

新技術―

『微生物燃料電池を用いた廃水からの エネルギー回収型リン回収システム』 開発への取り組み

岐阜大学 流域圏科学研究センター 市橋 修・廣岡 佳弥子

微生物燃料電池の原理と リンの析出

近年、エネルギー問題への関心の高まりから、廃水からのエネルギー回収が注目されています。また、リン資源の枯渇への懸念から、廃水からのリン回収もまたその重要性を増しています。しかしながら、現在までこれらを両立する手法は存在しませんでした。

最近、我々は微生物燃料電池を用いてこれらを同時に達成する方法を発見しましたので

ご報告いたします。

まず、微生物燃料電池 (Microbial Fuel Cell: MFC) について説明いたします。MFCとは、微生物を利用して廃水中の有機物から直接発電を行う技術です (図1)。従来の好気型、嫌気型処理との大きな違いは、有機物の酸化還元反応をアノード (-極) 反応とカソード (+極) 反応にわけること、電池としてエネルギーを取り出せるようにしたことです。MFCにはいろいろなタイプがあるのですが、本稿では最も実用化に近いと思われるエアカソード型について説明します。

典型的なエアカソード型MFCの構造を図2に示します。アノード (-極) 上では有機物が二酸化炭素とプロトン (+H) として電子に分解します。



微生物は、体内に電子をため込んでいると有機物の分解ができなくなってしまうので、電子を電極 (アノード) に渡します。この電子は回路を流れてアノードからもう一方の電極 (カソード) に到達します。この回路上に

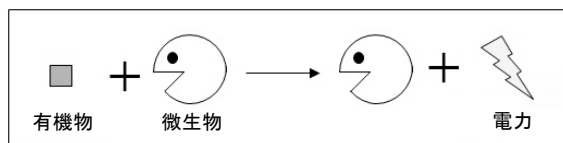


図1 微生物燃料電池における発電のイメージ

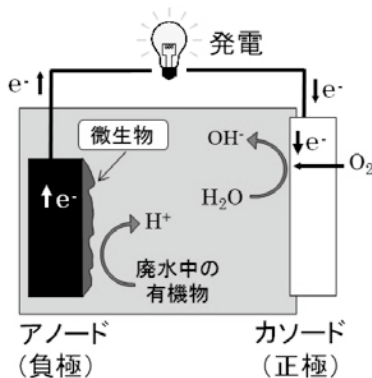


図2 エアカソード型MFCの模式図

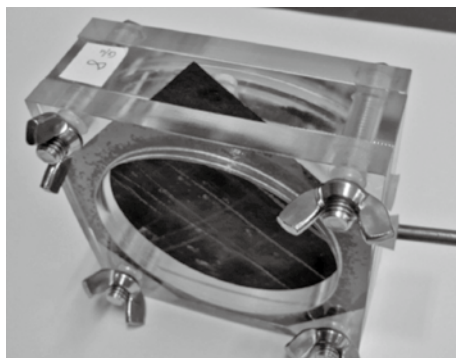


図3 実験に用いたリアクターの写真

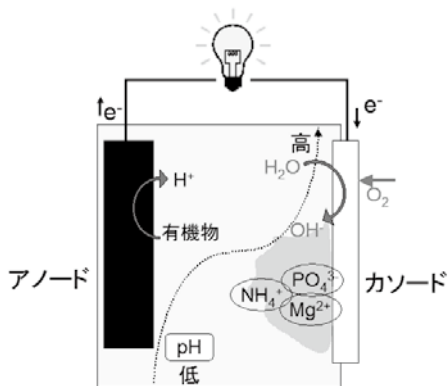


図4 微生物燃料電池によるリン除去・回収の原理

電球などがあると電子はエネルギーを放出して仕事をし、すなわち電球が光るわけです。一方、カソード（+極）では、酸素と水、そしてアノードから流れ込んできた電子が反応して、OH⁻イオンが生成します。

以上が、MFCにおける反応の流れになります。図3に示すのが、我々が実際に実験に用いたMFCリアクターです。

ここで、カソードでOH⁻イオンが生成するということに注目してください。これは、カソード付近でpHが高くなるということを意味しています。実は、これをリン回収に応用

することができるのです。というのは、アルカリ性でリンを回収するMAP法という技術が存在するからです。これは、リンを含む廃水にマグネシウムとアンモニウムを添加し、pHをアルカリ性にする事で、MAP（リン酸マグネシウムアンモニウム）の結晶を得るという方法です。つまり、MFCでは、カソード付近のpHが上昇するため、リンとマグネシウムとアンモニウムがある程度存在すれば、pHの調整を行わなくてもMAPの結晶が析出するというわけです（図4）。図5は、実廃水、および人工廃水を用いてMFCを運転し、M

APを析出させたカソードの例です。析出物はカソードのみに存在し、アノードにはできていません。また人工廃水を用いた系では、リンのみを添加し、マグネシウムとアンモニウムを添加しなかった系では析出がおこりませんでした。図6は析出した結晶を粉末X線回折で解析した結果になります。カソード析出物の回折パターンは、MAPの標準物質と非常に良く一致していることがわかります。図7はこの析出物を走査型電子顕微鏡で撮影した写真です。六角形の面を持つ結晶構造をとっていることがわかります。

流入廃水中の溶存態よりカソードに析出したリンが多い

さらに面白い事に、実廃水を用いた系において、流入廃水中の溶存態のリンよりもカソードに析出したリンの方が多いことがわかりました。まだ詳細な検討は行っていないのですが、これはMFCによる処理の過程で懸



図 5b)

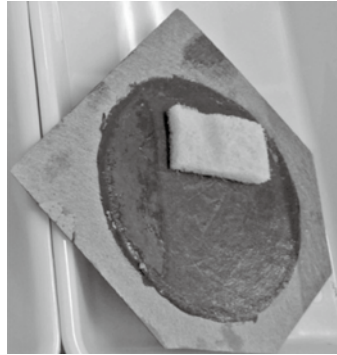


図 5a)

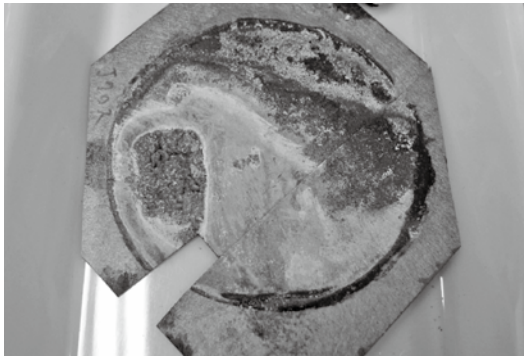


図 5c)

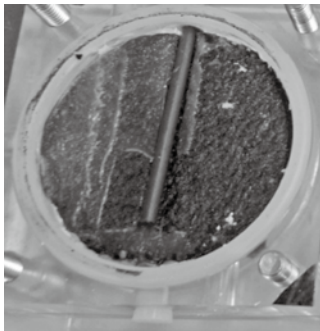


図 5e)

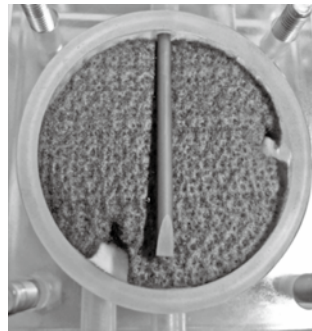


図 5d)

図 5 運転前後のカソードおよびアノード

- a) カソード (運転前) b) カソード (人工廃水運転後)
- c) カソード (養豚廃水運転後) d) アノード (運転前)
- e) アノード (人工廃水運転後)

濁物質に含まれるリンが溶存性のリン酸態リンとして徐々に溶出し、同じく徐々にカソードに析出していったためだと考えています。もちろん、単に懸濁物質を集めるだけでもリンを回収できるのですが、本法を用いることでリンを濃縮でき、さらに肥料としての利用価値の高いMAPの形で回収できるようにするのは意義深いことだと思えます。

ところで、リン回収法にはHAP法という

ものも存在します。リン酸を含む廃水にカルシウムを添加してアルカリ性にすることで、リン酸カルシウム(HAP)の結晶を析出させる方法です。理論的には、リンはMAPよりもHAPになりやすいはずなのですが、マグネシウムもアンモニウムもカルシウムも充ち分入っている養豚廃水を用いた系におけるカソード析出物を粉末X線回折法で分析したところ、ほとんどがMAPの結晶であり、HAP

使って試験をし、比較をしてみようという単純な試みでした。当時は電気化学の知識が十分でなかったため、論文を頼りにとにかく試行錯誤で実験を進めました。予算節約のためにリアクターは全て手作りしていたのですが、これはなかなか骨が折れる作業だった上に、水漏れ事故がたびたび起きて苦労しました。試験に用いた養豚廃水は強烈なお臭いがあるため、学生からの苦情もたびたびありました。そんな中で実験を続けていたのですが、上記の水漏れのこともあり、しばしばリアクターのメンテナンスや改良をおこなうということをしていました。今となってはあまり必要なかったなと思うようなこともありましたが、その当時は少しでも良いと思うことを思いつく限りやりました。

そんなこんなで実験を続けるうちに気になって来たことがあります。運転を続けるとカソードにはバイオフィームやそれ以外の付着物が徐々に付いてくるのです。実廃水で運転しているため、廃水中の「何か」がカソードに付着することに大きな違和感を持たず、特に調べることはしていませんでしたが、「この付着物は重要な意味を持っているかもしれない」と思いが次第に強くなってきました。注意深く観察してみるとそれらはキラキラと輝く結晶のように見え、廃水中の懸濁物とは明らかに雰囲気が違いました。そこでこの付着物の元素分析を行ったところ、この化合物は、リンとマグネシウム、それにカルシウム

を高濃度に含んでいることがわかりました。しかし、カソードの付着物についての文献調査を行っても、カソードが弱アルカリ性になるために炭酸カルシウムが付着するとの報告があるのみで、リンやマグネシウムに関する報告はまったくありませんでした。そこで、やはりこれは新しい発見だぞとわかりました。さらに、我々はカソードに析出したものの主成分はMAPではないかと考えました。というのは、アルカリ条件下で養豚廃水からMAPを回収する方法がありますし、また文献調査でカソードが弱アルカリになるといふ報告もありました。それらを考え合わせると、我々のリアクターでも養豚廃水中に含まれるリンとマグネシウムとアンモニウムが、カソード付近がアルカリ性になることでMAPになって析出したというのはいかにも理論的に辻褄があうように考えられました。じゃあ詳細な実験をしてみようということで、養豚廃水を用いたマスバランスの実験や、人工廃水にこれら成分を添加することでMAPの結晶がカソードに析出するかどうかを確認したところ、無事析出しました。これが今回ご紹介した新システムになるわけです。

当時、MFCで窒素除去ができることは知られていたのですが、リン除去・回収は不可能だと考えられていました。これはおそらく、MFCで一般的に用いる人工廃水には緩衝成分としてリンを大量に入れるにもかかわらず処理前後でリン濃度に変化しないため、リンは除去・回

収できないという思い込みがあったのだと思います。実はマグネシウムとアンモニウムが足りないだけで、それを追加してやれば良いのだというの、実廃水を用いた実験を行ったから気付けたわけで、そういう意味でたいへんラッキーであったと思います。

研究の今後についてですが、現在は析出したリンをカソードから分離する方法に組んでいます。はがすだけなら簡単なのですが、カソードにダメージを与えずに行う必要があります。またコストにも配慮しなければなりません。その辺りの検討を行っています。また、カソードにリンを析出させると、カソードの能力が若干低下する傾向が見られます。そこで、MAPを析出させたカソードの再生という観点からも研究を行っています。

微生物燃料電池は、廃水処理と電気化学の2つの領域からなる学際的な研究分野です。電気化学の反応を利用しているため、従来の廃水処理とは異なる新しい応用が期待できます。発電能力の向上やコストの低下など、実用化のために克服すべき課題は少なくはありませんが、大きな可能性を秘めた技術であることは間違いありません。

しかしながら、世界におけるMFCの研究の中心はアメリカで、日本はまだまだ後塵を拝しています。この魅力的な分野に挑戦する研究者が日本でも増えて、世界をリードするような研究成果を発信できるように盛り上げていきたいです。