

小規模排水処理装置に向けた微生物担体の開発

熊谷知哉*¹ 山川徹郎*²

Study on Microcarrier Use for Ozone-Bio Coupled Treatment in Small Scale Industry

KUMGAI Tomoya*¹, YAMAKAWA Tetsurou*²

抄録

ハニカム状のセラミック材に酸化マンガン(IV)を担持することにより、水中オゾン分解の効果を持たせた微生物担体を作成し、同一槽内でオゾン処理と生物処理を行うことを試みた。その結果、濃度 2080ppm のオゾンガスを 4h 通気した後も、担体上に生育する微生物の作用と考えられる生物処理が進行した。従って、同微生物担体を用いることにより、活性汚泥中にオゾン通気した場合の 0.02mg-O₃/L-排水より高いオゾン注入率 0.56mg-O₃/L-排水の許容されることが示唆された。

キーワード：小規模事業所、排水処理、オゾン生物同時処理、微生物担体

1 はじめに

平成 14 年度に「埼玉県生活環境保全条例」が施行され、これまで排水規制の対象外であった日平均排水量 10m³ 未満の事業所 15 業種についても有機汚濁負荷等に関する規制がかけられることとなった。

かかる状況下においては、新規に排水処理施設の必要な小規模事業所も多いと考えられ、低コストで、維持管理にも手間のかからない排水処理施設の開発が急務である。

そのため、有機物のオゾン処理と生物処理を同一の槽で行うことにより、新たに処理槽を設けることなく既存の施設を改善する方法を検討し、オゾン注入率 0.02mg-O₃/L-排水でも生物活性を損なうことなく、オゾン処理、生物処理が同一槽内で進むことを可能とした¹⁾。本研究では、水中で有

効に作用することの期待できるオゾン分解触媒を用い、担体に生育する微生物へのオゾンの殺菌作用を防御し得る微生物担体を開発することにより、オゾン注入率と有機汚濁削減度を高めるための検討を行ったので報告する。

2 実験方法

2.1 触媒による水中オゾン分解効果の検討

水中においても分解作用の得られる期待度の高い酸化マンガン(IV)について、水中オゾン分解効果の検証を行った²⁾。

アクリル製反応器に 6 L の純水を加え、温度 25 ± 0.5 °C とし、空気原料によるオゾン含有ガスを流量 1.5L/min で通気した。ガス中オゾン濃度はヨウ化カリウム法により、水中オゾン濃度は電極式水中オゾン濃度計(荏原実業製 DOP-50)により測定した。

酸化マンガン(IV)粉末を 1g/L 添加した場合と、添加しない場合について、送入ガス中オゾン濃度に対する水中オゾン濃度並びに、オゾンガス

*¹ 環境技術部(現 東部環境管理事務所越谷支所)

*² 環境技術部

送人を停止した後の水中オゾンの分解速度を検討した。

2.2 微生物担体の作成

微生物担体作成用の基材として、図1左側に示す、外寸法 50 × 50 × 22mm、2 × 2 × 20mm の穴を 256 本有するハニカム状のセラミック材を用いた。同基材の外表面に、基材 1 個あたり約 3g の酸化マンガン (IV) を、テトラエキトシシラン : 水 : メタノール : 塩酸 = 1 : 1.53 : 2 : 0.4 (モル比) より合成したシリガゲルを固化剤として固定し、微生物担体とした。図1右側に酸化マンガン (IV) 担持後の写真を示す。

作成した微生物担体を、ペプトン系人工下水³⁾により培養した活性汚泥中に浸漬し、担体上に微生物を生育させ、廃水処理の実験に供した。

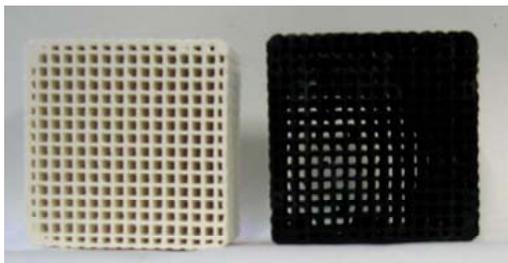


図1 作成した微生物担体

(左：基材、右：酸化マンガン (IV) 担持後)

2.3 排水処理への適応性の検討

2.3.1 実験フロー

図2に概要を示すガラス容器に、2.2 で述べた微生物担体、または酸化マンガン (IV) を担持しないままの微生物担体をそれぞれ3個設置し、模擬排水として水道水で 20 倍に希釈したペプトン

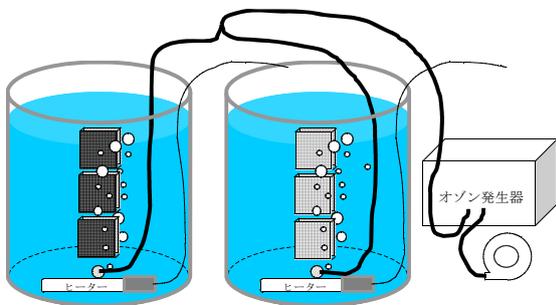


図2 実験装置概略

系人工下水 8 L を加えた。

水温は 25 ± 1 °C とし、室内空気を 1 L/min 通気し、実験開始とした。実験開始 1 日経過後、オゾン発生器を作動させ、ガス中オゾン濃度 4.5mg/L (2080ppm) によるオゾン処理を行った。オゾン処理 4h 後オゾン発生器を停止し、更に 3 日間室内空気の通気を続けた。

実験開始前、開始 1 日後、4h オゾン通気後、2 日後、3 日後、4 日後において 200mL 採水し、水質測定を行った。

2.3.2 水質項目の測定

BOD₅、TOC を JISK0102 工場排水試験法により測定した。色度の測定は、分光光度計 (日立製作所製 150-20) により波長 350~700nm 域での吸光度を 50nm 間隔で測定し、その総和を色度と定義した。有機酸類濃度について、イオン排除クロマトグラフにより表 1 の条件でクロマトグラフ測定を行った。

表 1 イオン排除クロマトグラフ測定条件

移動相	5mM 過塩素酸水溶液
カラム	イオン排除カラム SCR-102H
温度	35 °C
流量	0.8mL/min
検出器	紫外線検出器 波長 195nm

2.3.3 担体上の菌の生存状況

廃水処理実験開始前および終了後において、微生物担体を破砕し、純水 200mL を加えた三角フラスコ内にて 1h 振とう後、水中の生菌数をサン化学 (株) 製一般細菌検出紙により検出した。

3 結果及び考察

3.1 触媒による水中オゾン分解効果の検討

図3に反応容器内へ送入したガス中オゾン濃度と、水中オゾン濃度の関係を示す。本実験において得られた気液分配比は、純水に対して 0.087 (-) であり、酸化マンガン (IV) の 1g/L 共存下において 0.069 (-) であることから、酸化マンガン存在下においてオゾンの溶解度を下げられることが分かった。

図4に、オゾンガス送人を停止した後の水中オ

ゾン濃度の経時変化を示す。水中オゾンの自己分解による消失速度については、水中オゾン濃度に一義的に依存する一次反応速度式を適用できる旨の報告がある⁴⁾。酸化マンガン(IV)の存在しない場合の結果について、一次反応速度式

$$-\ln(C/Co) = kt$$

C: 水中オゾン濃度(mg/L)、Co: 初濃度(mg/L)
k: 反応速度定数(mg/Lmin)、t: 時間(min)

による近似を行ったところ、良好な一致度が得られ、速度定数 $k=0.0042 \sim 0.0079 \text{mg/L}\cdot\text{min}$ であった。一方、触媒存在下における水中オゾン分解の速度式についてはこれまで提示された事例が見つからないが、上記一次式での近似を行ったところ、良好な一致度が得られ、速度定数 $k=0.0466 \sim 0.1107 \text{mg/L}\cdot\text{min}$ であった。

各試験により速度定数にやや違いが見られたが、酸化マンガン(IV) 1g/L をオゾン分解触媒

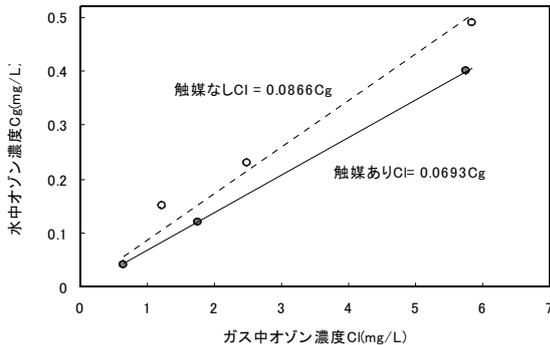


図3 オゾンガス濃度と水中オゾン濃度の関係

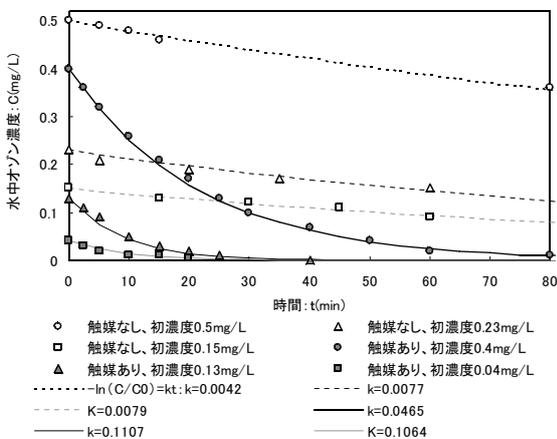


図4 水中オゾン濃度の経時変化

媒として共存させることにより、水中オゾン分解

速度が 10 倍程度速くなると考えられた。

以上のことから、微生物担体表面に酸化マンガン(IV)を担持させることは、担体上の微生物に対するオゾンの接触を防ぐ点で有効であると考えられた。

3.2 微生物担体を用いた廃水処理性能

3.2.1 有機汚濁指標による評価

図5に、実験時間と TOC 値、BOD₅ 値、色度の関係を示す。TOC 値は触媒ありの場合、なしの場合とも実験開始後 1 day で値は大きく減少した。オゾン処理期間中(1 ~ 1.16day)においては同等あるいはやや増加した。オゾン処理後も 4day まで値は減少し、その間の削減量は触媒ありの場合について 42mg/L、触媒なしの場合 24mg/L であった。

BOD₅ 値について触媒ありの場合、なしの場合とも実験開始後 1day で値は大きく減少した。オゾン処理期間中においては同等あるいはやや増加した。オゾン処理後も 4day まで値は減少し、その間の削減量は触媒ありの場合について 51.1mg/L、触媒なしの場合 35.2mg/L であった。

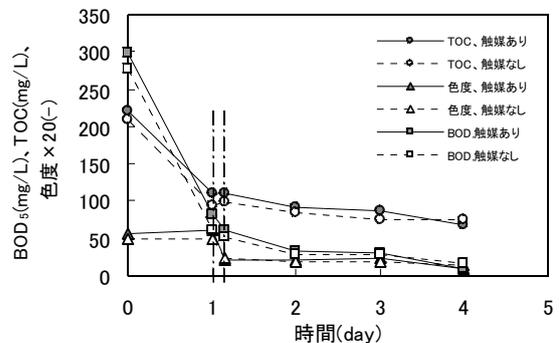


図5 BOD₅値、TOC値、色度の経時変化

色度について、実験開始後 1 day までの間、微生物の増殖によると考えられる濁りが生じ、それに伴い色度も増加したが、オゾン処理により急激に減少した。オゾン処理後 4 day まで値は減少し、その間の減少量は触媒ありの場合 0.56、触媒なしの場合 0.51 であった。

以上のことから、排水中有機汚濁質はオゾン処

理によって減少するほか、オゾン処理の前後においても微生物の作用による分解が進み減少すると考えられた。触媒ありの場合となしの場合で大きな差異は認められなかったが、触媒ありの場合においてオゾン処理以後における BOD 値、TOC 値、色度の削減量がやや大きかった。

3.2.2 有機酸類の分解生成挙動による評価

水中有機物質がオゾンにより酸化分解された際、その多くは各種有機酸を経て、酢酸やギ酸等の低級有機酸まで低分子化される。そこで、ギ酸、酢酸および 195nm 付近に吸収波長を有するその他の有機物について、クロマトグラフ測定を行うことにより、オゾン処理や生物処理の進行を評価した。図 6 に触媒ありの場合のクロマトグラフ測定結果を示す。

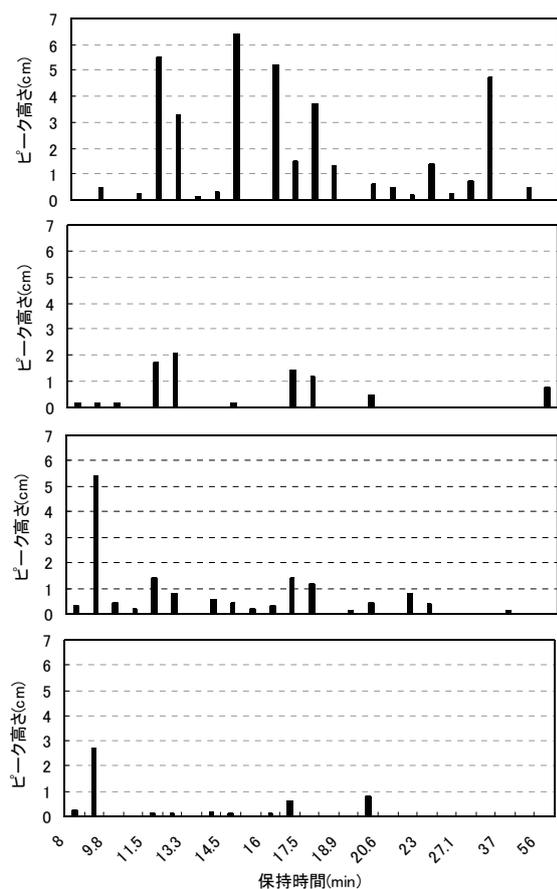


図 6 クロマトグラフ測定結果

(最上段より 0day、1day オゾン処理前、1day オゾン処理後、4day)

図 6 より、実験開始前の排水において認められたピーク成分すべてについて 1day 経過後には減

少しており生物処理の進行が認められた。オゾン処理後においては、オゾン処理前と比較し保持時間 9.8min のピークが増加した他、新たなピーク成分が認められ、有機物へのオゾンの作用により有機酸類が生成したと考えられた。更に、オゾン処理後について認められたピークの多くは、4day においては消失しており、オゾン処理後の生物分解の進行によるものと考えられた。

図 7 ギ酸、酢酸濃度の経時変化

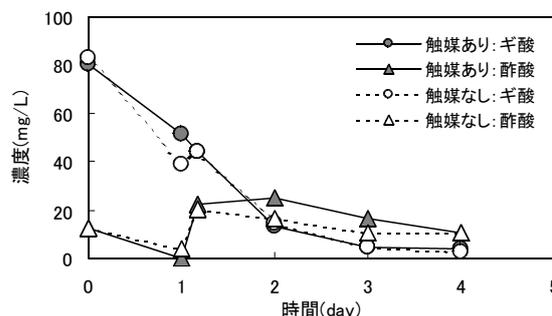


図 6 に示したクロマトグラフ測定結果において、保持時間 11.3min のピークはギ酸、13.3min のピークは酢酸に由来するものであった。図 7 に、ギ酸、酢酸濃度の経時変下を示す。

図 7 より、触媒ありの場合、ギ酸濃度は減少の傾向にあり、オゾン処理期間中(1 ~ 1.16day)には 7.4mg/L 減少した。酢酸濃度は、オゾン処理期間中に 22.7mg/L 増加した以外は、減少の傾向にあった。触媒なしの場合、ギ酸濃度はオゾン処理期間中(1 ~ 1.16day)に 4.9mg/L 増加した以外は減少の傾向にあった。酢酸濃度はオゾン処理期間中に 16.5mg/L 増加した以外は、減少の傾向にあった。

ギ酸はオゾンにより分解されるが、酢酸はオゾンのみの作用によっては分解されにくいことが知られている。本実験において認められた酢酸濃度の増加は、オゾンによる有機物の分解により酢酸が生成したためと考えられた。

触媒ありの場合となしの場合で大きな差異は認められなかったが、触媒ありの場合について、オゾン処理による酢酸の生成量が大きかった点と、

ギ酸が減少した点において、触媒の存在によりオゾン処理効果が大きく得られたと考えられた。

3.3担体上の菌の生育状況

図8に、2.3.3の方法に従い検出した、微生物担体上の菌の生育状況を示す。実験開始前における担体から検出された生菌と、同程度以上の生菌が実験終了後の担体からも検出された。

従って、実験期間中4hのオゾン処理によっても担体上の微生物は死滅することなく、生物処理の働きをなすと考えられた。

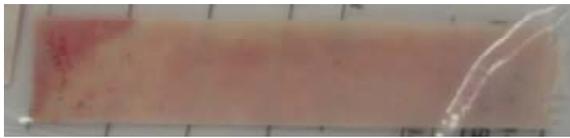


図8 生菌検出結果

(上：実験開始前、下：実験終了後)

4 まとめ

(1) 微生物担体の作成

ハニカム状セラミック材に酸化マンガン(IV)を担体することにより、担体状に生育する微生物をオゾンの殺菌作用から守る機能を備えた微生物担体を作成した。

(2) 微生物担体のオゾン生物同処理への適応性

微生物担体を用いたオゾン生物同時処理実験の結果、オゾン処理前と処理後においてそれぞれBOD値、TOC値、有機酸類の減少傾向が認められ、また担体上に生菌が検出されたことから、本微生物担体はオゾン生物同時処理に適用可能であると考えられた。

実験では、微生物担体状にオゾン分解触媒のある場合と、ない場合とでの顕著な差異は認められなかった。触媒のオゾン分解効果を十分に生かせるよう、オゾン処理条件、装置設計を検討することが課題である。

謝辞

本研究を進めるに当たり、合資会社ヨシヒコ様より、ハニカム状セラミック材のご提供を戴きました。厚くお礼申し上げます。

参考文献

- 1) 小林瑞穂,熊谷知哉,葺島路夫,高橋信行：埼玉県工業技術センター報告,3,(2001)146
- 2) Phuong Kimchhayarasy, 中島剛, 土田映子：クエン酸の水中接触オゾン酸化, 第13回日本オゾン協会年次研究講演会予稿集, (2003)194
- 3) 須藤隆一：環境微生物実験法, 講談社,(1988)158
- 4) 杉光英俊：オゾンの基礎と応用,光琳,(1996)239