MFCの菌体濃度を算出すると $2,760 \text{ mg/L} \cdot \text{anode}$ となる。

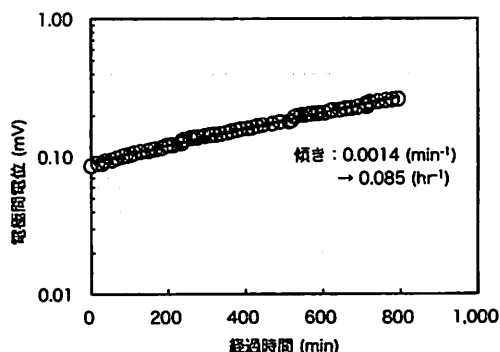


図-6 比増殖速度測定の実例

(4) 基質親和性

回分試験での処理水COD₀濃度と電極間電位との関係を図-7に示す。約 2,000 mg/Lとなるように酢酸ナトリウムを添加して実験を開始したところ、COD₀濃度が 250 mg/Lを下回った時点で急激に発電電位が低下した。COD₀濃度は 120 mg/Lまで低下を続け、それに伴って発電電位は 40 mVまで低下した。以後 6時間の間、この状態が継続し、COD₀濃度、発電電位ともにこの値が維持された。6時間経過後、表-1の合成廃水を 40 kgCOD₀/m³・anode・dayとなる速度で添加を再開した。その際の処理水COD₀濃度と発電電位の関係も同様に図中に示した。廃水の通水再開後は速やかに発電電位が上昇を始めた。これに対し、処理水COD₀濃度は発電電位が 170 mVを越えた時点で上昇し始め、以後、処理水COD₀濃度の上昇とともに発電電位も上昇した。COD₀濃度上昇時の発電電位の上昇曲線は、COD₀濃度低下時とほぼ同じ曲線上にあると判断された。

これらの結果から、COD₀濃度のうちの 120 mg/Lは難生物分解性であると考えられたため、測定された値から 120 mg/Lを差し引いた値を用いてLineweaver-Burg plotを作成し、基質親和性の算出を試みた。相関は低いものの、K_sとして 14.8 mgCOD₀/Lが得られた。これは 13.9 mg/Lの酢酸に相当する。

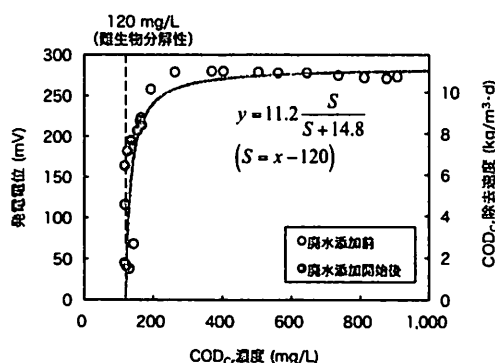


図-7 COD₀濃度と発電電位の関係

固定床装置における基質親和性は、生物膜の厚みや通水流速の影響を強く受けることが考えられる。今回得られた値は、後処理なしで直接放流するには充分とはいえないが、固定床で 5ヶ月間逆洗浄を行わなかった装置で得られた値であることを考慮すると、今後、微生物付着担体や通水方法を改良することにより、さらに低濃度まで処理できるようになる可能性があると考えられる。

4. おわりに

微生物燃料電池に関しては、有機性の廃水や廃棄物処理に際して、ガス処理や発電機を用いることなく、直接電気エネルギーを取り出すことができること、余剰汚泥の発生量低減や低運転動力の可能性があること等、これまでの処理システムにはない長所がある。今回、小型装置による酢酸を主成分とする合成廃水の処理ではあるが、実用化の目安とされる 1 kW/m²・anode以上の発電量と、これまで実用化されているものでは最も高負荷といえる UASB装置に引けを取らない 20~30 kgCOD₀/m³・dayの処理性能を 5ヶ月間に渡って確認することができた。今後、さらなる高性能化、システムの簡素化によって、実用化される日も近いものと期待される。

参考文献

- 1) Bruce E. Logan *et al.*: Microbial fuel cells: methodology and technology, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 40, pp. 5181-5192, 2006.
- 2) Kyungmi Chung, Keiichi Kumano and Satoshi Okabe: Direct power generation from wastewater using continuous microbial fuel cells, 第 44 回環境工学研究フォーラム講演集, pp. 218-220, 2007.
- 3) 渡邊一哉: 微生物生態系を用いる燃料電池, 第 11 回日本水環境学会シンポジウム講演集, pp. 24, 2008.
- 4) Jung Keller and Komeel Rabaei: Experiences from pilot plant operation, Proc. of the first international MFC Symposium at Penn. State Univ., 2008.
- 5) Willy Verstraete *et al.*: Potentials and limiting factors of bioelectrochemical systems (BES), Proc. of the first international MFC Symposium at Penn. State Univ., 2008.
- 6) Kyu Jung Chae *et al.*: Mass transport through a proton exchange membrane (Nafion) in microbial fuel cells, *Energy & Fuels*, Vol. 22, pp. 169-176, 2008.
- 7) Yanzen Fan, Evan Sharbrough and Hong Liu: Quantification of the internal resistance distribution of microbial fuel cell, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 42, pp. 1021-1027, 2008.

(2009. 5. 22 受付)

Wastewater Treatment using Electrochemically Active Microorganisms

Kazuya KOMATSU¹, Tetsuro FUKASE¹ and Nobuhiro ORITA¹

¹Research and Development Division, Kurita Water Industries Ltd.

Synthetic wastewater composed of acetate as a main carbon source was continuously treated by a non-Pt air cathode MFC composed of graphite felt as an anode. Satisfactory COD removal together with stable power generation was obtained during 5 month operation, showing the average COD removal rate of 28.4 kg/m³-anode/day and average power generation of 1.36 kW/m³-anode. The maximum values were 2.2 kW/m³-anode and 50 kg-COD/m³-anode/day, respectively. The fact that no excess sludge removal was necessary through out the operational period with very low effluent SS values suggested a very low cell yield for electrochemically active microorganisms.