

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 19 日現在

機関番号：13301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760428

研究課題名(和文) 下水処理水を利用したバイオエネルギー創生を目指した二酸化炭素資源化プロセスの開発

研究課題名(英文) Development of carbon fixation process utilizing treated sewage for bioenergy production

研究代表者

本多 了 (Honda, Ryo)

金沢大学・サステナブルエネルギー研究センター・助教

研究者番号：40422456

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：浸漬膜を導入した培養槽(メンブレン・フォトバイオリアクター)における微細藻類培養の結果より、前培養の最適温度が既往の研究と異なったことから、環境中からの野生株の混入がある場合、運転する地域の気候によってプロセスの最適温度が異なる可能性が示唆された。

また、培養槽内に正浸透(FO)膜を導入した場合、(i)前段の下水処理プロセスで硝化を抑制する方が窒素イオンの濃縮効率が高くなること、(ii)膜面配置をAL-FSモード(機能層が濃縮原液側)とした方が不可逆目詰まりが抑えられること、が明らかになった。

研究成果の概要(英文)：Microalgae cultivation in a membrane photobioreactor suggested optimum cultivation temperature depends on climate conditions of operation site when a process allows contamination of wild strains.

When forward osmosis membrane is installed in a photobioreactor for simultaneous concentration of microalgae and nutrients, efficient concentration of nitrogen is expected when nitrification is suppressed in a secondary treatment. Less irreversible fouling was observed in AL-FS mode, where active layer faced feed solution.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：土木工学・土木環境システム

キーワード：微細藻類 下水処理水 栄養塩利用 バイオマス

1. 研究開始当初の背景

近年、地球温暖化緩和策の一つとして、微細藻類からのバイオ燃料生産を目指した研究が数多く行われている。しかし、既往の研究のほとんどは高濃度の栄養塩を含む培地 (200-400 mgN/L, 20-200 mgP/L) と高分圧の二酸化炭素ガスを利用した培養を行っている。これらの高濃度栄養塩培地や高分圧二酸化炭素はコスト面で実用化の障壁となるとともに、工学的窒素固定には多大なエネルギーを要する。

研究代表者は、これまでの研究にて下水処理水を栄養塩基質とした微細藻類バイオマス生産を目指し、精密ろ過膜を浸漬した培養槽 (メンブレン・フォトバイオリアクター) にて、基質と藻類の希釈率を独立で制御することによって、下水処理水のような低栄養塩培地でも微細藻類による効率的な窒素・リン利用が可能となり一定の藻類生産速度を実現することに成功した。しかし、リンが増殖制限因子となっていたことから既往の高濃度栄養塩培地による生産速度には及ばず、基質供給負荷を高めることでさらなる二酸化炭素固定・藻類生産速度の向上が見込まれた。

2. 研究の目的

本研究では、下水処理水を基質とした高効率な微細藻類培養プロセスにおいて、(1) メンブレン・フォトバイオリアクターへの基質供給負荷向上がプロセス性能と膜目詰まりに与える影響、(2) 膜運転条件が膜目詰まりに与える影響と膜目詰まり原因物質を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) メンブレン・フォトバイオリアクター

PVDF 製中空糸型精密ろ過 (MF) 膜ジュールを浸漬した実験室規模リアクター2基を製作し、連続培養処理実験を行った。2基のうち1基は、基質滞留時間 (HRT) の短縮によるプロセス性能を既存の研究成果と比較することを目的として、HRT=0.5日、セラミック散気装置を導入して運転し、もう1基には気泡サイズ微細化によるプロセス性能評価を行うため HRT=0.5日、超微細気泡散気装置 (M2-LM/SUS, ナノプラネット社製) を導入して運転することとした。

連続運転開始前に、微細藻類株をリアクターに植種して、継代培養用培地にて前培養を行い微細藻類濃度を十分に大きくした後、模擬下水処理水 (表1) による連続培養を開始した。

実験は計3回行い、1回目の前培養には *Botryococcus braunii* NIES-836 と BG-11 培地を用い、2回目と3回目の前培養には *Chlorella vulgaris* NIES-2170 と C 培地を用いた (表1)。1回目と2回目は35、3回目は25の条件で行った。

表1 メンブレン・フォトバイオリアクター実験に用いた模擬下水処理水の組成

	mg/L
pepton	10
Beef extract	1.5
NaHCO ₃	210
NaH ₂ PO ₄ ・2H ₂ O	1.51
NH ₄ Cl	57.3

(2) 微細藻類による膜ファウリング

培養槽内に正浸透 (FO) 膜を導入することで、下水処理水中の栄養塩と微細藻類を同時に濃縮しながら培養するプロセスを想定し、微細藻類が正浸透膜の目詰まりに与える影響をバッチ濃縮実験にて調べた。FO膜にはセルロースアセテート製平膜 (CTA-ES, Hydration Technology Innovation 社製) を用い、*Chlorella vulgaris* NIES-2170 株を生理食塩水に懸濁したものを濃縮原液とした。駆動液には 3.5% NaCl 溶液を用いた。AL-DS モード (機能層が駆動液側) と AL-FS モード (機能層が濃縮原液側) の2つの膜面配置について濃縮実験を行い、目詰まりの進行に伴う透過流束の低下、物理洗浄と化学洗浄の各洗浄過程における目詰まりの回復率と、目詰まりの原因物質のちがいを比較した。濃縮実験は、1度目の濃縮 (36時間) 物理洗浄 化学洗浄 2度目の濃縮 (透過流束が1度目の洗浄前と等しくなるまで) 物理洗浄 化学洗浄、の順に行い、各洗浄後に純水の透過流束を測定し、未使用膜の透過流束と比較して回復率を求めた。また、各洗浄排水の3次元励起蛍光スペクトルから、ファウリング原因物質を推測した。

また、下水処理水中の窒素・リン各無機イオンの濃縮特性を明らかにするため、NH₄Cl, NaNO₃, NaH₂PO₄ 100mg/L の各溶液とそれらの混合溶液について同様の濃縮実験を行い、NH₄⁺, NO₃⁻, PO₄³⁻ イオンの阻止率を調べた。

4. 研究成果

(1) メンブレン・フォトバイオリアクターへの栄養塩供給負荷向上がプロセス性能と膜目詰まりに与える影響

1回目の実験における連続運転開始前の前培養期間に、リアクター内では *Anabaena* 属とみられる鎖状の細胞群を形成するシアノバクテリアが優占的に増殖した。2か月間のバッチ培養ののち、模擬下水処理水による連続培養を開始した。連続培養後、リアクター内の微細藻類は急速に減少し、30日経過後にはSSが10mg/L以下まで低下し、その後、汚泥の引き抜きを停止してもSSが回復することがなかった。SS濃度の減衰は、模擬下水処理水の流入による前培養培地の希釈と連動していたため、模擬下水処理水にリアクター内の微細藻類の増殖に必要な微量栄養素が不足している可能性が考えられた。微量栄養素の過不足を確認するため、模擬下水処理水

に BG11 培地と同濃度の微量栄養素(Na₂EDTA , FeCl₃, MnCl₂, ZnCl₂, CoCl₂, Na₂MoO₄, Vitamin B₁₂, Thiamine HCl, Biotin)を加えてバッチ培養試験をおこなったところ、微量栄養素を加えなかったものでは増殖が見られなかったのに対して、微量栄養素を加えたものでは増殖が確認された。

模擬下水処理水に BG11 培地の微量栄養素を加えたものに改良したもので連続培養実験を開始するために、メンブレン・フォトバイオリアクターによる 2 回目の前培養を行ったが、微細藻類の増殖がみられず、模擬下水処理水による連続運転を開始することができなかった。3 回目の実験にて、培養温度を 25 にしたところ、前培養において微細藻類の増殖が確認された。本多らのこれまでの成果(*Biores. Technol.* 125, 2012)では、熱帯地域のタイ・バンコクの 35 前後の条件にて前培養・連続運転とも問題なく増殖がみられていた。実プロセスでの運転条件を考慮して、リアクターは厳密な純菌培養としていないことから、本多らの成果では環境中から混入した野生の微細藻類株が主に増殖していた可能性がある。本研究でも環境中からの混入を許容しており、運転する地域の気候によってプロセスの至適温度が異なる可能性が示唆された。

連続運転に至らなかったため、超微細気泡散気装置による炭素基質供給向上による直接的な効果は検証することができなかったが、純水に対する二酸化炭素散気実験を行った結果、超微細気泡散気装置は通常のセラミック散気装置の約 3 倍の散気効率があることが確認され、藻類生産速度を約 3 倍向上させるポテンシャルがあることが分かった。

(2) 膜運転条件が膜目詰まりに与える影響と膜目詰まり原因物質

AL-DS モードは AL-FS モードより初期透過流束は大きかったが、目詰まりの進行に伴う流束低下速度が大きく、20 時間前後で透過流束の逆転が起こった。その後、27 時間前後より透過流束の低下傾向はほぼ同じとなり、両モードの透過流束の差はほぼ一定となった(図 1)。

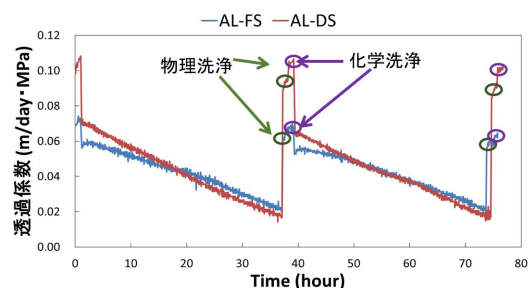
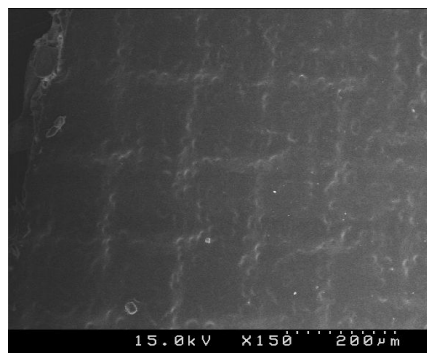
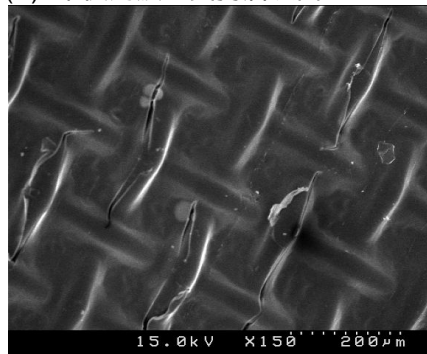


図 1 目詰まりに伴う透過係数の経時変化の膜面配置によるちがい

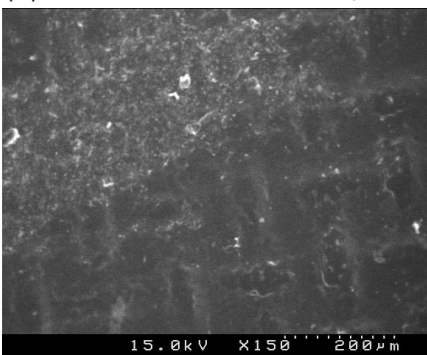
(a) 未使用膜・機能層表面



(b) 未使用膜・支持層表面



(c) 目詰まりした機能層表面 (AL-FS モード)



(d) 目詰まりした支持層表面 (AL-DS モード)

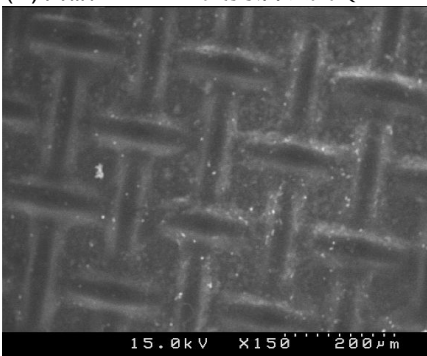
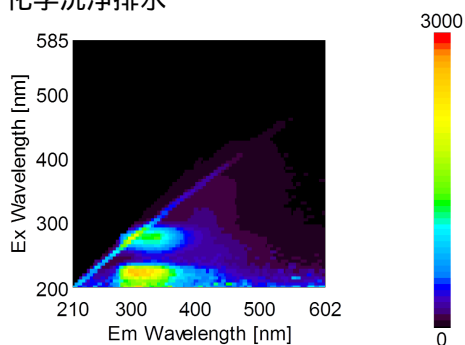


図 2 未使用膜表面(a, b)と目詰まりした膜のケーキ層表面(c, d)の電子顕微鏡写真

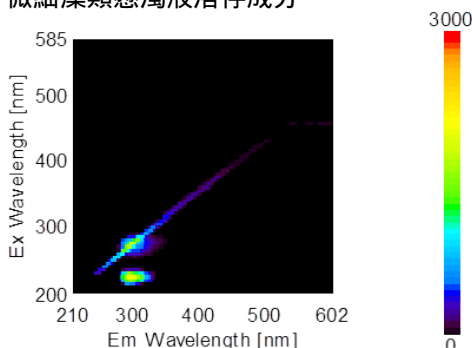
このことから、支持層側の方が初期の膜面閉塞が進行しやすいこと、また、ケーキ形成後(27 時間前後以降)は、ケーキの堆積と剥離が流束低下に支配的であり、支持層・機能層の膜面特性のちがいはみられないことが

分かった(図2)。また、物理洗浄による透過流束の回復率はAL-FSモードの方が若干大きく、化学洗浄による回復率はAL-DSモードの方が大きくなったことから、不可逆目詰まりは支持層側に生じやすいことが分かった。洗浄排水の3次元励起蛍光スペクトル分析より、不可逆目詰まり原因物質として、藻類細胞成分由来のタンパク質様物質が含まれることが示唆された(図3)。

(a) 化学洗浄排水



(b) 微細藻類懸濁液溶存成分



(c) 微細藻類細胞成分(超音波破碎)

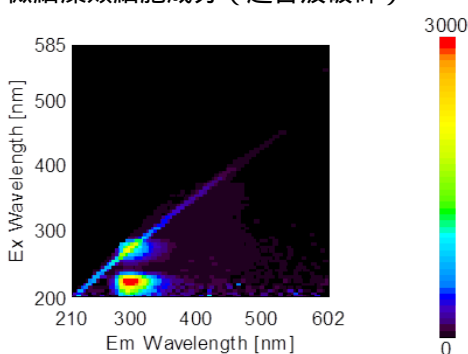


図3 (a)化学洗浄排水 (b)微細藻類懸濁液溶存成分 (c) 微細藻類細胞成分の3次元励起蛍光スペクトル

また、F0膜による窒素・リンイオンの阻止率は、 $\text{PO}_4^{3-} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^-$ となり、前段の下水処理プロセスで硝化を抑制する方が窒素イオンの濃縮効率が高くなることが分かった。また、これらのイオンを混合した結果、硝酸イオンの阻止率が低下し、アンモニウムイオ

ン、リン酸イオンの阻止率が増加した。駆動液と濃縮原液では濃縮原液のpHが高かったことから、 H^+ が濃縮原液に比較的多く移動することで電荷平衡を保つために陰イオンが透過しやすくなったと考えられ、硝酸イオンとリン酸イオンでは、価数の小さい硝酸イオンが優先的に駆動溶液側に透過し、阻止率が低下したと考えられた。これらの結果から、共存イオンおよび濃縮原液と駆動液のpHのちがいが窒素・リン各イオンの阻止率に影響を与えていることが明らかになった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計0件)

〔学会発表〕(計3件)

寺岡祐大, Weerapong Rukapan, 本多了, Eric M.V. Hoek (2014) F0膜を利用した藻類バイオマスの濃縮培養プロセスにおける膜面配置がファウリング特性に与える影響. 第48回日本水環境学会年会講演集, 仙台, 2014年3月, p.478.

吉澤 遼, Weerapong Rukapan, 本多了, Eric M.V. Hoek (2014) 複数イオン共存下でのセルロースアセテート(CTA)正浸透膜による窒素・リンイオンの濃縮特性. 第48回日本水環境学会年会講演集, 仙台, 2014年3月, p.647.

本多了, Mavis C.Y. Wong, Jinwen Wang, Eric M.V. Hoek (2013) 正浸透(F0)膜による窒素・リンイオンの濃縮特性. 第47回日本水環境学会年会講演集, 大阪, 2013年3月, p.630.

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.ce.t.kanazawa-u.ac.jp/~honda/research.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

本多 了 (HONDA, Ryo)

金沢大学・サステナブルエネルギー研究センター・助教

研究者番号: 4 0 4 2 2 4 5 6

(2)研究協力者

エリック M.V. ホーク (HOEK, Eric M.V.)
米国カリフォルニア大学ロサンゼルス校・土木環境工学科・教授