

令和元年6月27日現在

機関番号：27101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04439

研究課題名(和文) 部分酸化反応と嫌気処理を組み合わせた非生物分解性リグニンのメタン発酵プロセス

研究課題名(英文) Anaerobic digestion of partially oxidised soluble lignin

研究代表者

安井 英斉 (Yasui, Hidenari)

北九州市立大学・国際環境工学部・教授

研究者番号：70515329

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：サトウキビバガスの水蒸気爆砕排水に含まれる高濃度・難分解性の溶解性リグニン等の処理について、正浸透膜(FO膜)と膜蒸留(MD膜)を組み合わせた新システムを検討した。FO膜とMD膜の面積を0.006m²とした実験装置によって、7日間の連続運転によってFO膜モジュール部分で排水の約1.1 Lを濃縮分離することができた。このときのフラックスは1.08 L/m² hであり、海水淡水化のRO膜システムと同レベルであった。また、MD膜モジュールの部分でも約1.1 Lの蒸留水を得ることが出来た。連続運転におけるフラックスは平均して17.17 L/m² hであり、FO膜よりも10倍以上の物質移動性能があった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

サトウキビの絞り滓(バガス)は食料と競合しない新バイオ燃料資源であり、これを原料とするバイオエタノールの生産が世界的に研究されている。一方、バガスの前処理で発生する着色排水は、その処理に手間がかかり、バイオエタノール生産工場のコストを圧迫する懸念が指摘されている。そこで、本研究において、当該排水を容易に濃縮し、清澄な処理水を得ることを可能とする新システムの開発を進めた。

研究成果の概要(英文)：A coupled membrane separation system composed of forward osmosis membrane (FO-membrane) and distillation membrane (D-membrane) was developed to recover permeate from the steam-explosion sugarcane bagasse. The lab-scale continuous experiment successfully demonstrate that FO-membrane could attain 1.08 LMH flux with draw solution using at 20% of sucrose whilst D-membrane yielded 17.17 LMH under 70 deg.C pf influent water at 100 Pa. During the 7-day operation, no significant deterioration of flux was found.

研究分野：環境保全工学

キーワード：産業排水処理 バイオエタノール排水 膜分離 濃縮

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

農産物の澱粉や糖類を原料とする「第一世代バイオ燃料技術」は食料生産と競合することが指摘されていることから、食料になり得ない木材やワラ等のセルロースをその原料に用いる「第二世代バイオ燃料技術」の開発研究が世界で急速に進んでいる。これら原料の有機物は生物分解を受けにくい特徴を有するため、様々な酵素や前処理によって生産効率を向上することが研究の主たる着眼点になっている。原理的には、セルロースを含む物質であれば、従来の農業生産工程で廃棄される物質であっても第二世代バイオ燃料の原料になり得る。また、これらは、第一世代バイオ燃料の原料に使われる糖類や澱粉よりも賦存量も多い。特にサトウキビのバガスは賦存量・セルロースの多さから第二世代バイオ燃料技術の有望な原料と見なされており、これを用いたエタノール生産が各国で検討されている。

サトウキビバガスを原料とするバイオエタノールの製造では、糖化の前処理として水蒸気爆砕が注目されている。一方、水蒸気爆砕後には難分解性のリグニンが多量に可溶化してしまうので、その排水処理の効率化が製造システムの採算分岐点を決めるキーになると言われている。サトウキビバガスの水蒸気爆砕排水に関する代表的な組成を表1に示す。

表1 サトウキビバガスの水蒸気爆砕排水組成

pH	13.01	-	COD	41630	mg-COD/L
Conductivity	2.32	S/m	TOC	11074	mg-C/L
Formic acid	1275	mg/L	Formic acid	333	mg-C/L
Acetic acid	967	mg/L	Acetic acid	387	mg-C/L
Sugar	3754	mg/L	Sugar	1711	mg-C/L
Protein	11705	mg/L	Protein	5455	mg-C/L
Lignin	15833	mg/L	Lignin	10120	mg-C/L
T-N	2215	mg-N/L	Ammonium nitrogen	24.5	mg-N/L
NO3	331	mg/L	SO4	1022	mg/L
Cl	284	mg/L	PO4	28	mg/L

通常の活性炭や凝集剤で溶解性のリグニンを分離・除去することはかなり困難であり、多量の剤が必要になることが実験的に明らかになった。これに対処するため、膜蒸留法(MD法)の適用を考えた。MD法は相変化を伴う膜分離法の一つで、飽和蒸気

圧差(透過側を真空とする構造)を駆動力として水蒸気を透過させるものである。リグニン排水の水温は80ほどであるので、MD法にちょうど適する蒸気圧である。MD法の膜(MD膜)には疎水性の多孔質膜が使用されており、市販品にはPTFE、PPやPE製の強疎水性プラスチックが使われている。MD法は、低揮発性の溶質を含む水溶液の分離、濃縮に特に有効と見なされており、従来の蒸留法で問題となるミストの飛散による不純物の混入が透過側に皆無のため、清澄な処理水が得られる特長がある。一方、MD法の課題として、原水が触れる膜表面が次第に汚染物で親水化され、最終的には孔から原水が処理水(蒸気側)に流出する「ウェットティング」の発生がある。従って、MD法をリグニン含有排水の処理に適用するためには、汚染物の主体である溶解性リグニンをMD膜から隔離しなければならない。

これについて、近年、加圧下でおこなわれる逆浸透膜法(RO法)の分離操作に対する新規な手法である正浸透膜法(FO法)の組み合わせを考えた。FO法は、高浸透圧の駆動液(DS)と低浸透圧の被処理液(FS)の間の溶質濃度差に起因する浸透圧差を駆動力とするため、RO法のように透水のための多大な圧力は不要と考えられている。正浸透-膜蒸留(FO-MD)のハイブリッドシステムは、FO膜でいったん原水の水分をDSに移行させ、水で希釈されたDSをMD法で濃縮・再生するものである。適切な純物質をDSに選定すれば、MD膜でウェットティングが発生する時期を実用的に問題とならない数日後まで延ばせると考えられる。

2. 研究の目的

上で説明したように、正浸透-膜蒸留(FO-MD)のハイブリッドシステムをサトウキビバガス水蒸気爆砕排水の処理に適用することで清澄な処理水を回収するとともに溶解性の有機物を濃縮できると考えた。このことを実験的に確かめるために、小型のラボスケール装置を試作し、ハイブリッドシステムの性能を評価することにした。

3. 研究の方法

(1) 実験方法

MD法に適する膜のスクリーニング

MD法に適用可能な膜は疎水性の多孔質であることが必要条件であるものの、市販の膜はスペックが多少異なっており、最適な膜が明確でない。そのため、まず、図1に示した実験装置を用いて5種類の市販膜(疎水性多孔質の平膜、膜面積0.006m²)の中からMD法に最適な膜をスクリーニングすることにした。

装置への供給水を所定の水温に調整した後に、これを膜モジュールの供給水室に供給・循環した。膜を透過した水蒸気は、真空室内においてステンレス製の管型熱交換器を介して冷却され凝縮水となり、ポンプによって処理水として取り出される。実際の排水温度は70~80であることから供給水の温度を70に設定するとともに、一般的な工業用真空ポンプの性能を考慮して真空室の圧力を100hPaに設定した。供給水に純水を用いた実験の結果を図2と表1に示す。図2は、30分ごとの膜面積当たりの積算処理水量を示したもので、表1は、図1で得られたフラックスを一覧にまとめたものである。試験した5種類の膜では、PTFE膜のフラックスが最も高く、次いでCF30Kと740だった。RS50膜とPE多孔質フィルムは、透過水量がゼロであった。これは、RS50膜において実験開始直後にウェットティングが起きたこと、PE多孔質フィルムでは水蒸気が透過しなかったことによる。これらの結果から、PTFE膜をMD法

の膜に選定することにした。

FO 膜の性能確認

次に、図 3 に示したフラックスの測定装置を用いて平膜の FO 膜 (膜面積 0.006 m²) の性能確認を実施した。この性能確認では、FS を純水、DS を 20%濃度のショ糖液とした。フラックスは、図 4 の直線の傾きで表され、おおむね 8.19 L/m² h の値が得られた。一方、膜を介した溶質の逆拡散により、図 5 のように DS に含まれる糖の一部が FS に流失することを確認された。

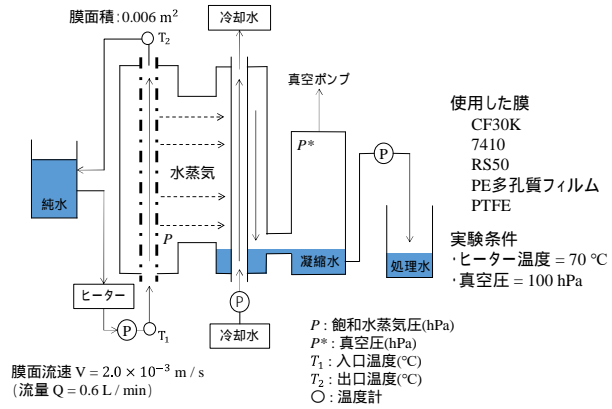


図-1 MD法に適する膜の評価装置

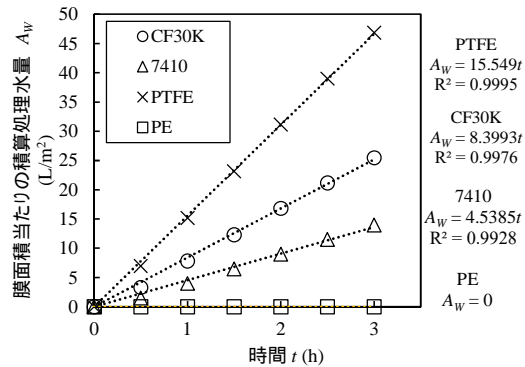


図-2 市販の疎水性多孔質平膜における水蒸気の透過

表-2 MD法による市販の疎水性多孔質平膜における透過水フラックス

膜	フラックス (L/m ² h)
CF30K	8.40
7410	4.54
RS50	ゼロ
PE多孔質フィルム	ゼロ
PTFE	15.55

熱力学計算による飽和水蒸気圧と浸透圧の算出

熱力学計算シミュレータ OLI (USA)を用いて、ショ糖の各濃度における飽和水蒸気圧と液の浸透圧を算出した。これにより、図 6 のようにショ糖濃度浸透圧はほぼ直線的な比例関係にあることが示された。また、図 7 のようにショ糖濃度が増加すると飽和水蒸気は急に上昇することが予測された。

FO-MD ハイブリッドシステム

MD法とFO法の評価に用いた実験装置を図 8 のように直列的に連結し、サトウキビバガス水蒸気爆砕排水の連続処理をおこなった。MD膜のフラックスがFO膜よりも大幅に高いため、連続運転中にDSが枯渇しないよう、MD膜部分の運転時間を適宜調整した。濃縮水とDS、処理水を日に1回の頻度でサンプリングし、液中の全有機炭素濃度(TOC)、低級脂肪酸(VFAs)、リグニン、糖、アンモニア性窒素、各種陰イオンの濃度を測定した。

4. 研究成果

(1) フラックス性能

FO-MDハイブリッドシステムの積算処理水量をもとに、FO膜のフラックスとMD膜のフラックスを図 9 と図 10 にそれぞれ示す。FO膜によって処理された水量は7日間で約 1.1 Lであり、1.08 L/m² h のフラックスが得られた。時間経過とともに処理水量の低下は認められず、ほぼ一定のフラックスであった。一方のMD膜では、FO膜で7日間に回収された1.1 Lを蒸発させるには、合計して10.5時間の運転で充分であった。これは、フラックスとして17.17 L/m² hに相当した。7日間の運転においてウェットリングは認められなかった。FO膜における流量ベースの濃縮倍率は、図 11 に示したように約2倍であった。

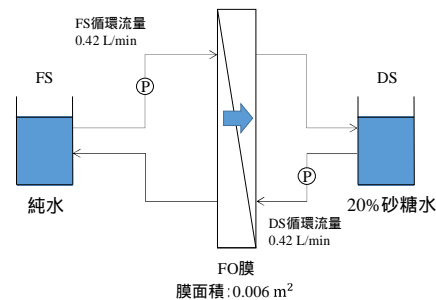


図-2 FO法におけるフラックスの測定装置

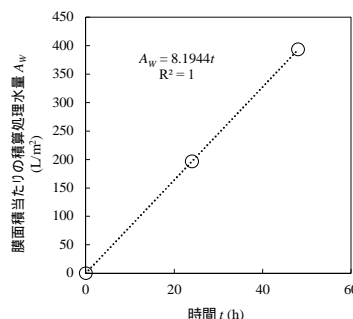


図-4 FOの純水フラックス

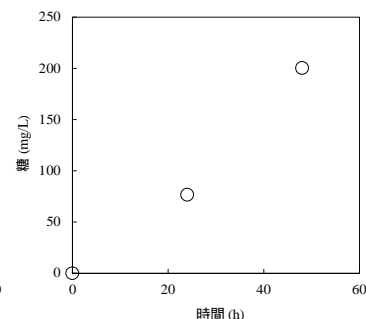


図-5 FSの糖濃度変化

(2) 各成分の分析結果

TOC 成分

濃縮水と DS、処理水の TOC の分析結果を図 12 と図 13 にそれぞれ示す。原水(FS)である排水の TOC 濃度は連続運転によって次第に上昇し、最終的に元の 6 倍まで濃縮された。DS も逆浸透によって TOC 濃度が上昇する傾向を示した。MD 法で得られた回収水（処理水）には約 0.4 g-C/L の濃度で TOC が流失した。

リグニン成分・糖成分

図 14 にリグニンの分析結果を示した。FS のリグニン濃度は次第に上昇し運転開始 24 時間後には約 18 g/L に達した。MD 法の処理水にはリグニンはほとんど含まれていなかった。図 15 に糖成分の分析結果を示した。リグニン成分と同様に FS の糖濃度は時間経過とともに上昇し、MD 法の処理水には糖はほとんど含まれていなかった。

低級脂肪酸（ギ酸、酢酸）

図 16 にギ酸分析結果を、図 17 に酢酸分析結果をそれぞれ示した。FS のギ酸と酢酸濃度は、いったん低下し、その後増加する傾向を示した。DS には、排水に含まれる低級脂肪酸が高濃度で検出され、かなりの物質が F 膜を通過するようであった。しかしながら、MD 法の処理水にはこれら低級脂肪酸は検出されなかった。

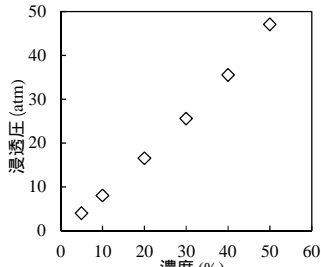


図-6 浸透圧の計算値

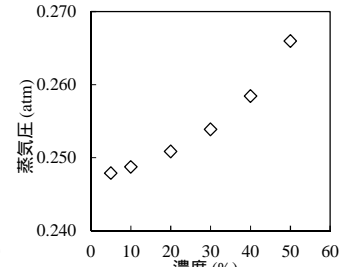


図-7 飽和水蒸気圧の計算値

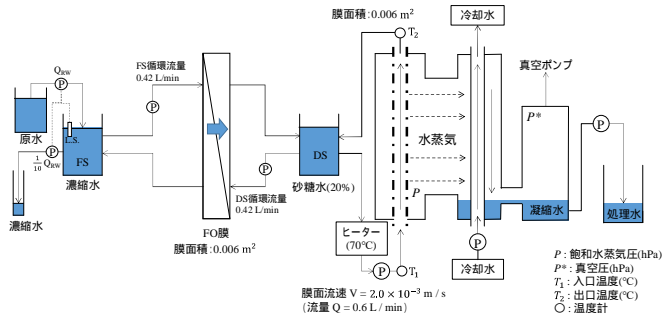


図-8 FO-MD ハイブリッドシステムの実験フロー

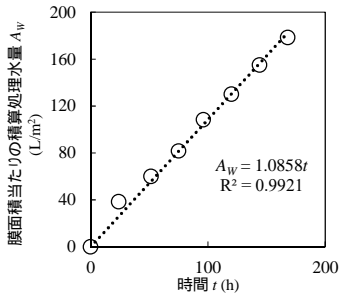


図-9 FO 膜のフラックス

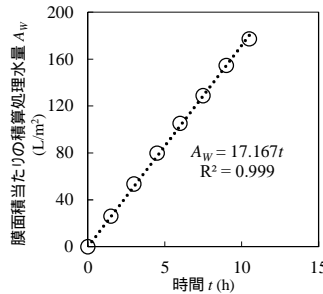


図-10 MD 膜のフラックス

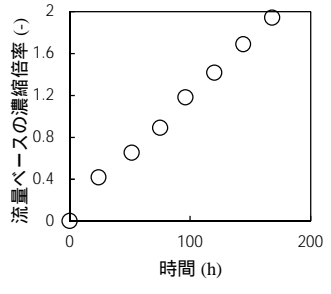


図-11 FO 膜の濃縮倍率

陰イオン

図 18 から図 21 に塩化物イオンと硝酸イオン、硫酸イオン、リン酸イオンの分析結果をそれぞれ示した。これら陰イオンの濃度は濃縮される原水(FS)と DS でほぼ同じであり、実質的に膜蒸留の操作によって濃縮されると考えられた。MD 法の処理水には、これら陰イオンはほとんど含まれていなかった。

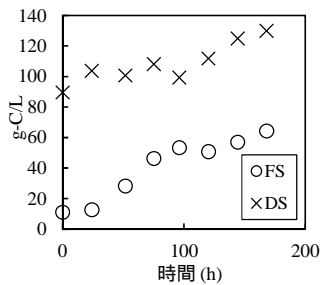


図-12 FS と DS の TOC

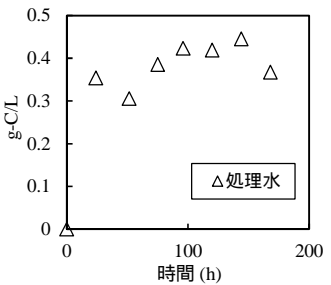


図-13 処理水の TOC

アンモニア性窒素

図 22 にアンモニア性窒素の分析結果を示した。FS のアンモニア性窒素濃度は、25 mg-N/L 前後の濃度で推移した。DS と MD 法の処理水には、いずれも 5 mg-N/L 以下の濃度で流出していた。Flux の大きな低下は見られなかった。また MD 膜のウェットングも見られなかった。

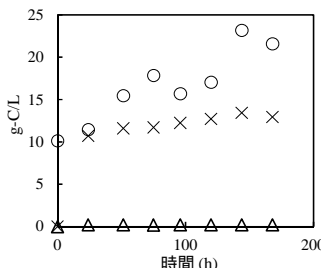


図-14 リグニン

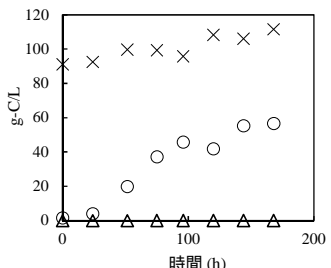


図-15 糖

5. 結論

(1) 0.006 m² の FO 膜を用いて、7 日間の連続運転によってサトウキビバガス水蒸気爆砕排水を約 1.1 L 処理した。このフラックスは 1.08 L/m² h であり、MD 膜によって原水を同量の処理水を得ることが出来た。MD 膜のフラックスは 17.17 L/m² h であり、FO 膜の 10 倍以上の値が得られた。

となった。

(2) サトウキビバガス水蒸気爆砕排水の TOC 成分は、濃度ベースで約 6 倍濃縮、流量ベースで約 2 倍に濃縮された。

(3) 排水中に含まれる低級脂肪酸の多くと分析した 5 種類の陰イオン（塩化物イオンと硝酸イオン、硫酸イオン、リン酸イオン）は、DS に流出した。

< 引用文献 >

安川政宏、比嘉充、松山秀人、中空糸膜型正浸透膜の透過性能解析手法の開発、日本海水学会誌、査読有、2014 年 68 巻 2 号 pp. 94-101、DOI: 10.11457/swsj.68.94
 黒川秀昭、沢俊雄、三谷健司、直接触型膜蒸留法の熱・物質移動特性、化学工学論文集 1991 年 17 巻 6 号 pp. 1168-1174、DOI: 10.1252/kakoronbunshu.17.1168

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 4 件)

Bing Liu, Mitsuharu

Terashima, Nguyen Truong

Quan, Nguyen Thi Ha, Le

Van Chieu, Rajeev Goel and

Hidenari Yasui. Determination of Optimal Dose of Allylthiourea (ATU) for the Batch Respirometric Test of Activated Sludge. *Wat.Sci.Tech.*, 査読有, Vol.77, No.12, pp.2876-2885, 2018, DOI: 10.2166/wst.2018.282

Bing Liu, Mitsuharu Terashima, Nguyen Truong Quan, Nguyen Thi Ha, Le Van Chieu, Rajeev Goel and Hidenari Yasui. High Nitrite Concentration Accelerates Nitrite Oxidising Organism's Death. *Wat.Sci.Tech.*, 査読有, Vol.77, No.12, pp.2812-2822, 2018, DOI: 10.2166/wst.2018.272

Nguyen Duong Quang Chanh, Mitsuharu Terashima, Hidenari Yasui, Le Van Tuan, Nguyen Thi Ha, Le Van Chieu, Estimation of Biodegradable Material Concentrations in the Sewage using IWA Activated Sludge Model, *Vietnam Journal of Science and Technology* 査読有, Vol. 55, No.4C, pp.284-290, 2017

Nguyen Duong Quang Chanh, Le Van Tuan, Tran Van Quang, Bing Liu, Mitsuharu Terashima, Nguyen, Thi Ha, Le Van Chieu, Hidenori Harada, Hidenari Yasui. An Alternative Method to estimate Influent Concentration using On-site Lab-scale Activated Sludge Reactors. *Journal of Water and Environment Technology*, 査読有, Vol. 15, No. 6. pp. 220-232, 2017, DOI: 10.2965/jwet.17-015

[学会発表](計 7 件)

松尾洋輝, 寺嶋光春, 安井英彦, サトウキビバガス水蒸気爆砕廃液の膜蒸留(MD)法による処理, 第 52 回日本水環境学会年会, 2018, p.588,北海道大学, (北海道札幌市).

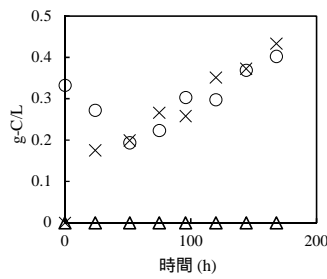


図-16 ギ酸の分析結果

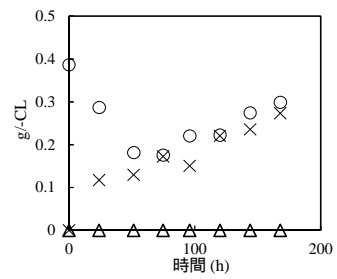


図-17 酢酸の分析結果

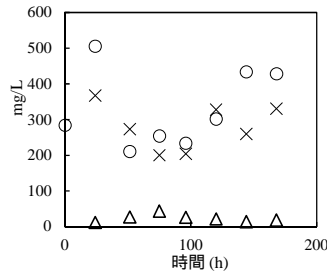


図-18 塩化物

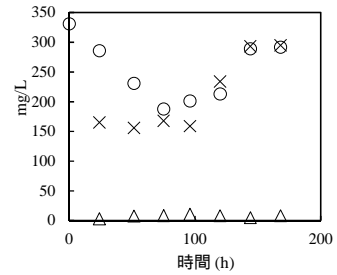


図-19 硝酸根

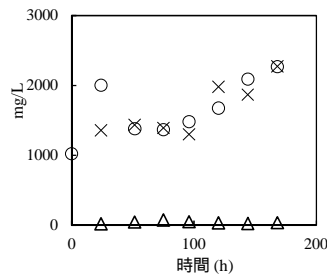


図-20 硫酸根

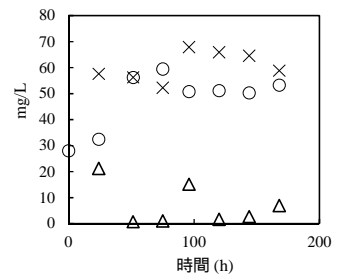


図-21 リン酸根

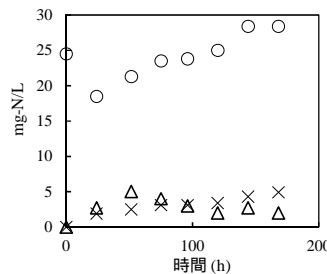


図-22 アンモニア性窒素

Hong Ren, Bing Liu, Mitsuharu Terashima, Rajeev Goel and Hidenari Yasui, Poisoning and growth inhibition of nitrite oxidising organisms, The IWA 2017 Conference on Sustainable Wastewater Treatment and Resource Recovery: Research, Planning, Design and Operation, 2017, Chongqing, China.

Mohamed Yaakoubi, Shoutarou Kinoshita, Bing Liu, Nguyen Thi Ha, Le Van Chieu, Mitsuharu Terashima, Hidenari Yasui, Modelling multiple minerals precipitation in anaerobic digestion process, 7th IWA-ASPIRE Conference 2017 & Water Malaysia Exhibition 2017, 2017, Kuala Lumpur, Malaysia.

Hong Ren, Bing Liu, Mitsuharu Terashima, Nguyen Thi Ha, Le Van Chieu and Hidenari Yasui, Biological decomposition of Allylthiourea during batch respirometry test, 7th IWA-ASPIRE Conference 2017 & Water Malaysia Exhibition 2017, 2017, Kuala Lumpur, Malaysia.

Hidenari Yasui, Hydrogen production from Biogas in the municipal wastewater treatment plants. Biogas showcase and business matching in Thailand. 2017. ノボテルホテルプラチナムプラトナム (タイ王国バンコク)

Hidenari Yasui, Beneficial Use of Biomass in Japan. The 11th Asian Biohydrogen & Biogas Symposium. 2016. ロッテシティホテル済州 (大韓民国済州島)

Ngo Anh Van, Bing Liu, Mitsuharu Terashima, Hidenari Yasui, Anaerobic Treatment of the Steam Explosion Wastewater from Bioethanol Processing using Sugar cane bagasse. The Water and Environment Technology Conference 2016. 2016. 中央大学 (東京都文京区)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計0件)

取得状況 (計0件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：寺嶋 光春

ローマ字氏名：TERASHIMA Mitsuharu

所属研究機関名：公立大学法人 北九州市立大学

部局名：国際環境工学部

職名：准教授

研究者番号(8桁): 60706969

研究分担者氏名：門上 希和夫

ローマ字氏名：KADOKAMI Kiwao

所属研究機関名：公立大学法人 北九州市立大学

部局名：環境技術研究所

職名：特命教授

研究者番号(8桁): 60433398

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。