

学位論文要旨

微生物燃料電池を用いた有機酸廃液の処理と発電利用

Decomposition treatment of organic acids in wastewater and utilization for power generation using microbial fuel cells

農業環境工学専攻 農業環境工学大講座

上田 恵

水素発酵は食品残渣や下水汚泥など水分量の多い湿潤系バイオマスを嫌気発酵させることで水素をバイオガスとして回収する技術であるが、発酵後に排出される廃液には高濃度の有機酸（揮発性脂肪酸, VFAs）が含まれているため、そのままでは下水等に放出できない。そのため、水素発酵後には、別途に設けた処理装置等で VFAs を分解除去して COD 負荷を低下させる必要がある。水素発酵に限らず、各種の汚水処理やメタン発酵などでもその廃液に含まれる有機酸の処理に苦慮している。微生物燃料電池（MFC）は、電気化学活性をもつ電気生成細菌（EAB）を利用して有機物が有する化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換できる技術として研究が進められてきた。このような MFC を水素発酵の後段に設けて有機酸の分解とエネルギー回収を目的にした研究開発が報告されている。一方で、MFC は固形分の分解には適さず、発電効率も低いことが指摘されていて、MFC の適用は限定的である。

第 1 章では、このような研究背景と次の研究目的について述べた。本研究では上述した課題を解決するため、原料バイオマスの前処理に加圧熱水処理を導入することで、原料の加水分解を促進させて、水素発酵廃液に含まれる有機酸の分解の高効率化を図った。また、廃液に含まれる多様な有機酸に対応するために、MFC を多槽式に構成して、各槽を有機酸の特定成分に応じたリアクタに馴養することで、全体の有機酸分解速度の高速化と発電効率の向上を検証することの意義を説明した。

第 2 章では、MFC リアクタのアノード電極に形成されるバイオフィルムの馴養方法が有機酸の分解特性と発電特性に及ぼす影響について検討した。リアクタの馴養方法として、供試する基質の濃度を

徐々に上げる条件 A と一定の濃度の基質を添加する条件 B を設け、高分子量の多いプロピオン酸を基質として用いて、HRT24 時間で培養期間を 15 日として馴養試験を実施した。その結果、24 時間ごとのリアクタ廃液の基質濃度は、条件 A では常に 0.3 mmol L^{-1} 以下であった。条件 B では、馴養期間の初期には基質の残留がみられたものの、10 日目以降は 0.3 mmol L^{-1} 以下に低下した。電力生産については、条件 A より条件 B の方がおよそ $4 \text{ J m}^{-2}\text{d}^{-1}$ 大きかった。クーロン効率は馴養期間の初期には条件 A の方が条件 B よりも高かったが、その後に逆転し、最終的に条件 B の方が 10 % 高くなった。基質の分解速度は同等であったものの発電量に差が生じたことから、基質の添加方法を変えることで形成されたバイオフィルムの構造や基質の分解プロセスに差異が生じることが示された。

第 3 章では、MFC の運転条件として電極素材、外部抵抗、リアクタ温度を取り上げて、MFC の運転条件が有機酸の分解速度と発電特性に及ぼす影響について検討した。分解の速い有機酸として酢酸、分解の遅い有機酸としてプロピオン酸を用いて、一定濃度の基質でリアクタを馴養し、その後の試験によって、基質の分解速度と発電特性を調べた。電極素材としてカーボンクロスとカーボンフェルトを、外部抵抗として $1000 \ \Omega$ 、 $100 \ \Omega$ 、 $10 \ \Omega$ を、リアクタ温度として $30 \text{ }^\circ\text{C}$ と $37 \text{ }^\circ\text{C}$ を条件として設定した。実験の結果、電極素材については酢酸とプロピオン酸の両者ともカーボンクロスの方がカーボンフェルトよりも分解速度が速く、最大電力も高かった。外部抵抗を $100 \ \Omega$ と $10 \ \Omega$ に小さくすると基質の分解速度は速くなるが、大きい電気抵抗に比べて最大電力は低かった。 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ の温度条件では、酢酸に比べてプロピオン酸は分解に長い時間がかかった。温度を $37 \text{ }^\circ\text{C}$ にすると、酢酸の分解が遅くなるのに対してプロピオン酸の分解速度が速くなって、結果としてプロピオン酸の方が酢酸よりも速く分解された。温度を $37 \text{ }^\circ\text{C}$ にすると $30 \text{ }^\circ\text{C}$ の条件と比較して微生物群集の構成が大きく変わった。プロピオン酸のリアクタで、温度 $37 \text{ }^\circ\text{C}$ の条件で優占化された種は *δ -proteobacteria* 網、*desulfobulbus elongatus* であった。

第 4 章では、上記の知見を基に 3 槽で構成する多槽式 MFC を用いて、加圧熱水処理及び水素発酵と組み合わせる連続運転を行い、多槽式 MFC が有機酸の分解率や発電性能に及ぼす影響を単槽式 MFC と比較した。実験 1 では、原料の酒粕を温度 $130 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件で加圧熱水処理した後に、水素発酵に供した。水素発酵の発酵残渣を有機酸廃液として供試して、小型 MFC を用いて HRT36 時間の運転を行い、有機酸の分解や発電性能を比較した。その結果、総発電量は多槽式の方が 0.014 Wh L^{-1} 高かったが、大きな差はなかった。最終的な有機酸濃度も単槽式と多槽式でそれほど差異はなかったが、単槽式は酪酸が、多槽式ではプロピオン酸が多く残存した。実験 2 では、加圧熱水条件を $130 \text{ }^\circ\text{C}$ と $180 \text{ }^\circ\text{C}$ の 2 条件設けて原料を処理することで異なる有機酸廃液を得て、それに対する多槽式 MFC の効果を検証した。予め馴養した大型多槽式 MFC を用いて HRT108 時間で運転して、単槽式 MFC と比較した。その結果、総発電量は $130 \text{ }^\circ\text{C}$ 処理では 0.004 Wh L^{-1} 、 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 処理では 0.026 Wh L^{-1} 単槽式に比べて多槽式の方が低かった。有機酸の分解については MFC 廃液の COD 負荷が $130 \text{ }^\circ\text{C}$ 処理、 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 処理でもともに単槽式よりも多槽式の方がそれぞれ $316.5 \text{ mg COD L}^{-1}$ 、 $98.20 \text{ mg COD L}^{-1}$ 低くなった。これらのことから、加圧熱水処理と多槽式 MFC を組み合わせた処理の有効性が確認された。

第 5 章では、研究全体を総括するとともに、残された課題を整理した。馴養する MFC リアクタの継続性などについて、長期間運転による検証が必要であることを指摘した。