

# アルカリ材造粒物を利用したヘドロの 資源化に関する研究

- ヘドロの燃料化 -

広島大学大学院 工学研究院  
日比野忠史

## 沿岸域底質改善

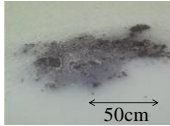
### 広島市内派川での取り組み

- 市内派川に存在する泥の堆積した河川干潟の底質改善。
- 石炭灰造粒物による底質改善実証試験(H17年～)の結果、泥化した底質が大きく改善されることを確認。事業主体となる河川管理者(国土交通省・県)や地元自治体(広島県)により、広島市内派川の改善エリアが拡大してきている。



アルカリ材造粒物を用いた底質改善事例  
(京橋川:人が歩ける状態)

浮遊直後のスカム



造粒物層構築前のスカムの発生状況



造粒物層構築後に発生した最大のスカム



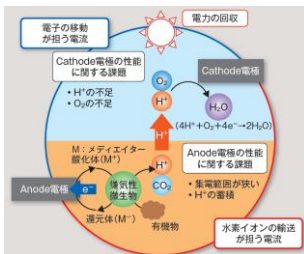
年60回を超える生下水の放流

- 微生物燃料電池 (MFC:Microbial Cell) とは？
  - MFCの機能
  - アノード電極周辺で起こる主な酸化還元反応
- 微生物燃料電池によるヘドロの資源化に向けた取り組み
  - 実用化(資源化)への問題点
  - MFCの性能向上のために
  - 微生物燃料電池の性能向上の考え方
- 堆積ヘドロ(微生物燃料電池の燃料)の特性
  - 有機物の分解過程(有機物分解による生成物)
  - 堆積域の物理的特性と堆積有機物の性状
  - SMFCに適した有機物
- 微生物燃料電池性能の向上
  - アルカリ材造粒物の混入によるpH低下抑制
  - 石炭灰(アルカリ剤)造粒物の特性
  - アルカリ材造粒物によるSMFC性能の向上
- SMFCの実用化に向けて
  - 点灯に必要な電圧・電流の獲得
  - コンデンサへの蓄電

## 1. 微生物燃料電池(MFC:Microbial Fuel Cell)とは？

微生物の代謝活動から電子を回収して電力を産出する装置

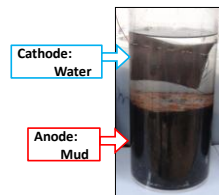
特に・・・堆積泥(Sediment)内部の微生物の代謝を活用する場合  
→Sediment Microbial Fuel Cell→SMFC



## MFC deviceの概要

the most commonly used devices

One-chamber device



泥表面がPEMとしての働きを有している

Sediment MFC (SMFC)

Two-chamber device  
液状のアノード層に使用



Need a proton exchange membrane (PEM) as separator

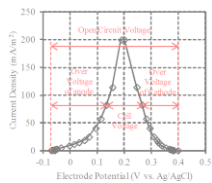
MFC

### 1-1 MFCの機能(「ヘドロ燃料電池 (SMFC)」の最も優れた特徴)

発生する微弱な電力を泥内から取り出すことによって、微生物が活性化し泥内環境が創出される。微生物の活性化は、さらなる有機物の分解を促進させ、電力回収(有機排水の浄化)効率を向上させる。

- 特徴
- I 回収した電力を利用できる
  - II 汚泥を浄化し水域の環境改善を加速する
  - III 構造が単純 (SMFCの特性)

#### 微小電力の取得



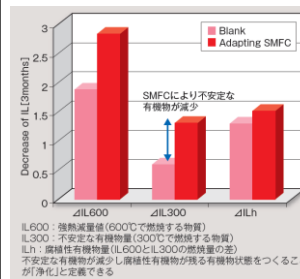
過電圧の克服と昇電圧によりLEDの点灯は可能



SMFCの分極特性  
過電圧 (Over Voltage) による電圧損失により高い電流密度を実現できない

ヘドロを燃料としたSMFCによるLEDの点灯状況  
ヘドロ中にある有機物が分解されて発生する電子の流れを加速させることによりLEDを点灯させている

### 環境改善(ヘドロ浄化・内部エネルギーの低下)



3か月間の微生物燃料電池の通電によって  
**有機物量減少**

環境改善技術としても  
**実用可能**

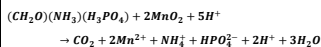
### 1-2 アノード電極周辺で起こる主な酸化還元反応(発電機構)

3種類の電子受容体による代表的な有機物 :  $(CH_2O)(NH_3)(H_3PO_4)$

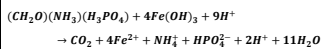
の無機化反応と電子受容体の酸化数の変化

(電子受容体: マンガンイオン・3価鉄イオン・硫酸イオン)

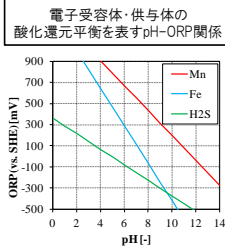
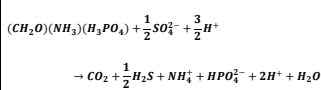
#### マンガン還元 ( $Mn^{4+} \rightarrow Mn^{2+}$ )



#### 鉄還元 ( $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ )

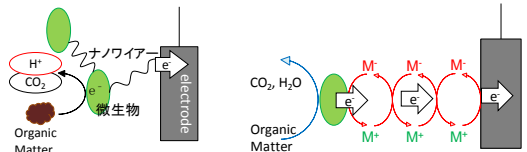


#### 硫酸還元 ( $S^{6+} \rightarrow S^{2-}$ )



Ref: Wijsman, J. W. M., P. M. J. Herman, J. J. Middelburg and K. Soetaert (2002)  
Estuarine, Coastal and Shelf Science, Vol. 54, pp. 403-421.

### Anode電極への電子伝達



微生物によるAnode電極への電子伝達

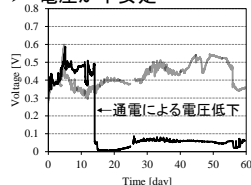
MediatorによるAnode電極への電子伝達

## 2. 微生物燃料電池によるヘドロの資源化に向けた取り組み

### 2-1実用化(資源化)への問題点

➢ 低い電圧と過電圧

➢ 電圧が不安定



#### 解決の手段

- ① 過電圧の低下 (電力向上)
- ② 連結 (電圧向上)
- ③ コンデンサー (蓄電)
- ④ 電力の同期 (最大電力取得)

堆積有機泥を用いた場合

- 起電圧: 0.3~0.6V
- 電流密度: 70 mA/m<sup>2</sup>
- ⇒ 電圧: 0.07V

### 2-2 MFCの性能向上のために

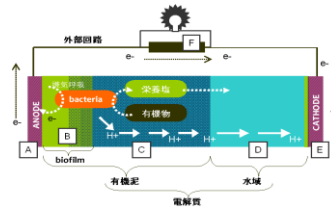
#### 過電圧の最小化

水域に堆積した有機物を起源とする有機堆積泥の  
① 十分な電子の発生させる有機物の分解速度の向上,  
② 電子回収効率を向上するアノード電極の開発,  
③ 泥層から水槽への水素イオン輸送を促進すること,

#### 起電圧の最大化

④ 電子と水素イオンの反応を促進するカソード電極の開発が主要な方法である。

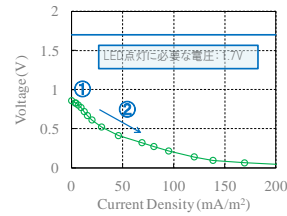
## MFCの性能を向上させるための着目点



微生物燃料電池の性能向上⇒「発電装置内の水素イオンの水層輸送の効率化、電子取得範囲の拡大、高速化」

- ①有機物の分解過程と電子の生産機構の把握 (B, Cパート)
- ②バイオフィルムの拡大(電子伝達)と電子回収速度の向上 (A, Bパート)
- ③水素イオンの流れ(拡散) (C, Dパート)
- ④カソード電極でのスムーズなH<sub>2</sub>O生成反応環境 (D, Eパート)

## 2-3 微生物燃料電池の性能向上の考え方



微生物燃料電池

- ①: 起電圧が低い
- ②: 電流が流れると電圧が落ちる (過電圧)

通常技術では  
赤色LEDの点灯すら不可能

①: 起電圧が低い

泥内部の微生物の活性の程度  
↓  
変えることは難しい

②: 過電圧

水中でのカソード電極上での反応  
 $4H^+ + O_2 + 4e^- \rightarrow 2H_2O$   
反応因子(H<sup>+</sup>, O<sub>2</sub>)の不足により電圧が減少

- 電圧を向上させる試み
- 反応因子を供給する試みが必要

## 連結による高電圧の取得・・・直列

微生物の燃料電池(MFC)の連結

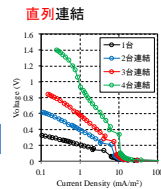
- 電圧の増大 ⇒ 直列連結
- 電流の増大 ⇒ 並列連結

Aelterman et al. 2006

6個MFCの連結

- 直列連結:  
起電圧 0.67 V ⇒ 4.16 V
- 並列連結:  
電流 (SCC) 84.7 mA ⇒ 425 mA

連結通電時の電圧リバーサルが問題



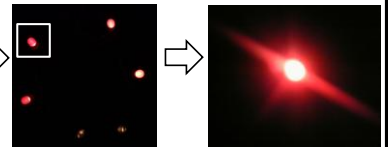
## 直列連結による電圧の向上

異なる系での直列連結

LED点灯実験

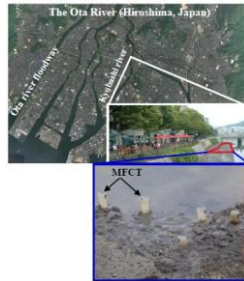
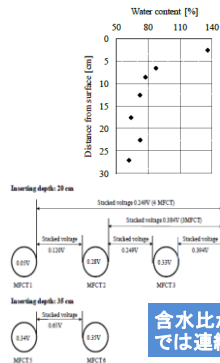
6つ同時に点灯可能

16台の直列連結装置



## 現地での連結における問題点

同系内での連結

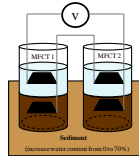


技術開発

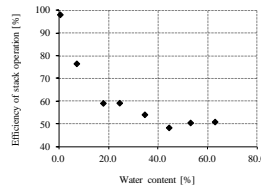
含水比が高い堆積泥では連結できない  
➢MFC能力の向上  
➢新システムの開発

## Effect of water content

In series



Case No.	Water content [%]	V <sub>M1</sub> [V]	V <sub>M2</sub> [V]	V <sub>S</sub> [V]	E <sub>s</sub> [%]
1	0	0.183	0.034	0.213	98.2
2	10	0.175	0.184	0.275	76.6
3	20	0.183	0.192	0.222	59.2
4	30	0.194	0.231	0.252	59.3
5	40	0.208	0.198	0.220	54.2
6	50	0.254	0.324	0.280	48.4
7	60	0.280	0.224	0.255	50.6
8	70	0.290	0.308	0.305	51.0

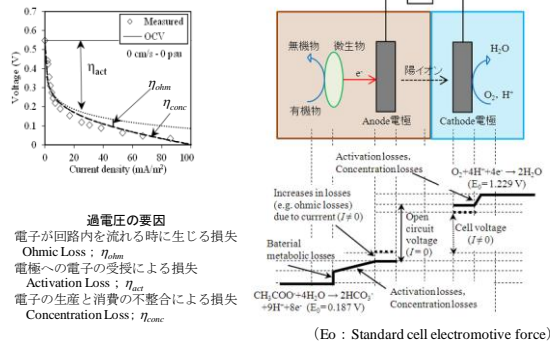


Stacked voltage decreased along with increases in the water content

Water content of the sludge accumulated on the riverbank influences the stack operation

### 取得エネルギーの損失（過電圧）

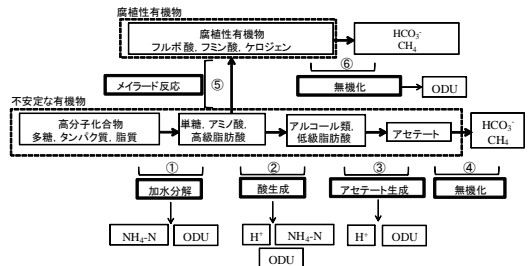
電荷の移動と電極反応の状態により発生する過電圧OVと仕事として回収される電圧



### 3. 堆積ヘドロ(微生物燃料電池に用いる燃料)の特性

#### 3-1 有機泥の分解過程(有機物分解による生成物)

堆積物中の有機物の嫌気性分解過程

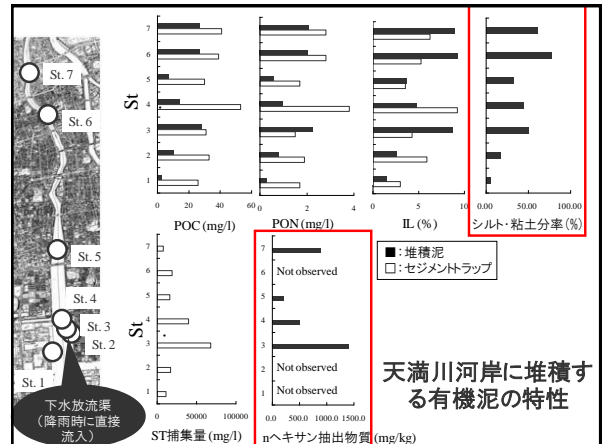


MFCでは分解により生成される $H^+$ 、 $e^-$  (ODU) が利用される

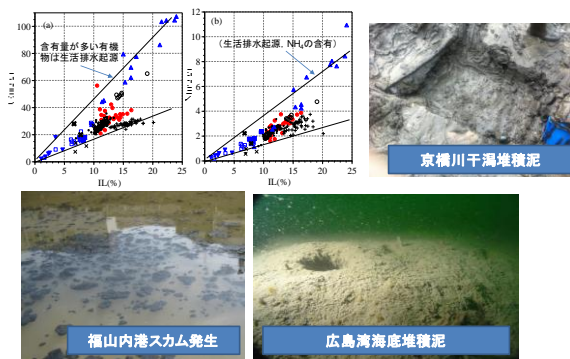
### 3-2 堆積域の物理的特性と堆積有機泥の性状

堆積泥を用いたMFCの能力は拡散源の下水を用いたものに比べて低い

⇒ 河岸堆積泥の性状が要因



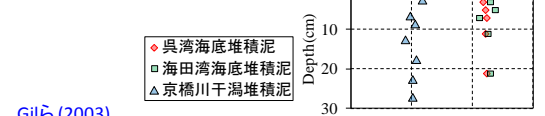
### 有機泥に含まれる炭素,窒素



### 3-3 SMFCに適した有機泥

沿岸堆積泥

➢ pHは概ね中性付近である



Gilら (2003)

□ Anode層のpHが中性(7~8)の条件で電流回収量が最大となり、酸性・アルカリ性の条件では電流回収量は低下する

ヘドロ性状をコントロールすれば

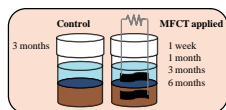
➡ MFC性能を向上できる

## SMFCによる堆積有機泥の性状変化

Increases in the electrical current.

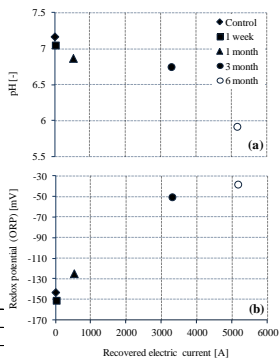
- > Decreases in pH
- > Increases in ORP

⇒ The biodegradation of organic matter



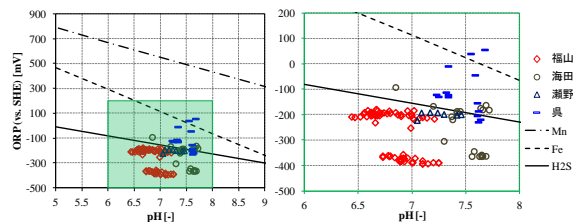
Initial condition of mud

Parameter	Water content [%]	Ignition loss [%]	pH [-]	ORP [mV]
Sludge	112	7.7	7.3	-273



25

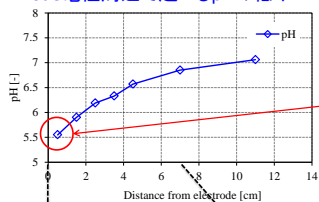
## 堆積泥の電気化学的状態 (pH-ORP関係) SMFCの性能評価



pH~ORP関係はSMFCで働くMediatorの種類と分解状態を示す

## 4. 微生物燃料電池性能の向上

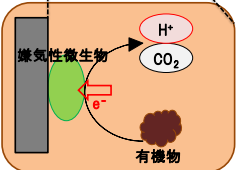
Anode電極周辺で起こるpHの低下



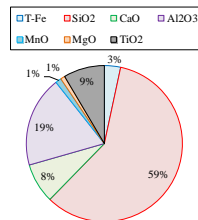
□ Anode電極周辺でプロトンが生成されpHが低下



SMFCの通電性能低下



## 4-1 アルカリ剤造粒物の混入によるpH低下抑制

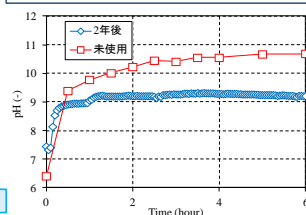


混入したアルカリ剤造粒物の成分

一般土壌と同様にシリカ (SiO<sub>2</sub>) が主成分の材料

含有される酸化カルシウムが、ヘドロ中で水和反応によって水酸化カルシウムとなる

造粒物からの溶出の持続性(純水と混合)

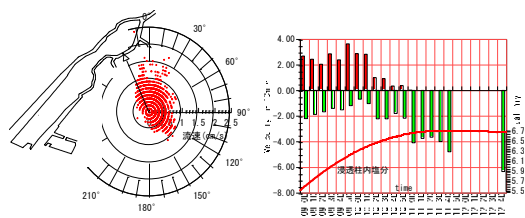


## 4-2 石炭灰（アルカリ剤）造粒物の特性（効用）



## 流動性

- ・ 石炭灰造粒物層内での流動特性



調査地点および河岸干潟地盤内での地下水の流動（流向・流速、0°がN）

浸透柱内での地下水の流動

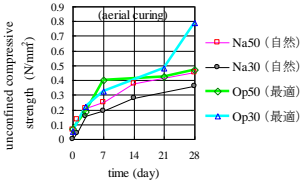


固結性

地盤改良材の物理特性

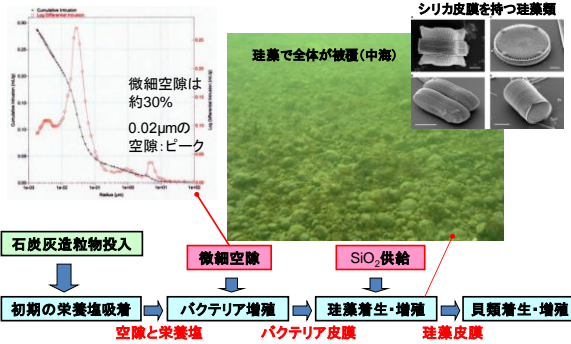


脱枠直後の供試体の外観  
(左: Op50, 右: Op30,  
外径5cm×高さ10cm)



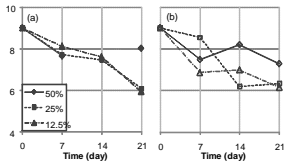
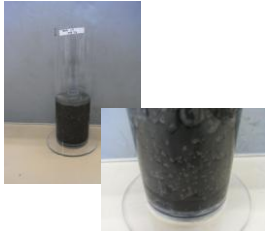
養生日数と一軸圧縮強度の関係

藻類の付着



有機物分解性

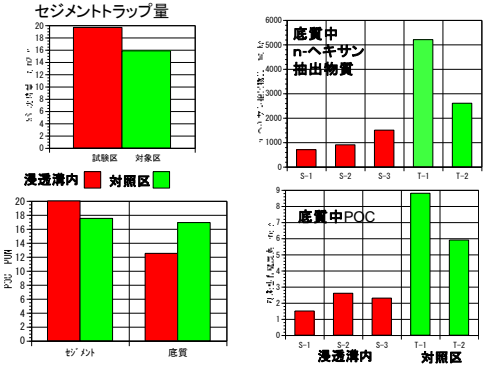
石炭灰造粒物層に堆積した有機泥の性状



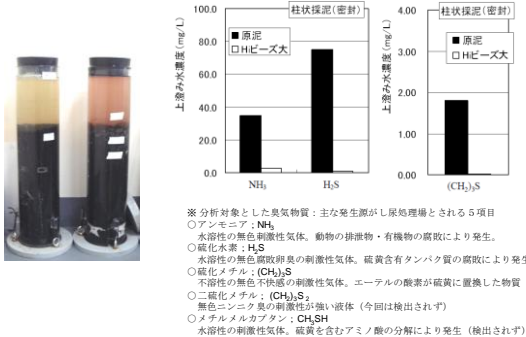
好気条件 嫌気条件  
※図中の凡例は石炭灰造粒物の間隙  
体積に対する割合

- 石炭灰造粒物層内に泥が堆積した様子  
(実験開始から3時間後)

脂肪分の浄化



臭気成分の除去効果



※分析対象とした臭気物質: 主な発生源は尿処理場とされる5項目  
○アンモニア:  $\text{NH}_3$   
水溶性の無色刺激性気体。動物の排泄物・有機物の腐敗により発生。  
○硫化水素:  $\text{H}_2\text{S}$   
水溶性の無色腐敗臭の刺激性気体。硫黄含有タンパク質の腐敗により発生。  
○硫化メチル:  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$   
不溶性の無色不快感の刺激性気体。エーテルの酸素が硫黄に置換した物質  
○二硫化メチル:  $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$   
無色エーテル臭の刺激性が強い液体 (今回は検出されず)  
○メチルメルカプタン:  $\text{CH}_3\text{SH}$   
水溶性の刺激性気体。硫黄を含むアミノ酸の分解により発生 (検出されず)

4-3 アルカリ剤造粒物によるSMFC性能の向上

