

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4530320号
(P4530320)

(45) 発行日 平成22年8月25日 (2010. 8. 25)

(24) 登録日 平成22年6月18日 (2010. 6. 18)

(51) Int. Cl.

F 1

C O 2 F 3/10 (2006. 01)

C O 2 F 3/10

Z

C O 2 F 3/08 (2006. 01)

C O 2 F 3/10

A

C 1 2 N 11/08 (2006. 01)

C O 2 F 3/08

B

C 1 2 N 11/08

A

C 1 2 N 11/08

C

請求項の数 5 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-152331 (P2001-152331)
 (22) 出願日 平成13年5月22日 (2001. 5. 22)
 (65) 公開番号 特開2002-346583 (P2002-346583A)
 (43) 公開日 平成14年12月3日 (2002. 12. 3)
 審査請求日 平成17年10月13日 (2005. 10. 13)

(73) 特許権者 000006035
 三菱レイヨン株式会社
 東京都港区港南一丁目6番4 1 号
 (72) 発明者 奥村 敬
 神奈川県横浜市鶴見区大黒町 1 〇 番 1 号
 三菱レイヨン株式会社化成成品開発研究所内
 (72) 発明者 藤井 渉
 神奈川県横浜市鶴見区大黒町 1 〇 番 1 号
 三菱レイヨン株式会社化成成品開発研究所内
 審査官 伊藤 紀史

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微生物固定化担体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸変性熱可塑性樹脂及び炭酸カルシウムを含む成型体を、0 . 1 規定 ~ 5 規定の塩酸にて処理してなる流動性が向上した微生物固定化担体。

【請求項 2】

前記成型体を塩酸に 0 . 1 ~ 1 0 時間浸漬させてなる請求項 1 記載の微生物固定化担体。

【請求項 3】

前記酸変性熱可塑性樹脂がプロピレン - 無水マレイン酸共重合体を含む請求項 1 又は 2 に記載の微生物固定化担体。

【請求項 4】

前記酸変性熱可塑性樹脂がエチレン - メタクリル酸共重合体 (アイオノマー樹脂) を含む請求項 1 又は 2 に記載の微生物固定化担体。

【請求項 5】

酸変性熱可塑性樹脂から選択される1種以上の樹脂及び炭酸カルシウムを含む成型体を、0 . 1 規定 ~ 5 規定の塩酸にて処理してなる、流動性の向上した微生物固定化担体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、生化学的に排水処理を行う際に、表面に微生物を付着させて使用される微生物固定化担体に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

生物学的排水処理方法の一つとして、微生物が付着された微生物固定化担体を槽内で流動させ、同担体の表面に付着している微生物により有機物や窒素を吸着、分解して処理する方法が用いられている。この微生物固定化担体としては、親水性ゲル、多孔質中空樹脂、ウレタンフォーム等が、用いられている。

【 0 0 0 3 】

多孔質中空樹脂は、材料が安価である上、成形が容易なことから広く使用されている。この多孔質中空樹脂としては、ポリプロピレン、ポリエチレン、等があげられる。ポリプロピレンは、微生物の付着量を増やすため、発泡成形し、多孔質体として用いられることが多い。

10

しかしながら、多孔質中空樹脂からなる微生物固定化担体は、表面の疎水性が高く、しかも菌体を付着しやすくすることを目的として発泡成形等の手段で表面を粗化しているため、同担体を排水槽に投入した直後は、同担体の表面に気泡が付着して浮いてしまい、排水内に浸漬して流動し難く、良好な排水処理ができるようになるまでに長時間を要していた。

【 0 0 0 4 】

したがって従来から担体表面の親水性を高める改良が多数提案されている。例えば特開昭 6 3 - 3 0 2 9 9 4 号公報には、酸化可能な熱可塑性樹脂からなる粒状体をスルホクロム混合物（硫酸、重クロム酸カリ及び水）又は発煙硫酸のスルホナイト混合物と接触させることにより酸化して親水化する手法が開示されている。かかる酸化された粒状体からなる担体は、水との間の相互作用が向上され、担体の浮遊現象や担体体間の凝結が抑制される。

20

【 0 0 0 5 】

また、特開昭 5 8 - 1 9 8 2 8 8 号公報には、担体表面を濃硫酸によりエッチングすることにより、担体表面に凹凸を形成して微生物の付着性を向上させる手法が開示されている。

【 0 0 0 6 】

30

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、前述した担体表面の親水化方法は、濃硫酸のように強力な酸化剤を用いるものであるため、処理する際、取り扱いに細心の注意を行わないと危険を伴うという問題があった。

【 0 0 0 7 】

また、特開昭 5 8 - 1 9 8 2 8 8 号公報のように、表面に凹凸が形成されるような過酷な条件で処理すると、担体が酸化され過ぎて耐久性に問題が生じる懸念があった。

【 0 0 0 8 】

こうした問題を解決するために本発明は、酸処理の条件を適正な範囲に制御し、簡便で安価かつ安全に製造でき、使用開始後すぐに良好な流動性を有し、かつ耐久性に優れた担体を提供することを目的とする。

40

【 0 0 0 9 】

【課題を解決するための手段】

すなわち本発明の要旨は、酸変性熱可塑性樹脂及び炭酸カルシウムを含む成型体を、0 . 1 規定 ~ 5 規定の塩酸にて処理してなる流動性が向上した微生物固定化担体にある。

【 0 0 1 0 】

また、前記成型体を酸に 0 . 1 ~ 1 0 時間浸漬させると確実に流動性を改善できるため好ましい。

また、前記酸が塩酸であると取り扱い性に優れるため好ましい。

また、前記熱可塑性樹脂が酸変性熱可塑性樹脂を含むと、初期流動性が高くなるため好ま

50

しく、さらにプロピレン - 無水マレイン酸共重合体又はエチレン - メタクリル酸共重合体（アイオノマー樹脂）を含むとより好ましい。

また、前記成型体中に占める前記酸変性熱可塑性樹脂の含有量が10重量%以上であると、初期流動性がより高くなるため好ましい。

また、前記成型体中空円筒形状であると、微生物の付着性が向上するため好ましい。

また、前記成型体の比重が $0.8 \sim 1.2 \text{ g/cm}^3$ であると、流動性が向上するため好ましい。

また、固形分含量が 1000 mg/L の液1L中に、前記微生物固定化担体を見かけ容積として 100 mL 添加し、 1 L/min の流量で曝気したとき、曝気開始から5時間以内に前記微生物固定化担体の80%以上が前記液中を循環流動すると、排水処理装置の使用開始時の立ち上がりが早くなるため好ましい。

10

【0011】

【発明の実施の形態】

以下本発明の形態例を説明するが、本発明がそれらに限定解釈されるものではない。

【0012】

本発明に用いる熱可塑性樹脂は、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、エチレン - 酢酸ビニル共重合樹脂、ポリスチレン等があげられるが、これらに限定されるものではない。これらの熱可塑性樹脂は、1種または2種以上組み合わせて用いることができ、ポリプロピレン、ポリエチレンなどが特に好ましい。

【0013】

20

前述の熱可塑性樹脂と共に酸変性熱可塑性樹脂を用いると、担体の流動性が更に向上するため好ましい。酸変性熱可塑性樹脂としては、プロピレン - 無水マレイン酸共重合体（例えば三井化学（株）製、商品名アドマー、三洋化成（株）製、商品名ユーメックス、三菱化学（株）製、商品名モディック）、エチレン - メタクリル酸共重合体（アイオノマー樹脂、例えば三井デュポンポリケミカル（株）製、商品名ハイミラン）、メタクリル酸メチル - メタクリル酸共重合体（三菱レイヨン（株）製、商品名アクリペット）等があげられる。酸変性熱可塑性樹脂は、1種または2種以上組み合わせて用いることができる。酸変性ポリマーの含有量は、酸変成量にもよるが、十分な親水性を与えるためには10重量%以上とすることが好ましく、前記酸変性熱可塑性樹脂のみで担体を得ることもできる。

30

【0014】

本発明に用いる成型体は、上述の樹脂組成物を、従来から使用されている周知の方法により成型すればよく、例えば押出し機を用いて容易に製造することができ、格別の装置や後処理も不要となり、廉価に製造可能である。

成型の際、形状は必ずしも限定されず、円柱状、円筒状、球状、立方体状等にすることができるが、中空円筒状とすると、微生物の付着性が向上するため好ましい。

【0015】

また、他の成分として、炭酸カルシウム、タルク、ゼオライト、硫酸バリウム、酸化チタン、チタン酸カリウム、水酸化アルミニウム等の比重調整材や、多孔質化のためのアゾジカルボンアミド（ADCA）、ジニトロソペンタメチレンテトラミン（DPT）、炭酸系などの発泡剤、発泡助剤、さらには適当な添加剤を含んでいてもよい。

40

【0016】

本発明に用いる成型体の比重は、 $0.8 \sim 1.2 \text{ g/cm}^3$ の範囲であることが好ましい。さらに、水中での流動性の点からは、1.00に近い方がより望ましい。成型体を上記比重に調整することにより、これを用いて製造した担体を流動床用として使用する場合に、好適な流動性が得られる。

【0017】

前述の成型体を、0.1～5規定の酸を用いて酸処理することによって、担体の流動性を向上させることができる。使用する酸の濃度が0.1規定未満であると、担体の初期流動性は無処理の場合と同等であり、酸処理の効果は認められない。

50

一方5規定を超える濃度の酸で処理した場合、樹脂表面の侵食や溶出が起こりやすく、耐久性に問題が生じる可能性があることに加え、処理の際、取り扱いに厳重な注意を払わないと危険であるため好ましくない。

【0018】

使用する酸の種類は必ずしも限定はされず、硫酸、硝酸、塩酸、リン酸、酢酸等を用いることができるが、中でも塩酸は安価で処理の効果が高く、かつ取り扱い性に優れるため好ましい。

【0019】

処理条件は、前記成型体の表面が酸に接触するなら特に限定はされないが、酸溶液中に成型体を浸漬させると、簡便に処理できるため好ましい。浸漬する温度も特に限定されず、室温で処理すればよい。浸漬時間は、流動性向上の効果を十分に出すことと、生産性を併せて考慮すると、0.1～10時間とすることが好ましく、0.5～5時間とすることがより好ましい。

なお、浸漬処理の際は液を攪拌すると処理効率が向上するため好ましい。

【0020】

微生物固定化担体の流動性の評価としては、固形分含量が1000mg/Lの液1L中に、前記微生物固定化担体を見かけ容積として100ml添加し、1L/minの流量で曝気する方法により評価することができる。この試験において、曝気開始から5時間以内で前記微生物固定化担体の80%が前記液中を循環流動することが好ましい。この流動性試験において短時間で流動する担体は、実際の装置、例えば生物学的排水処理装置においても速やかに流動する。

なお、この流動性試験で言う固形分とは、例えば活性汚泥のように、水中の有機成分を代謝、分解する能力を持つ微生物群を含んだものを言い、その含量は蒸発残分の測定により求められる。砂粒、金属粉等の無機物のように、水中の有機成分を分解する能力を持たないものは、この流動性試験で言う固形分には含まれない。

【0021】

以下本発明の実施の形態について具体的な実施例及び比較例を挙げて詳細に説明する。

【0022】

1. 成型体の製造方法

樹脂及び炭酸カルシウムを2軸同方向押出機を用いて混合し、ペレット状に成型した後、発泡剤としてアゾジカルボンアミドを加えて単軸押し出し機により押出成形を行い、外径5mm、内径3.5mm、長さ5mmの多孔性中空円筒状の成型体を得た。

なお、樹脂：炭酸カルシウム：発泡剤の重量比は、75：24：1とした。

【0023】

2. 酸処理

前述の成型体を、酸溶液に25にて2時間、攪拌しながら浸漬させた。

【0024】

3. 流動性試験

図1に示す水処理装置を用い、容量1リットルの槽にMLSS濃度1000mg/Lの汚泥と、見かけ体積100mlの担体を添加した。そして1L/minで空気を曝気しながら、人工排水を原水として負荷量0.4kg-COD/m³・日で馴養を行い、担体が流動するまでの時間を観察した。

【0025】

<実施例1>

樹脂としてポリプロピレン、酸として3規定塩酸を用いた。流動性試験の結果は、担体の80%が流動するのに要した時間は4時間であり、すべての担体が流動するのに要した時間は6時間であった。

【0026】

<実施例2>

樹脂としてプロピレン-無水マレイン酸共重合体、酸として3規定塩酸を用いた。流動性

10

20

30

40

50

試験の結果は、担体の 80 % が流動するのに要した時間は 2 時間であり、すべての担体が流動するのに要した時間は 3 時間であった。

【 0 0 2 7 】

< 実施例 3 >

樹脂としてエチレン - メタクリル酸共重合体、酸として 3 規定塩酸を用いた。流動性試験の結果は、担体の 80 % が流動するのに要した時間は 2 時間であり、すべての担体が流動するのに要した時間は 5 時間であった。

【 0 0 2 8 】

< 実施例 4 >

樹脂としてポリプロピレン、酸として 1 規定塩酸を用いた。流動性試験の結果は、担体の 80 % が流動するのに要した時間は 4 時間であり、すべての担体が流動するのに要した時間は 6 時間であった。

【 0 0 2 9 】

< 比較例 1 >

樹脂としてポリプロピレンを用い、酸処理は行わなかった。流動性試験の結果は、担体の 80 % が流動するのに要した時間は 36 時間であり、すべての担体が流動するのに要した時間は 48 時間であった。

【 0 0 3 0 】

< 比較例 2 >

樹脂としてプロピレン - 無水マレイン酸共重合体を用い、酸処理は行わなかった。流動性試験の結果は、担体の 80 % が流動するのに要した時間は 8 時間であり、すべての担体が流動するのに要した時間は 12 時間であった。

【 0 0 3 1 】

< 比較例 3 >

樹脂としてエチレン - メタクリル酸共重合体を用い、酸処理は行わなかった。流動性試験の結果は、担体の 80 % が流動するのに要した時間は 8 時間であり、すべての担体が流動するのに要した時間は 12 時間であった。

【 0 0 3 2 】

以上の実施例及び比較例から分かるように、樹脂成型体を酸処理することにより、担体の流動性を向上させることができた。

【 0 0 3 3 】

【 発明の効果 】

本発明によれば、熱可塑性樹脂を 0 . 1 ~ 5 規定の酸によって処理することにより、良好な流動性を有し、かつ耐久性に優れた担体を簡便で安価かつ安全に得ることができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 実施例で使用した水処理装置を示す概略図である。

【 符号の説明 】

- 1 0 水処理装置
- 1 1 スクリーン
- 1 2 担体
- 1 3 整流板
- 1 4 散気管

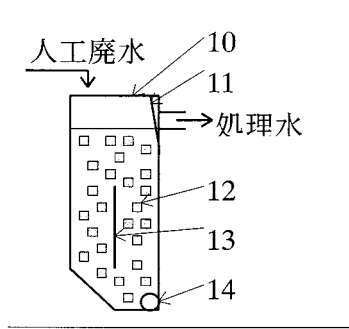
10

20

30

40

【図 1】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭63-302994(JP,A)
特開昭58-198288(JP,A)
特開平10-296284(JP,A)
特開平11-123076(JP,A)
特開平05-309361(JP,A)
特開平10-279724(JP,A)
特開2001-064427(JP,A)
特開2001-205285(JP,A)
特開2002-219477(JP,A)
特開2002-223751(JP,A)
特開平07-163992(JP,A)
特開平09-296066(JP,A)
特開2001-314184(JP,A)
特開2001-347286(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C02F 3/10
C02F 3/08
C12N 11/08