

### 3. 研究結果と考察

#### 3. 1. 1 メタンマイクロバブル発生装置

メタンをマイクロバブル化するメタンマイクロバブル発生装置を開発した。これは微細加工した多孔板に発振機から特定周波数で振動を与え、ガスが多孔板の孔を通過する際に微細化されて水中に噴出する仕組みの新規装置である。多孔板の孔のサイズや形をガス圧力、流量とともに検討、調整した結果、振動多孔板の孔径は10  $\mu\text{m}$ 、ピッチ間隔100または150  $\mu\text{m}$ の千鳥配置（Bタイプ）。振動は多孔板周囲に取り付けられた圧電素子によって与えられ、発信器の信号を増幅して圧電素子に供給し周波数を100 kHzとした。

#### 3. 1. 2 マイクロバブル発生装置を組み込んだメタンマイクロバブル化リアクター

メタンマイクロバブル発生装置を組み込んだリアクターを開発した。リアクター形状は、マイクロバブルが効率よくリアクター内の水中に滞留し、外部からの空気の侵入がない構造に設計した。ガス溶解度を向上させ、反応を高速化させるために圧力制御を可能にした。

#### 3. 1. 3 マイクロバブルリアクターが気体を溶解させる能力の評価

振動多孔板による流量9 ml/minでのエアレーションで得られた $K_{La}$ の値は1.9 1/hrで、散気球による流量9 ml/minでのエアレーションで得られた $K_{La}$ の値は1.3 1/hrであった。散気球による流量900 ml/minでのエアレーションで得られた $K_{La}$

の値は3.9 1/hrであった。流量900 ml/minの散気球でのエアレーションにより得た  $K_{La}$ は、流量9 ml/minの振動多孔板によるエアレーションで得たそれより大きかった。この $K_{La}$ の差は流量の違いが大きく影響していると考えられる。

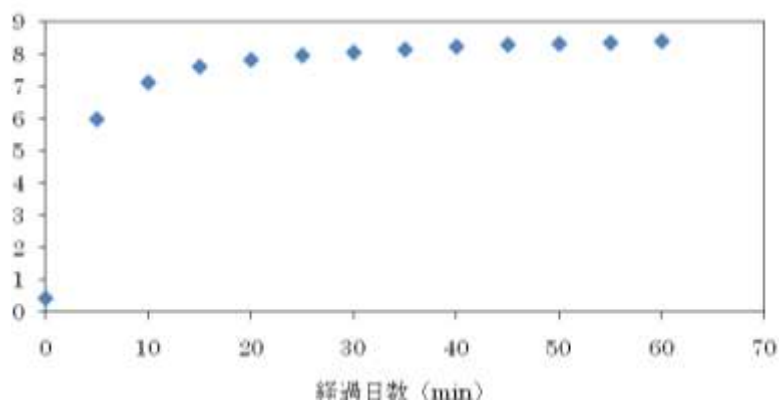


図3 振動多孔板でのエアレーションによる溶存酸素量時間変化  
(流量計不使用)

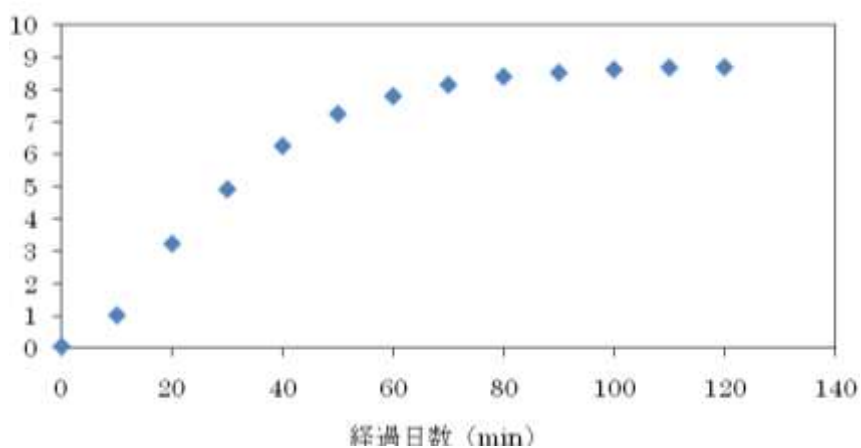


図4 振動多孔板でのエアレーションによる溶存酸素量時間変化  
(流量計使用)

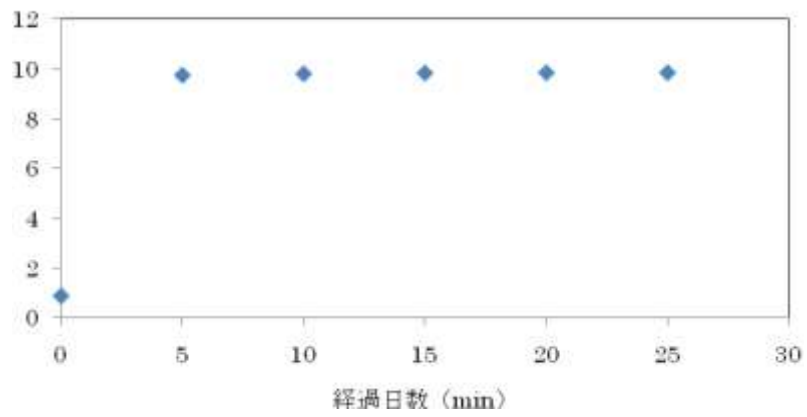


図5 散気球でのエアレーションによる溶存酸素量時間変化  
(流量計不使用)

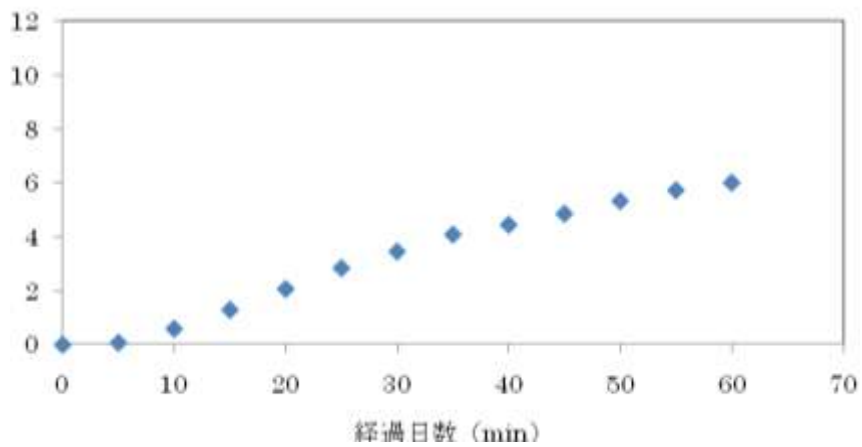


図6 散気球でのエアレーションによる溶存酸素量時間変化  
(流量計使用)

### 3. 1. 4 マイクロバブルリアクターが気泡を残留させる能力の評価

振動多孔板による流量9 ml/minでのエアレーションを溶存酸素濃度4.9 mg/Lで止め、60分後に溶存酸素濃度を測定した結果、溶存酸素濃度は6.6 mg/Lになっていた(図7)。散気球による流量9 ml/minでのエアレーションを溶存酸素濃度8.13 mg/Lで止め、60分後に溶存酸素濃度を測定した結果、溶存酸素濃度は8.01 mg/Lになった(図8)。結果から、振動多孔板のエアレーションにより生じる気泡は水溶液中に留まり溶存酸素濃度の持続的な上昇を助けるが、散気球のエアレーションにより生じる気泡は、径が大きくすぐに上昇し大気中に出てしまうと考えられる(図7、図8)。また、振動多孔板、散気球でのエアレーションにより、溶存酸素濃度が飽和に近い状態にした蒸留水を窒素脱気したが、どちらも溶存酸素濃度の変化のしかたは似ていた(図9、図10)。表3に結果をまとめた。

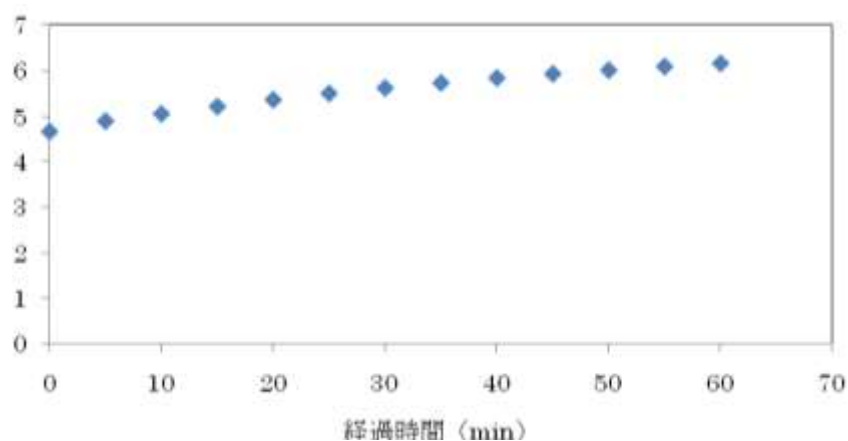


図7 振動多孔板でのエアレーション後の自然脱気による  
溶存酸素濃度時間変化

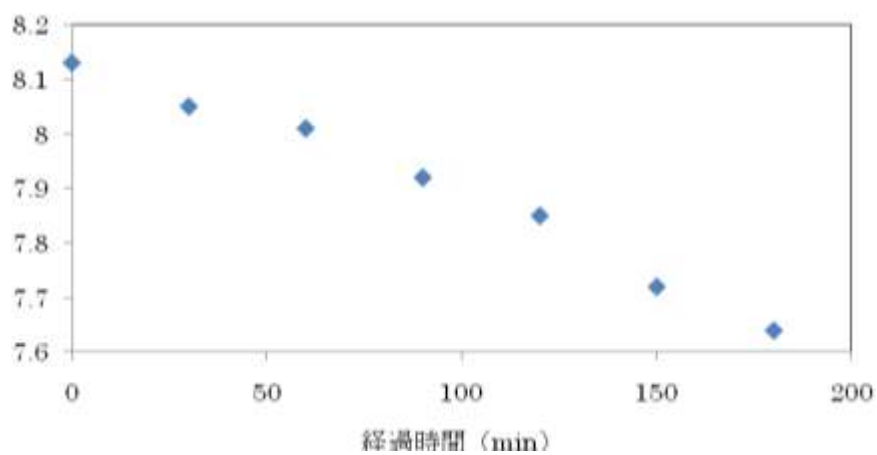


図8 散気球でのエアレーション後の自然脱気による  
溶存酸素濃度時間変化

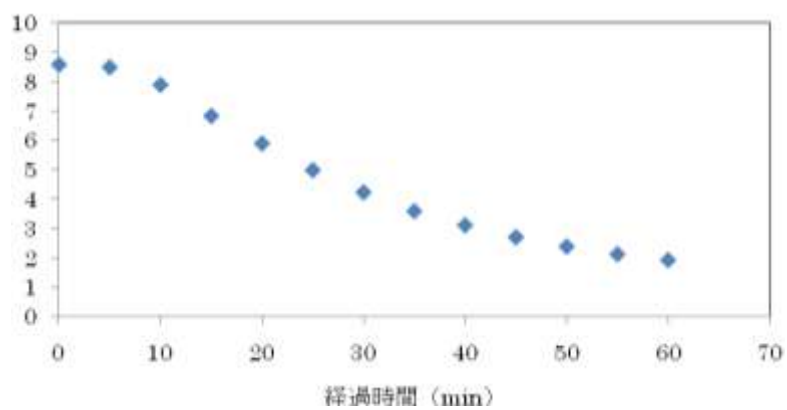


図9 振動多孔板でのエアレーション後の窒素脱気による  
溶存酸素濃度時間変化

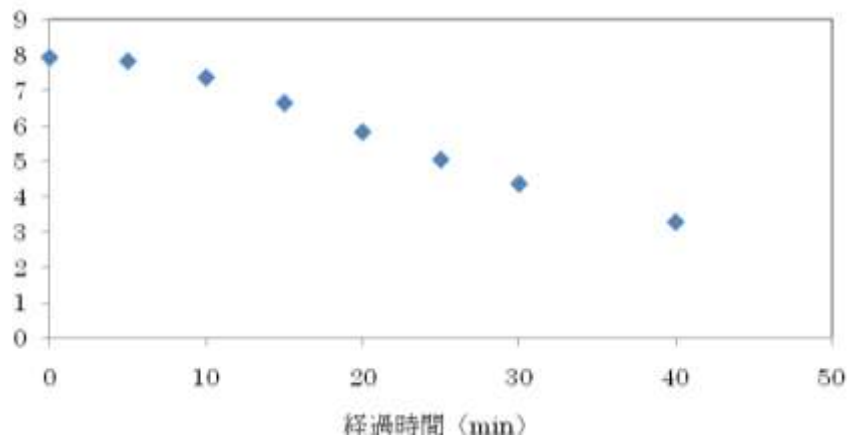


図10 散気球でのエアレーション後の窒素脱気による  
溶存酸素濃度時間変化

表3. マイクロバブルと散気球気泡の性能比較


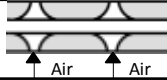

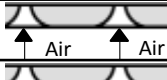



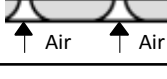
	マイクロバブル	散気球気泡
気体を溶解させる能力 $K_{La}$	1.9 1/hr	1.3 1/hr
エアレーション停止後の溶存酸素濃度変化	15.9 mg/L/hr	-0.06 mg/L/hr

### 3. 1. 5 マイクロバブルリアクターの改良

微細気泡化により多孔板の性能を評価した結果、C10（1枚で孔径8  $\mu\text{m}$ でノズル上向き、多孔板の中心部にのみ孔）の振動多孔板で約40%の高い酸素移動効率が得られた（通常のエアレーションは10~20%）（表4、図11）。また、発生する気泡径を気泡の上昇速度よりストークス式から求めたところ40~50  $\mu\text{m}$ の微細気泡であった。これはマイクロスコープと画像解析による気泡径分布の解析の結果からも確認できた（図12）。マイクロスコープでは約10  $\mu\text{m}$ の微細気泡まで確認できた。高い酸素移動効率は振動多孔板による微細気泡が小さいた

め泡の上昇速度が遅く、気泡と水の接触時間が長かったためであると考えられる。また、振動を与えていない気泡や散気球の気泡は、気泡径が大きく、上昇速度も速く気泡と水との接触時間が短いため酸素移動効率が振動多孔板の1/2～1/15であった。

表4 選定した多孔板の断面図、ノズルの向き、孔径、ピッチ間隔

多孔板 NO	断面図	ノズルの向き	孔径	ピッチ間隔
2			8μ m	150μ m
C10			8μ m	150μ m
1列			8μ m	150μ m
BM4			4μ m	140μ m

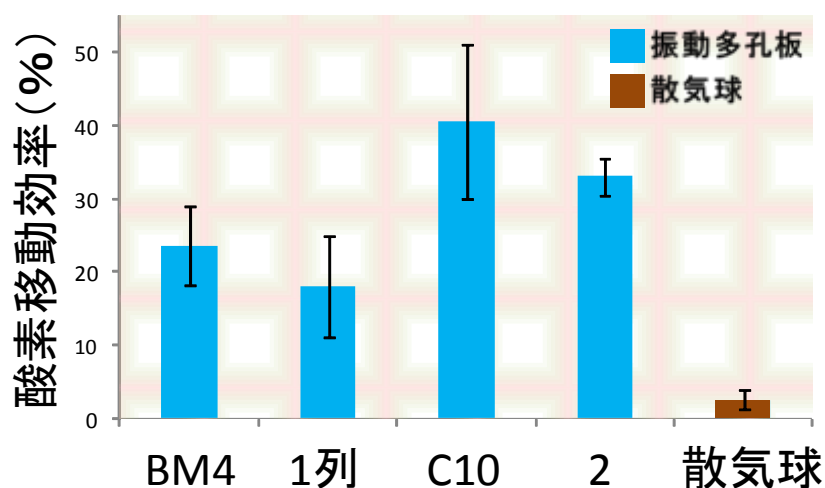


図1-1 選定した多孔板による微細気泡化で得られた酸素移動効率

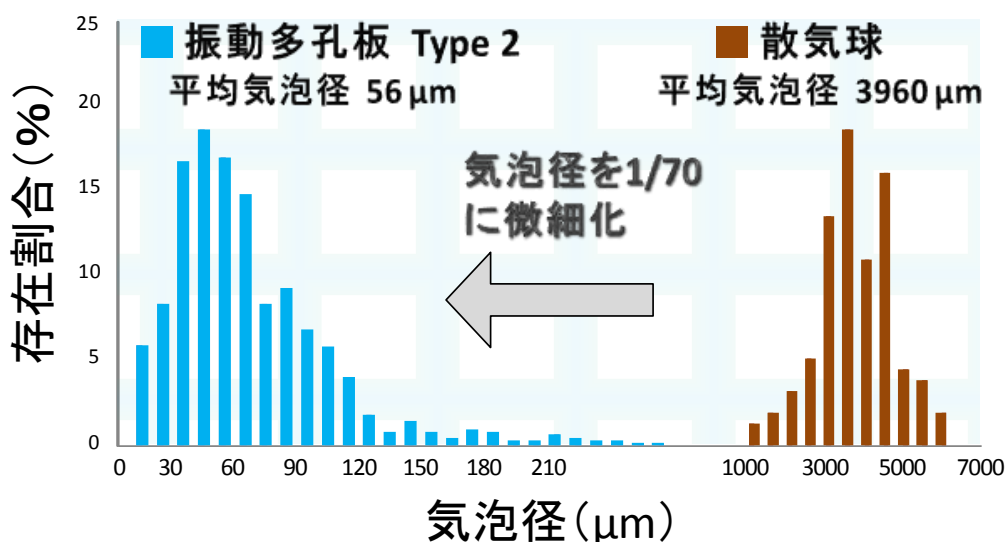


図 1 2 振動多孔板Type 2 で得られた気泡径分布（青棒）  
散気球により得られた気泡径分布（赤棒、但しスケールが異なる）

振動多孔板の酸素移動動力効率 $E_d$ の値は大きい順に、Type C10 > Type 2 > Type BM4 > Type 1列 の順で2枚構造の振動多孔板はType 2だけとなった（図 1 3）。Type 2の平均気泡径は56  $\mu\text{m}$ であった。散気球と振動多孔板Type 2の粒径分布の違いを図 1 4 に示す。2枚構造の振動多孔板Type 2は、1枚構造よりもより気体を細かくちぎり気泡を微細化させると予想したが、実際には2枚の多孔板の間と表面で気泡が合体してしまった。そのため、150  $\mu\text{m}$ 以上の気泡が発生したため $E_d$ の計算で使用する空気流量が増し、 $E_d$ 値が高くなった原因と考えられる。しかし、Type 2の気泡粒径分布では0~10  $\mu\text{m}$ の微細気泡を最も多く発生させており、気泡の噴出する量と勢いは4枚中最も高く、液体中が発生した気泡によって薄く白く濁っていた。Type 2は2枚構造なので気泡を発生させるために圧力が必要であり、圧力で粒径100~150  $\mu\text{m}$ の気泡が勢いよく噴出すると同時に微細気泡も発生したと考えられる。発生した微細気泡は水面に上昇せずに、リアクタ



一内の液体の流れに乗って漂い、より気泡径を縮小させたと考えられる。

Type C10は、多孔板中心部の凸部のみ直径8  $\mu\text{m}$ の孔が開いており、凸部の曲面を使用して気泡同士が合体・成長することが少なかった。Type C10は気泡発生圧力も少なく、発生した気泡数も多かった。平均気泡直径は63  $\mu\text{m}$ であった。気泡粒径分布は0~10  $\mu\text{m}$ の気泡が少なく、気泡が合体・成長していたことが考えられる。Type 2であったような粒径100~150  $\mu\text{m}$ の気泡が勢いよく噴出した時に同時に発生した微細気泡とリアクター内を漂ったことによる微細気泡は少なかった。

Type BM4は、多孔板中心部に凸部があり、多孔板全面に4  $\mu\text{m}$ の孔が開いている。孔が全面に開いているので、気体の圧力が同じ箇所に集中せず、周波数や空気流量によって多孔板の表面で気泡が発生する箇所が安定しなかった。また、孔のピッチ間隔は100  $\mu\text{m}$ と狭くなっていたので、より気泡が合体して成長すると考えられたが、微細気泡を発生させることができた。このことから単にピッチ間隔に影響されるのではなく最適なピッチ間隔があると考えられる。平均気泡直径は61  $\mu\text{m}$ であった。気泡粒径分布は0~10  $\mu\text{m}$ の気泡が少なく、気泡が合体・成長していたことが考えられる。Type 2であったような粒径100~150  $\mu\text{m}$ の気泡が勢いよく噴出した時に同時に発生した微細気泡とリアクター内を漂ったことによる微細気泡は少なかった。

Type 1列では、多孔板に1列に直径8  $\mu\text{m}$ の孔が開いており、孔数の少なさから発生する気泡の数が少なく、一部の孔にのみ圧力が集中するので気泡が合体・成長すると考えられたが、実際には気泡数は他の3枚には劣るが気泡数を多かった。

孔数が少ないType C10 , Type 1列の結果から考えると微細気泡の発生条件として、孔の数や孔径が重要ではないことが分かった。それよりも気泡同士が合体・成長しないための孔の配置方法や、発生した微細気泡を多孔板表面からいかに早く分離するかが重要であると考えられる。

振動多孔板による高い酸素移動効率には微細気泡が小さいため気泡の上昇速度

がきわめて遅く、気泡と水の接触時間が長かったためであると考えられる。また、散気球の気泡は気泡径が大きいので、上昇速度も速く気泡と水との接触時間が短いため酸素移動効率が低くなったと考えられる。

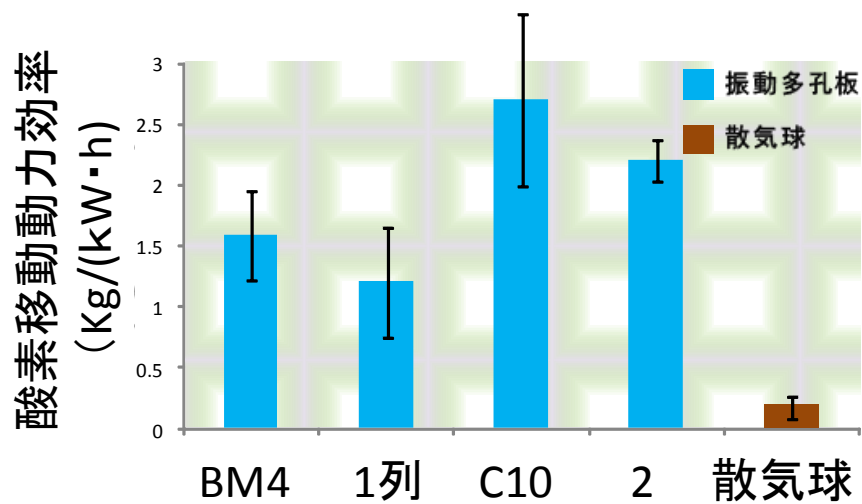


図 1 3 選定した多孔板による微細気泡化で得られた酸素移動動力効率  
排水処理施設に用いられる一般的なポンプの酸素移動  
動力効率 (1.5kg/ (kW · h) ) より1.8倍程度高い値

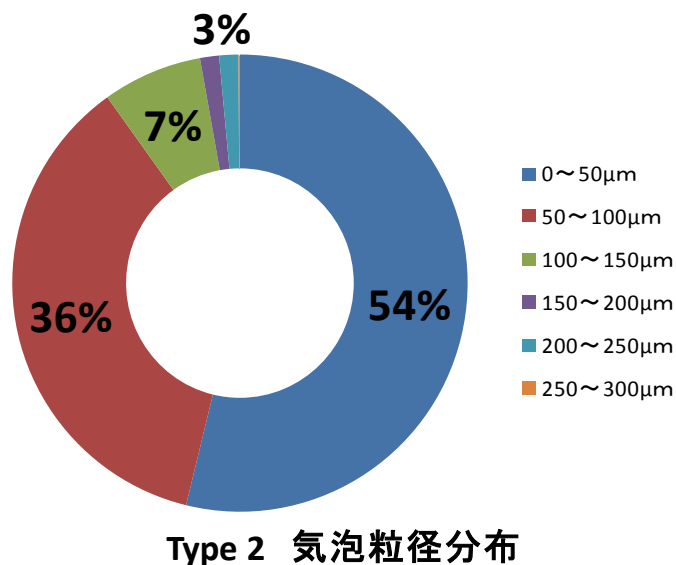


図 1 4 振動多孔板Type 2 で得られた気泡径分布  
気泡径50 μm以下が50%以上を占める

### 3. 2 メタン脱窒微生物の培養と活性化条件、阻害条件の検討

#### 3. 2. 1 メタン脱窒微生物の培養

平均硝酸塩減少速度は2.3 mg-N/L/dayであった。硝酸塩濃度範囲ごとの硝酸塩減少速度を比較したところ、硝酸塩減少速度のばらつきは大きい、硝酸塩濃度400~300 mg-N/Lで硝酸塩減少速度が高くなる傾向が見られた。硝酸濃度の変化のグラフからは、培地交換後ごとに、経過日数がたつにつれて硝酸の減少量が小さくなっている。培地交換後、すなわち、硝酸塩濃度が高いほど硝酸の減少量はおおきくなり、硝酸塩濃度が小さいほど減少量は小さくなる傾向がみられた。硝酸塩濃度以外に活性に影響を与えている因子は現在のところ不明である(図 1 5~1 7)。

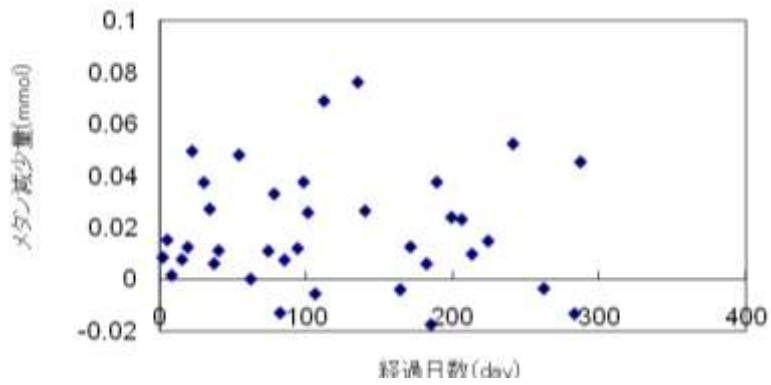


図 1 5 メタン減少量の経日変化

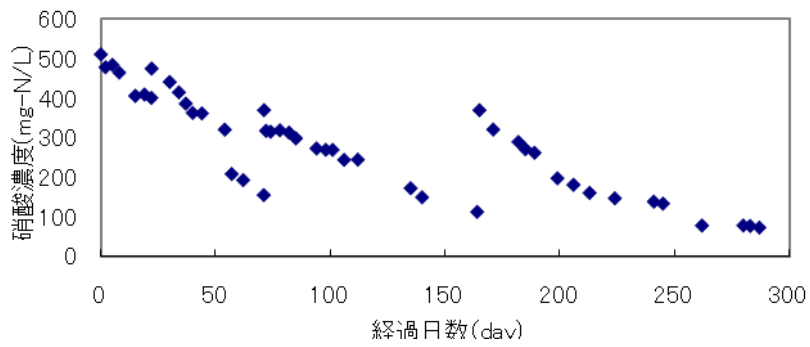


図 1 6 硝酸塩濃度の経日変化

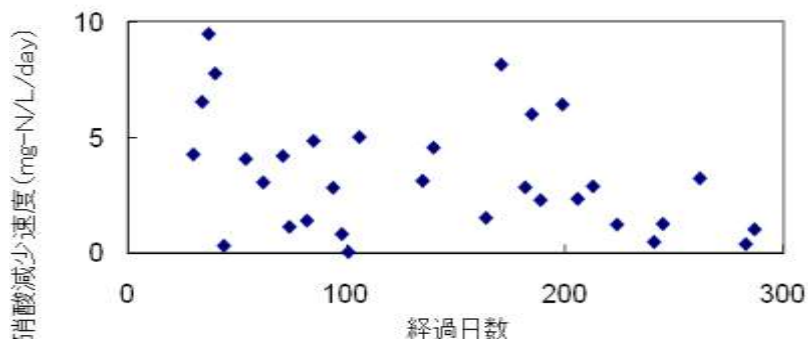


図 1 7 硝酸塩減少速度

### 3. 2. 2 メタン脱窒微生物の培養とメタン脱窒反応の活性化条件

嫌気性のメタン脱窒菌の集積培養状況の指標としてメタン酸化速度、脱窒速度を求めた。窒素とメタンの濃度は気相中の変化量を培養液中での変化量と仮定して、液体中濃度で表している。このことにより硝酸塩との化学量論的な検討が容易になるためである。培養液容積あたりのメタン酸化速度は1.1 mmol/L/day、硝酸減少速度は0.4 mmol/L/dayであった（表5、図18）。これまでの報告例とは逆に亜硝酸は反応を阻害する傾向が見られた。pHは8以下、硝酸塩濃度は100~200 mg-N/Lで高い硝酸塩減少活性が得られた（図19）。BES（メタン生成阻害剤）による硝酸減少量、メタンの減少量、窒素発生量への影響を調査した結果、BESの添加はNO<sub>3</sub><sup>-</sup>減少、CH<sub>4</sub>減少、N<sub>2</sub>発生を阻害する傾向が見られたため、メタン脱窒反応に古細菌が関与する可能性が示唆された（図20）。

表5 培養系内のメタン酸化速度、硝酸減少速度

メタン酸化速度 (mmol/L/day)	硝酸減少速度 (mmol/L/day)
1.1	0.4

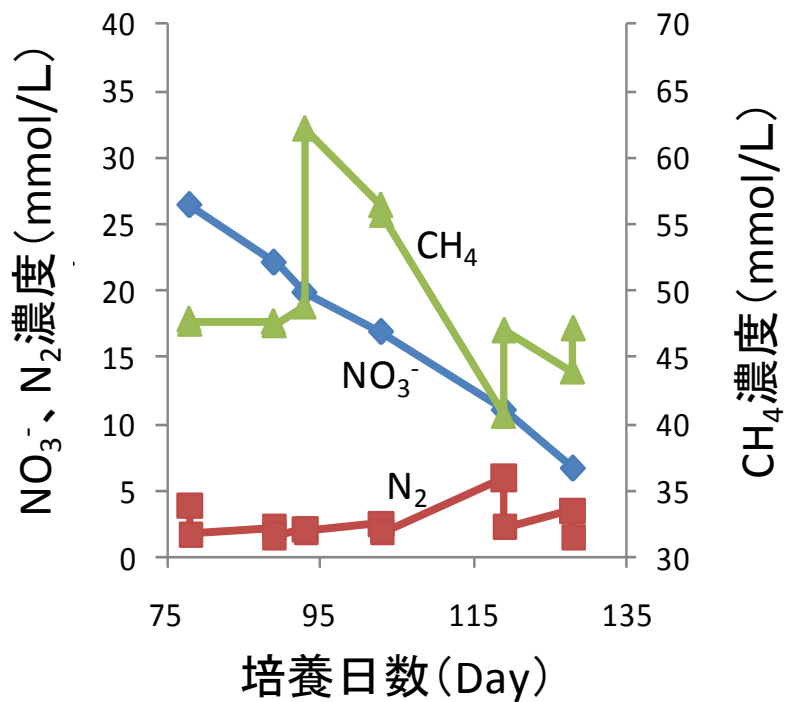


図 1 8 培養系内の硝酸塩、窒素ガス、メタンガスの挙動

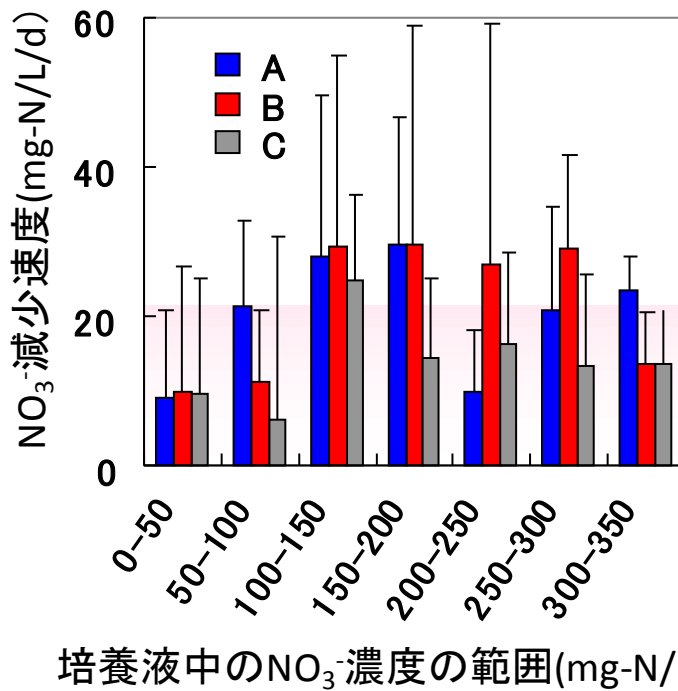


図 1 9 硝酸塩濃度範囲ごとの硝酸塩減少速度の分布

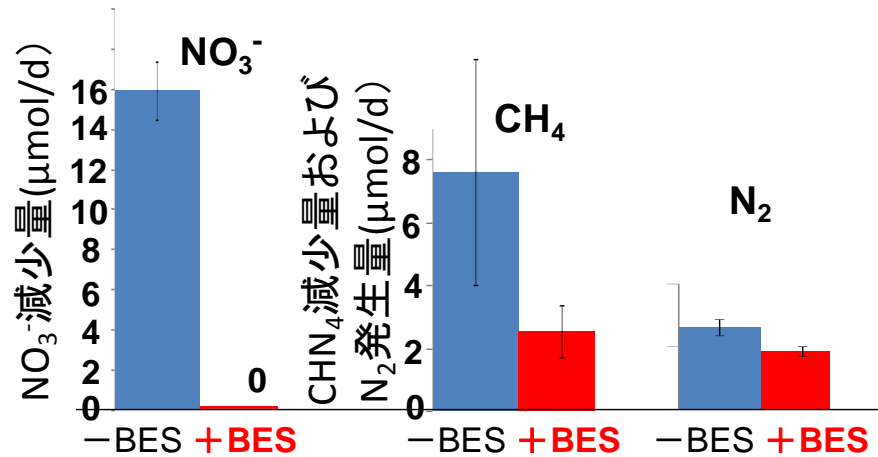


図 20 BES (メタン生成阻害剤) による硝酸減少量、  
メタンの減少量、窒素発生量への影響

培養系内の硝酸性窒素濃度に対する亜酸化窒素増加量と窒素ガス増加量およびメタンガス減少量の関係 (図 21) より、窒素ガスと亜酸化窒素ガス増加が同時に見られ (図中の亜酸化窒素のほぼゼロに位置している点は実際には検出されていること、検出限界以上であることを示す)、硝酸塩の減少は同化のみではなく、脱窒反応が起こっていることを示す。また、反応系内には有機物がほとんどないがメタンの減少が見られ、メタン脱窒の可能性が示唆される。

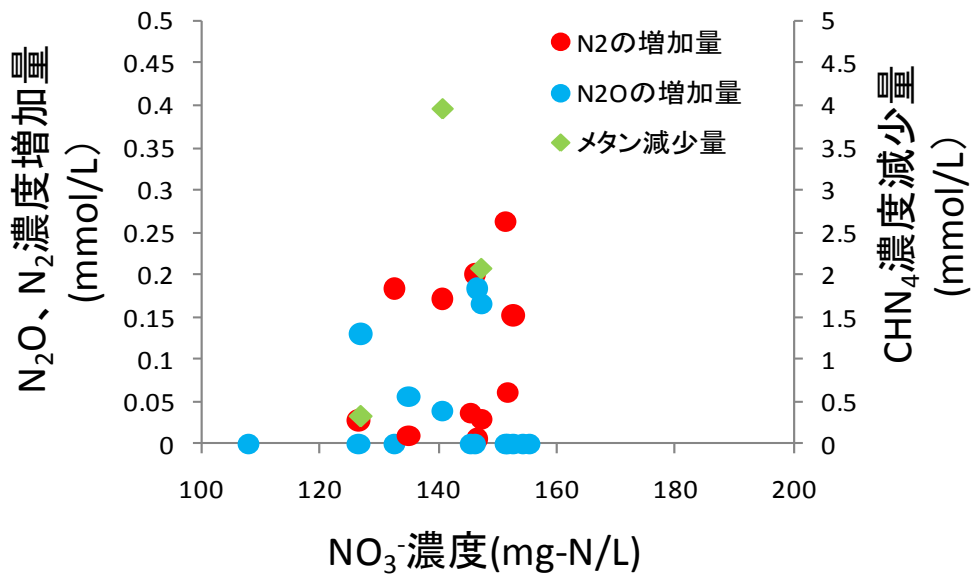


図 2 1 培養系内の硝酸性窒素濃度に対する亜酸化窒素増加量と窒素ガス増加量およびメタンガス減少量の関係  
 窒素とメタンの濃度は気相中の変化量を培養液中での変化量と仮定して、液体中濃度で表している。このことにより硝酸塩との化学量論的な検討が容易になるためである

### 3. 3 迅速な処理性能評価モニタリング手法の開発

埋立地浸出水を想定し、リアクターの原水と処理水から処理性能を評価・モニタリングするために、可視光領域の吸光度測定が多波長データから処理性を簡易に評価する新しい評価方法を開発した。刺激純度を横軸、刺激値 $X$ 、刺激値 $Y$ 、刺激値 $Z$ の三刺激値平均を縦軸とし、着色度合いの評価を行った。図 2 2 に階層化による評価とカメラによる写真との関係を示した。刺激純度 90 %で、原色に近く最も着色度の高い評価Hとし、三刺激値の平均100以上かつ刺激純度20%以下を、蒸留水の透明度に近く、人が許容できる着色度合いの評価Aとした。評価Aと評価Hの間に6段階を設け、8段階に階層化を行った。



橙系統について、縦軸に三刺激値の平均、横軸に刺激純度としたグラフによって、着色度合いを階層化して、評価することが出来た。橙系統全てにおいて、グラフ化による階層化評価と、目視に相当する着色度合いの写真から、グラフの階層化評価が評価Aに近づくほど、写真の着色度合いは、薄くなっていくという結果が得られた。これにより、機械分析からの評価と目視による評価との関連付けが行えることとなった。

本研究の結果、埋立地浸出水を想定した橙系統においてグラフ化による目視と相関の高い階層化評価が出来たことにより、色の濃淡を絶対評価することが出来るようになった。従来の着色水の評価方法である色度(水道法の水質基準)、希釈法、吸光度測定法などに代わる新しい評価方法となり得ると考えられる。希釈法との違いは、人による着色度の見え方の違いを、分光光度計により、機器分析による評価で補っているためであった。吸光度測定法は、特定波長の吸光度を測定するため、色の系統が類似した異なる着色水を比較評価できないが、本評価方法では橙系統の類似した着色水にも対応出来た。

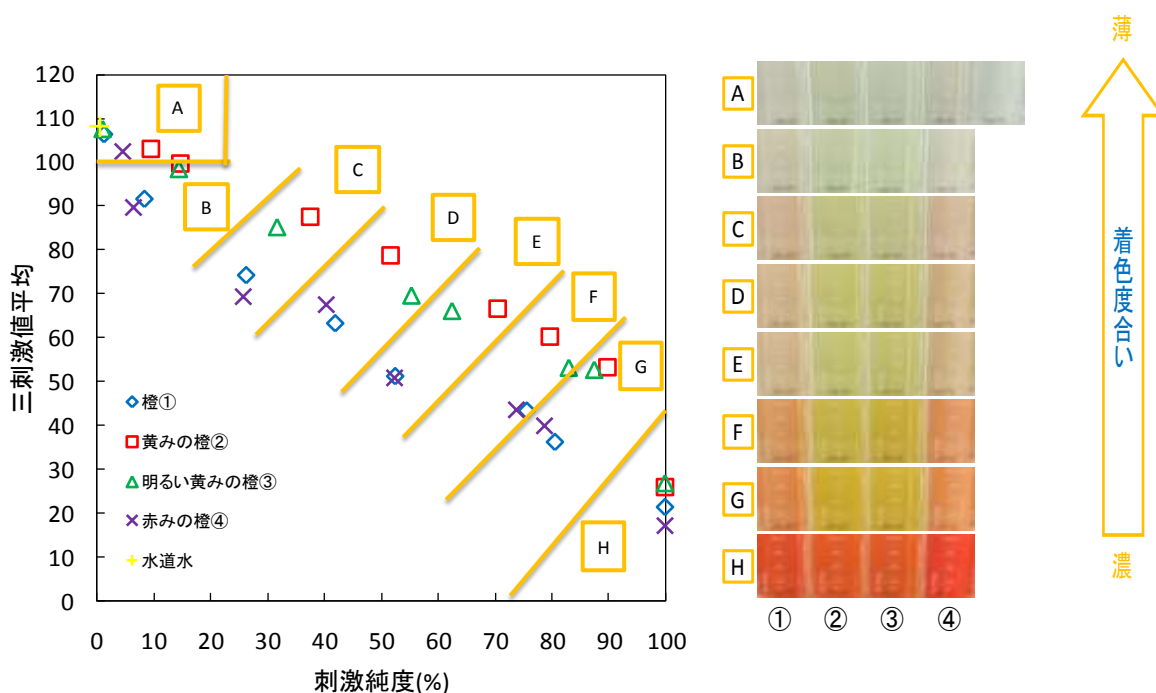


図 2.2 浸出水を想定した橙系統の着色度の評価

左が機器分析による評価図と右が評価と対応する色の例

図 2 3 にxy色度図とLAB均等色空間で求めた色度標準液1～20度の評価結果を示す。色度の1度がグラフの最も左上に位置し、色度数が上がる(色が濃くなる)ごとに右下へ評価点が移行することから、色度標準液は色度1～20度の範囲でxy色度図を用いた方法と、LAB均等色空間を用いた方法のどちらでも評価できることが分かった。

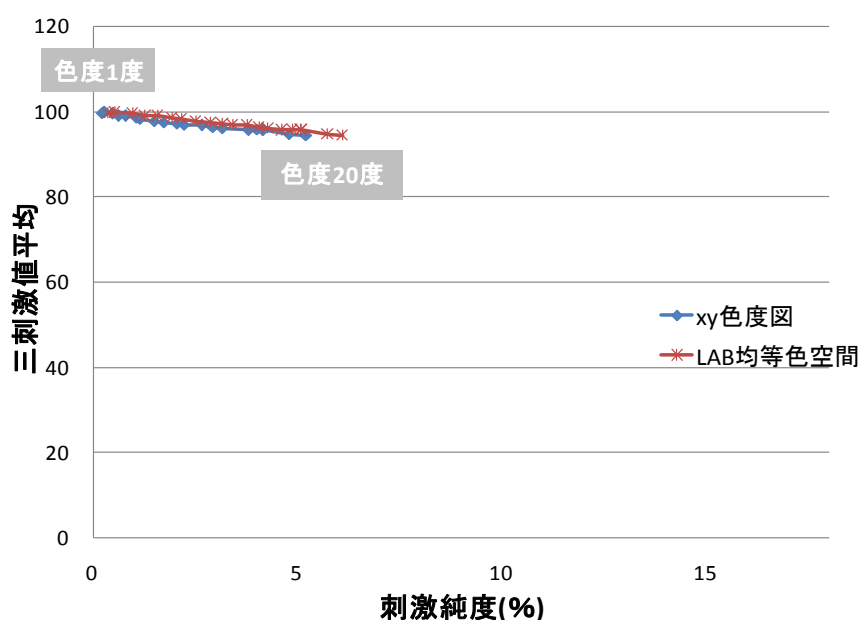


図 2 3 色度標準液1～20度の評価結果

色度標準液1～20度と同様にして色度30～1000度の範囲でLAB均等色空間を用いた方法で評価を行い、明彩色度評価による検量線(色度1～1000度)を作成した結果を図 2 4 に示す。この検量線から従来の色度評価と同列に着色度を評価でき、かつ従来の色度評価では希釈を必要とする濃度濃い100～1000度の標準液

も、希釈せずに評価できることが分かった。

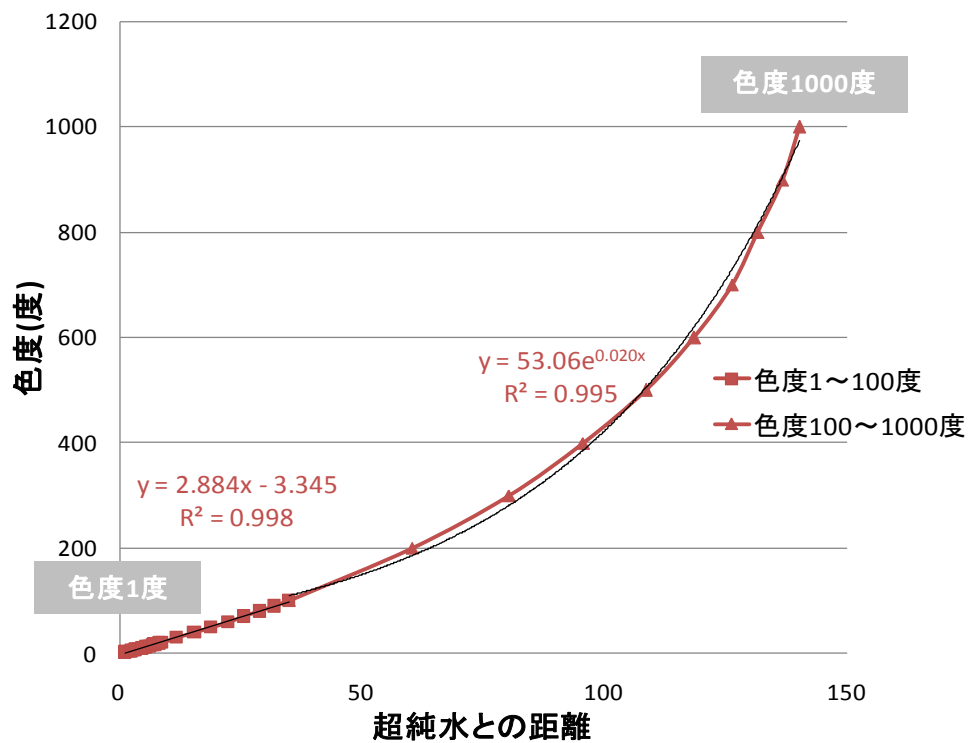


図 2 1 色度標準液1~1000度の明彩色度評価法による検量線

図 2 6 にxy色度図とLAB均等色空間で求めたフミン酸濃度0.1~1mg/Lの溶液の評価結果を示す。これも色度と同様に濃度が上がるごとに右下へ評価点が行することから、フミン酸溶液は濃度0.1~1mg/Lの範囲でxy色度図を用いた方法と、LAB均等色空間を用いた方法のどちらでも評価できることが分かった。また図 2 7 で示す、フミン酸溶液の濃度についても、明彩色度評価法では検量線を作成できることから、フミン酸濃度も把握できることが分かった。

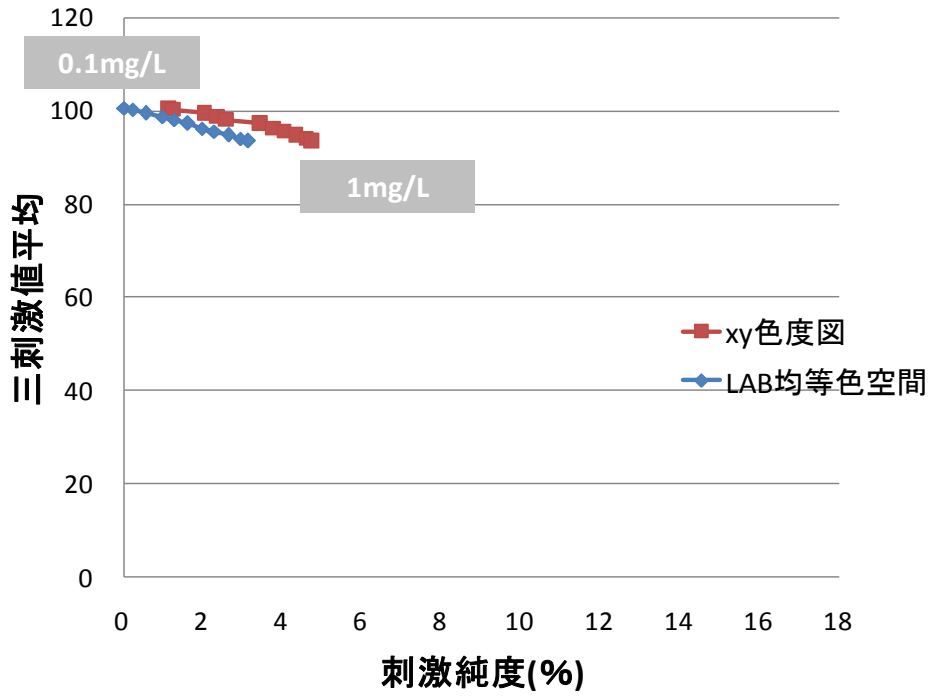


図 2 6 フミン酸濃度0.1~1mg/Lの評価結果

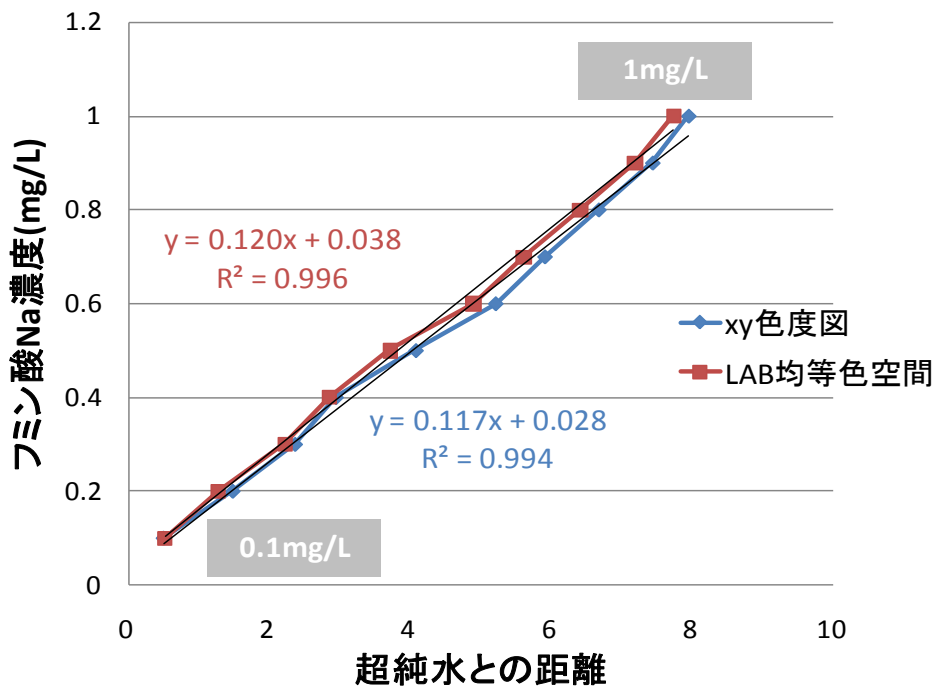


図 2 7 フミン酸濃度0.1~1mg/Lの明彩色度評価法による検量線