

明 細 書

発明の名称：多孔質含水ゲル成形物、その製造方法及びその用途 技術分野

[0001] 本発明は、ポリビニルアルコールを含む多孔質含水ゲル成形物に関する。
また、本発明は、そのような多孔質含水ゲル成形物の製造方法及び用途に関する。

背景技術

[0002] 高分子素材からなるゲル成形物は、生体触媒の担体、保水剤、保冷剤、眼・皮膚・関節などの生体ゲルの代替、薬物の徐放材、アクチュエーターの基材として、その研究が盛んである。これらのゲル成形物の原料となる高分子素材としては、寒天、アルギン酸塩、カラギーナン、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール（PVA）、光硬化性樹脂などがある。排水処理などに用いる担体としては、含水率が高いこと、酸素や基質の透過性に優れていること、生体との親和性が高いことなどが要求される。PVAはこれらの条件を満たす材料として特に優れている。

[0003] 従来、排水処理用担体、バイオリクター用担体としてゲル成形物を製造する方法としては、以下の特許文献1～5に記載の方法などが知られている。

[0004] 特許文献1には、PVAとアルギン酸ナトリウムの混合水溶液を塩化カルシウム水溶液に接触させて球状化してPVA成形物を得た後、凍結解凍を行う方法が記載されている。特許文献2には、PVA水溶液を鋳型に注入後、凍結してから部分脱水を行う方法が記載されている。

[0005] 特許文献1及び2に記載された方法は、凍結解凍あるいは凍結脱水によってPVAの微結晶を作ることによってPVAを不溶化する方法である。しかしながら、このような物理化学的架橋は非常に弱く、シュードモナス（*pseudomonas*）属などのPVA分解菌によって崩壊するという問題がある。

[0006] 特許文献3には、PVA含有溶液からPVA成形物を製造後、アルデヒド

を含む水溶液と接触させて架橋してゲル成形物を製造する方法が記載されている。具体的に実施例 1～4 では、PVA 成形物をホルムアルデヒドを含む水溶液と接触させる方法が記載されている。しかしながら、PVA 成形物を接触させる水溶液にアルデヒドを添加する必要があるため、大量のアルデヒドが必要である。また、PVA 成形物から溶出した PVA が反応浴中で析出し、製造工程の容器や配管・ポンプ類を閉塞するという問題がある。PVA 成形物が製造過程で収縮して含水率が低下するので、微生物の棲息領域が少なくなり、排水処理用担体やバイオリクター用担体としては好ましくない。さらに、特許文献 3 の実施例 5 では、PVA 成形物をグルタルアルデヒドを含む水溶液と接触させる方法が記載されているが、この方法で得られる PVA 成形物は孔を有さない。そのため、当該 PVA 成形物を微生物担体として用いた場合、微生物の棲息領域が PVA 成形物の表面に限られてしまい、好ましくない。

[0007] 特許文献 4 には、PVA、アルギン酸ナトリウム及びグルタルアルデヒドの混合水溶液を、多価金属イオンを含有する pH が 3～5 の酸性水溶液に滴下して球状のゲル成形物を製造する方法が記載されている。しかしながら、酸性水溶液の pH が 3～5 である場合には、PVA とアルデヒドの反応に長い時間を要するため、PVA およびアルデヒドが酸性水溶液側に溶出してしまうという問題がある。また、特許文献 4 に記載された方法で得られる PVA 成形物は孔を有さないため、当該 PVA 成形物を微生物担体として用いた場合、微生物の棲息領域が PVA 成形物の表面に限られてしまい、好ましくない。

[0008] また、特許文献 5 には、ポリビニルアルコールおよびジアルデヒド含有液を成形後、pH が 3 以下の酸と接触させることにより得られる、粒径が 1～20 mm、アセタール化度が 1～20 モル%の PVA 成型物が記載されている。この製造方法によれば、グルタルアルデヒドを使用することで、アルデヒドの添加量を抑制し、脆さや製造過程での収縮といった課題を改善することができる。しかしながら、得られる PVA 成形物は孔を有さないため、微

生物の棲息領域がPVA成形物の表面に限られてしまい、好ましくない。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：特開昭64-43188号公報
特許文献2：特開昭58-36630号公報
特許文献3：特開平7-41516号公報
特許文献4：特開平9-157433号公報
特許文献5：特開2010-116439号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0010] 本発明は上記課題を解決するためになされたものであり、強度が高く、微生物の棲息性の良い多孔質含水ゲル成形物を提供することを目的とするものである。また、このような多孔質含水ゲル成形物を安定して連続生産することが可能な製造方法を提供することを目的とするものである。さらに、多孔質含水ゲル成形物からなる微生物担体、担体に担持された微生物によって排水を処理する排水処理方法並びに当該処理方法を実施するための排水処理装置を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

- [0011] 上記課題は、ジアルデヒドでアセタール化されたポリビニルアルコールを含む多孔質含水ゲル成形物であって、孔径が0.1～50 μ mであることを特徴とする多孔質含水ゲル成形物を提供することによって解決される。このとき多孔質含水ゲル成形物が、さらに水溶性多糖を含むことが好ましい。
- [0012] また、前記ポリビニルアルコールのアセタール化度が1～50mol%であることも好ましい。多孔質含水ゲル成形物が粒子であり、該粒子の球相当径が1～20mmであることも好ましい。
- [0013] 上記課題は、上記多孔質含水ゲル成形物の製造方法であって、ポリビニルアルコールとジアルデヒドとを含む水溶液をゲル化させて成形物を得る工程

と、ポリビニルアルコールをジアルデヒドでアセタール化する工程とを備える多孔質含水ゲル成形物の製造方法を提供することによっても解決される。このとき、ポリビニルアルコール、ジアルデヒド、及び水溶性多糖を含む水溶液をゲル化させて成形物を得る工程と、得られた成形物をアニオン換算で0.2～10mol/Lの金属塩を含むpHが3以下の水溶液に接触させてポリビニルアルコールをアセタール化する工程とを備えることが好ましい。

[0014] 上記課題は、多孔質含水ゲル成形物からなる微生物担体を提供することによっても解決される。

[0015] 上記課題は、多孔質含水ゲル成形物からなる担体に担持された微生物によって排水を処理する排水処理方法を提供することによっても解決される。

[0016] 上記課題は、微生物が担持された上記担体を収容した反応槽と、前記反応槽に排水を供給する手段と、前記反応槽から処理水を取り出す手段とを備える排水処理装置を提供することによっても解決される。

発明の効果

[0017] 本発明の多孔質含水ゲル成形物は強度が高く、微生物の棲息性が良い。また、本発明の製造方法によれば、このような多孔質含水ゲル成形物の安定的な連続生産が可能となる。さらに、多孔質含水ゲル成形物からなる微生物担体、担体に担持された微生物によって排水を処理する排水処理方法を提供することもできる。当該排水処理方法によれば、排水の汚濁物質および水量が低減できることから排水施設や環境への負荷を抑えることが可能である。さらにまた当該処理方法を実施するための排水処理装置を提供することもできる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]嫌気性排水処理を実施するための一槽式排水処理装置の一例を示した図である。

[図2]嫌気性排水処理を実施するための二槽式排水処理装置の一例を示した図である。

[図3]好気性排水処理を実施するための装置の一例を示した図である。

[図4]実施例1のゲル成形物(C)の表面のSEM写真である。

[図5]実施例1のゲル成形物(C)の凍結乾燥品の孔径分布である。

[図6]実施例1のゲル成形物(C)をDAPI染色したときの写真である。

[図7]比較例1のゲル成形物(C)をDAPI染色したときの写真である。

[図8]実施例3のゲル成形物(C)の表面のSEM写真である。

[図9]比較例1のゲル成形物(C)の表面のSEM写真である。

発明を実施するための形態

[0019] 本発明は、ジアルデヒドでアセタール化されたポリビニルアルコール(PVA)を含む多孔質含水ゲル成形物に関する。ジアルデヒドによってアセタール化することによって、PVAに架橋構造を導入することができる。

[0020] 多孔質含水ゲル成形物の原料となるPVAは、酢酸ビニルなどのカルボン酸ビニルを重合し、ケン化することによって得られる。平均重合度は、多孔質含水ゲル成形物の強度の観点から、1000以上が好ましく、1500以上がより好ましい。ケン化度は、多孔質含水ゲル成形物の強度の観点から、95mol%以上が好ましく、98mol%以上がより好ましい。

[0021] 多孔質含水ゲル成形物の原料となるPVAとしては、無変性PVAを用いることができる他、本発明の効果を損なわない範囲で種々の変性PVAを用いてもよい。例えば、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸等のカルボキシル基含有単量体又はその塩；アクリルアミドー2-メチルプロパンスルホン酸ソーダ、アリルスルホン酸ソーダ、ビニルスルホン酸ソーダ等のビニルスルホン酸基含有単量体又はその塩；(メタ)アクリルアミド-プロピルトリメチルアンモニウムクロリド等の4級アンモニウム塩含有単量体等のカオチン性単量体；エチレン、プロピレン等の α -オレフィン；(メタ)アクリル酸エステル；アクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-ビニル-2-ピロリドン等のアミド基含有単量体；アルキルビニルエーテル；トリメトキシビニルシラン等のシリル基含有単量体；アリルアルコール、ジメチルアリルアルコール、イソプロペニルアルコール等の水酸基含有単量

体；アリルアセテートジメチルアリルアセテート、イソプロペニルアリルアセテート等のアセチル基含有単量体；塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン含有単量体；スチレン等の芳香族系単量体との共重合体が挙げられる。入手容易性の観点からビニルアルコールの単独重合体が好ましく用いられる。

[0022] 本発明で用いられるジアルデヒドとしては、グリオキサール、マロンアルデヒド、スクシンアルデヒド、グルタルアルデヒド、アジプアルデヒド、マレアルデヒド、タルタルアルデヒド、シトルアルデヒド、フタルアルデヒド、イソフタルアルデヒド、テレフタルアルデヒドなどが例示される。入手容易性の観点からグルタルアルデヒドが好ましい。

[0023] 本発明において、多孔質含水ゲル成形物に含まれるPVAのアセタール化度が1～50mol%であることが好ましい。アセタール化度が50mol%より大きいと、ゲルが脆くなり、かつ収縮が著しく微生物の生息領域が少なくなることから好ましくない。アセタール化度は、30mol%以下がより好ましく、15mol%以下がさらに好ましい。一方、アセタール化度が1mol%未満であると、必要なゲル強度が得られないおそれがある。アセタール化度は、2mol%以上がより好ましい。

[0024] 本発明の多孔質含水ゲル成形物の含水率が50～98重量%であることが好ましい。含水率が50重量%未満であると、多孔質含水ゲル成形物を微生物担体として用いた場合に微生物の棲息性が低下するおそれがある。含水率は、60重量%以上がより好ましく、80重量%以上がさらに好ましい。含水率が98重量%を超えると、多孔質含水ゲル成形物の強度が低下するおそれがある。含水率は、95重量%以下がより好ましい。

[0025] 本発明においては、多孔質含水ゲル成形物の凍結乾燥品の孔径が0.1～50 μ mであることに大きな特徴がある。ここで、本発明における孔径とは水銀ポロシメーターで測定される孔径分布のピーク値のことである。また、水銀ポロシメーターで測定される孔径分布のピーク値が0.1～50 μ mあるとは、横軸を気孔直径とし、縦軸を対数微分気孔体積とする対数気孔径

頻度分布曲線が気孔直径 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲にピークを有することをいう。孔径分布のピーク値が $0.1 \mu\text{m}$ 未満であるとゲル成形物中において微生物の生息領域が少なくなるおそれがある。孔径分布のピーク値は、 $0.2 \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.5 \mu\text{m}$ 以上がより好ましい。一方、孔径分布のピーク値が $50 \mu\text{m}$ を超えると必要なゲル強度が得られないおそれがある。孔径分布のピーク値は、 $30 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $20 \mu\text{m}$ 以下がより好ましい。

[0026] ここで、上記孔径分布測定に用いられる凍結乾燥品は、多孔質含水ゲル成形物を、後述の実施例に記載の方法に従って凍結後に真空乾燥することによって得られる。

[0027] 本発明において、多孔質含水ゲル成形物の形状としては、球状、繊維状、棒状、角形状、円筒状、円柱状等の形状が可能であり、球状であることが好ましい。具体的には円形度が 0.7 以上の球状のものがより好ましい。ここで円形度とは、複数の粒子についてそれぞれ（粒子の投影面積／粒子の最大長を直径とする円の面積）比を求め、それらを算術平均した値をいう。

[0028] 多孔質含水ゲル成形物の形状は粒子が好ましく、当該粒子の球相当径が $1 \sim 20 \text{mm}$ であることも好ましく、 $3 \sim 15 \text{mm}$ であることがより好ましい。ここで、球相当径とは粒子の体積と等しい体積を有する球の直径のことである。多孔質含水ゲル成形物を微生物担体として用いる場合、形状が粒子であり球相当径がこのような範囲であると担体分離の観点から好ましく、担体の取り扱い性も向上する。

[0029] 本発明の多孔質含水ゲル成形物の好適な製造方法は、PVAとジアルデヒドとを含む水溶液をゲル化させてゲル成形物を得る工程と、PVAをジアルデヒドでアセタール化する工程とを備えるものである。

[0030] 上記製造方法における工程の順序は特に限定はされない。ゲル化させてゲル成形物を得る工程とアセタール化する工程を同時に行ってもよい。ゲル化させてゲル成形物を得た後アセタール化してもよい。また、アセタール化した後、ゲル化させても良い。PVAとジアルデヒドとを混合する際の混合方

法は特に限定はされず、バッチでの攪拌機による混合方法などが使用できる。

[0031] また、本発明の多孔質含水ゲル成形物がさらに水溶性多糖を含むことも好ましい。水溶性多糖としては、アルギン酸のアルカリ金属塩、カラギーナン、マンナン、キトサンなどを例示することができる。入手容易性の観点からアルギン酸ナトリウムが好ましい。アルギン酸ナトリウムは、主に褐藻（昆布など）から産出される多糖の一種であり、カルボキシル基を有する α -L-グルロン酸及び β -D-マンヌロン酸という単糖のナトリウム塩から形成されている。

[0032] ここで本発明の多孔質含水ゲル成形物のより好適な製造方法は、PVA、ジアルデヒド及び水溶性多糖を含む水溶液をゲル化させて成形物を得る工程と、得られた成形物をアニオン換算で0.2～10mol/Lの金属塩を含むpHが3以下の水溶液に接触させてPVAをアセタール化する工程とを備えるものである。

[0033] まず、成形物を得る工程において、PVA、ジアルデヒド、及び水溶性多糖を含む混合水溶液を調整する。この混合水溶液が本発明の多孔質含水ゲル成形物の原材料となる。このとき、PVA、ジアルデヒド、及び水溶性多糖は上記で説明したものをを用いればよい。

[0034] この混合水溶液のPVA濃度は、2～10重量%が好ましい。PVAの濃度が高いほど、より強固なゲルを形成するが、必要なゲル強度が得られれば、PVAの濃度が低い方が原料コスト面から有利である。

[0035] この混合水溶液のジアルデヒド濃度は、PVA中の全単量体単位のmol数に対して1～20mol%が好ましい。アルデヒド濃度が、PVA中の全単量体単位のmol数に対して1mol%未満であるとアセタール化反応が効率よく進行せず架橋不足となり、多孔質含水ゲル成形物からのPVAの溶出が多くなるおそれがある。ジアルデヒド濃度は、2mol%以上がより好ましく、3mol%以上がさらに好ましい。一方、アルデヒド濃度が、PVA中の全単量体単位のmol数に対して20mol%を超えると多孔質含水

ゲル成形物が脆くなるとともに、製造過程での収縮が大きくなって含水率が低下するおそれがある。また、多孔質含水ゲル成形物を微生物担体として用いた場合、ゲル成形物の収縮によって微生物の棲息性が低下するおそれがある。そのため排水を分解処理したとき、その分解効率が低下するおそれがある。ジアルデヒド濃度は、 $10\text{ mol}\%$ 以下がより好しく、 $7.5\text{ mol}\%$ 以下がさらに好ましい。混合水溶液のジアルデヒド濃度をこのような範囲とすることで、微生物の棲息性がよい多孔質含水ゲル成形物を得ることができる。

[0036] この混合水溶液の水溶性多糖の濃度は、ゲルの成形性の観点から混合水溶液全体に対して $0.2\sim 4$ 重量%が好ましく、 $0.5\sim 2$ 重量%がより好ましい。

[0037] 上記混合水溶液には、PVAのゲル化及びアセタール化を阻害しない範囲で、微生物、酵素、微生物の培地、補強材、比重を調整する充填材等を加えてもよい。また、上記混合水溶液にはデンプンを加えることが好ましい。上記混合水溶液にデンプンを加えることでアセタール化反応において相分離が促進され、多孔質含水ゲル成形物の孔径が大きくなる。上記混合水溶液中におけるデンプンの濃度は $0.1\sim 10$ 重量%が好ましい。また、上記混合水溶液に加えるデンプンは無変性デンプンを用いることができる他、本発明の効果を損なわない範囲で種々の変性デンプンを用いてもよい。変性デンプンとしては、化学的に澱粉の膨潤を抑制した架橋澱粉、あるいは物理的に変性した湿熱処理澱粉などが挙げられる。

[0038] 以上のようにして調製した混合水溶液を、カチオン含有化合物を含む水溶液に接触させることで、様々な形状のゲル成形物を得ることが可能となる。本明細書において、混合水溶液をカチオン含有化合物を含む水溶液に接触させることを1次凝固と称し、カチオン含有化合物を含む水溶液のことを1次凝固液と称す。

[0039] カチオンとしては、カルシウムイオン、マグネシウムイオン、ストロンチウムイオン、バリウムイオンなどのアルカリ土類金属イオン；アルミニウム

イオン、ニッケルイオン、セリウムイオンなどの多価金属イオン；カリウムイオン；アンモニウムイオンなどが例示される。中でも多価金属イオンが好ましく、アルカリ土類金属がより好ましい。1次凝固液のカチオン含有化合物の濃度は、 $0.05 \sim 0.5 \text{ mol/L}$ が好ましい。

[0040] 接触させる方法としては特に限定はされないが、原材料となる混合溶液を1次凝固液に空気中から滴下する方法でもよいし、液中で接触させる方法でもよく、通常使用する接触方法を適宜選択して使用できる。混合水溶液を1次凝固液に滴下することで、水溶性多糖とカチオンとでイオン結合が形成され、成形物が球状となる。

[0041] 次に、得られたゲル成形物をアニオン換算で $0.2 \sim 10 \text{ mol/L}$ の金属塩を含むpHが3以下の水溶液に接触させてPVAをアセタール化する。本明細書において、1次凝固で得られたゲル成形物を、このような酸および金属塩からなる水溶液に接触させてアセタール化することを2次凝固と称し、酸および金属塩からなる水溶液のことを2次凝固液と称する。

[0042] PVAをアセタール化する工程において、酸および金属からなる2次凝固液を調製する。2次凝固液に含まれる酸としては、硫酸、塩酸、リン酸、硝酸、酢酸、シュウ酸などの酸や、硫酸水素ナトリウム、硫酸水素アンモニウムなどの酸性塩を例示することができる。酸濃度が低いと反応時間がかかり、ゲル成形物からPVAやジアルデヒドが溶出することから、2次凝固液のpHが3以下であることが好ましく、2.5以下がより好ましく、2以下がさらに好ましい。

[0043] 2次凝固液に含まれる金属塩としては、硫酸塩、塩酸塩、リン酸塩、硝酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、酒石酸塩などを例示することができ、その中でも硫酸塩、塩酸塩が好ましい。また、カチオン種としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属を例示することができる。2次凝固液の金属塩の濃度はアニオン換算で $0.2 \sim 10 \text{ mol/L}$ が好ましい。2次凝固液の金属塩の濃度がアニオン換算で 0.2 mol/L 未満であるとゲル成形物中に多孔構造が形成されないおそれがあり、 0.4 mol/L 以上がより好ましい。一方、

2次凝固液の金属塩の濃度がアニオン換算で10mol/Lを超えるとスケールが発生するおそれがあり、2mol/L以下がより好ましい。

[0044] 1次凝固で得られたゲル成形物を2次凝固液に接触させるときの2次凝固液の温度は20～80℃が好ましい。20℃未満では、反応時間が長くなるため2次凝固液中にPVAやアルデヒドが溶出するおそれがある。また、80℃を超えるとプラントの酸による腐食が激しく、好ましくない。

[0045] 1次凝固で得られたゲル成形物を2次凝固液に接触させることで、ゲル成形物中のPVAをアセタール化させる。アセタール化反応が進行するにつれて、親水性であったPVAが疎水性になり相分離が誘起され、ゲル成形物中に多孔構造が形成される。そして、得られたゲル成形物を適宜洗浄等することで多孔質含水ゲル成形物が作製される。

[0046] このようにして得られた多孔質含水ゲル成形物は、マクロな三次元網目構造を有し、弾力がある。また、多孔質含水ゲル成形物からのPVA溶出も非常に少ない。そして、製造過程での収縮もほとんどなく、高含水率である。製造過程において、反応浴（1次凝固液、2次凝固液）中へのPVAやジアルデヒド（架橋剤）の溶出が非常に少ないため、安定した連続生産が可能となる。このようにして得られた多孔質含水ゲル成形物は、長期間にわたって変形、損壊しない強度を有し、水や各種薬液に対しても侵されにくく、連続使用が可能である。さらに、微生物の棲息性が良いことから、排水処理やバイオリクター用の担体としての実用性が高い。

[0047] さらに、このようにして得られた多孔質含水ゲル成形物は、排水処理用微生物担体又は生体触媒の担体として好適に利用できるだけでなく、保水剤、保冷剤、眼・皮膚・関節などの生体ゲルの代替、薬物の徐放材、アクチュエーターの基材としても利用できる。

[0048] 本発明の好適な実施態様は、上記多孔質含水ゲル成形物からなる微生物担体である。そして当該担体に担持された微生物によって排水を処理することである。このとき、担体に担持される微生物は、嫌気性微生物であっても好気性微生物であってもよい。特に上記多孔質含水ゲル成形物は嫌気性排水処

理の微生物担体として好適である。上記多孔質含水ゲル成形物は、その表面のみだけでなく内部まで微生物が棲息可能だからである。微生物の種類は処理すべき排水の汚れや種類によって適宜選択すればよい。

[0049] 多孔質含水ゲル成形物に嫌気性微生物を担持させる方法としては、特に限定はされないが、多孔質含水ゲル成形物と、嫌気性消化汚泥とを排水処理装置の反応槽内で混合する方法などが例示される。このように、多孔質含水ゲル成形物と嫌気性消化汚泥とを混合することで、嫌気性消化汚泥に含まれる嫌気性微生物が多孔質含水ゲル成形物に担持される。一方、多孔質含水ゲル成形物に好気性微生物を担持させる方法も、特に限定はされないが、多孔質含水ゲル成形物と、活性汚泥とを排水処理装置の反応槽に加える方法などが例示される。このように、多孔質含水ゲル成形物と好気性消化汚泥（活性汚泥）とを混合することで、活性汚泥に含まれる好気性微生物が多孔質含水ゲル成形物に担持される。

[0050] また、多孔質含水ゲル成形物を微生物や栄養成分を含む水溶液に加え、多孔質含水ゲル成形物に予め微生物を担持させたものを、排水処理装置の反応槽に加える方法を採用してもよい。しかしながら、このような方法を採用しなくとも本発明の多孔質含水ゲル成形物には十分に微生物が担持される。したがって、多孔質含水ゲル成形物に予め微生物を担持させずに排水処理装置の反応槽に加える方法が好適に採用できる。

[0051] 処理される排水の種類としては、微生物が分解することのできる排水であれば特に限定はされないが、トイレなどから排出される污水、炊事や洗濯などに伴って排出される雑排水、工場や事業所などから排出される工業排水などを例示することができる。処理される排水は、固形性成分を主とする泥状であっても、溶解性成分を主とする液状であってもかまわない。

[0052] また、担体に担持された微生物が嫌気性微生物である場合、担体を収容した嫌気性反応槽と、嫌気性反応槽に排水を供給する手段と、嫌気性反応槽から処理水を取り出す手段とを備えることが好ましい。以下、嫌気性排水処理を実施するための好ましい装置の具体例について説明する。

[0053] 図1は、嫌気性排水処理を実施するための一槽式嫌気性排水処理装置の一例を示した図である。図1において、嫌気性反応槽2内には嫌気性消化汚泥に含まれる嫌気性微生物が担持された多孔質含水ゲル成形物が収容されている。家庭、工場、事業所などから排出された排水（原水）が原水ポンプ1によって嫌気性反応槽2に流入される。このとき原水の流入量は、図示しない流量計で測定され調節弁等で調節されてもよい。

[0054] 嫌気性反応槽2内では、担体に担持された嫌気性微生物によって、原水中の炭水化物、たんぱく質、脂質などの有機化合物が有機酸などへ分解処理される（酸生成）。このとき、嫌気性反応槽2内は図示しない温度計や加熱ヒーターなどを用いて嫌気性微生物による分解処理の至適温度に設定してもよい。また、pH測定器で嫌気性反応槽2内のpHを測定し、嫌気性微生物による分解処理に最適なpHとなるようにしてもよい。また、嫌気性反応槽2内では、担体に担持された嫌気性微生物によって、有機酸がさらに分解処理され、メタンガスや二酸化炭素などのガスが発生する（メタン発酵）。このガスは排ガスラインなどによって嫌気性反応槽2の外に排出される。

[0055] そして、嫌気性反応槽2内で処理された原水は処理水として、処理水排出ポンプ3によって嫌気性反応槽2から排出される。このとき、必要に応じて処理水の一部又は全部を図示しないポンプなどによって再び嫌気性反応槽2に流入させて原水を循環処理してもよい。

[0056] また、上述した図1の装置は一槽式嫌気性排水処理装置であるが二槽式嫌気性排水処理装置としてもかまわない。図2は、嫌気性排水処理を実施するための二槽式嫌気性排水処理装置の一例を示した図である。一般的に二槽式嫌気性排水処理装置では、酸生成とメタン発酵とを2槽に分けて行う。

[0057] 図2に示すように、二槽式嫌気性排水処理装置は、酸生成槽4及びメタン発酵槽5を備えている。そして、酸生成槽4及び／又はメタン発酵槽5には嫌気性微生物が担持された多孔質含水ゲル成形物が収容されている。そして、家庭、工場、事業所などから排出された排水（原水）が原水ポンプ1によってまず酸生成槽4に流入される。酸生成槽4内では原水中の有機化合物の

低分子化及び有機酸への転換が行われる。

[0058] そして、酸生成槽 4 で有機酸が生成した処理水は、メタン発酵槽流入ポンプ 6 によって、メタン発酵槽 5 に流入される。メタン発酵槽 5 では、酢酸などの有機酸がメタン発酵菌によってメタンガスと二酸化炭素に分解される。これら反応ガスは排ガスラインなどによってメタン発酵槽 5 の外に排出される。メタン発酵槽 5 内で処理された処理水は、処理水排出ポンプ 3 によってメタン発酵槽 5 から排出される。

[0059] 次に、好気性排水処理を実施するための好ましい態様を説明する。

[0060] 担体に担持された微生物が好気性微生物である場合、担体を収容した好気性反応槽と、好気性反応槽に酸素を供給する手段と、好気性反応槽に排水を供給する手段と、好気性反応槽から処理水を取り出す手段とを備えることが好ましい。以下、好気性排水処理を実施するための好ましい装置の具体例について説明する。

[0061] 図 3 は、好気性排水処理を実施するための装置の一例を示した図である。図 3 において、好気性反応槽 7 内には好気性微生物が担持された多孔質含水ゲル成形物が収容されている。

[0062] 好気性反応槽 7 内では、担体に担持された好気性微生物によって、原水中の有機物が分解処理される。また、好気性反応槽 7 には槽内を曝気するブローアが備えられる。ブローアは、好気性反応槽 7 内を、好気性微生物による分解処理に最適な DO (Dissolved Oxygen ; 溶存酸素) 濃度に保持できるものであれば特に限定はされない。

[0063] また、図 3 に示した好気性微生物による排水処理装置においても、原水の流入量を調節してもよい。好気性反応槽 7 内の pH や温度も好気性微生物による分解処理に最適な範囲にすればよい。必要に応じて処理水の一部又は全部を図示しないポンプなどによって再び好気性反応槽 7 に流入させて原水を循環処理してもよい。

実施例

[0064] 以下、実施例により本発明の多孔質含水ゲル成形物について具体的に説明

するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

[0065] 実施例 1

PVA濃度が6.0g/Lとなるように、PVA（株式会社クラレ製、平均重合度1700、ケン化度99.8m.o.l%）に水を加え、熱水中で60分間処理しPVAを溶解した。このPVA水溶液に、1g/Lとなるようにアギン酸ナトリウムを加え、30分間攪拌溶解を行なった。さらに、この水溶液に50%グルタルアルデヒド水溶液をPVA中の全単量体単位のm.o.l数に対して3.7m.o.l%となるように添加した後、十分に混合し混合水溶液を調製した。この混合水溶液100gを先端に内径2mmのノズルをとりつけた内径3.2mmのシリコンチューブを装着したローラーポンプにより5mL/分の速度で送液し、スターラーで攪拌した濃度0.1m.o.l/Lの塩化カルシウム水溶液からなる1次凝固液に1Lに滴下した。滴下した液滴は塩化カルシウム水溶液中で球状化して沈降した。

[0066] この球状成形物（A）を塩化カルシウム水溶液から分離し、2次凝固液（B）（40℃、硫酸10g/L及び硫酸ナトリウム60g/Lを含む水溶液）1リットルに60分間浸漬した。その後、成形物を2次凝固液（B）から分離し水洗した。その結果、直径約5.7mmの柔軟性に富んだ球状のグル成形物（C）が得られた。グル成形物（C）を凍結乾燥した後、金を蒸着させてから電子顕微鏡でグル成形物（C）の表面を観察した。グル成形物（C）の表面のSEM写真を図4に示す。得られたSEM写真から、実施例1のグル成形物（C）の表面には、0.5～2μm程度の孔が多数存在することかわかった。

[0067] また、このグル成形物（C）の含水率は94重量%であり、PVAのアセタル化度は4m.o.l%であった。このグル成形物（C）の製品物性および反応液の発生異物量を確認するため、下記に示す方法により、孔径、体積保持率、PVA溶出率、反応液異物発生量、強度、TOC除去速度測定、微生物分布、及び生物処理試験時の微生物量をそれぞれ測定した。結果を表1にまとめて示す。

[0068] [孔径]

実施例 1 のゲル成形物 (C) を液体窒素で凍結した後、 -50°C で乾燥した。そして水銀ポロシメーターを使用して水銀圧入法により孔径 (孔径分布のピーク値) を測定した。具体的には、 70°C で乾燥した試料を、Quantachrome 社製の水銀ポロシメーター「ポアラスター 60GT」を用いて水銀圧入法にて測定した。結果を図 5 に示す。

[0069] [体積保持率]

上記球状成形物 (A) 100 個の体積を a 立方センチメートルとし、ゲル成形物 (C) 100 個の体積を c 立方センチメートルとして、

$$\text{体積保持率 (\%)} = (c/a) \times 100$$

と定義した。実施例 1 のゲル成形物 (C) の体積保持率は 105% であった。

[0070] [PVA 溶出率 ($\text{g-PVA}/\text{kg-ゲル}$)]

実施例 1 のゲル成形物 (C) 約 2 g に対して、9 倍の重量の水を加えたものをホモジナイザーにて粉碎した後、 121°C で 15 分オートクレーブ処理した。この上清を採取し PVA 濃度を測定した。PVA 溶出量はゲル成形物 (C) 1 kg あたりの量として表現した。実施例 1 のゲル成形物 (C) の PVA 溶出率は 0.01 ($\text{g-PVA}/\text{kg-ゲル}$) であった。

[0071] [反応液異物発生量 ($\text{g-SS}/\text{kg-PVA}$)]

反応液異物発生量は、反応後の 2 次凝固液 (B) を 1 ミクロンのフィルターでろ過し、 105°C 、1 時間乾燥させた後の固形分 (SS ; Suspended Solids) の重量を測定することにより評価した。ここで述べる反応液異物発生量とは、PVA を化学架橋 (アセタール化) させるための反応液に発生した異物の量である。異物の量は、反応後の 2 次凝固液 (B) を 1 ミクロンのフィルターでろ過を行ない、 105°C 、1 時間乾燥させた後の固形分 (SS) の重量を測定することにより評価した。反応液異物発生量は使用した PVA 重量 1 kg あたりに発生した異物の量として表現した。その結果、固形分 (SS) は確認されなかった。

[0072] [強度]

ゲル成形物（C）を1つ平面状に静置し、上部から1kgの荷重を30秒かけてから荷重を除いた後の形状の変化を肉眼で観察し、以下の評価基準に基づいて評価した。

評価基準

A：球状を保つ。

B：平面状になるが回復する。

C：つぶれる。

実施例1のゲル成形物（C）は評価はAであり、球状を保つことがわかった。

[0073] [TOC（Total Organic Carbon）除去速度（mg-TOC/（L-ゲル・h））]

微生物棲息性に優れているゲル成形物はTOC除去速度が速い。そこでゲル成形物の微生物棲息性の指標としてTOC除去速度を測定した。具体的には、実施例1のゲル成形物（C）100gを株式会社クラレ倉敷事業所の排水処理施設の汚泥に3日間浸漬した後、ゲル成形物（C）を取り出した。そして水を加えて1Lとし、かつ曝気した槽内に、TOC500mg/Lに調整した排水を供給し、ゲル重量当たりのTOC除去速度を求めた。その結果、TOC除去速度は2054mg-TOC/（L-ゲル・h）であった。

[0074] [微生物分布（生物処理試験時の微生物の分布）]

生物処理に供した実施例1のゲル成形物（C）をDAPI（4',6-DiAmidino-2-PhenylIndole）染色して、蛍光顕微鏡により染色された微生物の分布を観察した。図6は実施例1のゲル成形物（C）をDAPI染色したときの中心部の写真である。そして得られた写真から微生物がゲル成形物（C）のどこに分布しているかを以下の評価基準に基づいて確認した。

評価基準

A：微生物がゲルの外側だけではなく内側にも分布している。

B：微生物がゲルの内側には分布していない。

実施例 1 のゲル成形物 (C) は評価は A であった。また、図 6 に示すように中心部において、微生物の染色部位が多数観察された。

[0075] [微生物量 (生物処理試験時の微生物量)]

生物処理に供した実施例 1 のゲル成形物 (C) を DAPI 染色して蛍光顕微鏡により観察した後、Media Cybernetics 社製の画像解析装置「Image-Pro Plus」で明度分布を解析した。明度分布のレンジは 0-255 で、数値が高いほど画像上明るく、微生物量が多い。

評価基準

A：明度分布が 200-255 にあり、微生物が多量に存在することが確認される。

B：明度分布が 100-150 にあり、微生物の存在が少量しか認められない。

実施例 1 のゲル成形物 (C) は評価は A であった。

[0076] 実施例 2

実施例 1 において、2 次凝固液 (B) の硫酸濃度を 30 g/L、硫酸ナトリウム濃度を 150 g/L とした以外は実施例 1 と同様の方法でゲル成形物 (C) を作製した。その結果、直径約 5.3 mm の柔軟性に富んだ球状のゲル成形物 (C) が得られた。得られたゲル成形物 (C) についても実施例 1 と同様に種々測定した。結果を表 1 に示す。

[0077] 実施例 3

実施例 1 において、混合水溶液に 0.3 g/L となるように変性デンプンを加え、さらに 2 次凝固液 (B) の硫酸濃度を 30 g/L、硫酸ナトリウム濃度を 150 g/L とした以外は実施例 1 と同様の方法でゲル成形物 (C) を作製した。その結果、直径約 5.3 mm の柔軟性に富んだ球状のゲル成形物 (C) が得られた。実施例 3 のゲル成形物 (C) の表面の SEM 写真を図 8 に示す。得られた SEM 写真から、実施例 3 のゲル成形物 (C) の表面には、2-20 μ m 程度の孔が多数存在することがわかった。得られたゲル成形物 (C) についても実施例 1 と同様に種々測定した。結果を表 1 に示す。

[0078] 実施例 4

実施例 1 において、2 次凝固液 (B) を 4 0℃、3 0 g / L の塩酸、1 5 0 g / L の塩化ナトリウムを含む水溶液に代えた以外は実施例 1 と同様の方法でゲル成形物 (C) を作製した。その結果、直径約 5 . 2 mm の柔軟性に富んだ球状のゲル成形物 (C) が得られた。得られたゲル成形物 (C) についても実施例 1 と同様に種々測定した。結果を表 1 に示す。

[0079] 実施例 5

実施例 1 において、P V A 中の全単量体単位の m o l 数に対して 2 . 2 m o l % となるように P V A 水溶液に 5 0 % グルタルアルデヒド水溶液を添加し、さらに 2 次凝固液 (B) の硫酸濃度を 3 0 g / L、硫酸ナトリウム濃度を 1 5 0 g / L とした以外は実施例 1 と同様の方法でゲル成形物 (C) を作製した。その結果、直径約 6 . 2 mm の柔軟性に富んだ球状のゲル成形物 (C) が得られた。得られたゲル成形物 (C) についても実施例 1 と同様に種々測定した。結果を表 1 に示す。

[0080] 実施例 6

実施例 1 において、P V A 中の全単量体単位の m o l 数に対して 1 0 . 0 m o l % となるように P V A 水溶液に 5 0 % グルタルアルデヒド水溶液を添加し、さらに 2 次凝固液 (B) の硫酸濃度を 3 0 g / L、硫酸ナトリウム濃度を 1 5 0 g / L とした以外は実施例 1 と同様の方法でゲル成形物 (C) を作製した。その結果、直径約 4 . 7 mm の球状のゲル成形物 (C) が得られた。得られたゲル成形物 (C) についても実施例 1 と同様に種々測定した。結果を表 1 に示す。

[0081] 比較例 1

実施例 1 において、2 次凝固液 (B) を 4 0℃、硫酸の濃度を 5 0 g / L にして、硫酸ナトリウムを加えなかった以外は実施例 1 と同様の方法でゲル成形物 (C) を作製した。その結果、直径約 5 . 2 mm の柔軟性に富んだ球状のゲル成形物 (C) が得られた。また、比較例 1 のゲル成形物 (C) の表面の S E M 写真を図 9 に示す。得られた S E M 写真から、比較例 1 のゲル成

形物（C）の表面には孔は存在しないことがわかった。得られたゲル成形物（C）についても実施例1と同様に種々測定した。結果を表1に示す。また、生物処理に供した比較例1のゲル成形物（C）をDAPI（4',6-DiAmidino-2-PhenylIndole）染色して、蛍光顕微鏡により染色された微生物の分布を観察した。図7は比較例1のゲル成形物（C）をDAPI染色したときの中心部の写真である。そして得られた写真から微生物がゲル成形物（C）のどこに分布しているかを前述の評価基準に基づいて確認したところ、比較例1のゲル成形物（C）は評価はBであった。また、図7に示すように中心部において、微生物の染色部位が観察されず、比較例1のゲルでは、微生物が中心部まで進入していないことがわかる。

[0082] 比較例2

PVA濃度が6.0 g/Lとなるように、PVA（株式会社クラレ製、平均重合度1700、ケン化度99.8 mol%）に水を加え、オートクレーブで121℃、30分間処理しPVAを溶解した。このPVA水溶液に1.0%となるようにアルギン酸ナトリウムを加え、30分間攪拌溶解を行い、グルタルアルデヒドを加えずに混合水溶液を得た。この混合水溶液100gを先端に内径2mmのノズルをとりつけた内径3.2mmのシリコンチューブを装着したローラーポンプにより5mL/分の速度で送液し、スターラーで攪拌した濃度0.1 mol/Lの塩化カルシウム水溶液1Lに滴下した。滴下した液滴は塩化カルシウム水溶液中で球状化して沈降した。

[0083] この球状成形物（A）を塩化カルシウム水溶液から分離し、2次凝固液（B）（40℃、ホルムアルデヒド30 g/L、硫酸200 g/L、硫酸ナトリウム80 g/Lの混合水溶液）1リットルに60分間浸漬した。その後、成形物を2次凝固液（B）から分離し水洗した。その結果、直径約4mmの柔軟性に富んだ球状のゲル成形物（C）が得られた。得られた比較例2のゲル成形物（C）についても実施例1と同様に種々測定した。結果を表1に示す。

[0084] 比較例3

比較例 2 において、球状成形物 (A) を塩化カルシウム水溶液から分離した後、2 次凝固液 (B) に浸漬せずに、 $-27 \pm 3^{\circ}\text{C}$ で 20 時間凍結させた後、常温で解凍した以外は比較例 2 と同様の方法でゲル成形物 (C) を作製した。その結果、直径約 5.5 mm の球状のゲル成形物 (C) が得られた。得られたゲル成形物 (C) についても実施例 1 と同様に種々測定した。結果を表 1 に示す。

[0085] 比較例 4

比較例 2 において、球状成形物 (A) を塩化カルシウム水溶液から分離した後、2 次凝固液 (B) (40°C 、硫酸 50 g/L、グルタルアルデヒド 5 g/L の水溶液) 1 リットルに 60 分間浸漬した以外は比較例 2 と同様の方法でゲル成形物 (C) を作製した。その結果、直径約 3.6 mm の球状のゲル成形物 (C) が得られた。得られたゲル成形物 (C) についても実施例 1 と同様に種々測定した。結果を表 1 に示す。

[0086]

[表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
		6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
混合水溶液	PVA (g/L)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.3	1.4	0.5	0	0	0
	グルタルアルデヒド* (g/L)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	アルギン酸ナトリウム (g/L)	0	0	0.3	0	0	0	0	0	0	0
	デンプン (g/L)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
1次凝固定液(A)	塩化カルシウム (mol/L)	10	30	30	0	30	30	50	200	—	50
	硫酸 (g/L)	0	0	0	30	0	0	0	0	—	0
	塩酸 (g/L)	60	150	150	0	150	150	0	80	—	0
	硫酸ナトリウム (g/L)	0	0	0	150	0	0	0	0	—	0
2次凝固定液(B)	塩化ナトリウム (g/L)	0	0	0	0	0	0	0	0	—	0
	硫酸ナトリウム (g/L)	0	0	0	0	0	0	0	30	—	0
	ホルムアルデヒド* (g/L)	0	0	0	0	0	0	0	0	—	5
	グルタルアルデヒド* (g/L)	0.7	0.2	0.2	-0.2	0.2	0.2	0.0	-0.6	—	0.0
pH		5.7	5.3	5.3	5.2	6.2	4.7	5.2	4	5.5	3.6
球相当径 (mm)		94	93	93	92	95	91	92	89	94	78
含水率 (重量%)		96	96	96	96	98	90	96	50	100	60
ビニルアルコール単位含有量 (mol%)		4	4	4	4	2	10	4	50	0	40
アセタール化度 (mol%)		2	5	15	2	10	1	なし	10	4	なし
孔径 (μm)		105	90	90	85	124	70	85	60	100	30
体積保持率 (%)		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	690	0.01
PVA溶出率 (g-PVA/kg-ゲル)		0	0	0	0	0	0	0	15	—	0
反応液異物発生量 (g-SS/kg-PVA)		A	A	A	A	B	C	C	A	C	C
強度		2054	2125	2039	2132	1995	2102	1203	1652	673	130
TOC除去速度 (mg-TOC/(L-ゲル・h))		A	A	A	A	A	A	B	A	A	C
微生物分布		A	A	A	A	A	A	B	A	A	C
微生物量		A	A	A	A	A	A	B	B	B	B

[0087] 表 1 に示すように、本発明の構成を満足する実施例 1 ～ 6 のゲル成形物（C）は、成形物中に多孔構造が形成された。また、実施例 1 ～ 6 のゲル成形物（C）は、微生物の棲息性も良いことがわかった。一方、比較例 1 に示されるように、2 次凝固液に金属塩が含まれていない場合、成形物中に多孔構造が形成されず、強度、微生物分布、及び微生物量が劣ることがわかった。また、比較例 2 に示されるように、混合水溶液がグルタルアルデヒドを含まず、2 次凝固液中のホルムアルデヒドでアセタール化した場合には、体積保持率が大きく低下し、微生物量が低下する上に凝固液に異物が発生した。さらに、比較例 3 に示されるように、アセタール化させずに凍結解凍によって得られたゲル成形物（C）は、PVA が流失し強度及び微生物量が劣ることもわかった。また、比較例 4 に示されるように、混合水溶液がグルタルアルデヒドを含まず、2 次凝固液中のグルタルアルデヒドでアセタール化した場合には、多孔構造が形成されず、かつ脆弱なゲルとなった。

[0088] 次に、本発明の多孔質含水ゲル成形物を微生物の担体として用いて排水処理をした例について具体的に説明する。

[0089] 実施例 7

図 1 に示した嫌気性排水処理装置を用いて嫌気性排水処理試験を実施した。すなわち、容量が 8 L の嫌気性反応槽 2 からなる排水処理試験装置を用いて、食品会社の実排水による嫌気性排水処理試験を実施した。実施例 1 の多孔質含水ゲル成形物を槽容積の 30 容量%充填した。さらに、MLSS (Mixed Liquor Suspended Solids) が 5000 mg/L となるように、同槽に嫌気性消化汚泥を投入した。排水負荷は、COD_{Cr} ((Chemical Oxygen Demand) Cr、二クロム酸カリウムを酸化剤として用いたときの化学的酸素要求量) が 5000 mg/L、原水量が 1.2 L/日から運転を開始した。その後、原水の流量を段階的に上げた。負荷アップ幅は前段階の容積負荷に対し 20%とした。結果、原水流量が 96 L/日、COD_{Cr} 容積負荷が 60 kg/m³・日において、COD_{Cr} 除去率が 80%、かつメタン発酵槽内の有機酸濃度が管理値である 500 mg/L を大きく下回る数値で推移した。生

物処理性能は非常に良好であった。この際の嫌気反応槽 2 内の担体を採取し、担体中心部付近の薄膜切片を作成し、担体に生息する微生物を F I S H (Fluorescence In Situ Hybridization) 法で染色し、蛍光顕微鏡で観察した。その結果、担体内部には酸生成菌およびメタン生成菌が共存していることが確認された。

[0090] 実施例 8

実施例 8 は図 3 に示した好気性排水処理装置を用いて好気性排水処理試験を実施した例である。すなわち、容量が 2 L の好気性反応槽 7 からなる排水処理試験装置を用いて、化学会社の実排水による好気性排水処理試験を実施した。実施例 1 の多孔質含水ゲル成形物を槽容積の 10 容量%充填した。さらに、MLSS が 5000 mg/L となるように、同槽に汚泥を投入した。排水負荷は BOD (Biochemical Oxygen Demand) が 1000 mg/L、原水量が 0.8 L/日から運転を開始した。その後、原水の流量を段階的に上げた。負荷アップの基準は BOD 除去率が 80%以上とし、負荷アップの幅は前段階の容積負荷に対し 20~40%とした。結果、原水流量が 0.8~6 L、BOD 容積負荷が 0.4~3 kg/m³・日において、概ね BOD 除去率が 80%を推移し、生物処理性能は非常に良好であった。

[0091] 比較例 5

比較例 5 は、比較例 1 のゲル成形物を微生物担体として用いて嫌気性排水処理を行った例である。図 1 に示した嫌気性排水処理装置を用いて、比較例 1 のゲル成形物を槽容積の 30 容量%充填した。槽容量および初期投入の嫌気消化汚泥濃度、排水種、排水負荷アップ方法は実施例 1 と同じである。排水負荷は COD_{cr} が 5000 mg/L、原水量が 1.2 L/日から運転を開始した。その後、原水流量を段階的に上げた。負荷アップ幅は前段階の容積負荷に対し 20%とした。結果、原水流量が 16 L/日、COD_{cr} 容積負荷が 10 kg/m³・日において、COD_{cr} 除去率が 80%、かつメタン発酵槽 5 内の有機酸濃度が管理値である 500 mg/L を下回る数値で推移し、生物処理性能は良好であった。しかしながら、さらに流量を 18 L/日

とすると槽内有機酸濃度が 1000 mg/L と管理値以上になり、 COD_{cr} 除去率も 60% に低下して負荷を上げることができなかった。また、槽内担体を採取し、担体中心部付近の薄膜切片を作成し、担体に生息する微生物をFISH法により染色し、蛍光顕微鏡で観察した。その結果、担体内部には微生物が観察されず、担体表面にのみ微生物が生息していることが確認された。

[0092] 比較例 6

比較例 6 は、微生物担体として比較例 2 のゲル成形物を用いて嫌気性排水処理を行った例である。図 1 に示した嫌気性排水処理装置を用いて、比較例 2 のゲル成形物を槽容積の 30% 充填した。排水負荷は COD_{cr} が 5000 mg/L 、原水量が 1.2 L/日 から運転開始した。その後、原水流量を段階的に上げた。負荷アップ幅は前段階の容積負荷に対し 20% とした。結果、原水流量が 32 L/日 、 COD_{cr} 容積負荷が $20\text{ kg/m}^3 \cdot \text{日}$ において生物処理性能は良好であった。しかしながら、さらに流量を 38 L/日 とすると槽内有機酸濃度が 1000 mg/L と管理値以上になり、 COD_{cr} 除去率も 50% に低下して負荷を上げることができなかった。 COD_{cr} 容積負荷が $20\text{ kg/m}^3 \cdot \text{日}$ の嫌気反応槽 2 内担体を採取し、担体中心部付近の薄膜切片を作成し、担体に生息する微生物をFISH法により染色し、蛍光顕微鏡で観察した。その結果、担体内部には酸生成菌およびメタン生成菌が共存していることが確認されたが、蛍光強度が実施例 7 の担体と比較して菌量は著しく少なかった。

[0093] 比較例 7

比較例 7 は、図 2 に示した嫌気性排水処理装置を用いて、槽内に担体を充填せずに嫌気性排水処理試験を実施した例である。すなわち、容量が 2 L の酸発酵槽 4 と容量が 8 L のメタン発酵槽 5 からなる二槽式排水処理試験装置を用いて、実排水による嫌気性排水処理試験を実施した。メタン発酵槽 5 へは初期にグラニュール汚泥を槽容積の 20% 充填した。排水種は実施例 1 と同じである。供給する原水は COD_{cr} が 5000 mg/L になるように希

釈し、メタン発酵槽 5 からの排出水の有機酸濃度の管理値を 300 mg/L 以下とした。初期の原水供給量は 1.2 L/日 で運転開始した。その後、原水流量を段階的にアップさせた。結果、原水供給量が 32 L/日 、 COD_{cr} 容積負荷が $20 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{日}$ までは安定した処理性が得られた。しかしながら、さらに原水供給量を上げたところ、メタン発酵槽 5 内有機酸濃度が上昇したため処理を終了した。また、原水を酸生成槽 4 に導入せず、直接メタン発酵槽 5 に導入する方式で、排水種、排水負荷を同じとし、嫌気処理試験を追試した。しかしながら、原水供給量が 5 L/日 を超えた点から槽内有機酸濃度が上昇した。最大 COD_{cr} 容積負荷が $5 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{日}$ が限界であった。

[0094] 比較例 8

比較例 8 は、微生物担体として比較例 1 のゲル成形物を用いて好気性排水処理を行った例である。図 3 に示した好気性排水処理装置を用いて、比較例 1 のゲル成形物を槽容積の 10 容量%充填した。結果、原水流量が $0.8 \sim 2 \text{ L/日}$ 、 BOD 容積負荷が $0.4 \sim 1 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{日}$ において、概ね BOD 除去率が 80% を推移し、生物処理性能は非常に良好であった。しかしながら、原水流量が 2.6 L/日 、 BOD 容積負荷が $1.3 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{日}$ において、 BOD 除去率が 60% に低下したため処理を終了した。

[0095] 比較例 9

比較例 9 は、微生物担体として比較例 2 のゲル成形物を用いて好気性排水処理を行った例である。図 3 に示した好気性排水処理装置を用いて、比較例 2 のゲル成形物を槽容積の 10 容量%充填した。槽容量および初期投入の汚泥濃度、排水種、排水負荷アップ方法は実施例 8 と同じである。結果、原水流量が $0.8 \sim 2 \text{ L/日}$ 、 BOD 容積負荷が $0.4 \sim 1 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{日}$ において、概ね BOD 除去率が 80% を推移し、生物処理性能は非常に良好であった。しかしながら、原水流量が 2.6 L/日 、 BOD 容積負荷が $1.3 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{日}$ において、 BOD 除去率が 60% に低下したため処理を終了した。

符号の説明

- [0096]
- 1 原水ポンプ
 - 2 嫌気性反応槽
 - 3 処理水排出ポンプ
 - 4 酸生成槽
 - 5 メタン発酵槽
 - 6 メタン発酵槽流入ポンプ
 - 7 好気性反応槽

請求の範囲

- [請求項1] ジアルデヒドでアセタール化されたポリビニルアルコールを含む多孔質含水ゲル成形物であって、
 孔径が0.1～50 μm であることを特徴とする多孔質含水ゲル成形物。
- [請求項2] さらに水溶性多糖を含む請求項1に記載の多孔質含水ゲル成形物。
- [請求項3] 前記ポリビニルアルコールのアセタール化度が1～50 mol %である請求項1又は2に記載の多孔質含水ゲル成形物。
- [請求項4] 前記多孔質含水ゲル成形物が粒子であり、該粒子の球相当径が1～20 mmである請求項1～3のいずれかに記載の多孔質含水ゲル成形物。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれかに記載の多孔質含水ゲル成形物の製造方法であって、
 ポリビニルアルコールとジアルデヒドとを含む水溶液をゲル化させて成形物を得る工程と、
 ポリビニルアルコールをジアルデヒドでアセタール化する工程とを備える多孔質含水ゲル成形物の製造方法。
- [請求項6] ポリビニルアルコール、ジアルデヒド、及び水溶性多糖を含む水溶液をゲル化させて成形物を得る工程と、
 得られた成形物をアニオン換算で0.2～10 mol/Lの金属塩を含むpHが3以下の水溶液に接触させてポリビニルアルコールをアセタール化する工程とを備える請求項5に記載の多孔質含水ゲル成形物の製造方法。
- [請求項7] 請求項1～4のいずれかに記載の多孔質含水ゲル成形物からなる微生物担体。
- [請求項8] 請求項7に記載の担体に担持された微生物によって排水を処理する排水処理方法。
- [請求項9] 微生物が担持された請求項7に記載の担体を収容した反応槽と、前

記反応槽に排水を供給する手段と、前記反応槽から処理水を取り出す手段とを備える排水処理装置。