

# N-7 充填層型脱窒バイオカソードを適用した MFC 性能への影響因子

○石原 佑樹<sup>1</sup> ・窪田 恵一<sup>2</sup> ・粕谷 健一<sup>3</sup> ・渡邊 智秀<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>群馬大学大学院理工学府理工学専攻 (〒376-8515 群馬県桐生市天神町 1-5-1)

<sup>2</sup>群馬大学理工学研究院環境創生部門 (〒376-8515 群馬県桐生市天神町 1-5-1)

<sup>3</sup>群馬大学理工学研究院分子科学部門 (〒376-8515 群馬県桐生市天神町 1-5-1)

\* E-mail: watanabe@gunma-u.ac.jp

## 1. はじめに

微生物燃料電池 (Microbial Fuel Cells, 以下 MFC) は、導電性固体を電子受容体として有機物代謝が可能な電気産生微生物の作用を利用して、有機物の化学エネルギーを直接的に電気エネルギーへ変換することができる。そのため、近年、有機性廃水処理プロセスへの適用に強い関心が寄せられている。

MFC のカソード反応の電子受容体として、酸素の代わりに硝酸イオンを利用すると、Pt 触媒が不要となることに加え、アノードでの有機物除去だけでなく、カソードにおいて脱窒処理も可能となる。このような、脱窒バイオカソードを適応した MFC では、これまでカソード反応速度が出力向上への影響因子となっていることが示唆されているが<sup>1)</sup>、詳細はまだ明らかになっていない。

そこで本研究では、電極面積の増大による出力の向上を意図して充填層電極型 MFC を試作し、連続通水しながら操作条件が出力に及ぼす影響を実験的に検討するとともに、カソード槽内の微生物群集の特徴についての知見を収集した。

## 2. 実験方法

実験に用いた 2 槽式 MFC の概略を図-1 に示す。MFC のカソード槽とアノード槽の有効容積はそれぞれ約 300 mL で、両槽の間はプロトン交換膜 (PEM) で隔てられている。表-1 に各装置に充填した電極材と植種源を示す。本実験では、カソード反応への影響を検討するため、アノード槽は同一の条件にしつつ、カソード槽の電極材および植種源を変更した 3 つの MFC を用意した。各電極材は見かけの充填体積が 400 mL となるように MFC の各槽に充填した。植種として、アノード槽には都市下水処理施

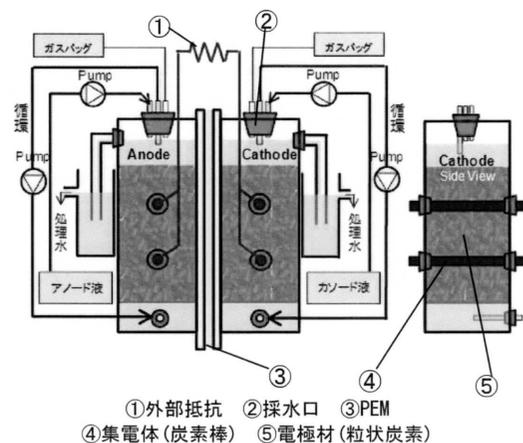


図-1 実験装置の概略

表-1 各装置の電極材および植種源

装置	MFC-AC	MFC-AC(H)	MFC-G(H)	
カソード	電極材	粒状活性炭	粒状活性炭	粒状グラファイト
	植種源	脱窒汚泥(ED:酢酸)	脱窒汚泥(ED:水素)	
アノード	電極材	粒状活性炭		
	植種源	活性汚泥		

(ED:Electron Donor)

表-2 電極材の種類と性状

電極材	粒状活性炭	粒状グラファイト
電気抵抗 [ $\Omega/cm$ ]	1.54	0.26
密度 [ $kg/m^3$ ]	430	1100
比表面積 [ $m^2/g$ ]	$1.03 \times 10^3$	1.59
全細孔容積 [ $cm^3/g$ ]	0.52	$5.9 \times 10^{-3}$

設から採取した活性汚泥、カソード槽には酢酸を唯一の電子供与体として培養した脱窒汚泥、または水素ガスを

唯一の電子供与体として培養した脱窒汚泥を用いた。表-2に電極材として使用した粒状炭素材料の性状を示す。

実験は連続通水で行った。アノード槽には、酢酸濃度が 500 mg-C/L となるように調整した無機塩類等を含む溶液を供給した。カソード槽には、硝酸イオン濃度を運転条件によって 50~600 mg-N/L の範囲で調整した溶液(アノード溶液と同様の無機塩類を含む)を供給した。なお、両溶液は 60 mM のリン酸緩衝液となるように調整した。通水速度は、20~60 mL/h (HRT=5~15 h)の範囲で適宜変更し、槽内の液混合が充分となるように各槽は、約 200 mL/h で液循環させた。槽内の水温は 25~28°C であった。電極間に設置した外部抵抗は 20 Ω で、その間の電位差を連続的にモニタリングするとともに酢酸および硝酸イオン濃度、槽内の pH 等を測定した。さらに、定期的に分極・電力曲線の測定を行った。また、植種源およびカソード槽内の電極材表面から採取した生物膜から DNA を抽出し、真正細菌の 16SrRNA 遺伝子を対象として PCR-DGGE 法による微生物群集の解析を行った。

### 3. 結果および考察

#### (1) カソード充填材および植種源による出力への影響

各装置の運転開始から約 80 日経過後における分極・電力曲線を図-2 に示す。カソードの電極材が同一で植種源が異なる MFC-AC と MFC-AC(H) を比較した際に、水素で培養した脱窒汚泥を利用した系(MFC-AC(H))では、アノード電極充填体積あたりの最大電力密度が 7 倍程度酢酸で培養した系(MFC-AC)よりも大きくなった。一方で、植種源が同一で使用した電極材が異なる MFC-AC(H) と MFC-G(H) とを比較すると粒状グラファイトを使用した系(MFC-G(H))で最大電力密度が粒状活性炭(MFC-AC(H)) に比べ約 1.3 倍の 730 mW/m<sup>3</sup> となった。粒状活性炭は多孔性で比表面積が大きいものの平均細孔が 2nm と非常に小さく脱窒細菌が電極材の細孔内部まで到達できず、生物膜が形成されないため粒状活性炭の有する表面が出力性能に有効に作用していない可能性が考えられた。

#### (2) カソード流入負荷量による出力への影響

MFC-AC においてカソード流入濃度を 50~600 mg-N/L の範囲で変更させたときの各流入濃度での最大電流密度および硝酸イオン消費速度の関係を図-3 に示す。流入濃度の増大に伴い硝酸イオンの消費速度は増大する傾向にあった。一方で、最大電流密度は、50 mg-N/L のときに約 20 A/m<sup>3</sup> と若干大きいものの、それ以外の流入硝酸イオン濃度では実験の範囲では、ほぼ一定であった。このことより、100~600 mg-N/L の範囲では濃度の上昇に伴い、電気生成に関与しない硝酸イオンの消費が大きくなり、電荷収率を低下させていることが示唆された。この原因のひとつとして、硝酸イオンや酢酸が PEM を介して透過し

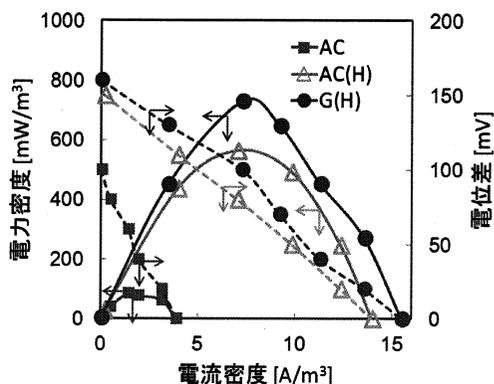


図-2 各装置の分極・電力曲線

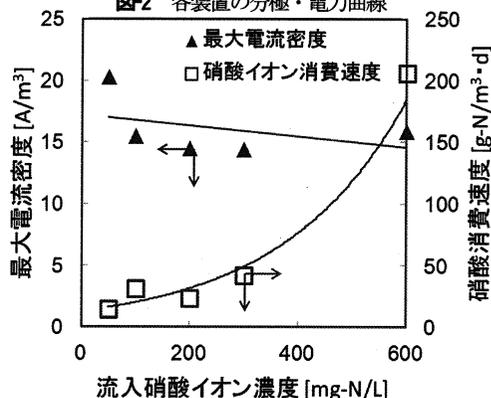


図-3 流入硝酸イオン濃度と出力および消費速度の関係

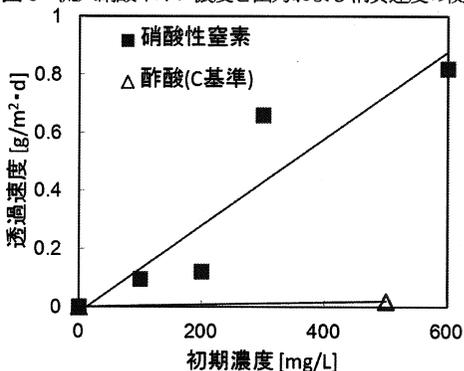


図-4 硝酸イオンおよび酢酸の PEM からの透過速度

て脱窒している可能性が考えられた。そこで別途、2 槽式 MFC と同形状の透過試験装置を作製して使用した PEM に対する硝酸イオンおよび酢酸の透過試験を行った。得られた透過フラックスと初期濃度の関係を図-4 に示す。硝酸イオンの透過速度は初期濃度に依存し、濃度の増大に伴い透過速度が大きくなる傾向がみられた。一方で酢酸は初期濃度 0~500 mg-C/L の範囲では、透過速度は極めて小さかった。このことから、高濃度条件下の硝酸消費速度の上昇は、アノード槽への硝酸イオンの透過が一つの要因であることがわかった。また、MFC 内では、PEM

を透過した硝酸イオンによってアノードで脱窒が起こり、酢酸が無効に消費される可能性が考えられた。

MFC-AC(H)を例として、流入濃度を100 mg-N/Lで一定として、カソード槽内の滞留時間を5~15 hで変更させて運転した際のカソード槽内の滞留時間と平均電流密度および硝酸消費速度の関係を図-5に示す。実験したHRTの範囲での平均硝酸減少速度は概ね一定であった。一方、平均電流密度は、短いHRT条件で低下する傾向が認められた。硝酸イオン減少速度はほぼ一定であったにも関わらず低下傾向を示した原因として、短いHRTで減少速度の変動が大きくなったことが影響している可能性が考えられたが詳細について、今後検討する必要がある。

### (3) 時間経過に伴う出力への影響

MFC-G(H)およびMFC-AC(H)における運転時間に伴う最大電力密度および硝酸消費速度の変化を図-6に示す。装置ごとに若干の差異はあるものの、約150日程度運転を継続すると得られる電力密度が大きく低下する傾向が認められた。また、それに伴い硝酸イオンの消費速度も低下した。性能の低下が顕著であったMFC-G(H)の装置を分解して内部を観察したところ、使用していたPEMのカソード側のおよび粒状グラファイト電極の表面にスケールが膜状に形成されていた。このスケールにより、集電体および電極材間の接触状態や電極材表面の生物膜の状態が悪化して、出力が低下した可能性が考えられた。スケール形成の原因として、基質溶液中の無機塩類がなんらかの作用での析出が推定されたため、主としてCa塩およびFe塩の含有濃度を低減して現在運転を継続しており、その効果を検討する予定である。

MFC-AC(H)、MFC-G(H)ともに、実測の電流値から脱窒の化学量論関係が成り立つと仮定して計算した硝酸イオン除去速度は、硝酸イオン減少速度の実測値と概ね同程度であったが、実験開始から80日程度までは前者が大きくなることもあった。これは、時間経過につれて、PEMにスケールや生物膜が形成されて硝酸イオンの透過が減少したことが影響していると考えられた。

### (4) カソード電極の微生物群集解析

植種のひとつである酢酸で培養された脱窒汚泥中には主に *Thauera mecherichensis* といった有機物を炭素源および電子供与体とする従属栄養性の脱窒細菌が優占していたのに対し、もう一方の植種である水素で培養された脱窒汚泥や約150日間運転したMFC-AC、MFC-AC(H)、およびMFC-G(H)のカソード電極材表面に形成された生物膜中には *Paracoccus denitrificans* や *Paracoccus pantotrophus* のような独立栄養性の脱窒細菌が優占種となっていた。カソード槽は独立栄養環境であるため、水素馴致脱窒汚泥の植種が適していると考えられる。

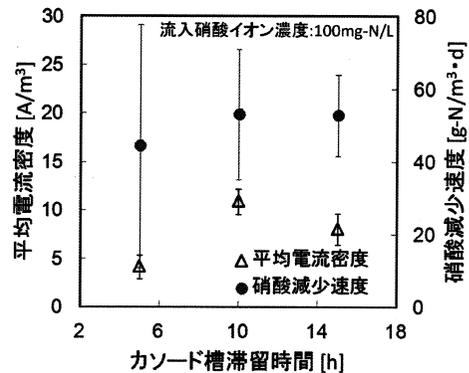


図-5 カソード滞留時間と出力および消費速度

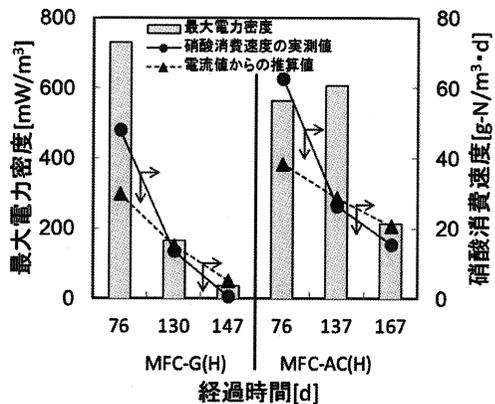


図-6 長期運転に伴う出力および消費速度の変化

## 4. まとめ

- 植種に水素で培養した脱窒汚泥、電極材として粒状グラファイトを用いた系で最大電力密度が最も大きく730 mW/m<sup>2</sup>に達した。
- 流入硝酸イオン負荷の変動に対して流入濃度による増大はPEMを介してカソードからの硝酸イオンの透過が増大するため硝酸減少速度は大きくなるものの出力はほとんど変化しないことがわかった。一方、通水速度による増大は、HRTが5~15 hの範囲で硝酸イオン減少速度にはほとんど影響なかったものの出力は低下傾向を示した。
- 長期運転に伴い、槽内の電極材の表面に無機性のスケールが形成すると電気的接触状態が悪くなり、出力が低下する可能性が示唆された。
- カソード生物膜では、独立栄養の *Paracoccus denitrificans* や *Paracoccus pantotrophus* といった脱窒細菌が主に検出されたことから、カソードでの反応に深く関与している可能性が示唆された。

### 参考文献

- 1) 田中千穂, 粕谷健一, 渡邊智秀, 第47回日本水環境学会年会 講演集 p.491(2013)