

水処理施設の維持管理における低コスト処理技術の研究（Ⅱ） 天然素材を用いる補足基礎試験

宇都宮高栄 松井利夫 長谷川耕治

Study on the low-cost maintenance management method in waste water treatment facilities (Ⅱ)
An additional basic examination of natural material -

Takae UTSUNOMIYA Toshio MATSUI Kouji HASEGAWA

1 はじめに

平成 17 年度に、廃棄物埋立処分場浸出水の浄化対策を検討したところ、スギ炭担体などを用いた接触酸化ろ床による生物処理法が、ビスフェノール A(BPA)を分解することを確認した¹⁾。また、筆者らは、すでに、平成 15～16 年度に、高温焼成した多孔質スギ炭による水質浄化試験を行っている²⁾。

一方、浸出水には BPA 以外に、水質汚濁上の健康項目でもあるほう素が含まれており³⁾、その適正な処理法が求められている。

そこで、本報では、前報¹⁾に引き続き、スギ炭の基礎的水処理性能の補足試験結果を報告する。

2 実験方法

2.1 スギ炭浄化材の調製

ステンレス円筒(小穴付き)またはステンレスバット(蓋付き)に間伐スギ材を入れ、電気炉中で、850℃に昇温し、5時間保持した後、放冷し、1～4 cm 角に切った。

2.2 吸着試験

前報¹⁾の循環式活性炭吸着法の場合と同様に、850℃で調製したスギ炭 363g や民間提供のスギ炭²⁾238g は 40mmID×700mmL のカラムに、また、活性炭(二村化学 GL830A) 78g は 20mmID×350mmL のカラムにそれぞれ充填した(重さはいずれも湿重量)。その後、ローラーポンプで BPA 水溶液(20～25mg/ℓ) 4ℓ を 13ℓ/hr で送り込み、溶液をカラム下部から水槽に戻す循環系を作製した。

BPA 吸着能の経時変化を調べるため、適宜水槽から採水して BPA 濃度を測定した。なお、活性炭に比べスギ炭は吸着能が低いと予想して、3～5 倍量を充填して実験を行うことにした。

あわせて、ほう素の吸着試験として、スギ炭および活

性炭各 200g を水槽に入れ、ほう素水溶液(5mg/ℓ)を用いて、BPA の場合と同様に試験した。

2.3 生物分解試験

河川水と浸出水を混ぜて 2ℓ 水槽に入れ、スギ炭と活性炭をそれぞれ湿重量で 100g または 500g ずつ投入した。水温 25℃、0.15ℓ/min 曝気、蛍光灯照射の有・無の条件下で、4 日目からは、有機物(カロリーメート)と BPA を添加・馴致した。14 日後には、BPA を添加し、BPA の分解試験を行った。

2.4 BPA 等の濃度分析

BPA は、HPLC 法(Waters2695, FL, PDA, UV 検出器, カラム Atlantis dC18)で、硝酸イオン等はイオン濃度計(東亜テイクイ, IA200)で測定した。ほう素は ICP-AES 法(PERKIN ELMER optima 3000XL)で測定した。

3 結果

3.1 吸着試験

3.1.1 スギ炭と活性炭による BPA 吸着試験

試験結果を図 1 に示した。

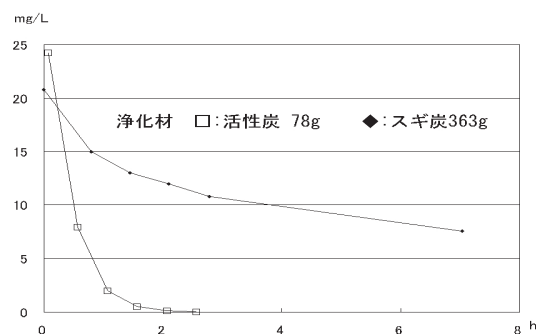


図 1 BPA の吸着試験

吸着挙動を指数関数 $C=C_0 \cdot \exp(-K \cdot t)$ で近似し、付着確率 K ⁴⁾を求めると、スギ炭は $K=0.24$ (炭使用量 363g)、活性炭は $K=2.5$ (炭使用量 78g) となり、吸着能

には湿重量あたり 48 倍の差があった。また、民間提供のスギ炭も試験したが、吸着能は低かった。

3.1.2 ほう素の吸着試験結果

試験結果を図2に示した。

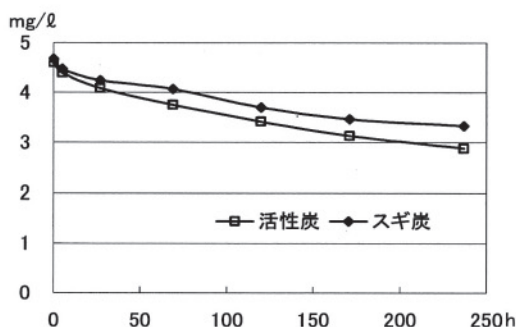


図2 ほう素の吸着試験

3.1.1 の BPA 吸着試験の場合と同様の式を用いて計算すると、付着確率 K はスギ炭が 0.0014、活性炭が 0.0019 とほぼ同程度であり、240 時間経過しても、ほう素に対する吸着能は低かった。

3.2 生物分解試験結果

スギ炭と活性炭に微生物を馴致させ、浄化材とした。

3.2.1 BPA 除去試験

水槽を用いて、BPA 除去試験を回分方式により、実験 1 から実験 5 まで実施し、その結果を表 1 に示した。

実験 1、2、3 では、対照として水槽に浄化材を入れずに BPA 含有水を曝気したところ、対照の水槽では、BPA の減少が見られなかった。

実験 5 では 2 系列並行の試験を実施し、表 1 には各々の平均値で示した。なお、蛍光灯照射の有無を「明」と「暗」として、並行試験を「1」と「2」として図 3 に示した。

その結果、BPA 添加から 24 時間以内に、BPA 濃度は全て 0.2mg/l となった。活性炭では良好な減少傾向を示したのに対し、スギ炭は若干劣っていた。

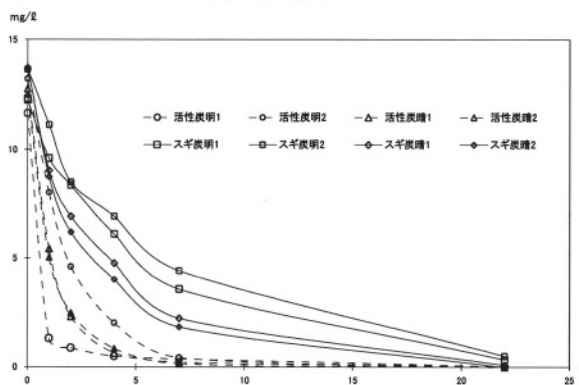


図3 水槽によるBPA生物分解試験 (実験5)

なお、馴致期間を含めて 6 週間 BPA 分解試験を行った水について、液クロマトグラフの保持時間と PDA スペク

トルを見ると、BPA の特徴的吸収スペクトルが消え、パロヒドロキシセトフェノン (pHAP) とパロヒドロキシベンゾイックアシッド (pHBA) の吸収スペクトルが確認されたことから、BPA が分解したものと考えた。

表1 水槽の生物分解試験結果
BPAの減少試験

単位 $\mu\text{g/ml}$

実験1			
経過時間 hour	スギ炭 100g浸漬	活性炭 100g浸漬	対照
0	5.12		4.84
24	2.63		3.89
96	0.57		3.95
336	0.00		4.19

実験2			
経過時間 hour	スギ炭 100g浸漬	活性炭 100g浸漬	対照
0	4.58		4.71
24	2.47		4.77
48	1.56		3.89
72	0.91		4.98
168	0.00		5.25

実験3			
経過時間 hour	スギ炭 100g浸漬	活性炭 100g浸漬	対照
0	0.96	0.94	0.76
3	0.91	0.59	0.72
6	0.83	0.34	0.69
9	0.82	0.25	0.70
26	0.54	0.00	0.71
31	0.50	0.00	0.76
50	0.29		0.69
75	0.16		0.71
99	0.08		0.72

実験4			
経過時間 hour	スギ炭 100g浸漬	活性炭 100g浸漬	対照
0	1.17	1.21	
1	1.11	1.14	
7	0.95	0.66	
23	0.72	0.32	
30	0.62	0.23	
52	0.45	0.10	
73	0.31	0.03	
167	0.07	0.01	
215	0.02	0.00	

実験5			
経過時間 hour	スギ炭 500g浸漬	活性炭 500g浸漬	対照
0	13.31	12.50	
1	9.62	4.95	
2	7.49	2.57	
4	5.46	1.00	
7	3.01	0.28	
22	0.23	0.00	

3.2.2 硝酸イオン・アンモニウムイオンの除去試験

前報²⁾で、生物に馴致したスギ炭には脱窒素能があり、特に精錬度の高い 850℃焼成スギ炭が浄化に有効であることを示した。

今回、BPA 除去試験と並行して、硝酸アンモニウムを添加することにより、硝酸イオン濃度の減少を測定した結果を図 4 に示す。

活性炭は良好な浄化能を示し、スギ炭も明・暗の条件で差があるものの、浄化傾向を示した。

なお、アンモニウムイオンは、いずれの浄化材でも、添加直後に検出限界以下となった。

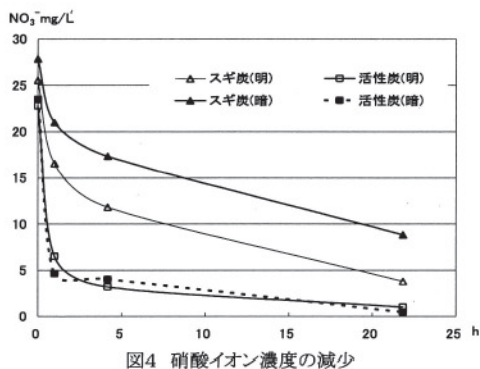


図4 硝酸イオン濃度の減少

4 考察

4.1 吸着試験

スギ炭と活性炭のBPA吸着能を比較すると、明らかに活性炭が優れていた。

一方、ほう素の吸着能では、スギ炭と活性炭に差がなく、10日間で3割程度が吸着した。これは、ほう素が水溶液中では BO_3^{3-} などの陰イオンとして存在し、一方、スギ炭なども負電荷を帯びており、電気的な斥力が働くことが一因と考えられる。

ほう素はpH10以上で $\text{B}(\text{OH})_4^-$ の形態を持つことに着目し、福永ら⁵⁾は、火山性土壌混合物2%液に消石灰と硫酸アルミニウムを加えて高アルカリ性とする事で、ほう素を200mg/lから5mg/lに低減処理している。この例に見られるように、炭素系吸着体だけではほう素処理の能力が弱いと思われ、カルシウムを添加するなどハイブリッド化する必要があると思われる。

4.2 生物分解試験

4.2.1 BPAの生物分解

6週間の分解試験をするとBPAが検出限界以下になり、パラヒドロキシアセトフェノン (pHAP) とパラヒドロキシベンゾイックアシッド (pHBA) が確認された。このことは、陳ら⁶⁾のBPAの主要代謝物はpHAPとpHBAであるとの知見に合致しており、著者らの実験系でも生物分解が進行したと推測される。

4.2.2 明条件・暗条件について

図3を見ると、同一条件にもかかわらず活性炭明1と活性炭明2は結果が異なったのに対して、活性炭暗1と活性炭暗2は同一傾向となった。なお、スギ炭明1とスギ炭明2またはスギ炭暗1とスギ炭暗2はそれぞれ同一傾向となったが、これらの理由については解析し切れていない。

4.2.3 BPAの生物分解速度定数

BPAの濃度減衰について、BPAの初期濃度を C_0 、時間 t 後の濃度を C とし、一次分解式 $C=C_0 \cdot \exp(-K \cdot t)$ を適用し、BPAの濃度減少速度の定数 K の値を求めた。表2に担体1kgあたりに換算した K' で表示すると、スギ炭は $K'=0.4$ 、活性炭は $K'=0.77$ となった。

このように、吸着能力に比べると、生物分解能力では、スギ炭と活性炭の差は小さかった。

表2 BPA分解速度定数 K' の比較 (1次反応実験式から計算)

生物分解試験	20処理水に用いた担体量 g湿重	K' /hour (担体1kgあたり)		K' 活性炭 K' スギ炭
		スギ炭	活性炭	
実験1	100	0.23	—	—
実験2	100	0.22	—	—
実験3	100	0.25	1.60	6.4
実験4	100	0.18	0.50	2.8
実験5	500	0.40	0.77	1.9
吸着試験 40水槽	363	0.66	—	48
	78	—	32.1	

4.2.4 硝酸イオン等の除去試験

硝酸イオンは、活性炭では急速な、スギ炭ではゆるやかな減少傾向を示しており、吸着に加え、微生物浄化機能(脱窒)が働いたと推測される。

一方、アンモニウムイオンは、活性炭とスギ炭いずれでも直ちに検出限界以下となった。これは、前報²⁾の静置実験では2時間後にまだ残存していたのと比較すると違いが大きく、今回の曝気実験では浄化材の吸着によるものとも考えられる。

5 結論

吸着試験では、活性炭、スギ炭ともにBPAの吸着能が認められたが、ほう素に対しては吸着能を示さなかった。

生物分解試験では、活性炭、スギ炭ともに分解能が認められた。特に、低廉な間伐材スギ炭は生物浄化担体として有効と考えられ、今後ミニプラントによる維持管理手法の開発などが必要である。

参考文献

- 1) 宇都宮高栄他：福井県衛生環境研究センター年報, 4, 76~78, (2005)
- 2) 宇都宮高栄他：福井県衛生環境研究センター年報, 3, 160~165, (2004)
- 3) 敦賀市民間最終処分場水質モニタリング調査結果
<http://info.pref.fukui.jp/haitai/monitoring/monitoring%20top.htm>
- 4) 慶伊富長：「吸着」, 共立全書, 昭和40年, p49
- 5) 福永均他：愛知県産業技術研究所報告(2005年) 無機系吸着剤によるほう素除去(常滑窯業技術センター)
- 6) 陳昌淑他：日本水処理生物学会誌, 32, 199~210 (1996)