

高次廃水処理用微生物担持材の開発

堀田好幸^{*1}、山口知宏^{*2}、杉本貴紀^{*2}、高橋勤子^{*2}

Development of Polymeric Microbe Carriers for the Advanced Wastewater Treatment

Yoshiyuki HOTTA^{*1}, Tomohiro YAMAGUCHI^{*2}, Takanori SUGIMOTO^{*2}
and Isoko TAKAHASHI^{*2}

Industrial Technology Division, AITEC^{*1*2}

ポリビニルアルコール - ポリアクリル酸 - ポリアクリルアミド(PVA - PAA - PAM)系材料では、PAM を適切に配合して架橋反応させたポリマーゲルに活性炭を包括させた場合、ポリマーゲルが活性炭の微細孔を閉塞せず、目的とする数ナノの網目を形成させることができた。その結果、内分泌攪乱物質の非イオン系界面活性剤ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(NP12)を活性炭に吸着させることができた。このポリマーゲル材料をポリエチレンテレフタレート(PET)系接触材にコーティングし、微生物反応槽内で接触材表面積 $0.4\text{m}^2/\text{L}$ 、BOD 容積負荷を $0.2\text{kg}\cdot\text{BOD}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ の条件で人工下水を用いて連続通水したところ、COD 成分を約 95%分解することができた。また、ポリマーゲル材料から乾燥させたプラスチック成形体に加工するとき、ポリマーゲルに密着しやすい PET 系繊維集合体構造物を芯材に使用することで、微生物担持材の寸法安定性と強度を向上させることができる。

1. はじめに

本研究は、水中で帯電する高分子電解質などの水溶性ポリマーを原料にした水処理用ポリマーゲル成形体の作製方法に関するものである。架橋反応でゲル化させたポリマーと密着性の良いプラスチック材を芯材に用いて寸法安定性と強度を向上させながら、ポリマーゲル材料を自在にプラスチック成形体に加工できる。この成形体は、材料自体を水中で膨潤させると、帯電したゲルの表面に汚濁物が凝集し、それを微生物が分解する機能がある。また、ポリマーゲル内に活性炭を包括させたときには、表面で汚濁物を微生物が分解する機能の他に、ゲルの網目を通過した微生物難分解性化合物を活性炭へ選択的に吸着させる機能も持っている。これにより、水処理用環境浄化材への利用、難分解性化合物を始めとして内分泌攪乱物質(環境ホルモン)の除去など環境保全に関する社会ニーズや業界ニーズにも応えることができる。

2. 実験方法

2.1 使用材料

ポリマーゲル用原料には、ポリビニルアルコール(PVA, ナカライテスク(株)、試薬)、ポリアクリル酸(PAA, 日本純薬(株)、ジュリマーAC)、ポリアクリルアミド(PAM, 三井化学アクアポリマー(株)、ACOFLOC)、グルタルアルデヒド(メルク(株)、50%試薬)を用いた。

活性炭には、粉末活性炭(和光純薬(株)、試薬)、粒状活

性炭(味の素ファインテクノ(株)、ホクエツ CL-H)を用いた。これらの活性炭を乾燥状態のポリマー形成物の質量に対して、粉末活性炭は 0.2wt%、粒状活性炭は 1wt% 配合させた。

芯材には、PET 系繊維集合体構造物(ラッセルネット)を使用した。

非イオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(NP12、エチレンオキサイド付加モル数 12)を用いた。

2.2 ポリマーゲル成形体の作製法

ポリビニルアルコール(PVA)、ポリアクリル酸(PAA)及びポリアクリルアミド(PAM)は、モノマー単位のモル濃度、グルタルアルデヒド(GA)もモル濃度とし、所定のモル濃度に調整した後でこれらの原料溶液を成型型に入れた。PVA と PAA は酸触媒のもとでエステル化反応(網目形成)をさせるためとプラスチックにするために 120 で原料溶液を乾燥させた。PAM 単独の場合は、側鎖のアミノ基と GA をアルカリ性緩衝液条件下、室温で架橋反応させた後、水に不溶化したゲル部分を取り出し、成型型に入れて 120 でゲル溶液を乾燥させてプラスチック化した。活性炭を包括させる場合には、いずれの材料も成型型に入れた原料溶液が 50%に減少した時に活性炭を所定量その中に入れて、攪拌し混ぜ合わせた。

なお、本研究では、ポリマーゲル成形体を一旦 120 で乾燥させてプラスチック成形体とし、使用時に水に膨

^{*1} 工業技術部 材料技術室(現応用技術室長) ^{*2} 工業技術部 材料技術室

潤させて再度ポリマーゲル成形体に戻す方法で実験を行った。成形体は、使用目的により、ポリマーコーティング法（薄い皮膜）、芯材包括法、活性炭包括法、芯材・活性炭包括法で作製した。

2.3 ポリマーゲル成形体の寸法安定化と高強度化

水中でポリマーゲル自体が膨潤した時に、成形体の寸法安定性と強度を向上させるためポリマー原料溶液を架橋反応させる際に同時に PET 系繊維集合体構造物を成形型内に浸漬させた。

2.4 非イオン系界面活性剤の溶液濃度測定

NP12 の 500ppm 溶液を活性炭包括ポリマーゲル成形体乾燥質量の 100 倍量加えて活性炭の吸着性能を調べた。NP12 の溶液濃度が 100ppm 以上の場合には 277nm、5～100ppm の範囲では 223nm、5ppm 以下の場合には 195nm の測定波長で吸光度により NP12 の活性炭への吸着性を調べ、ポリマーゲルの網目形成状態を評価した。

2.5 微生物による人工下水分解性試験

Pasveer 人工下水を用い COD 成分 220ppm を原水とした（BOD200ppm に相当する）。図 1 に示す人工下水分解試験では、PVA - PAA—PAM 系ポリマーゲルを PET 系繊維集合体構造物に 10wt%コーティングし、接触材とした。微生物反応槽を 30℃に温度制御し、微生物反応槽 1 L 当たり 0.4m²の接触材表面積、BOD 容積負荷を 0.2 及び 0.4kg・BOD / m³・d の条件で人工下水を連続通水した。

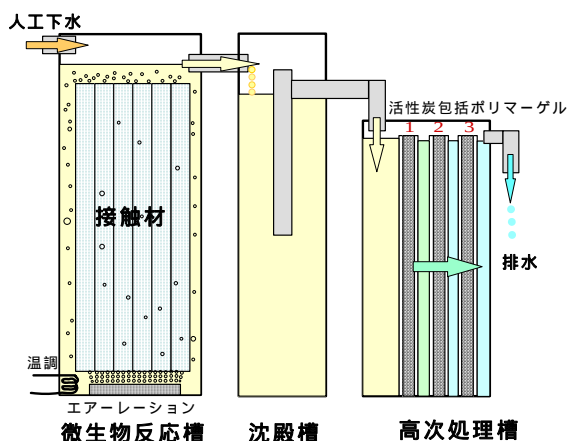


図 1 人工下水分解性試験装置

3．実験結果及び考察

3.1 ポリマーゲル成形体の作製

粉末活性炭を包括させたポリマーゲル成形体の断面写真を図 2 に示す。ゲル材料内部まで分散した活性炭の包括状態が分かる。図 3 は、ポリマーコーティング法、芯材包括法、粉末活性炭包括法で作製した成形体の例である。水中で膨潤すると、寸法変化が生じて強度が低下するため、ポリマーゲルと密着性の良い PET やナイロンなどのプラスチック材を芯材に用いることで寸法安定性と高強度化が図れた（厚み方向は増すが、寸法は変わらず、芯材を包括させると強度は芯材と同程度になる）。

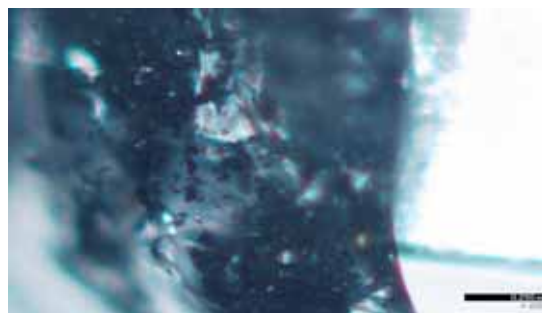


図 2 粉末活性炭包括材の断面写真



図 3 ポリマーゲル成形体の作製例

3.2 活性炭への吸着性能試験結果

使用した非イオン系界面活性剤 NP12 は、CMC（臨界ミセル構造）を形成する溶液濃度以上では、およそ 5～6nm 程度の球体として水に溶解している。そのミセルをポリマーゲルに包括した活性炭に吸着させるため、ミセルがポリマーゲルを通過できる架橋度の最適化を検討した。

図 4 に、PAM—GA モル濃度比と粉末活性炭吸着性能との比較を示す。PAM が 0.2 モル濃度で、PAM と GA のモル濃度比が、4 : 1 の割合では、ほとんど NP12 が通過できないが、GA のモル濃度比が小さくなるにつれて NP12 がポリマーゲルを通過し、活性炭に吸着される結果が得られた。なお、NP12 が活性炭へ吸着される速度は、ゲル膜を浸透通過する影響で低下するが、モル濃度

比を PAM : GA = 400 : 1 前後にすると本来の活性炭の吸着性能が得られた。

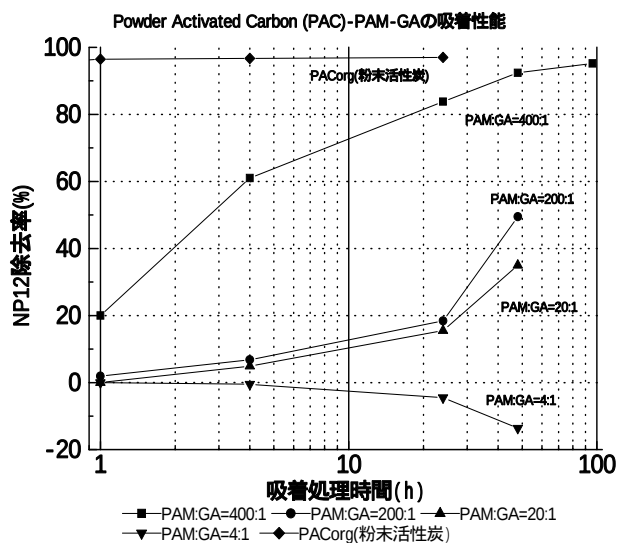


図4 PAM-GA モル濃度比と活性炭吸着性能比較

PVA - PAA 系材料の網目形成では、図5に示すように PVA と PAA のモル濃度比がどのような割合でも、NP12 の吸着除去率は、10%程度であった。この原因としては、ポリマーゲル成形体を作製する際に、内包した活性炭の微細孔をポリマーゲルが閉塞したため、活性炭の吸着性能を低下させたことが考えられる。吸着処理を 100 時間行っても活性炭による NP12 の吸着除去率が 10%程度と低いのは、成形体表面付近にある活性炭のみしか NP12 を吸着しないことを示唆している。

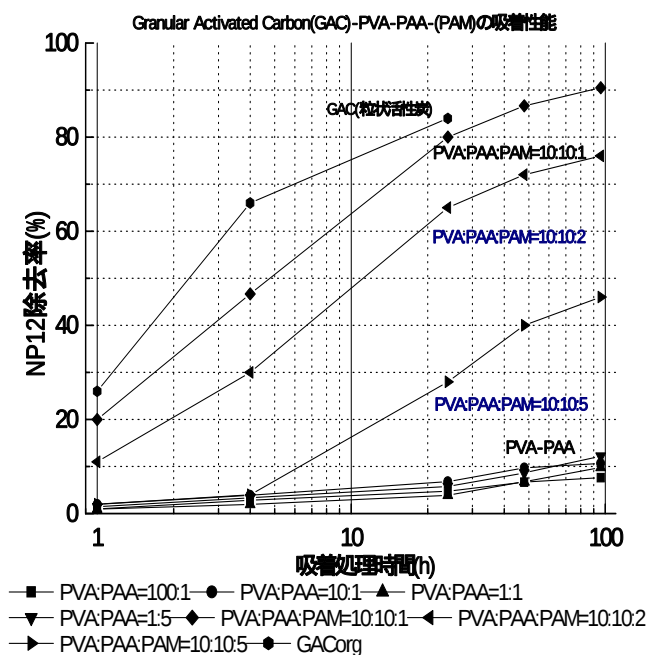
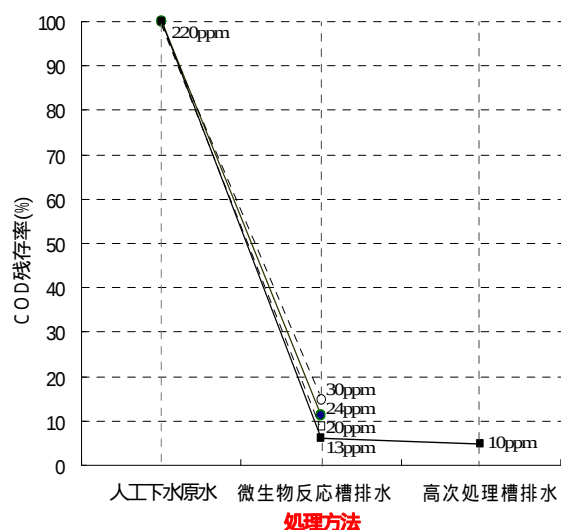


図5 PVA-PAA-PAM モル濃度比と活性炭吸着性能比較

この PVA - PAA 系材料で NP12 の吸着性能を向上させるには、PAM を PVA : PAA : PAM = 10 : 10 : 1 前後の割合で加える条件が最も良かった。1 時間の活性炭吸着処理でも、活性炭本来の吸着性能に近い NP12 の除去率が得られている。しかし、PAM の配合量をさらに増加させると、図5に示すように NP12 の活性炭への吸着率が低下する。これらのことから、PVA - PAA—PAM 系ポリマーでの NP12 の除去には、PAM の配合割合が重要な鍵となることが分かった。このような網目形成法で、粉末、粒状活性炭に関係なく本来の吸着性能と同等の性能を有する活性炭包括ポリマーゲルを作製できた。

3.3 微生物による人工下水分解性の評価

PVA - PAA - PAM 系ポリマーゲルを PET 系繊維集合体構造体に 10wt% コーティングした接触材を微生物反応槽に入れた人工下水分解性試験では、微生物反応槽 1 L 当たり 0.4m² の接触材表面積のときには、図6に示すように、BOD 容積負荷を 0.4kg・BOD / m³・d の条件で人工下水を用いて連続通水した結果、COD 成分の分解力が約 90%、BOD 容積負荷 0.2kg・BOD / m³・d の条件すなわち汚濁物流入量を 1/2 にすると約 95% の COD 成分の分解力があった。これに対して、PET 系繊維集合体構造体のみを接触材に使用した場合には、同一表面積のとき COD 成分の分解力はゲルコーティングした接触材より 3 ~ 5% 劣るのに加え、汚泥の発生量がゲルコーティングした接触材よりも多かった。このことから、ゲル表面には汚濁物、汚泥、微生物が多く集まっていることが考えられる。



BOD 負荷 (kg・BOD/m ³ ・日)	接触材のみ	ポリマーコーティング 接触材	活性炭 包括ポリマー
0.2	● 24ppm	■ 13ppm	■ 10ppm
0.4	○ 30ppm	□ 20ppm	

人工下水 (COD220ppm(BOD200ppm))

図6 人工下水処理負荷量と微生物分解性能の比較結果

ポリマーゲル材料をコーティングした接触材の表面には、図 7 に示すような細菌の集合体ズーグレア (zoogloea) と輪虫類が生育していることを顕微鏡観察で確認した。また、顕微鏡観察から、輪虫類が細菌を食べる食物連鎖があることも確認でき、人工下水の微生物分解力が高いことと沈殿槽で廃汚泥発生量が少ない現象と関連づけることができた。



図 7 接触材表面に担持生育した微生物群

4. 結び

本研究の結果をまとめると、以下のとおりである。

- (1) PAM—GA 系活性炭包括ポリマーゲルを用いた NP12 の活性炭への吸着は、GA の配合を少なくするほど多くなった。具体的には、PAM : GA = 4 : 1 では NP12 は全く除去されなかったが、GA のモル濃度比を PAM : GA = 400 : 1 まで低下させると活性炭単独と同等の性能を有するポリマーゲルが得られた。
- (2) PVA - PAA - PAM 系で数ナノの網目を形成させるには、PVA : PAA : PAM = 10 : 10 : 1 前後のモル濃度比が良く、PAM のモル濃度比をそれよりも小さくしても、あるいは逆に PAM のモル濃度比を大きくしても NP12 が網目を通過して活性炭へ吸着されにくくなった。PVA - PAA - PAM 系ポリマーでの網目形成には、PAM の配合割合が重要な鍵となることが分かった。
- (3) 微生物反応槽に PVA - PAA - PAM 系ポリマーゲルを PET 系繊維集合体構造物に 10wt% コーティング (PET 系繊維集合体構造物の質量に対して) した接触材を $0.4\text{m}^2/\text{L}$ 入れて、人工下水処理を行うと、

ゲル表面に担持生育しているズーグレア (zoogloea) と輪虫類などにより、BOD 容積負荷が 0.2 で原水 95% の処理効果、BOD 容積負荷が 0.4 で原水 90% 程度の処理効果が得られた。

- (4) PET 系繊維集合体構造物に粉末活性炭を包括させた PVA - PAA - PAM 系ポリマーゲルをコーティングしたシート状の成形体を、図 8 に示すような失禁用紙おむつに装着することが可能である。本研究のポリマーゲル材料では、乾燥状態の質量に対して吸水量が 5 ~ 6 倍の高吸水率が得られている。



図 8 本研究の粉末活性炭包括 PVA - PAA - PAM 系ポリマーゲルを適用した失禁用紙おむつ

本研究は、実用性・コスト・安全性の面を十分に考慮し、従来の材料に新たな機能性を付加する新規の材料開発を主眼においたものである。本研究で得られた PVA - PAA - PAM 系ポリマーゲルは、排水処理装置のコンパクト化への応用や浄水器などへの適用、高吸水性ポリマーの特性と活性炭の消臭性を生かした失禁用品 (メディカル製品) への応用が期待できる。

文献

- 1) 北川睦夫編：活性炭工業 (効果的な応用と経済性の研究), 重化学工業通信社 (1975)
- 2) 千畑一郎編：固定化生体触媒, 講談社サイエンティフィック (1986)
- 3) 公開特許公報：特開平 10-263576 (ポリビニルアルコール系含水ゲル及びその製造方法, 1998)
- 4) 公開特許公報：特開 2001-89574 (ポリビニルアルコール含水ゲル、製造方法、排水処理装置, 2001)