

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5114612号
(P5114612)

(45) 発行日 平成25年1月9日(2013.1.9)

(24) 登録日 平成24年10月26日(2012.10.26)

(51) Int.Cl.		F I	
HO 1 M	8/16 (2006.01)	HO 1 M	8/16
CO 2 F	3/10 (2006.01)	CO 2 F	3/10 Z
CO 2 F	11/02 (2006.01)	CO 2 F	11/02
HO 1 M	4/90 (2006.01)	HO 1 M	4/90 M
HO 1 M	4/96 (2006.01)	HO 1 M	4/96 B
請求項の数 8 (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2004-301337 (P2004-301337)
 (22) 出願日 平成16年10月15日(2004.10.15)
 (65) 公開番号 特開2006-114375 (P2006-114375A)
 (43) 公開日 平成18年4月27日(2006.4.27)
 審査請求日 平成19年10月12日(2007.10.12)

(73) 特許権者 802000042
 株式会社三重ティールオー
 三重県津市栗真町屋町1577
 (72) 発明者 妹尾 允史
 三重県安芸郡河芸町上野596-80

審査官 ▲辻▼ 弘輔

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 汚泥処理用微生物電池およびそれを用いた汚泥浄化装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

微生物による有機物の分解作用を利用する微生物電池であって、正極用導電性材料を正極とし、樹木および/又は竹類の炭化物から成り、電気抵抗率が20・cm以下の微生物担体を負極とし、前記正極と、前記負極とが導電体で接続されて構成される汚泥処理用微生物電池。

【請求項2】

前記の炭化物が竹炭であることを特長とする請求項1に記載の汚泥処理用微生物電池。

【請求項3】

前記の負極材が、その厚み方向を貫通する複数の空洞部を有することを特長とする請求項1又は請求項2の何れかに記載の汚泥処理用微生物電池。

【請求項4】

前記の負極材が、金属還元剤と組み合わされていることを特長とする請求項1～3に記載の汚泥処理用微生物電池。

【請求項5】

前記の金属還元剤が鉄合金であることを特長とする請求項4に記載の汚泥処理用微生物電池。

【請求項6】

前記正極用導電性材料が、

樹木および／又は竹類の炭化物から成り、電気抵抗率が20・cm以下の微生物担体である請求項1～5の何れかに記載の汚泥処理用微生物電池。

【請求項7】

前記汚泥処理用微生物電池の前記負極を汚泥浄化装置内汚水の汚泥部に、又前記正極を前記汚泥浄化装置内汚水の上澄み水部に配設したことを特長とする請求項1～6の何れか1項に記載の汚泥処理用微生物電池。

【請求項8】

前記汚泥処理用微生物電池の前記負極を排水溝に配設される汚水枡汚水の汚泥部に、又前記正極を前記排水溝に配設される前記汚水枡汚水の上澄み水部に配設したことを特長とする請求項1～6の何れか1項に記載の汚泥処理用微生物電池。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、生活廃水及び／又は河川汚泥の浄化に適した微生物担体を電極とする微生物電池及び該電池を用いて効率的に汚泥を浄化する汚泥浄化装置に関わる。

【背景技術】

【0002】

家庭からの生活排水や工場・事業所からの産業排水等の汚水は、川や海等の水質汚濁の主な原因となっている。そして、河口堰や湖沼等の閉鎖性水域における汚泥（ヘドロ）による魚介類や鳥類等の生物資源への悪影響は、大きな経済損失となっている。このような水質汚濁に対し、有用微生物を用いて有機物汚水を浄化する方法や装置はこれまでに多数提案されている。微生物による処理は、物理・化学的浄化方法比べて省エネルギーで且つ有害副産物等の発生が少ない利点を有しているためである。

20

【0003】

有用微生物による水質浄化を効率的に行うために、汚濁の原因となっている有機物を効率的に分解する微生物、例えば光合成細菌、硝化菌、脱窒菌、水素産生菌等のバクテリアが多数発見されている。水質汚濁の原因となる有機物の種類は数多くあり、各々の原因に対応して有効に有機物を分解する微生物は異なっている。このような理由により汚泥中には複数の微生物が活動しており、微生物を特定することは一般的には困難である。

【0004】

これらの微生物が有効に活動できる環境、例えば温度、pH、酸素濃度等を適切に保持するための微生物担体については、天然材料を原料とするものの他にポバール（PVA）樹脂のような多孔合成材料も提案されている。これらの中で、木炭や竹炭は多孔質であり、空気や水を通しやすく、微生物の栄養分も取り入れやすいため、微生物の増殖に好適な環境を提供するとされている（例えば、特許文献1参照）。

30

【0005】

【特許文献1】特開平10-191958号公報

【0006】

一方、微生物の代謝作用と電気化学反応を組み合わせた微生物電池は公知である。しかし、微生物電池は、高価な酵素等のメディエータを使う必要があること、微生物の生育条件と電極反応の最適条件が異なるため反応効率が不十分であったり、安定性に欠けること等の理由で実用化が遅れていた。

40

しかし近年、Loveley等は海洋堆積物中に特殊加工したグラファイト負極を、直上の海水中に白金処理したグラファイト正極を挿入して、ジオバクターの作用により電気を取り出すことに成功した（非特許文献1）。又、Logan等は、白金処理したカーボンクロス電極を使用して実験的に家庭廃水からイオン交換膜なしで最大146mW/m²の電力を取り出したと報告している（非特許文献2）。

しかしながら、これらの方法は電極に高価な材料を使用していること、及び、電池システムとして複雑な構造となっているためコスト高であり、実用化には更なる改善が必要であった。

50

【 0 0 0 7 】

【非特許文献1】Derek R. Lovelyら, [Electrode Reducing Microorganisms that harvest energy from marine sediments], Science, vol295, P483-485, Jan. 2002

【非特許文献2】Bruce E. Loganら, [Bioenergy production: Biohydrogen and electricity generation using microbial fuel cells], 228th Am. Chem. Soc. meeting, Aug. 2004

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 8 】

家庭用廃水、産業排水、湖沼や海水のヘドロ等を、微生物の作用により分解して浄化すること及び分解作用により生ずる電力を取り出すための実用的な微生物電池を提供することが本発明の課題である。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

本発明者らは上記の課題を解決するためには電極材特に負極材が重要な要素であることを発見し、種々な実験を行った結果本発明に到達した。すなわち実用化の観点において、微生物電池用電極材としての汚水浄化効率の高いこと及び発生電力の高いこと、且つコストが低いことが必須である。さらに、電極材として廃材を有効活用することができれば、環境対策の視点からも望ましい。

【 0 0 1 0 】

具体的には本発明は、微生物による有機物の分解作用を利用する微生物電池である。

正極には正極用導電性材料を用い、負極には、電気抵抗率が20 cm以下の樹木および/又は竹類の炭化物から成る微生物担体を用いる。

また、前記正極と、前記負極とは導電体で接続される。

ここで微生物電池は、図1の概要図に示すように、微生物と有機物を含む水溶液において、有機物を多量に含む酸素欠損部分に負極（酸化反応側：アノード）を、酸素分に富む清澄水部分に正極（還元反応側：カソード）を挿入して構成されており、負極と正極を導電体（例えば銅線、ステンレス線等の金属線、カーボンファイバー）によって結合することにより電力を外部回路を通じて取り出すことが可能である。

上述の微生物電池の負極においては、有機物を分解して電子を取り出すと共にプロトン

を水溶液中に放出する。一方、正極においては酸素とプロトン及び負極から外部回路を通じて供給された電子の反応により水が生成される。ここで、電極反応の効率を高めるために、

正極と負極間にプロトン透過膜（イオン交換膜）を設置することもできるが、コスト高となるため省略することもある。

【 0 0 1 1 】

樹木および竹類の炭化物は多孔質であり、この多孔質部に有効微生物が着生しやすいこと、更には、孔の大きさが大小種々あり、大きさに合わせて色々な微生物が棲み分けられる特長があるため、微生物担体として有用である。ここで、炭化物の原料である樹木はウバメガシ、アラカシ、ナラ、カシ、クヌギ等であり、竹類は真竹や孟宗竹等が主なものである。

中でも竹炭の孔内部の表面積は、竹炭1g当り約300m²と備長炭の2倍以上ある上に、孔の形状が空気や水を通しやすい構造となっていて、微生物の栄養分を取り入れやすく微生物の増殖に適しているため、本発明の微生物担体として好適に用いられる。

更に、竹類は里山に密生して生育しており、従来からその有効活用が探索されていたこと、及び、生育が早い点ため原料供給の点では問題がないなど、経済的環境も竹炭を汚水浄化用の微生物担体として使用するのに有利な条件となっている。

【 0 0 1 2 】

ところで、樹木や竹類の原料を400℃以上で焼成することにより炭化物が得られるが、より高温（例えば650℃以上）で焼成することにより、原料中の有機成分の分解が進み

10

20

30

40

50

、導電性が增大するとともに、孔率も増大する。更に、上述の木炭や竹炭等の微生物担体に棲みついた微生物が有機物を分解する際に生ずる電子を外部に連続的に有効に取り出すためには、微生物担体が構成する負極材の電気抵抗率は低いことが必要である。具体的には、電気抵抗率が $20 \cdot \text{cm}$ 以下の炭化物を用いること、より望ましくは $10 \cdot \text{cm}$ 以下の炭化物を用いることが薦められる。

【0013】

本発明においては、上述の特性を有する木炭や竹炭等の炭化物を負極として用いることが必須であるが、更に、負極に鉄合金、マンガン合金等の金属還元剤を組合せることにより、負極周辺を還元性に保つと共に、これら金属の水溶液中への溶解反応により生ずる電子を取り出すことが可能となり、総合的に電力量を増加させることができる。中でも、鉄合金特に鑄鉄は、安価で水に溶解しやすく、溶解した金属イオンが汚泥中に存在するジオバクター等の微生物によって還元されて析出し、再利用可能なことから金属還元剤として好適である。ここで、組合せるとは、微生物担体負極の表面への金属還元材の貼り合せ、メッキ、微生物担体負極と金属還元材で作成された枠材又はネットとの一体化等を意味する。

10

又、木炭及び竹炭は正極として用いることもできる。正極としては、この他にグラファイト、活性炭、カーボクロス、白金等のイオン化傾向の小さい金属又はシリコン等の半導体、が用いられるが、耐久性が良く特性が劣化せず且つコスト的に優れているものが好適である。

【0014】

20

本発明による微生物電池は、負極を汚水の沈殿汚泥部に、正極を酸素濃度の高い上層水部に配設して汚泥浄化装置を構成することにより、生活廃水、湖沼や閉鎖性海域又は河口堰等の汚泥の浄化および電力の取り出しに有効に用いられる。ところで、汚泥には砂礫等の無機物も含まれており、これらが負極材の表面に付着すると負極の効率を損ずることになるので、負極材の厚み方向断面を貫通する空洞部例えば貫通孔およびノ又はスリットを複数設けることにより、比重の大きい無機物等を沈殿させることが望ましい。ここで、個々の空洞部の大きさは特に限定されないが、 mm から cm の大きさが一般的である。

次に、上述の汚泥処理装置の用途としては、特に排水溝に設置された汚水枡に上記の微生物電池を汚泥浄化装置として設置する用途に好適に用いられる。

なお外部回路を通じて取り出された電力は、蓄電池への電力保存、加熱又は照明等に利用される。

30

【発明の効果】

【0015】

本発明の微生物電池およびそれを利用した汚泥浄化装置の提供により、生活廃水、産業排水、湖沼や河川の汚泥及び海底汚泥を低コストで浄化できると共に電力を取り出すことができ、環境対策およびエネルギー対策において有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明の実施形態について下記に説明するが、本発明の技術的範囲は下記の実施形態によって限定されるものではなく、その要旨を変更することなく様々に改変して実施することができる。また、本発明の技術的範囲は、均等の範囲にまで及ぶものである。

40

【0017】

本発明における負極材は、 650 以上好ましくは 750 以上の高温で焼成した電気抵抗率が $20 \cdot \text{cm}$ 以下の竹炭又は木炭を単独で又は混合して、所定の形状に組合せ・配列することにより作成される。更に、より大きな電力を取り出すために該微生物担体負極材と鉄片等の金属還元剤とを一体化しても良い。ここで、微生物担体負極材の表面積に対する金属還元剤の表面積比は 50% 以下とし、一般的には 30% 以下とする。

所定の形状への組合せ・配列は、結合材を用いても良いし、枠又はネットに収容することによっても達成される。上記の結合材、枠およびネットは鉄製の導電性のあるものが好ましいが、必ずしもこれに限定されない。そして、負極の形状は図2の概要図に示すように

50

、一般的には板状のもの（図2-1）や、折板状（図2-2）のものが用いられるが必ずしもこれに限定されない。

又、前述のように所定形状に組み合わされた炭化物は、断面を貫通する孔等の隙間を有しているほうが望ましい。その理由は、水平に設置された負極において、砂礫等の無機物が負極表面に堆積し、微生物による有機物分解の効率を低下させることを防止するためである。これにより、比重が1以上の重い無機物は底部に沈殿する。

さらに、竹炭の表面は、表皮等により孔部が覆われていることがあるので、孔部が露出するように表面加工することが望ましい。

なお、正極材は負極材と同様に竹炭又は木炭を使用するか、グラファイトや金属等のうち、品質が良く、低コストのものを使用する。

10

【0018】

汚泥浄化に使用される微生物は既に汚泥中に生息する微生物を利用する。この理由は、汚泥中にはその環境に適した複数種類の微生物が生存しており、外部環境条件例えば温度、pH、微生物担体における孔形状、栄養分の補給、電池構成等の環境に適した微生物が繁殖し、効率的に有機物を分解して汚泥を浄化すると共に、電力を発生するためである。

微生物が活動する温度範囲は、微生物の種類により様々であるが、一般的には20～45、特に30～40が望ましい。従って、寒冷期には、発生する電力を活用して加熱することも有効である。又、負極と正極の間にプロトン交換膜（イオン交換膜）を設置しても良いが、低コスト化のために省略することが一般的である。

【0019】

20

排水溝における汚水枡への微生物電極の設置方法の1典型を図3に示すが、必ずしもこれに限定されるものではない。図3においては、汚泥部に負極を、上澄み水域に正極を配設する場合を示しており、負極と正極は金属線を通じて外部回路に結線されている。ここで、定常的に電力を得るためには、負極は、底部より浮かせて設置することが望ましい。負極表面の反応活性部分が砂礫等の無機物によって損なわれることを防止し、砂礫等の無機物を底部に沈殿させるためである。そして、正極は酸素濃度の高い比較的清澄な水域に置かれている必要がある。又、汚水枡内の温度制御のため、枡外周及び枡上部を断熱層で覆う等の工夫も有効である。

更に、砂礫、木片、金属片等の異物が汚水枡に混入することを防止するため、排水溝にフィルターを設置することが望ましい。

30

【実施例1】

【0020】

<微生物電池の準備および汚泥の採取>

岡山産の竹炭（長さ12cm、幅3cm、厚さ5mm）の中から、電気抵抗率が20・cm以下のもの（A群とする）と25・cm以上のもの（B群とする）を選別し、各群の竹炭6枚を幅方向に接合して、12cm×18cmとなるように組合せ、プラスチック容器（長さ25cm、幅15cm、高さ15cm）の底部に設置し負極とした。ここでA群の平均電気抵抗率は10・cmであり、B群の平均電気抵抗率は100・cmであった。

なお、図4に電気抵抗率が10・cmの竹炭の厚み方向断面を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察した微細組織を示すが、孔部の長手方向は20ミクロン～80ミクロン、短手方向は10ミクロン～50ミクロンであった。

40

次に、三重県河芸町の生活排水が流れ込むどぶ川（伊勢湾から約500m上流にある）から汚泥混じりの汚水約5000cm³を採取し、該汚泥をプラスチック容器に注入した後、深さが約13cmとなるまで水道水を加えた。ここで沈殿汚泥高さは約8cmであった。正極には、面積75cm²の備長炭を用いて上澄み水域に設置し、負極と正極をステンレス線で結線した。

上記のように構成されたプラスチック容器を、昼間の最高温度36、夜間の最低温度23の室内に放置し電池性能を調査した。

【0021】

50

< 発生電力の測定 >

上述の外部回路となるステンレス線に流れる電流を測定した。A群を負極とした場合の電流 - 電圧曲線 (I - V) 及び電流 - 電力曲線 (I - W) を図6に示す。ここで、汚泥量は3週間後に約20%減少した。

図5に3週間後のA群の負極を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した微細組織を示すが、竹炭の孔部で増殖した棒状のバクテリアが観察された。該バクテリアの詳細観察から、Caulobacter属に近い形状を有していると判断されたが特定はできなかった。

一方、B群を負極とする微生物電池は、3週間後においても発生電力量は20%以下であった。

【実施例2】

【0022】

実施例1と同様の竹炭負極材の表面上部に、長さ7cm、幅4cm、厚さ5mmの鑄鉄板を堅結し、他は実施例1と同様の試験条件で、I - V曲線とI - W曲線を求めた結果を図7に示す。図に示すように、炭化物と鑄鉄を組合せた負極を用いることにより、発生電流、電圧ともに大幅に増加し、電力量は鑄鉄のない場合に比べ6倍強となった。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】微生物電池を示す概念図である。

【図2】負極板の形状例を示す概要図である。

【図3】本発明における微生物電池を、汚水槽に設置した場合の構成を示す概念図である。

【図4】本発明の実施例に用いたA群の竹炭の厚み方向断面を、SEM観察した微細組織を示す図である。

【図5】本発明の実施例1における負極をA群とした場合の結果である電流 - 電圧 (I - V) 曲線および電流 - 電力 (I - W) 曲線を示す図である。

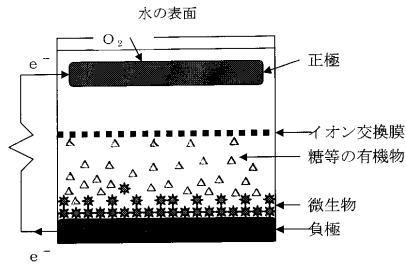
【図6】本発明の実施例において、実験開始から3週間後のA群の負極材 (竹炭) の孔部に生息しているバクテリアをSEM観察した微細組織を示す図である。

【図7】本発明の実施例2の結果である電流 - 電圧 (I - V) 曲線および電流 - 電力 (I - W) 曲線を示す図である。

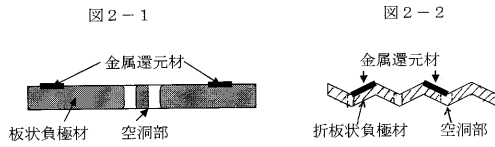
10

20

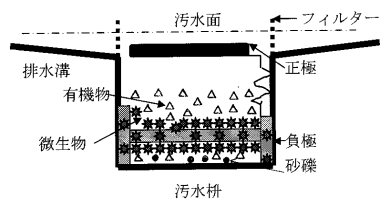
【図1】



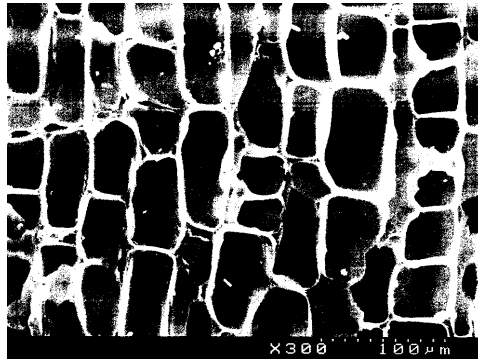
【図2】



【図3】



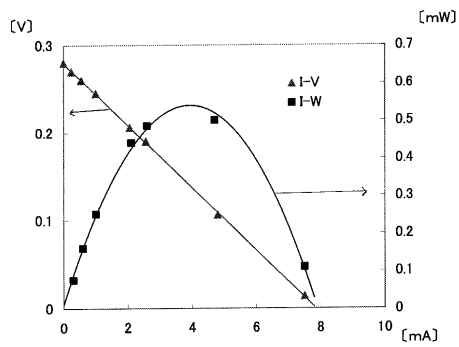
【図4】



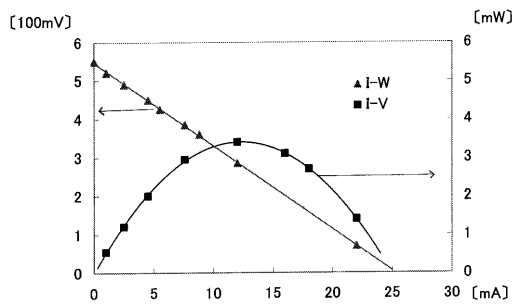
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 H 0 1 M 8/10 (2006.01) H 0 1 M 8/10

- (56)参考文献 特開平 1 1 - 1 8 0 7 0 8 (J P , A)
 特開平 1 0 - 2 3 3 2 2 6 (J P , A)
 特開 2 0 0 0 - 1 3 3 3 2 7 (J P , A)
 特開平 0 1 - 0 7 5 9 5 6 (J P , A)
 特開平 1 0 - 2 3 0 2 8 8 (J P , A)
 特開 2 0 0 2 - 0 1 0 7 2 3 (J P , A)
 特開平 0 4 - 0 2 3 9 8 9 (J P , A)
 特開 2 0 0 4 - 2 4 1 2 2 4 (J P , A)
 国際公開第 0 0 / 0 1 1 6 8 8 (W O , A 1)
 特開 2 0 0 0 - 1 2 8 6 3 9 (J P , A)
 特開 2 0 0 4 - 2 2 4 6 4 6 (J P , A)
 HONG LIU, RAMANATHAN RAMNARAYANAN, BRUCE E. LOGAN, " Production of Electricity during Wastewater Treatment Using a Single Chamber Microbial Fuel Cell " , Environ.Sci.Technol. , 2 0 0 4 年 4 月 1 日 , VOL.38,NO.7 , p.2281-2285
 Jae Kyung Jang, The Hai Pham, In Seop Chang, Kui Hyun Kang, Hyunsoo Moon, Kyung Suk Cho, Byung Hong Kim, " Construction and operation of a novel mediator- and membrane-less microbial fuel cell " , PROCESS BIOCHEMISTRY , 2 0 0 4 年 4 月 3 0 日 , Vol.39, No.8 , p.1007-1012

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M 8 / 1 6
 C 0 2 F 3 / 1 0
 C 0 2 F 1 1 / 0 2
 H 0 1 M 4 / 9 0
 H 0 1 M 4 / 9 6
 H 0 1 M 8 / 1 0
 C 1 2 N 1 3 / 0 0