

コークス炉廃水などの高濃度アンモニア含有廃水を対象とした微生物燃料電池の開発

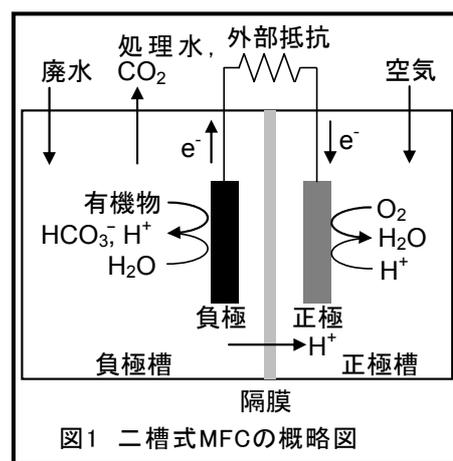
Development of microbial fuel cell targeting coke oven wastewater with high ammonia concentration

横浜国立大学大学院工学研究院 特別研究教員 新田見 匡

(研究計画ないし研究手法の概略)

1. はじめに

廃水に含まれる有機物からのエネルギー回収方法として、微生物燃料電池 (MFC) が注目を集めている。MFCとは微生物が有機物を分解してエネルギーを得る際に発生する還元力を電気として取り出すプロセスである (図1)。しかし実廃水を用いた既往の研究では、MFCの発電効率は概ね20%程度、発電力 (電力密度) は数十~数百 mW m^{-2} 程度にとどまっている。実用化のためには、複合有機物の分解と発電に関わる微生物群集の制御、および発電力や発電効率を高めるメカニズムの解明が求められている (池, 惣田 水環境学会誌 2010)。



一方、MFCを廃水処理システムに適用するためには、MFCが本来の廃水処理機能を満たしている必要がある。図1に示すとおり、有機物は負極槽においてエネルギー回収に伴い分解される。しかし窒素などの栄養塩類は、電力回収に伴う処理がなされないため、別途対応が必要となる。

本研究では、高濃度のアンモニア態窒素を含む廃水の一つである“コークス炉廃水 (安水)”の処理に、MFCとガス透過膜を浸漬した窒素除去リアクターを適用し、安水処理における発電と安水からの窒素の除去を目指した。通常、窒素の除去においては通気のための動力が必要である。しかし本研究で実験したガス透過膜浸漬型のリアクターはその動力が不要となるものであった。実施した研究項目は以下の2点であった。1) ガス透過膜を浸漬したリアクターによる窒素除去の性能を検証する、2) MFCによる安水の処理性能と電力回収性能を検証する。

2. 実験方法

2.1 ガス透過膜浸漬型リアクターの概要および総括物質移動容量係数の測定

有効容積 1 L のポリプロピレン製容器にガス透過膜としてシリコンチューブ (表1) を貫通し、同チューブより水中に酸素を供給するガス透過膜浸漬型リアクターを作製した。同リアクターに窒素通気により溶存酸素を除去した超純水を入れ、槽内の水と外気が接触しないようにプラスチック製のボールなどで水面を覆った状態で、室温25°Cのもと溶存酸素 (DO) 濃度の変化を調べた。DO濃度の測定には市販のDO メーター (YSI58, ワイエスアイナノテック社) とデータロガー (NR-1000, KEYENCE) を用いた。測定したDO濃度より酸素の物質移動容量係数 (K_{1a}) を計算した。 K_{1a} の計算は下水試験方法 (1997) に準じて行った。

表1 シリコンチューブの仕様

内径	外径	長さ	本数*	表面積*	充填率*
2.0 mm	3.0 mm	90 mm	64	$3.3 \times 10^{-2} \text{ m}^2$	2.5 %

※リアクターに浸漬したチューブの本数，総表面積，およびリアクターに占める容積の割合

2.2 硝化細菌の集積培養

有効容積4 Lの円筒状ガラス瓶に都市下水処理場より採取した活性汚泥を植種し，有機物を含まない基質（表2）と微量元素をそれぞれ希釈して添加し，好気回分培養を行うことで硝化細菌を集積した（図2）。培養条件は既往の研究（鈴木，2010）に従った。ただしリアクター内におけるアンモニア性窒素の濃度は約 500 mg L^{-1} ，pHは 7.5 ± 0.1 ，水理的滞留時間は14 dまたは6 dとなるように調節した。

表2 培養基質組成（濃縮基質）

試薬	濃度 (g L^{-1})
硫酸アンモニウム	90.3
炭酸水素ナトリウム	31.6
リン酸二水素カリウム	0.12



図2 硝化細菌集積リアクター

2.3 アンモニア酸化活性の測定

硝化細菌集積リアクターより300 mLの懸濁液を採取し，遠心分離，洗浄後に塩素を除いた水道水で275 mLにメスアップし，表2の基質7.5 mL，微量元素7.5 mLを添加して容積500 mLの三角フラスコに入れた（図3）。水温を 20°C ，pHを 7.5 ± 0.1 に制御して通気と攪拌を行い，60 minごとにサンプルを採取して，アンモニア態窒素を測定した。単位時間当たりのアンモニア態窒素濃度の変化を最大アンモニア酸化速度とした。



図3 アンモニア酸化活性試験の様子

2.4 活性汚泥の培養

有効容積 2 L の円筒状ガラス瓶にコークス炉廃水処理施設より採取した活性汚泥を植種し，コークス炉廃水を模したフェノール系人工廃水（Sueoka *et al.*, 2009）を与えて嫌気回分培養を行った（ 25°C ，pH 7.5 ± 0.1 ）。当初は1サイクル24 h（流入・攪拌工程 0.25 h，攪拌工程 20.5 h，沈殿・排水工程 3.25 h）で運転した（HRT 32 h）。しかしDOCの除去率が5-27%程度と低かったため，処理水DOC濃度が 50 mg-C L^{-1} 以下になるまで攪拌工程を延長する運転に切り替えて培養を行った。運転を切り替えてから103日目のMLSSは 9.1 g L^{-1} であった。

2.5 MFCの運転

103日間にわたりフェノール系人工廃水で培養運転を行った活性汚泥を有効容積500 mLのエアカソード型MFC装置に植種した。両電極にはカーボンペーパー，集電板にはSUS340， $1 \text{ M}\Omega$ の外部抵抗を用いた。前述のフェノール系人工廃水をアノード槽に流入させ，培養運転と同

様にDOCが50 mg-C L⁻¹以下になるまで1サイクルの運転を継続した。経時的にDOC，電圧をモニタリングした。

2.6 微生物群集の解析

硝化細菌集積リアクター内の微生物を採取してパラホルムアルデヒドで固定し、Fluorescence *in situ* hybridization (FISH)法により解析した。FISH法の手順は既往の実験書に従った (Daims *et al.*, 2005)。

(実験調査によって得られた新しい知見)

3. 結果と考察

3.1 ガス透過膜浸漬型リアクターの酸素供給性能

ガス透過膜浸漬型リアクター内のDO濃度の経時変化を図4に示した。図4に示す通りリアクター内のDO濃度は時間経過とともに上昇した。リアクターの K_La は1.06 d⁻¹であった。図4においてシリコンチューブを浸漬していない対照系リアクターのDO濃度は増加しなかった。この結果はガス透過膜浸漬型リアクターのDO濃度の上昇は、浸漬したシリコンチューブによることを示すものであった。

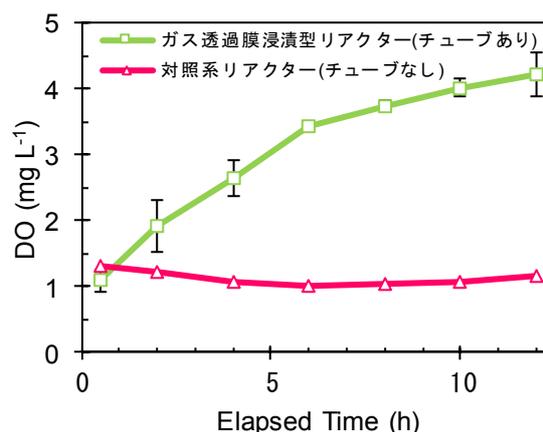


図4 溶存酸素濃度の経時変化

3.2 ガス透過膜浸漬型リアクターの硝化性能

硝化細菌集積リアクターより採取したサンプルについて、2.3節の方法でアンモニア酸化活性試験を行ったところ、アンモニア酸化速度は67.6 mg-N L⁻¹ d⁻¹であった。また2.6節の方法で同リアクター内の細菌群集について調べたところ、そのほとんどが硝化細菌であることが分かった (図5)。次に集積した硝化細菌 (乾燥重量0.4 g) をガス透過膜浸漬型リアクターに植種し、同リアクター内のシリコンチューブに硝化細菌を付着させた。アンモニア態窒素が500 mg-N L⁻¹程度となるように表2の基質を添加し、装置内のNO_x⁻-Nの濃度を測定して、最大アンモニア酸化速度を算出した。イオンの測定は下水試験方法 (1997) に準じて行った。NO_x⁻-N濃度の経時変化を図6に示す。リアクター内のNO_x⁻-Nの濃度が上昇傾向にある4日目までのアンモニア酸化速度は5.89 mg-N L⁻¹ d⁻¹であった。これは一般的な下水処理施設のアンモニア酸化速度 (約3.5 mg-N L⁻¹ d⁻¹ (Fujita *et al.* (2010))) と同等の値であった。

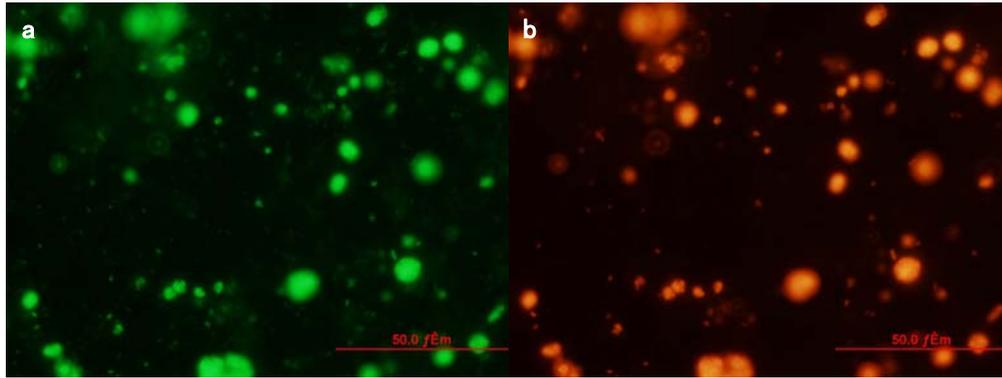


図5 FISH法により観察した硝化細菌集積リアクター内の細菌の顕微鏡写真。スケールバーは50 μm を表す。a(写真左):全細菌を観察したときの写真。b(写真右):硝化細菌のみを観察したときの写真。

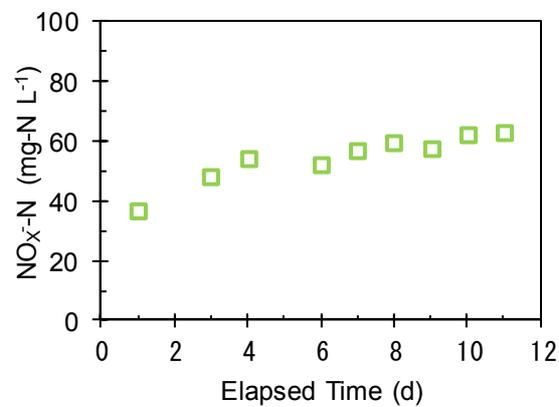


図6 ガス透過膜浸漬型リアクター内の NO_x^- -N濃度の経時変化

3.3 活性汚泥の安水処理性能

フェノール系人工廃水で培養運転を行ったところ、流入後7~10日程度でDOCが50 mg-C L^{-1} まで低下した (図7)。DOC除去速度は1.2~2.1 $\text{mg-C L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ であった。培養期間中、DOC除去速度の上昇が特に認められなかったので、処理が安定したと判断した。

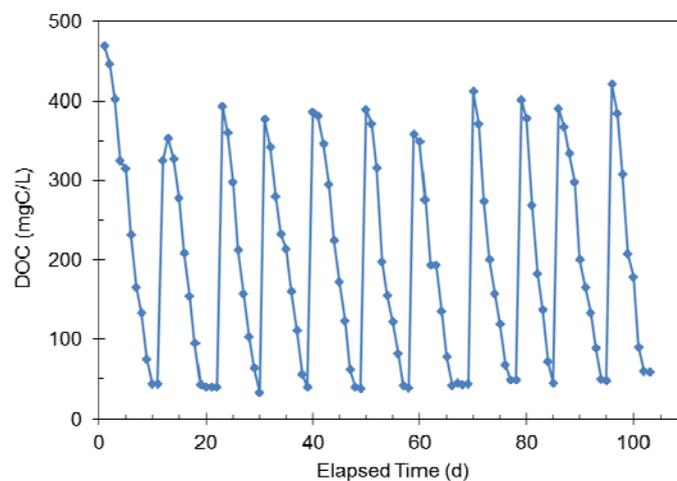


図7 フェノール系人工廃水を用いた培養運転におけるDOCの経時変化

3.4 MFCの性能

MFC運転を開始してから40日目のサイクルのDOC濃度，電圧の変化を図8に示す。流入後4時間程度で電圧は240 mV程度まで上昇し，その後は265 mV程度までの間で安定した。フェノールの嫌気分解産物は酢酸であることが知られている。したがって，フェノールから酢酸が生成され，それが発電微生物に利用された結果，出力が得られたものと考えられる。対照系として，同様のMFC装置で都市下水を流入させた運転を行ったところ，出力は85 mV程度であった。フェノールの分解は時間を要するが，流入水中の有機物量が多いため発電に有効となることが示された。

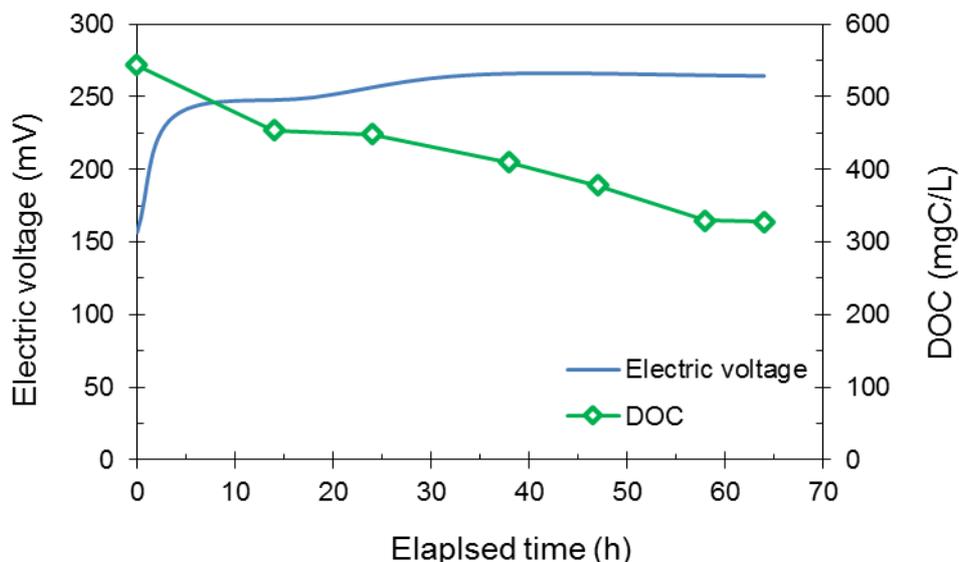


図8 MFCのDOC, 電圧の経時変化(40日目)

4. まとめ

ガス透過膜を浸漬したリアクターにおいては，動力を使わずに酸素を供給し，廃水からアンモニアを除去することが可能であることを示した。またMFCによる人工安水処理では，フェノール分解に伴う電力回収が可能であることを示した。本研究で得られた以上の成果は，新たな安水処理方法の提案に繋がるものであった。今後リアクターの運転条件の検討を進めることで，さらなる廃水処理性能，電力回収性能の向上が期待される。

参考文献

1. 池道彦，惣田訓（2010）排水処理における電力回収を目的とした微生物燃料電池の原理と特徴，水環境学会誌，33 (11)，353–356.
2. 日本下水道協会（1997）下水試験方法（上巻）
3. 鈴木準平（2010）硝化反応における一酸化二窒素の生成機構，茨城大学大学院修士学位論文.
4. Sueoka K., Satoh H., Onuki M., Mino T. (2009) Microorganisms involved in anaerobic phenol degradation in the treatment of synthetic coke-oven wastewater detected by RNA stable-isotope probing. *FEMS Microbiol Lett*, 291(2), 169–174.
5. Daims H., Stoecker K., Wagner M. (2005), Fluorescence *in situ* hybridization for the detection of

prokaryotes, in: Osborn A.M., Smith C.J. (Eds), *Molecular Microbial Ecology*, Taylor and Francis, New York, p. 213–239.

6. Fujita M., Tsuji K., Akashi A. (2010) Temporal variation in maximum cell-specific nitrification rate. *Water Sci Technol*, 61(8), 2069–2073.

(発 表 論 文)

1. 松原弘和, 藤田昌史, 新田見匡 (2015) 浸漬したガス透過膜による酸素供給性能と消化能力の評価, 第49回日本水環境学会年会講演集, 金沢, p.711