

東京大学大学院新領域創成科学研究科  
社会文化環境学専攻

2018 年度  
修 士 論 文

間欠接触酸化法に用いるスポンジ担体の  
酸素供給ポテンシャルの検討

Oxygen Supply Potential of Sponge Media Used for  
Intermittent Contact Oxidation Process

2019 年 1 月 21 日提出  
指導教員 佐藤 弘泰 准教授

藤 井 元 貴  
Fujii, Genki

## 目次

1	はじめに.....	3
1-1	背景.....	3
1-2	目的.....	4
2	既往の知見の整理.....	5
2-1	既往の下水処理法に関連する文献レビュー.....	5
2-2	間欠接触酸化法に関連する文献レビュー.....	8
2-3	スポンジに関する知見の整理.....	10
2-4	間欠接触酸素法との類似点・相違点.....	10
2-5	本研究の意義.....	12
3	酸素要求成分への酸素供給性能の評価.....	13
3-1	浸漬干出くり返し実験による酸素供給性能の測定の試み.....	14
3-1-1	方法.....	14
3-1-2	実験結果と考察.....	16
3-1-3	浸漬干出くり返し実験のまとめ.....	18
3-2	スポンジ内部への酸素供給のモデル化と関連する指標の測定.....	18
3-2-1	酸素供給のモデル化.....	18
3-2-2	定義した $W_a$ と $H$ の測定法の確立.....	20
	H の測定方法.....	20
	$W_a$ の測定方法.....	21
	H・ $W_a$ の測定結果と考察.....	22
3-2-3	酸素供給モデルの検証方法.....	24
	実験結果.....	26
	考察.....	28
4	管路内におけるスポンジへの物理的な酸素流入量の推定.....	32
4-1	勾配の変化による水抜けの確認と排水量の測定.....	32
4-2	管路内におけるスポンジからの排水量の簡易的なモデル化.....	39

4-3 考察.....	44
5 総合的な考察 .....	45
5-1 測定結果の総合的な考察 .....	45
5-2 今後の課題 .....	46
6 結論 .....	47
参考文献.....	48
謝辞.....	50

## 1 はじめに

### 1-1 背景

国土交通省が平成 17 年に打ち出した「下水道ビジョン 2100」では、100 年という長期の将来像を見据え、循環のみちの実現を基本コンセプトとして、「排除・処理」から「活用・再生」への転換や未解決の諸課題への対応を含め新たな社会的要請への対応を支える持続的な施設機能の更新に向けた「施設再生」の実現などが掲げられている。また、「下水道ビジョン 2100」の策定から 9 年後の平成 26 年には、少子高齢化による人口減少や東日本大震災などの大規模災害発生、インフラの老朽化、自治体の財政状況悪化などの社会的背景を踏まえ、「新下水道ビジョン」がとりまとめられた。このビジョンは、長期ビジョンとして循環のみちの持続と進化を掲げ、長期ビジョン実現に向けた今後 10 年程度の目標及び具体的な施策を示した中期計画で構成されている [1]。

そして、新下水道ビジョンの策定から約 3 年後の平成 29 年には、新下水道ビジョン策定時に掲げた課題である人口減少に伴う経営環境の悪化や施設の老朽化がより一層進行していることを踏まえて、「新下水道ビジョン加速戦略」が策定された。このビジョンでは、新たに推進すべき重要項目として、下水道の活用による付加価値向上をあげている。具体的には、下水道の管渠・処理場等のストックや処理水・汚泥資源の効果的な活用、効果的・効率的な下水道事業を展開による下水道全体の価値を向上、下水道施設の省エネ化による下水道事業における電力消費の半減を掲げている [2]。

日本で最も一般的な下水処理法は活性汚泥法である。この処理法による処理水量は、全国の処理法別年間処理数量の 75%以上を占めている。活性汚泥法は、好気性微生物の存在下水に酸素を供給することで水中の有機物を除去する。活性汚泥法が安定した処理性能を保つためには酸素を供給するために曝気を続けなければならない、そのために日本の下水道事業では、多くの電力（国内発電量の約 0.3%）が消費されているのが現状である。しかし、上述のように今後は下水道事業においても省エネ化による電力消費量の削減が求められるため、曝気に依存しない下水処理法が注目され始めている。また、国内においては、国土交通省の下水道革新的技術実証事業（B-DASH プロジェクト）などを通じて、新たな下水処理法の開発にも力が入れている。

上記のような時代背景から著者の所属する味埜・佐藤研究室では、無曝気で有機物を除去できる方法として間欠接触酸化法を提案している。間欠接触酸化法とは、微生物担体であるスポンジを下水と空気に交互に接触させることで有機物を酸化的に除去する方法である [3]。段階的にみていくと、微生物担体が下水に接触または浸漬したとき、担体中の微生物

が下水中の有機物を摂取し一時的に細胞内に貯蔵する。下水が流れ去った時、微生物担体は空気にさらされた状態（干出した状態）となり、その際、空気中の酸素は微生物担体中の水分に溶解し、微生物は貯蔵した有機物を酸化的に利用する。この浸漬・干出のサイクルを繰り返すことで、下水中の有機成分を好氣的に除去する。活性汚泥法とは異なり、動力を用いずに好氣的な処理が可能である。また、間欠接触酸化法を応用した下水処理技術として、松坂ら(2014) [4]は管路内下水浄化技術を提案している。管路内下水浄化技術とは、管内に微生物担体を設置することで下水の流量変動を利用し、有機物の除去を促進するものである。間欠接触酸化法で核となるのは、水位変動による微生物担体内への酸素供給である。この処理法は無曝気での運用を前提としているため、酸素供給量の低下が処理性能の低下へと直結する。したがって、水位変動によってどのような経路で微生物担体に酸素が供給され、どれだけの量の酸素が消費されるのかを明らかにすることが非常に重要となる。また、スポンジが下水処理に利用されるようになったのは比較的最近のことであり、現状では下水処理向けのスポンジの物性評価は未だ不十分であるため、処理性能に影響を与えるスポンジの性能を整理することが必要となる。さらに、水位変動によってスポンジに流入する酸素量やスポンジ内で消費される酸素量に関する測定方法を検討することも求められる。

## 1-2 目的

前節の背景を踏まえて、水位変動によってスポンジ内に流入する酸素量やスポンジ内で消費される酸素量に関する測定方法を検討し、処理性能に影響を与えるスポンジの性能を表す指標を定義することを目標とした。また、間欠接触酸化法においてスポンジが酸素供給へ与える影響を明らかにし、処理効率の高いスポンジ担体を検討することを目指した。これらを踏まえ、本研究の目的を以下のように設定した。

- ① 酸素要求成分への酸素供給性能の評価法を確立すること。
- ② 酸素供給性能をモデル化し、酸素供給に影響を与えるスポンジの物性を検討すること。
- ③ 管路内浄化におけるスポンジへの物理化学的な酸素供給量を推定すること。

## 2 既往の知見の整理

本章では、現在の日本で最も主流である活性汚泥法や活性汚泥法とならび下水処理のために用いられている生物膜法について概観したのちに、間欠接触酸化法のように無曝気で処理を行う処理法についてレビューする。それを踏まえ、微生物担体への酸素供給やそれに伴う有機物分解などの間欠接触酸化法に関する文献をレビューし、既存の処理方法と間欠接触酸化法との類似点や相違点を整理する。また、それらを踏まえた上で本研究の持つ意義を明示する。

### 2-1 既往の下水処理法に関連する文献レビュー

現在、日本において下水処理法として最も一般的に用いられているのは、活性汚泥法である。活性汚泥法による有機物除去のメカニズムは、溶存酸素の存在下、好気性生物がその異化・同化代謝の過程において、液相中の有機物を分解および同化することである [5]。活性汚泥法の処理工程を図 2-1 に示す。

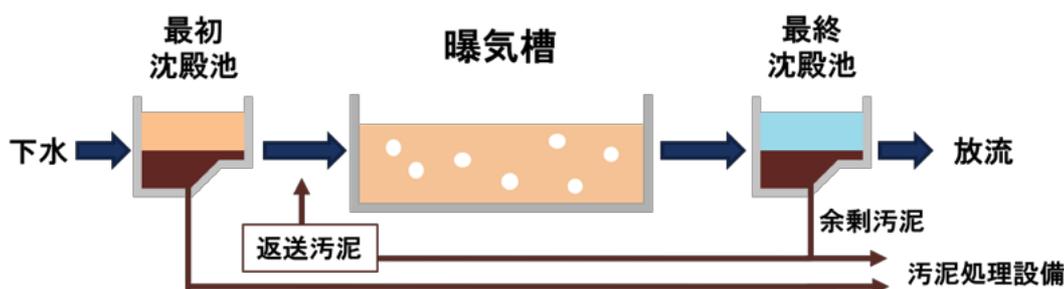


図 2-1 活性汚泥法の処理工程

活性汚泥法の反応プロセスを反応式にすると下記のように表すことができる [6]。

- ① 有機物 + O<sub>2</sub> → CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O + エネルギー
- ② 有機物 + O<sub>2</sub> + エネルギー → 微生物 + CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O
- ③ 微生物の体内に蓄積した有機物 + O<sub>2</sub> → CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O + エネルギー

①は、下水に含まれている有機物が微生物の体内へと取り込まれ、有機物の酸化が起こる反応である。微生物は、有機物を酸化分解することで生体の維持や細胞合成に必要なエネルギーを得ている。②は、有機物の同化であり、微生物が酸化によって得たエネルギーと有機物を用いて増殖する反応である。最後に③は、内生呼吸と呼ばれ、下水中の有機物が減少した際に、微生物が自己の体内に蓄積されている有機物や自己の細胞物質を酸化して生命維持に必要なエネルギーを得る反応である。微生物は体内に取り込んだ有機物を一時的に貯蔵し、エネルギーとして利用することができる。この性質を有機物の一時貯蔵という。

微生物による有機物の一時貯蔵を利用した活性汚泥法として、コンタクトスタビライゼ

ーション法 (CS 法) がある。CS 法では、活性汚泥と下水を反応させる時間を通常の活性汚泥法より短くし、下水中の有機物を微生物に一時的に吸収・貯蔵させるため、曝気槽の容量を標準活性汚泥法の半分程度とすることができる。その後、微生物が酸化分解できるように汚泥を返送する際に十分に曝気するため、曝気の動力が必要となるが、全体としては通常の活性汚泥法と比べ曝気の動力を削減することができる [7]。また、生物学的リン除去プロセスの嫌気好気式活性汚泥法 (嫌気好気法) においても微生物による有機物の一時貯蔵が利用されている [8]。ここまでは、活性汚泥法をベースとした処理方法について微生物による有機物の一時貯蔵という観点からいくつかの例を挙げて記述した。活性汚泥法には、上述のようにいくつかの手法があり、条件にあったに処理法を導入することで様々な処理に対応することが可能であり、処理性能も安定しているが、曝気による酸素の供給が必要不可欠であり、電力消費を抑えることが難しいという面も持っている。

一方で、生物膜法の回転生物接触法 (回転円板法) や散水ろ床法のような、機械的な曝気が不要な処理法もある。回転生物接触法は、ポリエチレンなどの合成樹脂で作られた回転する円板状の担体に微生物を付着させ、円板をゆっくりと回転させながら、円板の下側を下水に浸漬させることで、微生物を下水と空気に触れさせ、下水中の有機物を分解させる処理方法で、小規模処理場で採用されることが多い。この処理法は、急激な水量の増加に対応しやすく、運転操作が簡単であるため、国内外で 1970 年頃から普及し、日本に関してはこの方法を用いている処理場の数が 1980 年の時点で 1200 箇所を上回っていた [9]。散水ろ床法は、碎石やプラスチック製のろ材を敷き詰めた装置の上部から下水を散水し、ろ材の表面に付着している微生物膜と接触させ、水と空気の温度差による空気の自然対流により下水へ酸素が供給されることで下水中の有機物を分解する処理法である。日本では、1922 年に初めて採用され、1976 年までに 29 箇所の下水処理場で稼働していたが、それ以降は年々減少し、2013 年では全国 2,142 箇所の下水処理場のうち、2 箇所のみ稼働となっている [10]。このように稼働数が減少した原因として、散水ろ床法には、操作が簡単であり、維持管理費が安く、負荷変動に強いという利点がある一方で、広い敷地面積が必要であり、処理水の透視度が低く、臭気やろ床バエが発生するなどの問題があったことがあげられる [11]。

近年の日本では、国土交通省が平成 23 年度より実施している下水道革新的技術実証事業 (B-DASH プロジェクト) に代表されるように、エネルギー需要の逼迫などの社会情勢の変化を踏まえ、下水道事業においても革新的な技術による創エネルギー化、省エネルギー化、浸水対策、老朽化対策などが推進されており、日本の下水道は曝気による大量の電力消費からの転換が求められている [12]。そのため、回転生物接触法や散水ろ床法などのよう

な曝気が不要となる処理法が再注目され始めている。平成 26 年度に B-DASH プロジェクトに採択された、高知市、高知大学、日本下水道事業団、メタウォーター株式会社の 4 者による共同研究体が行っている無曝気循環式水処理技術は、前段濾過施設と高速担体ろ床、最終ろ過施設で構成される。前段濾過施設では浮上担体によるろ過による浮遊物質 (SS) の除去と担体に付着した微生物による有機物除去が行われ、高速担体ろ床では微生物の付着した担体が充填されており、ろ床上部からの散水と通気ファンの送風による気液接触によって酸素供給が行われる。また、最終ろ過施設に細かな浮上ろ材を用いることで処理水質の安定化と向上を図っている。無曝気循環式水処理技術は標準活性汚泥法に比べ、電力は 50 %、維持管理費は 30 % 程度の削減率があることが報告されており、夏期から冬期かけた連続運転においても処理水の BOD が 15 [mg/L] 以下となっている [13] [14] [15]。

運転や維持管理が容易であり、ランニングコストが安価であることから開発途上国の中でも熱帯や亜熱帯の地域において適用が進んでいる上向流嫌気性汚泥床 (Upflow Anaerobic Sludge Blanket: UASB) 法は、単体で放流基準を満たすことは難しく、最終安定池 (Final Polishing Unit: FPU) が後段処理として設けられていたが、規制が厳格化したことによりその他の後段処理が検討されるようになった [16] [17]。このような背景から新たな後段処理として下向流懸垂型スポンジ (Down-flow Hanging Sponge : DHS) 法が提案されている。DHS は、スポンジを汚泥の保持担体に用いた散水ろ床型の好気性排水処理プロセスであり、反応器内に多孔質のポリウレタンスポンジ担体を懸垂または充填し、上部から下水を流下させることで、スポンジの表面や内部に付着した微生物により処理を行うものである [18] [19]。そのため、スポンジ担体の性質としては、スポンジ内部に生息している微生物へ酸素を供給するために水を短絡させずにスポンジを流下させることやスポンジを流れる水に酸素を供給する能力、圧密に対する耐性、微生物との親和性、耐久性などが求められる [20]。

大久保ら (2015) [20] によると、ポリエーテル系ウレタンスポンジ (セルサイズ = 500  $\mu\text{m}$ , 空隙率 98 %) を使用した DHS の総括酸素移動係数 ( $KLa$ ) は活性汚泥法で用いられる曝気装置と遜色ない酸素供給能力を有しており、曝気が不要でありながらも活性汚泥法と比較しても劣らない処理性能が得られることが報告されている。また、SS がスポンジ担体に蓄積することで引き起こる目詰まりについては、SS の濃度が低い場合にはリアクター内で自己分解が起これば、SS の蓄積が顕著に進行することが無いが、SS 濃度が高くなると担体の空隙が閉塞されるため、流入水の SS のモニタリングと濃度の管理が重要であると報告されている。長町ら (2016) [21] は、一次沈殿処理の後段処理に DHS を組み合わせた低コスト・低エネルギー消費型下水処理システムにおいて HRT を管理することで、活性汚泥法をほぼ同等の衛生指標微生物除去性能を得ることができると報告している。野本ら (2017)

[22]は、高負荷有機物負荷条件下で実機スケールの DHS リアクターを用いて処理性能を測定し、無植種ながらも 3 ヶ月で  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  の除去率が 60% に達したことを報告しており、DHS リアクターは高負荷有機物流入時でも有機物処理性能を維持することが明らかになった。上述した DHS システムを用いた水量変動追従型水処理技術は、平成 28 年度に B-DASH プロジェクトに採択されている。

## 2-2 間欠接触酸化法に関連する文献レビュー

前項の後半では、新たに注目されている機械的な曝気が不要な処理法について述べた。機械的な曝気を不要とする処理を行うには、微生物に何らかの方法で酸素を供給しなければならない。そのために、気液接触によって微生物への酸素供給を行っている点や微生物を何らかの担体に保持させ処理性能を高めているという点が新たな処理法に共通している。

このように無曝気で担体を用いて微生物を保持させている他の処理方法として、著者の所属する研究室が提案している間欠接触酸化法がある。間欠接触酸化法とは、微生物担体であるスポンジを下水と空気を交互に接触させることで有機物を酸化的に除去する方法である。間欠接触酸化法の処理原理を図 2-2 に示す。

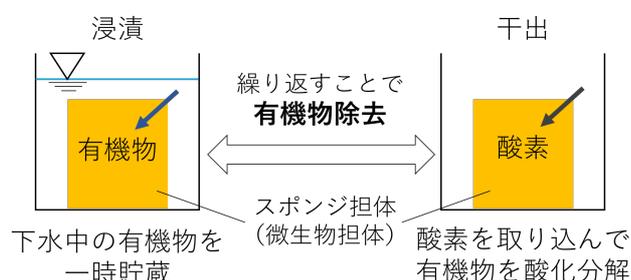


図 2-2 間欠接触酸化法の処理原理

間欠接触酸化法による有機物分解は、微生物担体が下水に浸漬した状態で、微生物が下水中の有機物を一時的に貯蔵することから始まる。次に、下水が抜けた干出の状態になり、下水が抜けることで流入してきた空気中の酸素を利用し、貯蔵していた有機物が酸化分解される。そのため、間欠接触酸化法においては担体への酸素供給が非常に重要であり、微生物が十分に生息している段階では、酸素供給量によって処理性能が決定される。黒木ら(2016) [23]は、微生物担体への酸素供給は排水に伴う空気の移流効果が支配的であり、短い干出時間でも水と空気との交換によって有機物除去が十分に促進されるため、気液交換率を高く保つことが重要であるということ、微生物担体への酸素流入量の低下が有機物除去速度の低下につながりうるということが考えられると述べている。

図 2-3 に微生物担体への酸素移流経路を示す(管路内下水浄化技術における微生物担体での酸素収支に関する検討を参考に作成)。A は水に浸かっている担体の表面への酸素供給、B は水が抜ける際に流入する空気による酸素供給、C は下水中の溶存酸素による酸素供給であり、上述の排水に伴う空気の移流効果は図の B のことを指している。

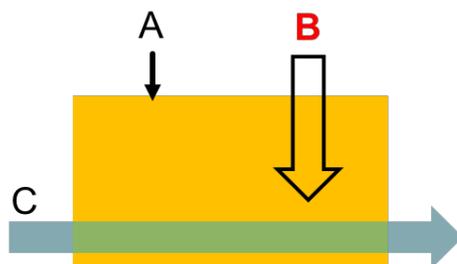


図 2-3 微生物担体への酸素移流経路

この方法を応用した下水処理技術として、松坂ら(2014) [4]によって管路内下水浄化技術が提案された。この技術は、下水管路内で内壁に付着した生物膜による有機物の分解のような生物反応を活用したものであり、管内に微生物担体を設置することで、下水の流下を利用して間欠接触酸化法の原理により有機物の除去を促進するものである。浄化管の内部は、二層構造になっており、下水の流量が少ないときには上部を流下するが、流量が多くなると上部から下水が溢れだし、微生物担体が設置されている下部(浄化部)を流れる。下水の流量が多く浄化部まで下水が溢れている際には、担体中の微生物が有機物を一時的に貯蔵し、流量が少なく流下部を流れはじめると、浄化部の水位が低下し、微生物担体が干出の状態になり、酸素が供給されるので、貯蔵されていた有機物が分解される、まさに間欠接触酸化法の原理である [24]。また、黒木ら(2016) [23] [25]は、管路内下水浄化技術に関しての重要な指標をまとめており、その中の流量変動と微生物代謝に関わる指標として有機物摂取速度や酸素供給速度、酸素消費速度などが提示されている。微生物への酸素供給が不十分である場合、酸素供給速度が律速となって有機物の利用速度が低下し、次の流下までに貯蔵した有機物が利用しきれずに、有機物が微生物体内に蓄積していくことによって、微生物の限界有機物貯蔵量に達し、結果的に有機物除去量が減少することが予想されると述べている。

また前項で述べた、DHSにおいても、担体に用いるスポンジに求められる性質として、担体内部に生息している微生物へ酸素を供給するために水を短絡させずに流下させることや水に酸素を供給する能力が挙げられていることから、機会的な曝気が必要な処理技術にとって担体への酸素供給が非常に重要であると捉えることができる。

### 2-3 スポンジに関する知見の整理

間欠接触酸化法・管路内下水浄化技術においても微生物担体としてスポンジが用いられているため、処理性能に大きく影響を与えると考えられるスポンジそのものについての知見を整理する。

スポンジは、元々は海中動物であるカイメンを意味する言葉であったが、高分子工業が発達し、柔軟性・弾性に富む合成発泡体が大量に生産出来るようになったため、現在では、合成発泡体を指す言葉として用いられている。スポンジは気泡の構造で連続気泡と独立気泡の2種類に大別することができる。連続気泡では、スポンジ内の細孔がつながっており、気体や液体を通すのに対して、独立気泡では細孔がひとつひとつ独立しているため、気体や液体を通さない [26]。

スポンジはさまざまな高分子化合物からつくられており、その性質は高分子の種類により異なる。PVA (ポリビニルアルコール) 系のスポンジは、分子中に多くのヒドロキシ基を有しており、容積の 90 % が中空かつ気孔が完全に連続化していることから、極めて高い親水性がある。また、縦横にめぐる微細気孔によって毛細管現象が生じるため、高い吸水性と保水性がある。一方で、ウレタン系のスポンジは、比較的加工がしやすいため、ウレタンの泡(セル)を細かくし、毛細管現象を生じさせることで吸水性と保水性を付加している [27]。また、エーテル系とエステル系があり、セル数の制御や加工性、劣化の速度などが異なるため、用途による使い分けがなされている。ポリエチレン系のスポンジは、保水性、耐薬品性に優れており、ウレタン系スポンジのように加水分解による劣化が発生しないという特徴がある。

これらのようにスポンジは原料や製造法、加工法などによって様々な性質を示すため、反発弾性率 [%] や耐熱性 [°C]、引張強さ [kPa]、通気度 [dm<sup>3</sup>/sec]、セル数 [個/25mm]、比表面積 [m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>] などの物性値が定義されている。しかし、間欠接触酸化法への適用性について示すような指標があると便利なのだが、現時点ではそうした指標は存在しないため、新たに定義していく必要がある。

### 2-4 間欠接触酸素法との類似点・相違点

機会的な曝気が不要な処理法として、回転生物接触法や散水ろ床法などの処理法があげられる。回転生物接触法は、合成樹脂で作られた回転する円板状の担体に微生物を付着させ、円板をゆっくりと回転させながら、円板の下側を下水に浸漬させることで、微生物を下水と空気に触れさせ、下水中の有機物を分解させる処理方法である。間欠接触酸化法のように浸漬・干出という過程に明確に分けられてはいないものの、下水に接触させる段階と微生物を空気に触れさせる段階に分けることができるため、類似性の高い処理法であるといえ

る。異なる点としては、回転生物接触法では円板が下水に接触していない間に空気と触れさせることによって酸素の供給を行っているのに対して、間欠接触酸化法は単体からの排水に伴う酸素の流入によって酸素の供給を行っている点である。散水ろ床法は、碎石やプラスチック製のろ材を敷き詰めた装置の上部から下水を散水し、ろ材の表面に付着している微生物膜と接触させ、水と空気の温度差による空気の自然対流により下水へ酸素が供給されることで下水中の有機物を分解する処理法である。間欠接触酸化法とは酸素供給のプロセスが大きく異なり、水と空気の温度差による空気の自然対流によって酸素の供給を行っている。また、間欠接触酸化法では担体に保持した微生物によって下水の処理を行うため、担体の内部にまで酸素が供給されなければならないが、散水ろ床法ではろ材の表面に付着している微生物膜を用いて処理を行うため、表面を空気と接触させれば良い。無曝気循環式水処理技術も散水ろ床法と同じく表面へ酸素が供給される形になっており、ろ床上部からの散水と通気ファンの送風による気液交換によって酸素を供給している。

上記の処理法は、間欠接触酸化法の酸素供給プロセスとは異なった無曝気の酸素供給法であったが、下向流懸垂型スポンジ (Down-flow Hanging Sponge : DHS) 法はスポンジを担体として用いているだけでなく、スポンジ内部に生息している微生物への酸素を供給しているという共通点がある。DHS は、反応器内に多孔質のポリウレタンスポンジ担体を懸垂または充填し、上部から下水を流下させることで、スポンジの表面や内部に付着した微生物により処理を行っているため、下水を流下させることによってスポンジ担体において排水に伴う酸素の流入を引き起こしている。そのため、スポンジ担体の性質としては、スポンジ内部に生息している微生物へ酸素を供給するために水を短絡させずにスポンジを流下させることやスポンジを流れる水に酸素を供給する能力が求められている。一方、間欠接触酸化法では下水を流下されるプロセスはないため、担体の性質として水を短絡させずにスポンジを流下させることは求められていないが、管路内下水浄化技術への応用を考えた場合には検討すべき性質であるといえる。また、間欠接触酸化法では水位変動による排水に伴う担体への酸素の流入が最も重要な酸素供給経路であるため、スポンジの性質としては水の抜けやすさが求められる。

## 2-5 本研究の意義

間欠接触酸化法や管路内下水浄化技術においてスポンジは微生物の担体としてだけでなく、微生物への酸素供給経路として重要な役割を果たし、これらの下水処理技術の核を担っている。スポンジを微生物担体として用いている処理方法の研究はなされているものの、スポンジの担体としての性質についての研究はされておらず、経験則や長期的な実証実験によってスポンジの選定が行われているのが現状である。したがって、間欠接触酸化法の担体として用いられているスポンジへの酸素供給に影響を与えるスポンジの物性を明らかにし、それらを物性値のような形で一般化することは、今後研究を進めていく上でも非常に重要なことである。また、担体への酸素供給ポテンシャルをモデル化することで、管路内浄化におけるスポンジへの物理的な酸素供給量を推定することにもつながる可能性がある。

### 3 酸素要求成分への酸素供給性能の評価

前章で述べたように間欠接触酸化法において、担体として用いられるスポンジに保持されている微生物への酸素供給は非常に重要である。本章ではスポンジによる酸素要求成分への酸素供給の促進効果を検討する。なお、スポンジは実際には微生物の生息場としてもはたらし、そのために生物的な面を無視することは現実的ではないかもしれないが、本研究では簡単のため微生物がほとんど存在しない系について検討することとした。また、酸素供給性能を把握するために、コバルト触媒の存在下、亜硫酸ナトリウムが酸素と非常に速やかに反応することを利用することとした。なお、亜硫酸ナトリウムの酸素との反応は次の化学式で表され、化学量論的な関係から、亜硫酸ナトリウム 1 g は 0.13 g の酸素を消費する。



酸素供給性能を把握するにあたり、本章の前半ではビーカーなどの容器にスポンジ片を入れ、そこに亜硫酸ナトリウム溶液をくり返し流入・除去し、亜硫酸ナトリウム溶液中に溶存酸素が検出されるまでの浸漬・干出サイクル数を測定した。また、同様の操作をスポンジ片を入れていない場合についても測定した。そして、これら二つの差からスポンジの存在による酸素供給促進効果を把握しようとした。しかし、この検討ではスポンジの存在による酸素供給促進効果は期待していたよりも小さいという結果になった。その原因として、結局スポンジの有無にかかわらず水が空気に触れる表面積がそれなりに大きかったこと、また、干出時にスポンジ内から水が十分に抜けない条件となっていたことがあげられた。

スポンジ内への空気の進入による酸素供給の促進効果に注目し、本章後半ではスポンジ内への酸素供給をモデル化し、排水性、保水性に関する指標を提案した。また、それら指標（物性値）を実際に測定し、水が抜け、空気が進入したスポンジ内部での酸素消費量について実測し、モデルによる予測値と比較した。

### 3-1 浸漬干出くり返し実験による酸素供給性能の測定の試み

ここでは容器内においたスポンジ片に亜硫酸ナトリウム溶液を流入・除去する操作をくり返し、スポンジ片が酸素供給を促進する効果を把握しようとした。

#### 3-1-1 方法

ここで用いた実験装置の概略を図 3-1 に示す。1000 mL のビーカーを 2 つ用意し (A と B)、ポンプ (X と Y) によって水を循環させる実験系とした。ビーカー A には DO 計 (東亜ディーケーケー株式会社、ガラス電極式水素イオン濃度指示計 DM-32P) を設置した。一方、ビーカー B には、実験系ではスポンジ片 (7×7×2 cm) を 0 枚、2 枚、または 4 枚重ね、図 3-2 のように入れた。ここで用いたスポンジは、積水アクアシステム株式会社製の水処理向け連続気泡ポリエチレンスポンジである。なお、以下スポンジ 0 枚の場合を対照系、スポンジを入れた場合を実験系と呼ぶ。

実験開始時、ビーカー A に、塩化コバルト (II) 六水和物を終濃度で 10 mg/L 含む亜硫酸ナトリウム溶液 (10 g/L または 20 g/L) 1000 mL を入れた。その後、ポンプを用いて一定間隔で溶液を二つのビーカー間で移動させた。亜硫酸ナトリウム溶液の濃度は実験条件ごとに異なるため、表 3-1 に整理した。なお、本実験で用いた亜硫酸ナトリウム (無水) および塩化コバルト (II) 六水和物はいずれも和光純薬社製の試薬特級である。

ポンプ X はビーカー A に入った溶液をスポンジ片の入ったビーカー B に移送するポンプである。ポンプ X を運転する操作はスポンジ片に水を供給するので「注水」と呼ぶことにする。また、ポンプ Y はポンプ X とは逆に、ビーカー B に入っている水をビーカー A に返送するポンプである。ポンプ Y を運転する操作を「排水」と呼ぶことにする。ポンプ X、ポンプ Y ともおよそ 500 mL/min の出力であり、注水操作、排水操作は全ての実験でそれぞれ 2 分とした。また、注水後直ちに排水を始め、排水後直ちに注水を開始した。

実験開始時、DO 計の指示値は 0 mg/L であるが、注水・排水をくり返しているとやがて亜硫酸ナトリウムが消費され、DO が検出されるようになる。実験系および対照系 (ビーカー B にスポンジを入れた系、および入れない系) について DO が検出されるようになるまでのサイクル数 (注水・排水のサイクル数) を測定した。

そして、以下の式によりスポンジの存在による酸素供給の促進効果を計算した。

$$OD = \{(C_{Na_2SO_3} \times 0.13) - DO\} \times \text{溶液量}$$
$$OD/N_{ctrl} - OD/N_{exp} = OS$$

OD : 調整した亜硫酸ナトリウム溶液の持つ酸素要求量 [mg]

$C_{Na_2SO_3}$  : 亜硫酸ナトリウムの濃度 [mg/L]

DO：亜硫酸ナトリウム溶液の調製に用いた水の溶存酸素量 [mg/L]

$N_{ctrl}$ ：対照系（スポンジなし）で溶存酸素が検出されたサイクル数 [回]

$N_{exp}$ ：実験系（スポンジあり）で溶存酸素が検出されたサイクル数 [回]

OS：スポンジ設置による酸素供給の促進効果 [mg/回]

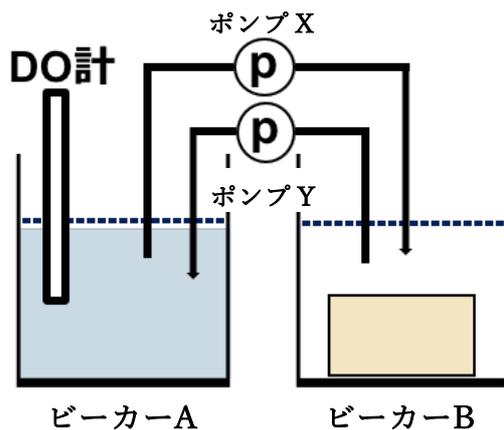


図 3-1 溶存酸素測定法の実験装置概略図

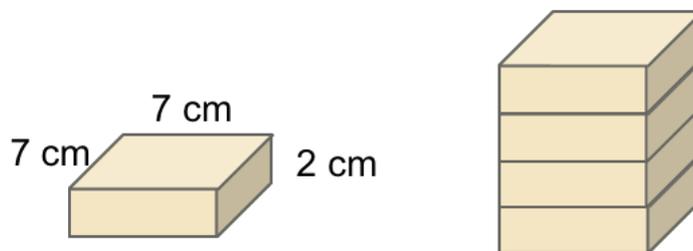


図 3-2 スポンジの設置方法

表 3-1 実験条件

	条件1	条件2	条件3	条件4	条件5	条件6
スポンジ [枚]	0	2	4	0	2	4
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 添加量 [g]	10	10	10	20	20	20

### 3-1-2 実験結果と考察

表 3-2 に実験結果を示した。どの条件においてもスポンジの枚数が増えるにしたがって溶存酸素が検出されるまでのサイクル数が減少していることから、スポンジが酸素供給を促進することが確認された。

表 3-2 実験結果

	スポンジ	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 添加量	サイクル数
条件 1	0枚	10 g	146
条件 2	2枚	10 g	125
条件 3	4枚	10 g	94
条件 4	0枚	20 g	246
条件 5	2枚	20 g	192
条件 6	4枚	20 g	103

図 3-3 に亜硫酸ナトリウムにより消費された酸素量を 1 サイクルあたりにして示した。1 サイクルあたりの酸素消費量はスポンジ枚数が多いほど大きくなった。また、亜硫酸ナトリウムの添加量が多い、つまり酸素要求成分量が多い条件において酸素消費量が多かった。なお、スポンジを入れない対照系についても、1 サイクルあたりの酸素消費はスポンジを入れた場合と同じオーダーだったが、スポンジを入れた場合に比べるとその値は小さかった。小さな装置だったので、水面からの酸素の溶解が大きくなってしまったと考えられる。

亜硫酸ナトリウムを 20 g/L 添加した実験(条件 4～6)結果について、スポンジによる酸素供給の促進効果を前述の式に従って算出した。スポンジ 2 枚では、スポンジなしに比べて 3 mg/サイクル、スポンジ 4 枚では、15mg/サイクルの促進効果があった。スポンジ 2 枚の場合についてスポンジ 1 枚あたりでの効果を算出すると 1.5 [mg/サイクル/枚]である。一方、スポンジ 4 枚を 2 枚と比較した場合には酸素が 12 mg 多く消費されており、1 枚あたりの促進効果は 6 [mg/サイクル/枚]となった。

このように同じスポンジを用いていながらも促進効果に差が生じた原因だが、スポンジからの水の抜け方の差によるものと考えられる。目視による観察では、スポンジ 4 枚の場合は上部のみ溶液が抜け、下部は溶液が保水されたままであり、スポンジ 2 枚の場合は上部においても明らかな溶液の抜けは見られなかった。このように、スポンジから溶液が抜けていなかった場合には、排水によるスポンジ内への空気の流入が発生しないため、酸素供給効果が得られず、酸素消費能に差が生じたことが考えられる。

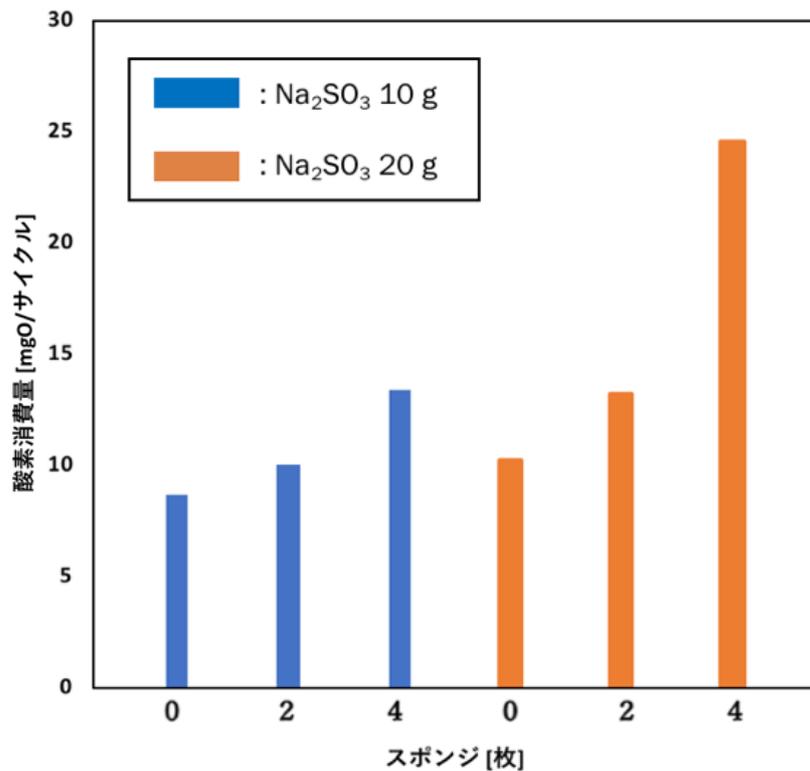


図 3-3 1サイクルあたりの酸素消費量

なお、スポンジの枚数が同じ条件で亜硫酸ナトリウム溶液 10 g/L の場合と 20 g/L の場合を比べると、20 g/L の方がスポンジによる酸素供給の促進効果は大きくなった。排水に伴ってスポンジ内に入ってくる酸素量は同じはずなのに、消費された酸素量には差があったということである。排水後スポンジ内部に残る水分に含まれる酸素要求量の大小がこのような結果につながったと考えられる。すなわち、亜硫酸ナトリウムの濃度が小さい場合は、排水に伴ってスポンジ内部に進入した酸素の一部が消費されないことになってしまう。そのため、スポンジによる酸素供給効果が過小評価されてしまうのである。

### 3-1-3 浸漬干出くり返し実験のまとめ

本節では浸漬干出くり返し実験によってスポンジによる酸素供給促進効果を測定しようとした。期待通り酸素供給促進効果を測定することはでき、スポンジから水が抜け、その内部に酸素を含む空気が進入することが重要であることがわかった。また、進入した空気中の酸素が全て消費されてしまうよう、高濃度の亜硫酸ナトリウム溶液を用いた方が良いこともわかった。

本節の結果に基づき、次の節ではスポンジ片全体に空気が入るよう工夫した装置でさらに検討を進めることとした。

## 3-2 スポンジ内部への酸素供給のモデル化と関連する指標の測定

前節の検討から、スポンジの排水に伴う酸素の移流効果が酸素要求成分への酸素供給に大きく影響していることが示唆され、また、水抜けの良さや水抜け後スポンジ内に保持される水分の量について評価する方法が必要であることがわかった。

そこで、排水時のスポンジ内部を簡易なモデルであらわし、スポンジからの水抜けの良さおよび水抜け後のスポンジに保持される水分の量をスポンジの物性として数値化することを考えた。また、水抜けによってスポンジ内部に流入した酸素がモデルによる予測通りに消費されることを確認するため、実測値と比較した。

### 3-2-1 酸素供給のモデル化

水で満たされた状態のスポンジから水が抜けた際には、図 3-4 のようになり、水が保持されている部分と水が抜けた部分（図中水玉もようであらわした部分）が存在する。水が抜けた部分は完全に水気がなくなるわけではなく、スポンジの細孔やその周りに保持された水が残っており、排水に伴いスポンジ内に流入した酸素はこの部分に保持されている液中の酸素要求成分に供給され、消費される。

そこで、スポンジから水が抜けた部分に保持されている水量を表すため、保水性の指標として、水が抜けた部分に保持されている単位体積あたりの水分量を  $W_a$  [-] と定義した。また、排水性の指標として、排水時にスポンジに保持されている水面までの高さを  $H$  [cm] と定義した。なお、 $H$  は保持されている水面までの高さを表すため、 $H$  の値が高いものほど、排水性が低いスポンジとなる。また、 $W_a$  と  $H$  について図 3-5 に整理した。

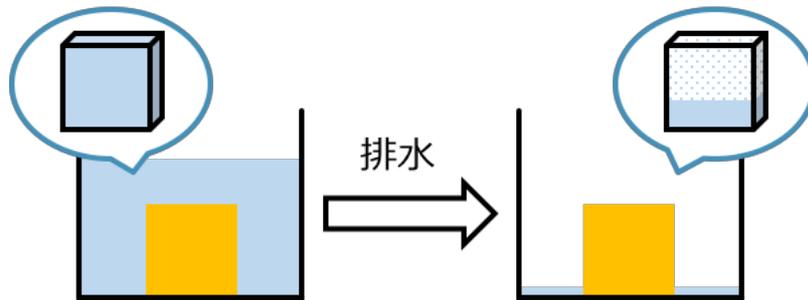


図 3-4 排水時の保水イメージ

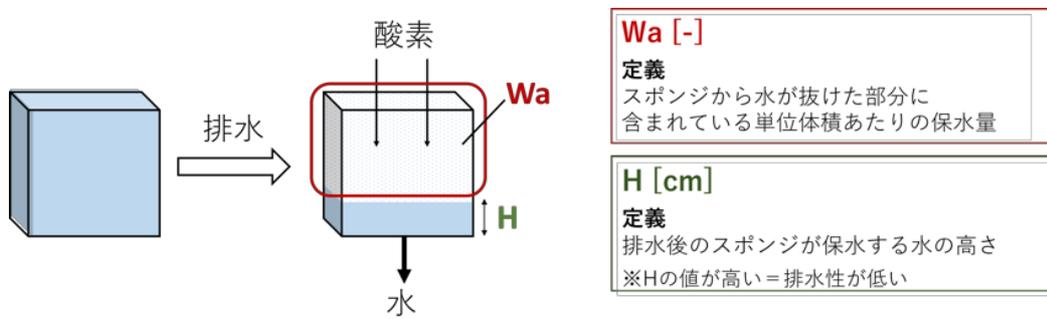


図 3-5 Wa と H の定義

上記の指標によって、スポンジへの酸素供給をモデル化した。排水後のスポンジが図 3-6 の状態であるとき、スポンジ内に流入する酸素量  $MO_s$  [mg] は式①、スポンジ内で反応可能な酸素要求分量  $MO_d$  [mg] は式②、スポンジ内で消費される酸素量 (= 酸素要求成分に供給される酸素量)  $MO_c$  [mg] は式③により算出される。式中の  $A$  は空隙率 [%]、 $CO_s$  は空気 1L あたりの酸素重量 [mg/L]、 $CO_d$  は溶液中に含まれる酸素要求量 [mg/L] を指す。

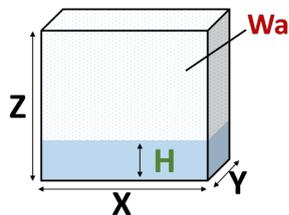


図 3-6 排水後のスポンジ

$$\text{式①} : MO_S = CO_S \times XY(Z - H)(A/100)(1 - Wa)$$

$$\text{式②} : MO_d = CO_d \times XY(Z - H)(A/100)Wa$$

$$\text{式③} : MO_C = \min(MO_S, MO_d)$$

### 3-2-2 定義した Wa と H の測定法の確立

酸素供給モデルによって、酸素要求成分に供給される酸素量を算出可能となった。ここでは計算の際に必要な Wa と H を測定した。また、スポンジの特性が  $Wa \cdot H$  に与える影響を検証するため、3-1 で用いたポリエチレンスポンジに加え、目の粗さの異なる 3 種類の連続気泡ポリウレタンスポンジ (BCD-2、BCC-7、および BCA-2、アキレス株式会社) を用いた。これらのスポンジの主な物性を表 3-3 に示した。

表 3-3 スポンジの物性

製品名	—	BCD-2	BCC-7	BCA-2
サンプル名	ポリエチレンスポンジ	粗目	中目	細目
写真				
空隙率 [%]	97	96	97	98
セル数 [個/25mm]	32	14	22	46

### H の測定方法

水に馴染ませ、水を含ませたスポンジを図 3-7 に示したように垂直に吊るすことで排水させ、スポンジの底面から水が保たれている水面までの高さを測定した。

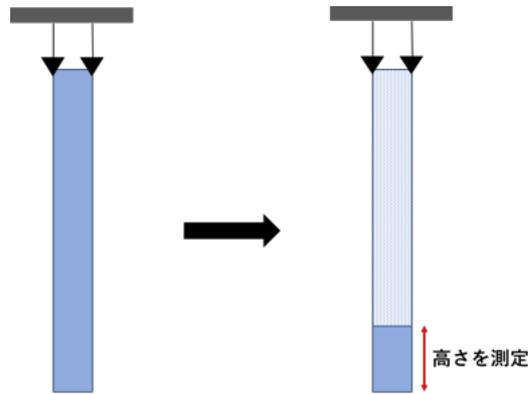


図 3-7 H の測定方法

### Wa の測定方法

#### 積層法

積層法の測定手順を図 3-8 に示す。H の高さ以上になるように積み重ねたスポンジを水に浸漬させ、排水を行い、最上部のスポンジの重量を測定した。その後、以下の式を用いて Wa を算出した。なお、本実験では高さが H+2 cm 以上になるようスポンジ重ねて測定を行った。

$$W_a = (S_w - S_d) / S_v$$

$S_w$  : 排水後の最上部スポンジ重量 [mg]、 $S_d$  : 乾燥時のスポンジ重量 [mg]、 $S_v$  : スポンジ体積 [mL]

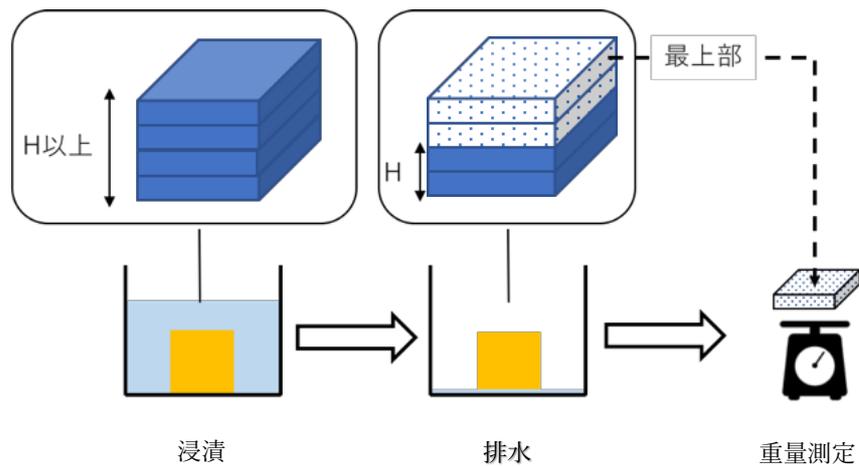


図 3-8 積層の測定方法

## シリンジ法

シリンジ法の操作手順を図 3-9 に示す。装置にスポンジを入れ、フタをした。その後、シリンジを押し出すことによって装置を水で満たし、シリンジを引くことで装置内の水を排水した。排水後、速やかにスポンジを取り出し、スポンジの重量を測定し、積層法で用いた式から  $W_a$  を算出した。

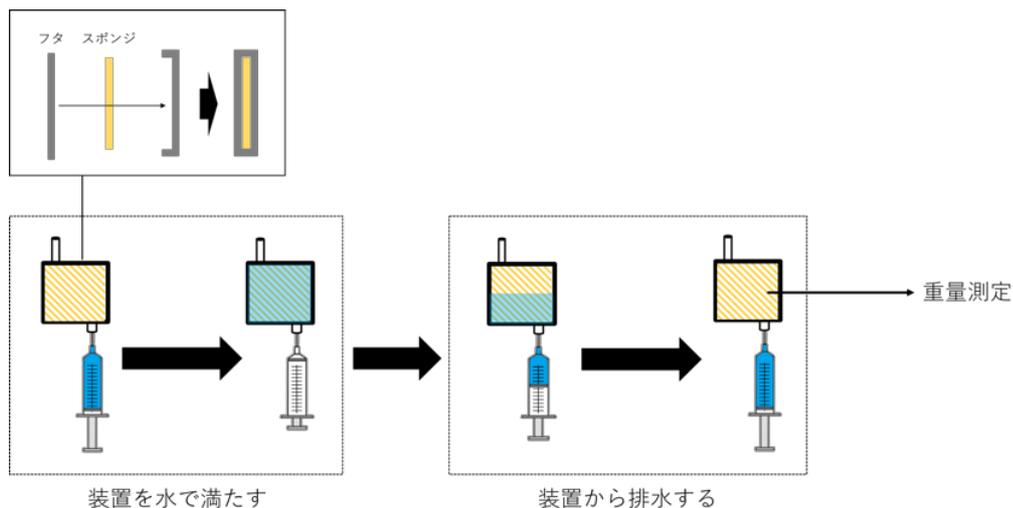


図 3-9 シリンジ法の測定方法

## H・ $W_a$ の測定結果と考察

積層法とシリンジ法による  $W_a$  の測定結果を表 3-4 に示した。測定法の違いによる  $W_a$  の値の違いは見られなかった。

表 3-4  $W_a$  の測定結果

	$W_a$ [-] : 積層法	$W_a$ [-] : シリンジ法
ポリエチレン	0.26	0.26
粗目	0.09	0.09
中目	0.17	0.17
細目	0.27	0.27

H・ $W_a$  の測定結果を図 3-10 に示した。H に関して、ポリウレタンスポンジでは、セル数が多くなるに従って H が高くなる傾向が見られた。セル数は、スポンジにどれだけの細孔が開いているのかを表した指標であり、セル数が多くなるにつれてスポンジの目が細かく

なっていく。セル数が多いスポンジの H が高くなったのは、細孔の個数が多くなるにつれ、スポンジが保持している水と接する面積が大きくなり、水が抜けにくくなること、また、表面張力の作用によって吸収される水の量が多くなることが考えられる。ポリエチレンスポンジは、ポリウレタン製の細目のスポンジと同程度の H であり、水が抜けにくい性質を持っていることがわかった。

Wa に関して、ポリウレタンスポンジは、セル数が多くなるに従って Wa の値が大きくなる傾向が見られた。このような傾向が見られたのは、セル数が多く、細孔の個数が多くなるにつれ、スポンジが保持している水と接する面積が大きくなり、スポンジ内に残る水量の割合が高くなるためであると考えられる。また、ポリエチレンスポンジはポリウレタン製の細目のスポンジの Wa と近い値であり、ポリウレタン製の粗目や中目のスポンジと比べ、水が抜けた後もスポンジ内に水分が残りやすい性質を持っているといえる。

測定結果をまとめると、ポリウレタンスポンジでは、スポンジの目が細くなるほど H が高く、Wa の値が大きくなる傾向が見られた。この結果から、スポンジの目が細くなるにつれ、水が抜けにくいため排水量が少なくなり流入する酸素量は減少するが、水が抜けた部分に酸素要求成分が多く保持されている状態になることが明らかとなった。ポリエチレンスポンジに関しては、スポンジの原料は異なるものの H・Wa 共に細目のスポンジに近い値になっていた。

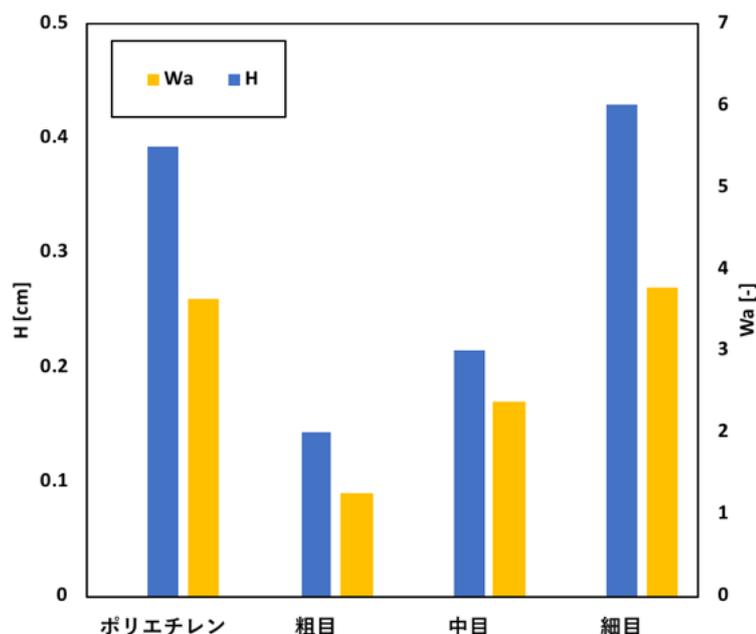


図 3-10 H・Wa の測定結果

### 3-2-3 酸素供給モデルの検証方法

ここでは前項で提案した酸素供給モデルを検証するための実験を行なった。すなわち、スポンジからの水抜けに伴ってスポンジ内部に移流により流入した酸素が、水抜け後のスポンジ内部に残存する水分中の酸素要求成分（亜硫酸ナトリウム）と実際に反応する量を定量し、前項のモデルにもとづく予測値と比較した。

実験装置の概略図を図 3-11 に示す。実験装置は反応部、測定部、シリンジ、風船からなり、密閉系となっている。測定部上部の風船により、反応部から押し出された空気を吸収し測定部の圧力変動を緩和する。測定時には、反応部にスポンジを設置する。反応部は測定部とシリンジに繋がっており、シリンジから押し出される溶液によって反応部は満たされ、押し出された空気は測定部に流入する構造となっている。

反応部の容積は 49 mL であり、7×7×1 cm のスポンジが入る。反応部の一部は蓋として取り外すことができる。蓋を取り付ける際は、気密を保つためシリコンゴムの板を反応部本体との間に挟み、4つのクリップ（事務用のクリップ）ではさんで固定した。測定部は小型のタッパー（食品保存用のタッパー）を加工して作成した。容積は約 180 mL であり、内部に酸素濃度計（Winsen、Grove-Gas Sensor(O<sub>2</sub>））を設置した。シリンジはプラスチック製の 50 mL の容量のもの（テルモ社製）を用いた。また、酸素濃度計からの出力信号は体積比率の酸素濃度である。

設置するスポンジには、積水アクアシステム株式会社製の水処理向け連続気泡ポリエチレンスポンジとアキレス株式会社製ウレタンフォーム（水処理向け連続気泡）BCD-2、BCC-7、BCA-2 を 7×7×1 cm にカットしたものを使用した。

また、酸素要求成分として用いる亜硫酸ナトリウム溶液は RO 水 100 mL あたりに亜硫酸ナトリウムを 4 g と塩化コバルト(II)六水和物を 20 mg 溶解させ、作成した。

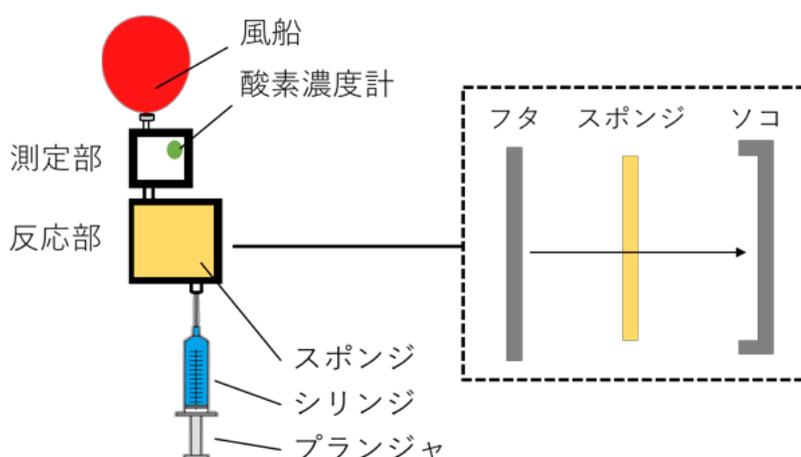


図 3-11 酸素供給モデルによる酸素供給量測定装置概略図

実験の手順を以下に示す。操作時の装置概略図を図 3-12 に示す。

1. シリンジに溶液を 50 mL とりプランジャを押し込んで反応部を溶液で満たす。
2. 測定部の酸素濃度を記録する。
3. プランジャを引き、反応部から溶液を抜く。
4. 設定した時間静置し、反応部に残った溶液と酸素を反応させた。
5. プランジャを押し、再度反応部を溶液で満たした。
6. 再び測定部の酸素濃度を記録する。

以上の操作により、反応部に設置されたスポンジは、一度水が満たされ、その後、完全に（ただし、スポンジ内部わずかに水が残った状態で）排水される。スポンジ内部に残る水が保持する亜硫酸ナトリウムはスポンジ内部に進入した酸素と反応し、酸素が消費される。

なお、操作 4 において、静置時間を決めるため、静置時間 0 分、5 分、10 分、15 分として検討を行った。

操作 2 で読み取った酸素濃度を  $O_1$  [%]、操作 6 で読み取った酸素濃度を  $O_2$  [%] とすると、スポンジ内で消費された酸素量  $MO_c$  は以下の式で計算した。

$$(V_r + V_s)(O_1/100)(1/V_A) \times M_w - (V_r + V_s)(O_2/100)(1/V_A) \times M_w = MO_c$$

$V_r$  : 測定部の容積 [L]、 $V_s$  : 反応部から押し出された空気量 [L]、

$V_A$  : 25 °C における理想気体の体積 [L/mol]、 $M_w$  : 分子量 [g/mol]

なお、厳密には  $MO_c$  を求めるためには反応によって消費された酸素の分だけ、気体体積が減少することを考慮すべきであるが、ここでは簡単のため酸素の消費によって気体の体積は減少しないとした。

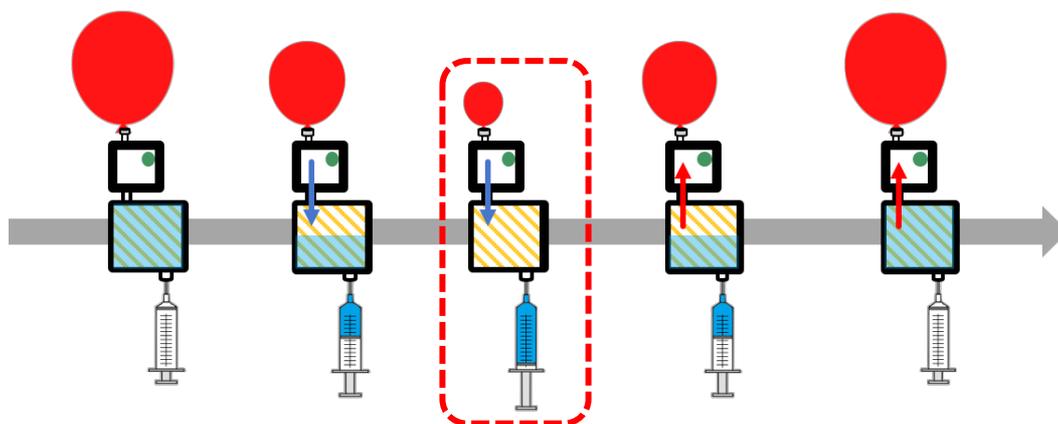


図 3-12 酸素モデルによる酸素供給量測定の操作手順

一方、移流によりスポンジ内部に流入する酸素量（供給量） $MO_s$  を式①によって求めた。ここでも酸素の消費による気体体積の変化は無視できるものとした。水抜け後、スポンジ内部に残る亜硫酸ナトリウム中の酸素要求成分が過剰に存在する条件において、スポンジに流入した酸素はすべて酸素要求成分と反応するはずであり、 $MO_c=MO_s$  となるはずである。ここでは  $K=MO_c/MO_s$  とし、その値を算出した。

## 実験結果

図 3-13 に静置時間の変化に伴う酸素消費量の変化を示した。どのスポンジにおいても静置時間が 0 min から 5 min になる過程で急激に酸素消費量が多くなり、静置時間が 5 min を超えると酸素消費量の変化が緩やかになる傾向が見られた。静置時間が長くなるにつれて酸素消費量が多くなった理由として、水と空気が触れている時間が短い場合には接している水膜の表面にのみ酸素が消費されるが、接触時間が長くなるにつれて水膜の内部にまで酸素が供給されるため消費酸素量が多くなることが考えられる。

静置時間 10 min における酸素消費量の実測値と酸素供給量の理論値、 $K$  の値を図 3-14 に示した。理論値の  $MO_c$  は、目が粗いものほど値が高くなった。これは目が細かいほど  $Wa$  の値が大きくなり、スポンジ内に供給される酸素量が減少することに起因すると考えられる。一方、実測値の  $MO_c$  は、中目が最も高い結果となった。本実験の条件では、酸素要求量が十分であり、酸素要求量 > 流入酸素量であるため  $K=1$  となると予想していたが、最も高い値でも中目の  $K \approx 0.9$  であり、細目に関しては  $K \approx 0.5$  であった。この結果からスポンジ内に保持されている酸素要求成分の全てが反応可能ではないことが明らかとなった。酸素供給モデルでは、酸素要求成分がスポンジ内に均等に存在し同じ反応性を持っていると仮定していたが、実際には、均等に存在しておらず、偏在しているため、その表面でのみ酸素の消費が起こり、本来は酸素を消費する酸素要求成分まで酸素が届いていないことが推察される。また、 $Wa$  の値が大きいスポンジの  $K$  が低い値となっていたのは、 $Wa$  の値が大きいスポンジは細孔が小さいため、保持している水分が凝集しやすく表面積が小さくなりやすいためであると考えられる。なお、ポリエチレンスポンジの酸素消費量は細目と同程度であり、 $Wa$  の値は酸素消費量に大きく影響する因子である可能性が見られた。

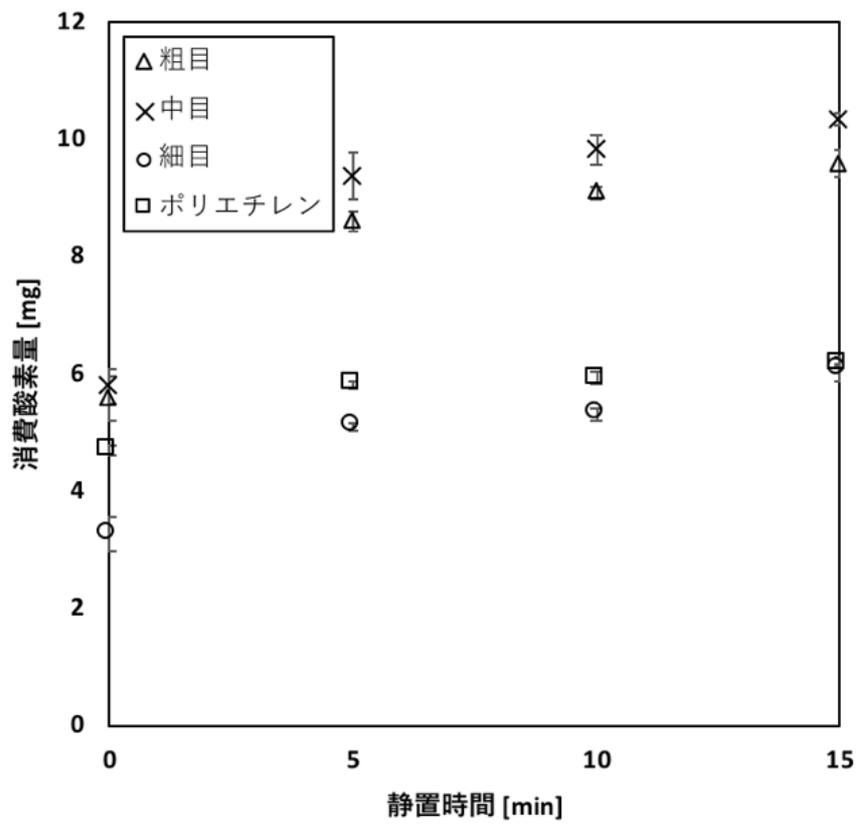


図 3-13 静置時間と酸素消費量の関係性

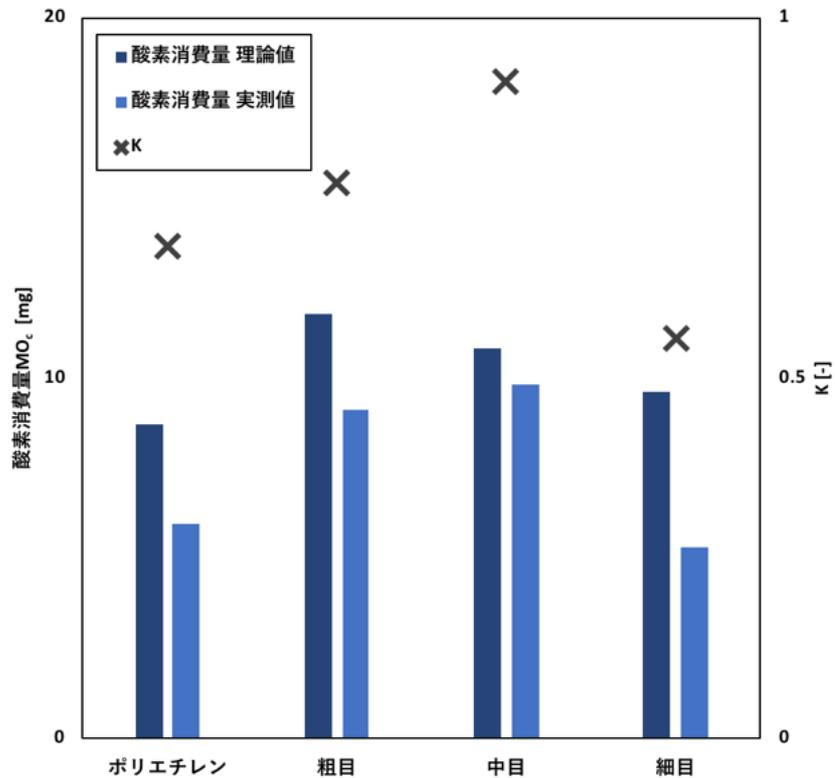


図 3-14 酸素消費量と K

### 考察

モデル化にあたって、水が抜けた部分に保持されている単位体積あたりの水分量を  $W_a$  [-]、排水時にスポンジに保持されている水面までの高さを  $H$  [cm]、スポンジに流入した酸素のうち酸素要求成分と反応した酸素の割合を  $K$  [-]と定義した。これらを測定した結果、スポンジの目が細くなるほど  $H$  が高く、 $W_a$  が大きくなり、 $K$  は低くなる傾向が見られた。この結果から、スポンジの目が細くなるにつれ、水が抜けにくいため排水量が少なくなり流入する酸素量は減少するが、水が抜けた部分に酸素要求成分が多く保持されている状態になることが明らかとなった。また、 $K=1$  となる条件で測定を行ったが、実測値は最も高い値でも中目の  $K \approx 0.9$  であり、細目に関しては  $K \approx 0.5$  であった。 $W_a$  の値が大きいスポンジの  $K$  が低い値となっていたのは、細孔が小さく、保持している水分が凝集しやすいため、水の表面積が小さくなり、スポンジ内に保持されている酸素要求成分の反応性が低くなることに起因すると考えられる。

上述のように実験では、水が抜けた部分(H=0)における酸素消費量を測定し、比較したが、実際の酸素消費性能を考える上ではHを無視することはできない。そこで、実験に用いたスポンジのHを加味した酸素供給量をモデルによって算出した。その式を次に示す。

$$MO_S = CO_S \times XY(Z - H)(A/100)(1 - Wa) \times K$$

$$MO_d = CO_d \times XY(Z - H)(A/100)Wa$$

算出結果を図 3-15 に示す。ただし、CO<sub>S</sub>は25℃における気体の体積から計算し275 [mg/L]とした。また、CO<sub>d</sub>は本節の実験で用いた亜硫酸ナトリウム濃度から5080 [mg/L]とした。

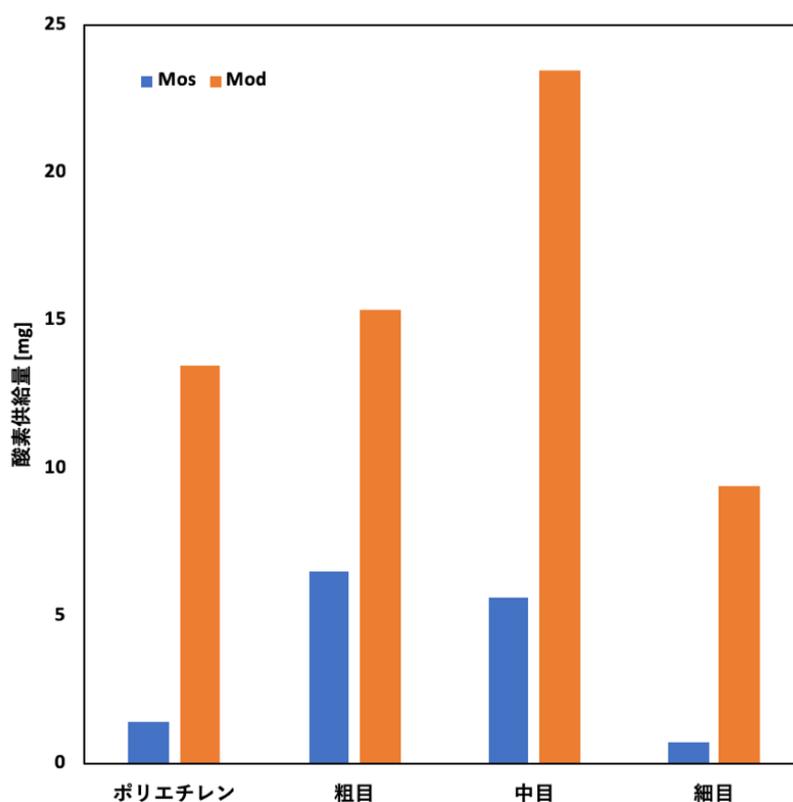


図 3-15 Hを考慮した酸素供給量

算出の結果、スポンジ内に流入する酸素量は粗目が最も多く、細目が最も少ない結果となった。これはHの値の大小と一致しており、Hが流入する酸素量に影響することが明らかとなった。スポンジ内に保持できる反応可能な酸素要求成分量に関しては、細目のWaの値が最も大きいため、一番多くなると想定していたが、結果は最小であった。これは、Waが大きく、水が抜けた後に保持できる水量が多いスポンジであっても、Hが高い場合には、水が抜けないため、そもそも水が抜ける体積が少なくなることにより起ると考えられる。した

がって、スポンジが酸素供給促進効果を最大に発揮するためには、適した H と Wa の組み合わせがあると推察される。

そこで、酸素供給モデルによって H と Wa の関係性について検討した。式中の A は空隙率 [%] を X、Y、Z [cm] は図 3-6 に示したようにスポンジのサイズを表す。ここでは K=1 として検討した。酸素消費量  $MO_c$  は  $MO_c = \min(MO_s, MO_d)$  で求められる。

ここで、

$$MO_s = CO_s \cdot XY(Z-H) (A/100) (1-Wa) \cdot K$$

$$MO_d = CO_d \cdot XY(Z-H) (A/100) Wa$$

である。

$MO_s$  (酸素供給量) と  $MO_d$  (酸素要求成分の量) の大小関係を整理するために、仮に  $MO_s > MO_d$  とすると

$$CO_s \cdot XY(Z-H) (A/100) (1-Wa) > CO_d \cdot XY(Z-H) (A/100) Wa$$

両辺から  $XY(Z-H) (A/100)$  を除去し、また、 $C = CO_d / CO_s$  とおくと、

$$1 - Wa > CWa$$

$$Wa < 1 / (1 + C)$$

すなわち、 $Wa < 1 / (1 + C)$  の条件では、 $MO_s > MO_d$  なので  $MO_c = \min(MO_s, MO_d) = MO_d$  となる。また、 $Wa > 1 / (1 + C)$  の条件では、 $MO_c = MO_s$  となる。この関係を図 3-16 に示した。

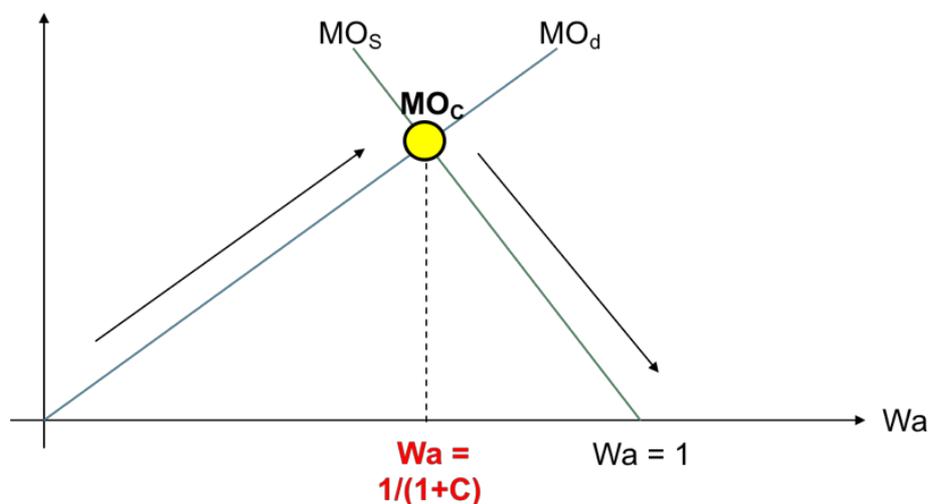


図 3-16 Wa による  $MO_c$  の変化

図 3-16 より  $Wa=1/(1+C)$  のとき、 $MO_C=MO_S=MO_d$  となり、 $MO_C$  が最大値をとる。 $MO_S$  と  $MO_d$  に関して、共通項である  $XY(Z-H)$  ( $A/100$ ) の部分を  $H$  の関数  $V_{(H)}$  とまとめると、 $MO_S=CO_S \cdot V_{(H)}(1-Wa)$ 、 $MO_d=CO_d \cdot V_{(H)} \cdot Wa$  となる。この時、酸素要求成分  $CO_d$  の濃度が低くなると流入する酸素に対して、反応可能な酸素要求成分量が少なくなるため、消費される酸素量が減少する。そのため、 $Wa$  の値を高くすることで、スポンジが保持する反応可能な酸素要求成分量を増加させ、反応によって消費される酸素量の減少を防ぐことが考えられる。また、経験上  $Wa$  の大きなスポンジは  $H$  も大きくなる傾向がある。

$H$  は  $MO_S$  と  $MO_d$  のどちらの関数においても  $(Z-H)$  の形で式に入っているため、 $V_{(H)}$  は  $H$  の値が大きくなるに連れて小さくなる。つまり、 $Wa$  の値を大きくすると、 $H$  の値も大きくなり、 $MO_S$  と  $MO_d$  は減少することになる。この関係を図 3-17 に示した。ある  $H$ 、 $Wa$  のスポンジについての  $MO_S$ 、 $MO_d$  の線が実線で示されている。 $Wa$  が上昇し、また、 $H$  が上昇すると、 $MO_d$ 、 $MO_S$  の線は破線のように変化する。このように、 $H$  と  $Wa$  には  $MO_C$  を最大化させる組み合わせがあり、対象排水の  $CO_d$  を把握することができれば、 $Wa$  が定まるため、処理に適した  $H$  と  $Wa$  がわかる。

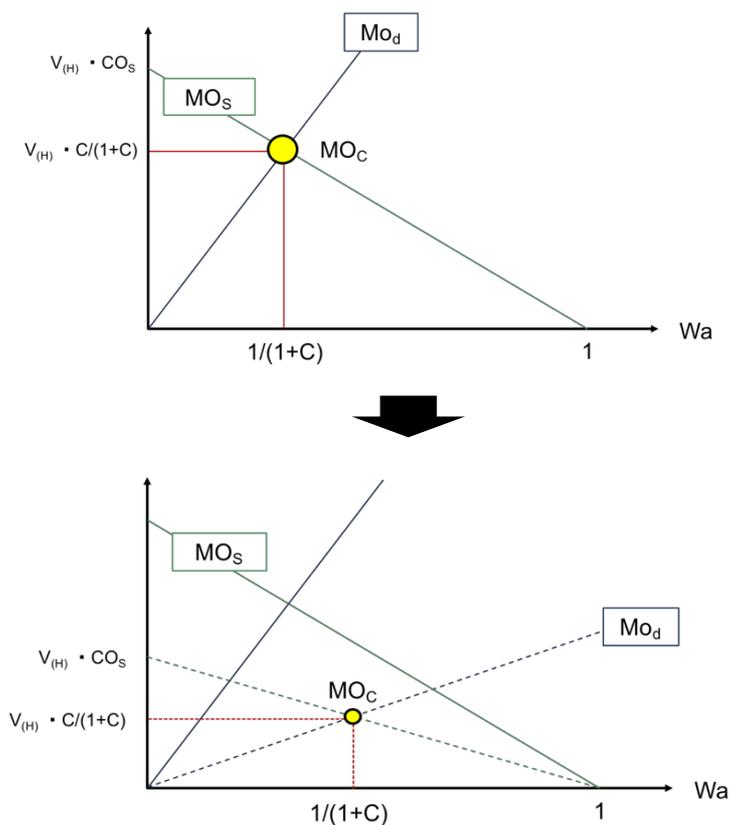


図 3-17  $MO_C$  と  $H \cdot Wa$  の関係

## 4 管路内におけるスポンジへの物理的な酸素流入量の推定

前章までの実験によって得られた酸素要求成分への物理的な酸素供給ポテンシャルは、間欠接触酸化法において、スポンジから完全に排水が起こった際のスポンジが持っている酸素供給性の最大ポテンシャルである。そのため管内浄化としての運用を考える上では、このポテンシャルに影響を与える因子を整理する必要がある。本章では、最も重要な要素であるスポンジの排水性に影響を与えることが考えられる「勾配」に焦点を絞り、酸素供給モデルによる推定排水量と実際の排水量を比較することで、運用状況に近い形での管路内におけるスポンジへの物理的な酸素流入量の検証を行う。

### 4-1 勾配の変化による水抜けの確認と排水量の測定

図 4-1 に示した流下方向長さ 50 cm、幅 7 cm の水路を用いて、勾配が変化することによるスポンジからの水抜けへの影響を検証した。設定した勾配の条件(0%, 5%, 10%, 15%)で水 990 ml に墨汁を 10 ml 加えた溶液を装置内へ流入させ、スポンジが水没したタイミングで流入を止めた。その後、スポンジからの排水が終わるまで静置し、目視によってスポンジに残っている溶液を観察した。また、排水後のビーカーに残っている溶液量を測定することでスポンジ内にどれだけの水が残っているのかを把握し、スポンジからの排水量を求めた。スポンジには、アキレス株式会社製ウレタンフォームの BCD-2、BCC-7、BCA-2 を 7×7×1 cm にカットし、5 枚つなげたものを使用した。すなわち、流下方向の長さは 35cm である。

粗目、中目、細目の実験結果をそれぞれ図 4-2 図 4-3 図 4-4 に示した。粗目、中目に関しては溶液がスポンジ内に浸透しており、勾配の変化による水抜けの変化が確認できた。どちらのスポンジにおいても、0%ではスポンジの上部でも水抜けが見られなかったが、勾配が大きくなるにしたがってスポンジからの水抜けが良くなっており、勾配が 10%、15%では明らかな水抜けが確認された。また、水が抜けた部分のスポンジはほとんど水が含まれていない状態であった。一方、図 4-4 からわかるように細目のスポンジに関しては、溶液がスポンジ内に浸透しておらず、どの勾配においてもスポンジからの水抜けを確認することができなかった。

勾配の変化に伴うスポンジの残存溶液量の推移を図 4-5 に示した。ただし、細目に関しては溶液が浸透していないため除外した。残存溶液量の推移からも勾配が大きくなるにしたがって、スポンジの残存溶液量が減少し、水抜けが良くなっていることが確認された。

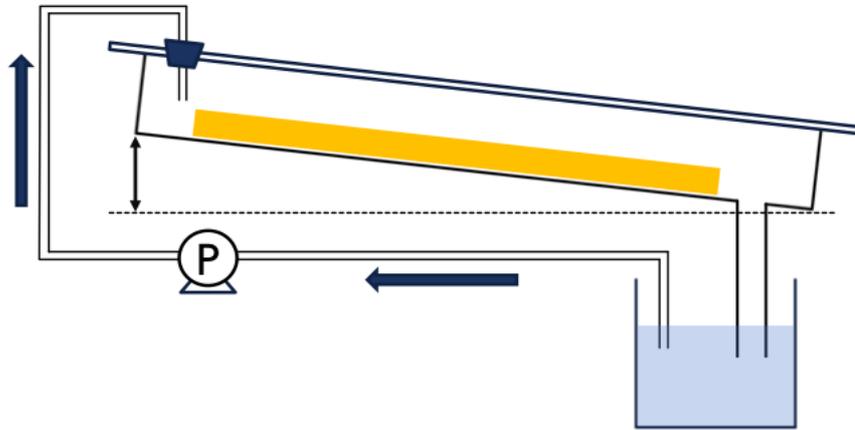


図 4-1 勾配の変化による水抜けへの影響検証

勾配

0 %

5 %

10 %

15 %

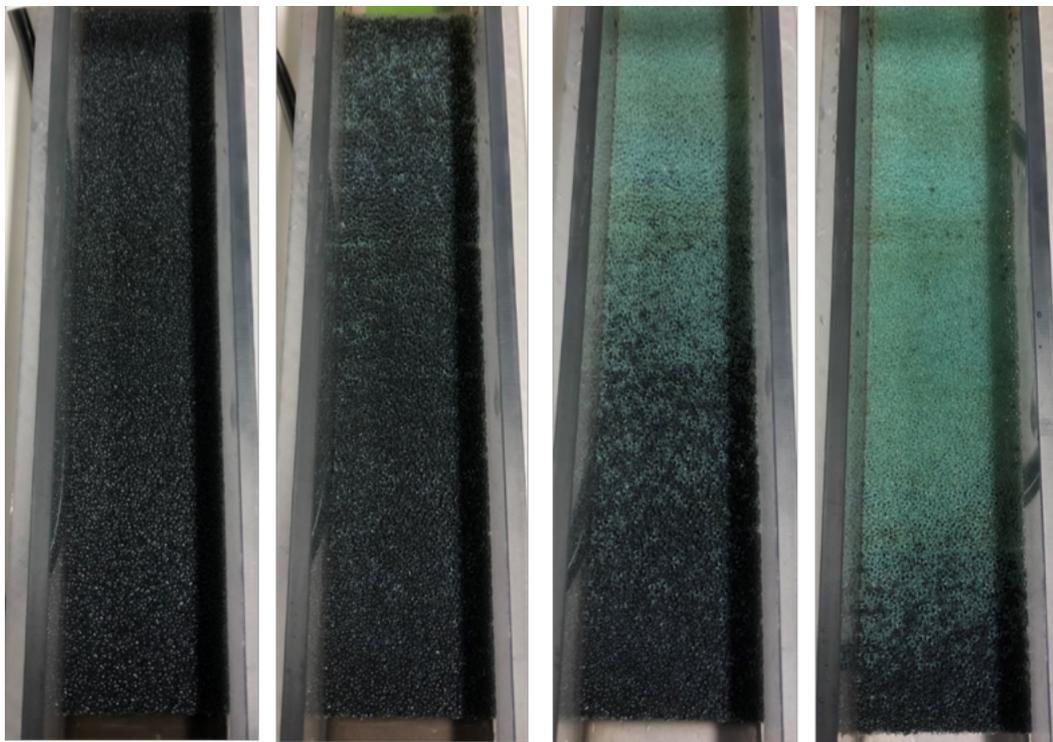


図 4-2 粗目(BCD-2)の勾配の変化に伴う水抜けの変化

勾配

0 %

5 %

10 %

15 %

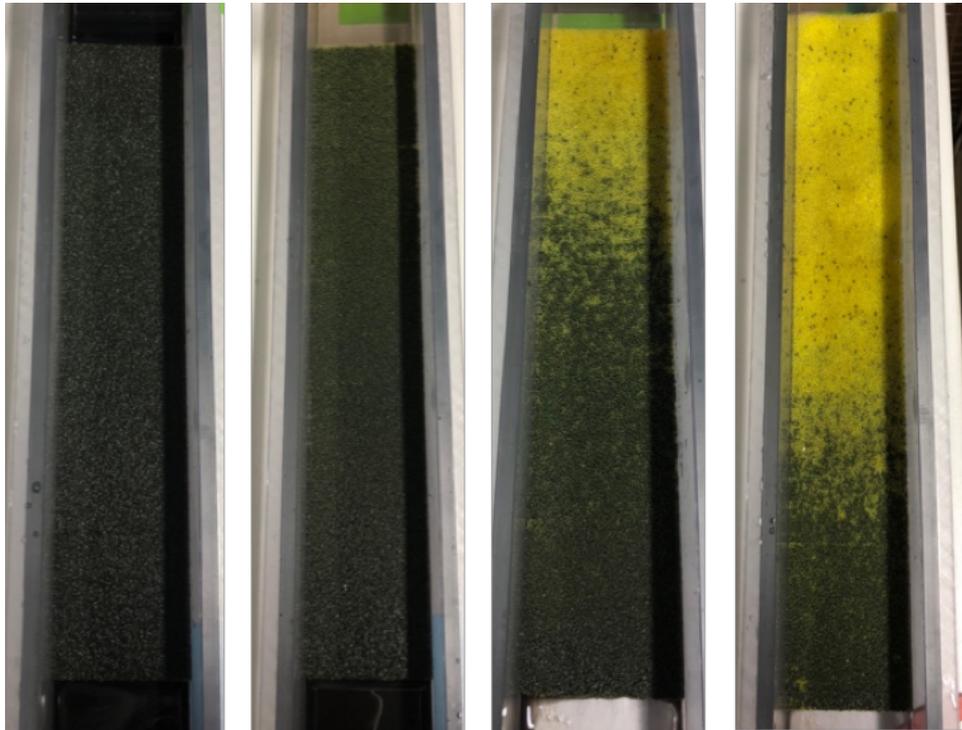


図 4-3 中目(BCC-7)の勾配の変化に伴う水抜けの変化

勾配

0 %

5 %

10 %

15 %

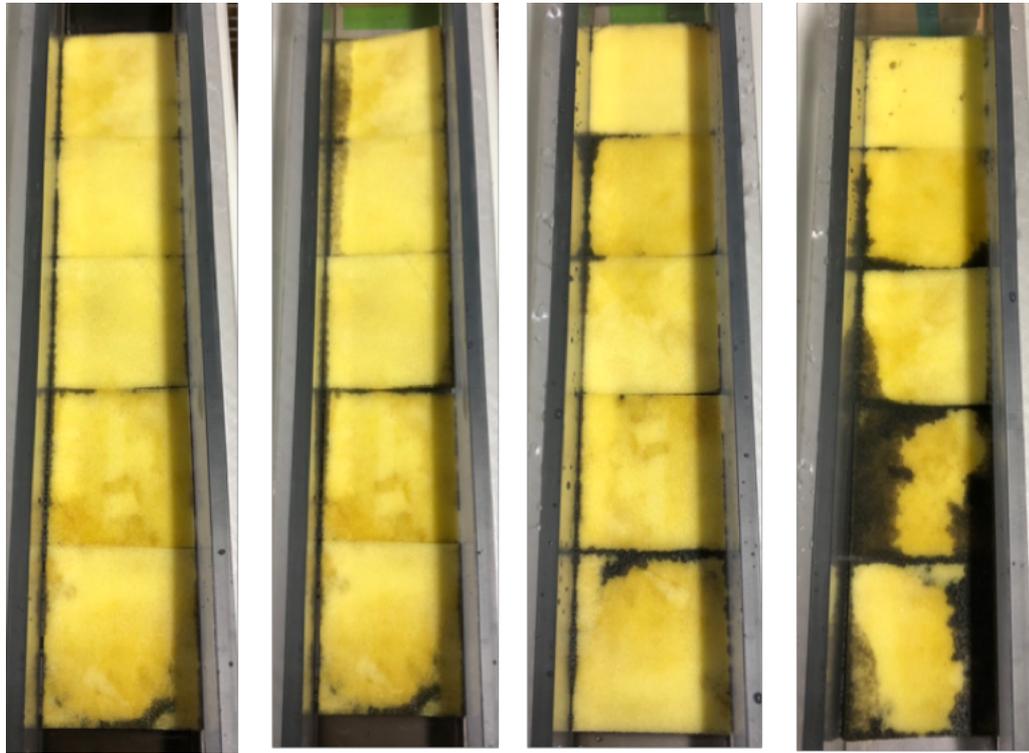


図 4 -4 細目(BCA-2)の勾配の変化に伴う水抜けの変化

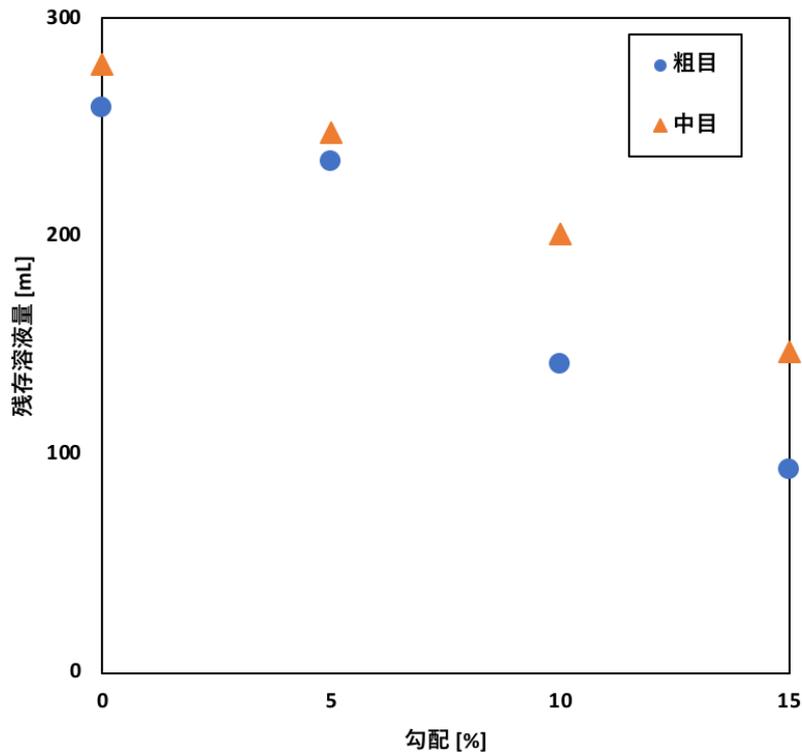


図 4-5 勾配の変化に伴うスポンジの残存溶液量の推移

上記の実験によって、勾配が変化することでスポンジからの水抜け量が変化することが確認された。しかし、用いたスポンジの厚みがHの高さよりも低い1 cm であり、スポンジが厚くなった際の水抜け状況が把握できなかつたため、図 4-6 に示した流下方向長さ 45 cm、幅 2 cm 装置によって、スポンジに厚みを持たせた状態での測定を可能にした。設置するスポンジには、アキレス株式会社製ウレタンフォームの BCD-2、BCC-7 を長さ 30 cm、高さ 7 cm、幅 1 cm にカットしたものを用いて、水抜けの確認とスポンジに残存している溶液量を求めた。また、保水面までの高さを測定した。

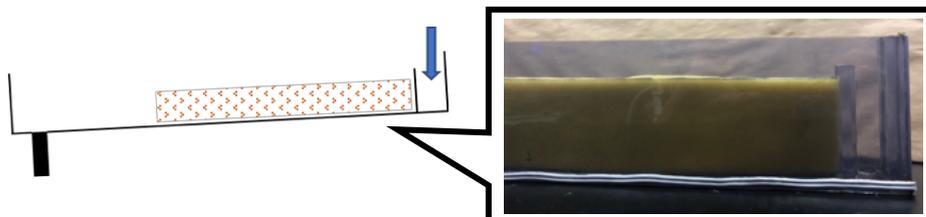


図 4-6 勾配の変化によるスポンジ厚みの水抜けへの影響検証

粗目、中目の実験結果をそれぞれに図 4-7 図 4-8 示した。勾配 0 %においても水抜けが確認され、保水面までの高さの測定によりスポンジの底面から H より高い水位では水抜けが起こることが明らかとなった。勾配が大きくなるにしたがって、H より高い水位となる部分が多くなるため、スポンジからの排水が促進される傾向が見られた。

#### 勾配

0 %



5 %



10 %



15 %



図 4-7 粗目(BCD-2)の勾配の変化に伴う水抜けの変化 厚みあり

勾配

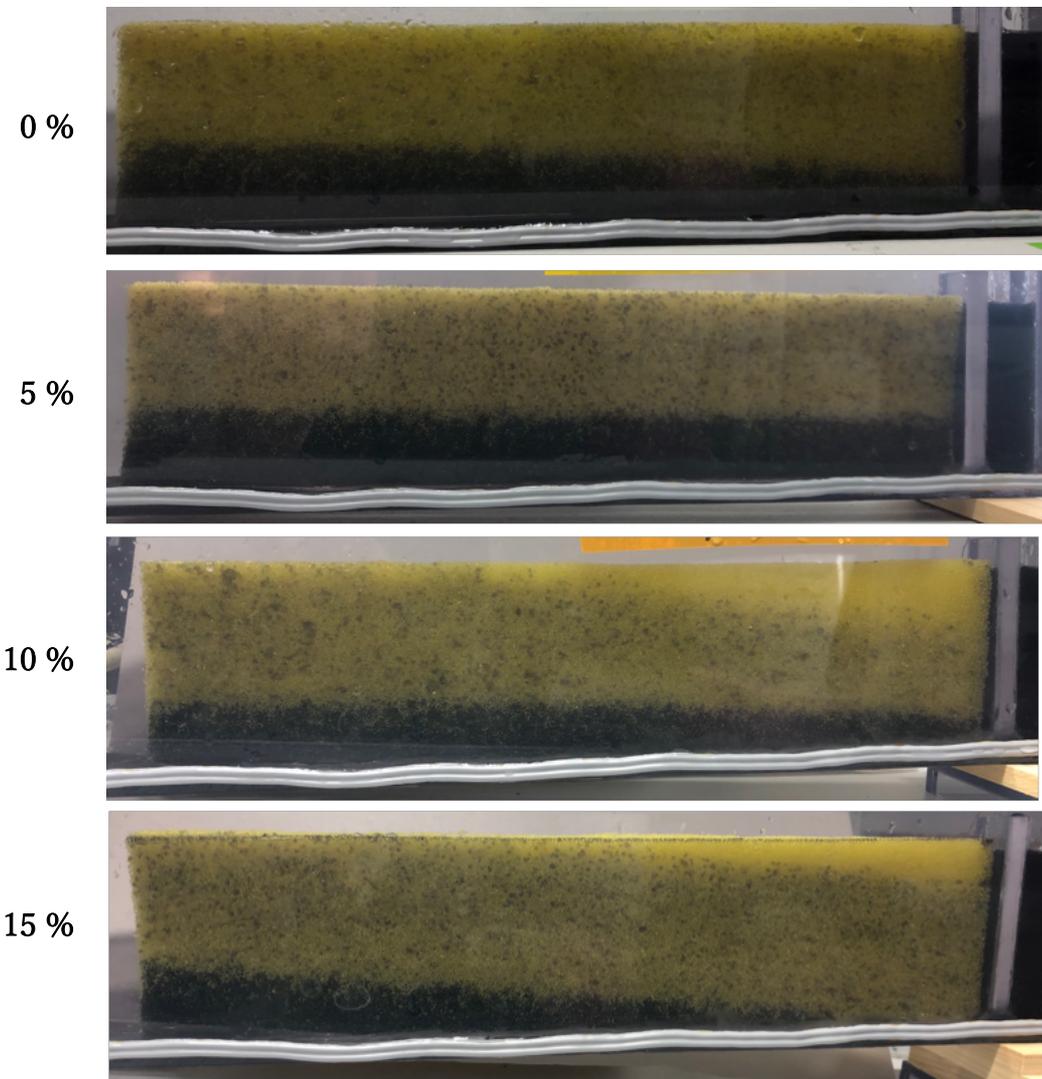


図 4-8 中目(BCC-7)の勾配の変化に伴う水抜けの変化 厚みあり

勾配の変化に伴うスポンジの残存溶液量の推移を図 4-9 に示した。残存溶液量の推移からも勾配が大きくなるにしたがって、スポンジの残存溶液量が減少し、水抜けが良くなっていくことが確認された。また、実験を通して中目に比べ粗目の水抜けが良く、排水に伴い流入してくる酸素量も多くなることが予想される。

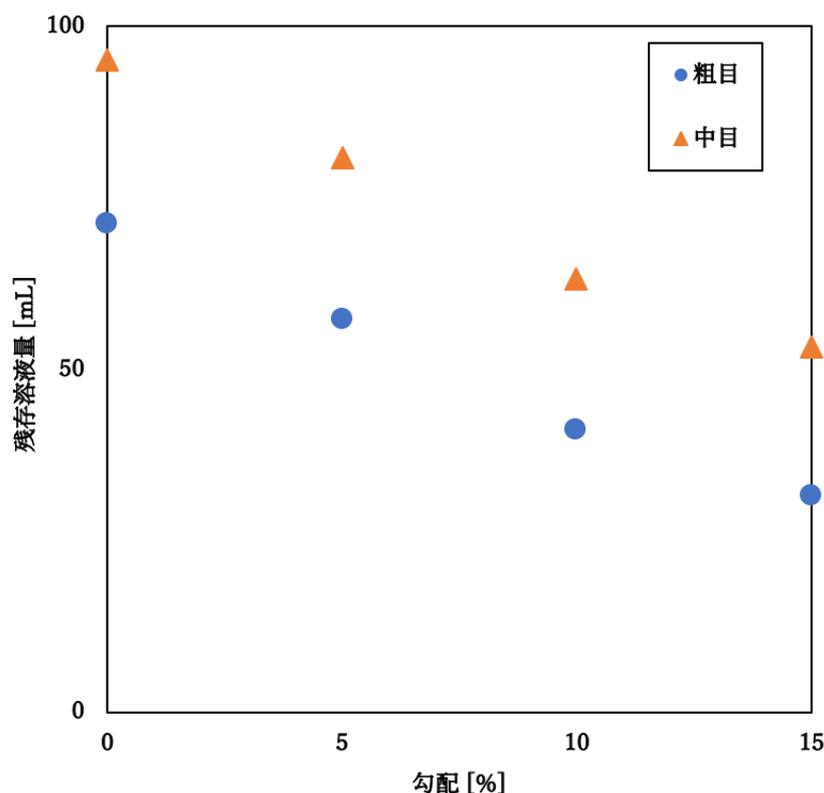


図 4-9 勾配の変化に伴うスポンジの残存溶液量の推移 厚みあり

#### 4-2 管路内におけるスポンジからの排水量の簡易的なモデル化

勾配が変化することによるスポンジからの水抜けへの影響を検証した結果、勾配が大きくなるほど水が抜け、スポンジ底面からの保水高さが  $H$  より高くなると水抜けが起こることが明らかとなった。管路内のスポンジの状態を簡略化したものを図 4-10 に示した。図のように管には勾配があるため、管内のスポンジは傾いた状態となる。以下の式によってスポンジからの排水量を算出することができる。式中の  $i$  は勾配 [m/m]、 $A$  は空隙率 [%]、 $L$  はスポンジの長さ [mm]、 $W$  はスポンジの幅 [mm]、 $T$  はスポンジの厚さ [mm] を表す。式によって求めた水抜け部体積  $V$  に  $(1-Wa)A$  をかけることで排水量を求めた。この排水量と実験によって得られた残存溶液量から求めた排水量のデータを比較し、式から算出される値の確からしさを検証した。ただし、 $T < H$  の条件に関して、 $L(i/1000) < H$  が成り立つときの排水量はゼロとする。

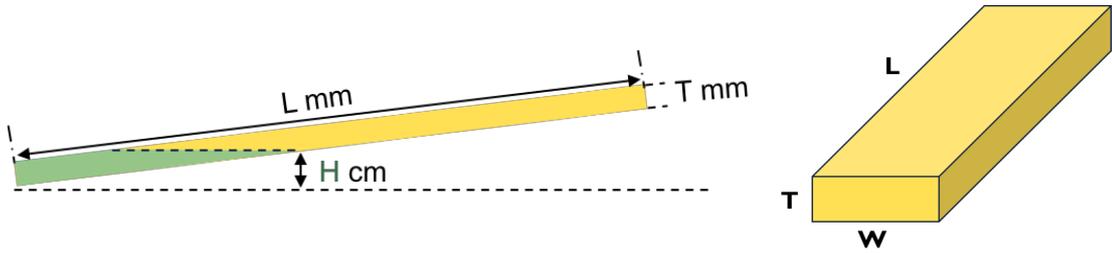
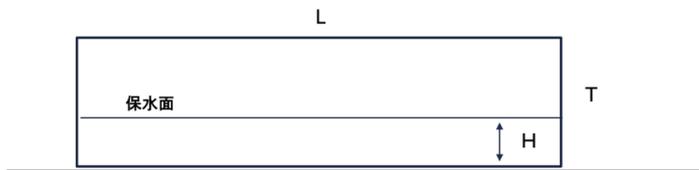


図 4-10 管路内スポンジ概略図

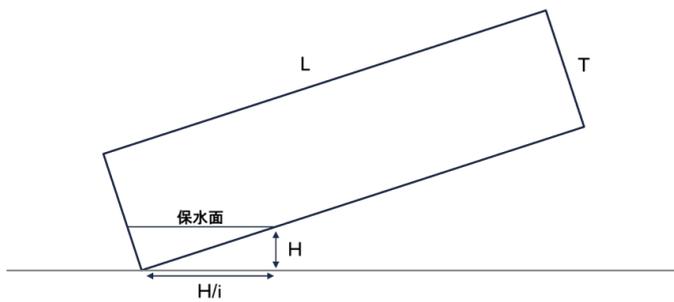
・  $T \geq H$  のとき

「 $i=0$ 」



$$V = H \times LW$$

「 $i \neq 0$ 」



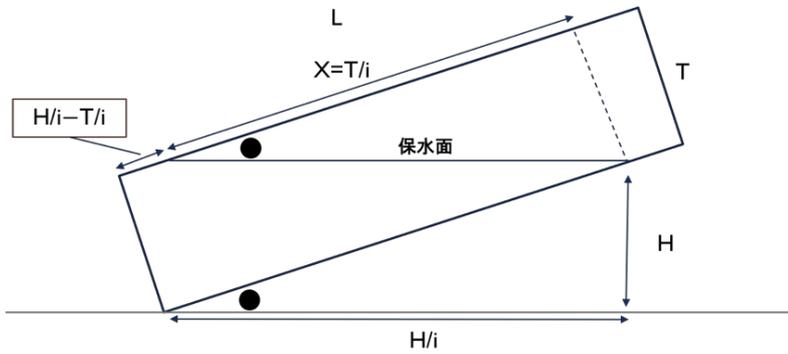
保水面までの高さは  $H$  であり、保水面の長さは  $H/i$  によって求められる。

$$V = TLW - (H^2/2i)W$$

両辺を  $W$  で括ると

$$V = (TL - H^2/2i)W$$

・  $T < H$  のとき



●で示した角度は等しくなるので、

$$H / (H/i) = T / X$$

$$X = T/i$$

水が抜けた部分の体積は直方体から台形のような立体を引いたものになるので

$$V = TLW - \left\{ \left( \frac{H}{i} - \frac{T}{i} \right) + \frac{H}{i} \right\} \times \frac{T}{2} \times W$$

$$V = TLW - \left( \frac{TH}{i} - \frac{T^2}{2i} \right) W$$

式から求めた理論値と実験によって求めた実測値の排水量データを図 4-12 と図 4-11 に示す。勾配が 0 %、5 % の条件では理論値と実測値に差が見られたが、勾配が 10 %、15 % の条件では理論値と実測値が近い値であった。図 4-12 の実測値は、勾配が 0 % のときの装置内に残っていた水量を基準として計算を行なっている。そのため、理論上では排水が起こらない勾配 5 % の条件において、実測値で排水が確認されたのは勾配 0 % でスポンジと接触し装置内に留まっていた水が流れ落ちたことが要因であると推察される。また、図 4-11 の実測値に関しても勾配が 0 % のときの装置内に残っていた水量を基準として計算を行なっているため、同様の理由により勾配 0 % の理論値と実測値に差が生じていると考えられる。勾配が 0 %、5 % の条件では理論値と実測値に差が見られたものの、差の原因はスポンジに含まれた水によるものではなく、勾配が 10 %、15 % の条件では理論値と実測値が近い値を示していることから、式によってスポンジからの排水量を推定可能であるといえる。

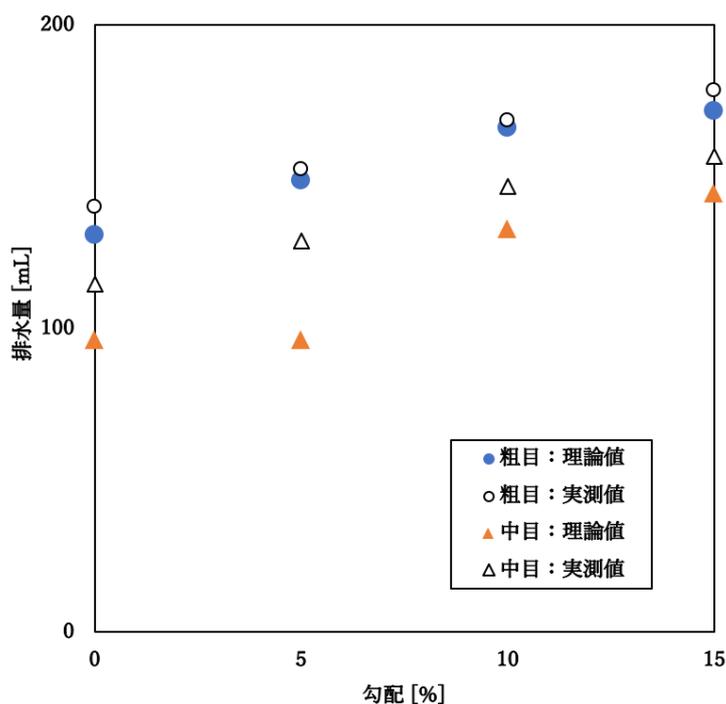


図 4-11 理論値と実測値の排水量データ (T≧H)

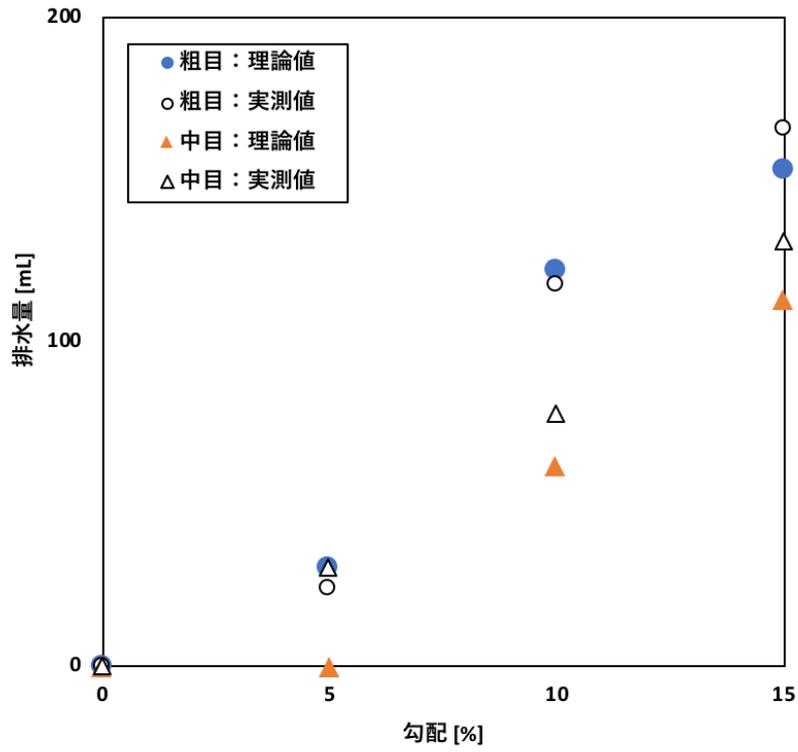


図 4-12 理論値と実測値の排水量データ (T<H)

#### 4-3 考察

本章では、管内浄化としての運用を考える上で、最も重要な要素であるスポンジの排水性に影響を与えることが考えられる「勾配」に焦点を絞り検証を行った。勾配が変化することによるスポンジからの水抜けへの影響を検証した結果、スポンジ底面からの保水高さが  $H$  より高くなると水抜けが起こるため、勾配が大きくなるほど水が抜けることが明らかとなった。また、モデル式から算出した排水量（理論値）と実際の排水量（実測値）を比較した結果、近い値を示した。

スポンジからの排水量と排水に伴いスポンジ内に流入する空気量は等しいため、排水量を把握することによってスポンジ内に流入する酸素供給量を算出できる。スポンジ内の酸素要求分量が十分である ( $MO_s < MO_d$ ) と仮定すると、上述の式で求めた排水量に  $K$  をかけることで、酸素要求分量への酸素供給量を推定することができる。また、スポンジ内の酸素要求分量が十分でない ( $MO_s > MO_d$ ) と仮定すると、上述の式で求めた水抜け部体積  $V$  に  $W_a$  をかけることで酸素要求分量への酸素供給量を推定することができる。

## 5 総合的な考察

### 5-1 測定結果の総合的な考察

本節では、ここまでの検討をまとめ、総合的な考察を行う。3章では、酸素要求成分への酸素供給性能の評価を行った。まず、浸漬干出くり返し実験によって、スポンジによる酸素要求成分への酸素供給の促進効果を測定した。測定結果、スポンジの存在による酸素供給促進効果が見られ、1回の浸漬・干出サイクルで、最大6 mgの酸素（約50 cm<sup>3</sup>のポリエチレンスポンジ1枚あたり）を供給することがわかった。しかし、干出時にスポンジ内から水が十分に抜けていないといった、実験装置上の制約によって、実験条件による酸素供給性能の差が大きくなってしまふ点が課題として残った。そのため、スポンジ内から水が抜ける高さを把握した上で装置を組むことが重要である。

浸漬干出くり返し実験の結果から、スポンジから水が抜けその内部に酸素を含む空気が進入することが重要であること。また、進入した空気中の酸素が全て消費されるよう、高濃度の亜硫酸ナトリウム溶液を用いた方が良いことがわかった。このことを踏まえて、排水時のスポンジ内への空気の進入による酸素供給促進効果に注目した実験系による測定を行った。測定にあたり、スポンジ内への酸素供給をモデル化することで、スポンジ内へ進入した空気量や酸素量、スポンジ内に保持されている酸素要求成分の量を予測可能にした。この時、重要な指標として、水が抜けた部分に保持されている単位体積あたりの水分量を  $W_a$  [-]、排水時にスポンジに保持されている水面までの高さを  $H$  [cm]、スポンジに流入した酸素のうち酸素要求成分と反応した酸素の割合を  $K$  [-]と定義した。これらの指標を計測した結果、スポンジのセル数との関連が見られ、スポンジの目が細くなるほど  $H$  が高く、 $W_a$  が大きくなり、 $K$  は低くなる傾向が見られた。酸素供給促進効果（約50 cm<sup>3</sup>のスポンジ1枚あたり）については、ポリエチレンスポンジでは、1回の排水に伴う酸素の流入によって6.1 mgの酸素が供給され、ポリウレタンスポンジでは中目のスポンジの促進効果が最も大きく1回の排水に伴う酸素の流入によって10.4 mgの酸素が供給されることがわかった。また、ポリエチレンスポンジに関しては、酸素供給モデルに基づいた酸素促進効果の測定値と実際の運転状況に近い浸漬干出くり返し実験によって得られた測定値が等しかった。

上述の実験では、水が抜けた部分( $H=0$ )における、酸素要求成分が過剰な条件で酸素供給量を測定しているため、評価しているのはスポンジが持っている最大の酸素供給性能である。実際の酸素供給量を考える上ではスポンジ全体から完全な排水が起こることはないため、 $H$  を無視することはできない。そこで4章では、管内浄化としての運用を見据え、管路においてスポンジの排水性に大きな影響を与えることが考えられる「勾配」に焦点を絞

り、酸素供給モデルによる推定排水量と実際の排水量を比較することで、運用状況に近い形での管路内におけるスポンジへの物理的な酸素流入量の検証を行った。粗目、中目に関しては溶液がスポンジ内に浸透しており、勾配の変化による排水量の変化が確認できた。この測定によって、スポンジ底面からの保水高さが H より高くなると水抜けが発生することが明らかとなり、スポンジからの排水量と排水に伴いスポンジ内に流入する空気量は等しいため、酸素要求成分量へ供給される酸素量が推定可能となった。

## 5-2 今後の課題

本研究では、目の粗さが異なるスポンジを用いて酸素供給の促進効果について検証を行ったが、スポンジ担体の素材や形状も促進効果に影響を与える可能性が十分にあるため、重要な検討項目であるといえる。本研究では微生物がほとんど存在しない系について検討したが、実際にはスポンジは微生物の生息場としてもはたらき、そのために生物的な面を無視することはできないため、微生物も踏まえた酸素供給の効果を検討する必要がある。また、下水中の SS による目詰まりについて触れなかったが、目詰まりはスポンジによる酸素供給の促進効果を低減させることが考えられるため、実用化を目指す上では検討しなければならない項目である。目詰りの影響を検討する方法として、大久保ら(2015) [20]の報告から SS の濃度が低い場合にはリアクター内で自己分解が起こることがわかっているため、SS の濃度を変化させ長期的な観察を行うことが有用であると考えられる。

スポンジを設置することによる酸素供給経路としては、本研究で焦点を当てた排水に伴う空気の流入だけでなく、スポンジ表面における気液交換や酸素の分子拡散、微生物の働きによるものなど、様々な経路が挙げられるため、今後解明していく必要がある。

## 6 結論

本研究では、間欠接触酸化法・管路内浄化におけるスポンジの酸素供給の促進効果について検討を行った。その結果得られた結論を以下に示す。

- 1) 酸素要求成分への酸素供給性能の評価法として、浸漬干出くり返し実験と酸素供給のモデルによる測定法を提示した。
- 2) 浸漬干出くり返し実験により、スポンジの排水に伴う酸素の移流効果が酸素要求成分への酸素供給に大きく影響していることが示唆された。
- 3) 酸素供給に影響を与えるスポンジの物性  $W_a$ 、 $H$ 、 $K$  を定義することで、酸素供給性能をモデル化し、スポンジの排水に伴う酸素の移流効果を明らかにした。
- 4) 管路内浄化におけるスポンジへの物理化学的な酸素供給量を表すモデル式を提示した。

## 参考文献

- [1] 国土交通省下水道政策研究委員会（2014）新下水道ビジョン，  
[http://www.mlit.go.jp/mizukokudo/sewerage/mizukokudo\\_sewerage\\_tk\\_000307.html](http://www.mlit.go.jp/mizukokudo/sewerage/mizukokudo_sewerage_tk_000307.html).
- [2] 国土交通省新下水道ビジョン加速戦略検討会（2017）新下水道ビジョン加速戦略，  
[http://www.mlit.go.jp/mizukokudo/sewerage/mizukokudo\\_sewerage\\_tk\\_000510.html](http://www.mlit.go.jp/mizukokudo/sewerage/mizukokudo_sewerage_tk_000510.html).
- [3] 黒木雄介、佐藤弘泰、庄司仁、味埜俊、松坂勝雄、松原善治（2015）間欠接触酸化による無曝気での有機物除去機構の解析，第49回水環境学会年会講演集，675.
- [4] 松坂勝雄、松原善治、佐藤弘泰、庄司仁（2014）管路内での間欠接触酸化による下水処理技術の開発，第51回下水道研究発表会講演集，646-648.
- [5] 三村和久ら（2015）標準活性汚泥法における有機物除去機構，日本水処理生物学会誌，51（3），49-59.
- [6] 松尾友矩（2016）水環境工学改定3版，オーム社，171.
- [7] 佐藤弘泰（2011）復旧過程におけるコンタクトスタビライゼーション法(CS法)の一時的導入について，私信.
- [8] 味埜俊、松尾友矩（1984）生物学的リン除去の原理機構，水質汚濁研究，Vol.7 No.10，605-609.
- [9] 石黒政儀（1981）回転円板法の現状と展望，環境技術，Vol.10 No.12，971-980.
- [10] 橋下敏一（2016）進化する散水ろ床法，JS情報開発メール No.175号，154.
- [11] 小沢俊治、荻野敏、窪川茂、風間敬一（1973）塔式散水ろ床法による排水の処理に関する研究，J. Soc. Brew. Japan，Vol.69 No.3，171-174.
- [12] 国土交通省（2011）下水道革新的技術実証事業，  
[http://www.mlit.go.jp/mizukokudo/sewerage/mizukokudo\\_sewerage\\_tk\\_000450.html](http://www.mlit.go.jp/mizukokudo/sewerage/mizukokudo_sewerage_tk_000450.html).
- [13] 明神晃、細木水敬、藤原拓、宮田篤、吉野正章、小越真佐司、星川珠莉、橋本敏一、古澤和樹（2016）無曝気循環式水処理技術の省エネ・コスト削減効果について，第53回下水道研究発表会講演集，569-571.
- [14] 明神晃、細木水敬、藤原拓、橋本敏一、古澤和樹、小越真佐司、大和信大、野口基治（2016）無曝気循環式水処理技術の実現規模実証試験結果，第53回下水道研究発表会講演集，926-928.
- [15] 星川珠莉（2017）無曝気循環式水処理技術による省エネルギー化，水環境学会誌，Vol.40 No.3，87-90.
- [16] Florencio L., Takayuki Kato M., Cardoso de Morais J. (2001) Domestic sewage treatment in full-

- scale UASB plant at Mangueira, Recife, Pernambuco, Water Science and Technology, Vol.44, No.4, 71-77, 2001.
- [17] Nadeem Khalil, Rajiv Sinha, A K Raghav, A K Mittal (2008) UASB TECHNOLOGY FOR SEWAGE TREATMENT IN INDIA: EXPERIENCE, ECONOMIC EVALUATION AND ITS POTENTIAL IN OTHER DEVELOPING COUNTRIES, Twelfth International Water Technology Conference, 12, 1411-1427.
- [18] 小野寺崇、Doni SUGIYANA、Madan TANDUKAR、上村繁樹、長野晃弘、山口隆司、大橋晶良、原田秀樹 (2008) 新型汚泥保持担体を適用した第6世代型 DHS 反応器における下水処理性能, 土木学会論文集 G, Vol.64 No.2, 78-87.
- [19] 大久保努、原田秀樹、小野寺崇、上村繁樹、山口隆司、大橋晶良 (2008) 開発途上国のためのエネルギー最小消費型下水処理技術の開発 -実規模 DHS リアクターの有機物処理特性評価-, 土木学会論文集 G, Vol.64 No.2, 187-195.
- [20] 大久保努、高橋優信、久保田健吾、原田秀樹、時田政輝、上村繁樹、前野一夫 (2015) 途上国のための新規下水処理装置”DHD”におけるスポンジ担体の水の流れと酸素の取込特性の評価, 実験力学, Vol.15 No.1, 30-37.
- [21] 長町晃宏、井口晃徳、瀬戸雄太、久保田健吾、押木守、荒木信夫、大久保努、上村繁樹、高橋優信、原田秀樹、多川正 (2016) 一次沈殿+DHS システムによる衛生指標微生物の処理性能評価, 土木学会論文集 G, Vol.72 No.7, 187-195.
- [22] 野本直樹、Tyagi Vinay Kumar, Ali Muntjeer (2017) 開発途上国における実機スケール DHS リアクターのスタートアップ特性および高有機物負荷条件下における有機物処理性能, 水環境学会誌, Vol.40 No.1, 11-19.
- [23] 黒木雄介、佐藤弘泰、味埜俊、松坂勝雄、松原善治、玉木聡史 (2016) 管路内下水浄化技術における微生物担体での酸素収支に関する検討, 第53回下水道研究発表会講演集, 983-985.
- [24] 玉木聡史、松坂勝雄、松原善治、佐藤弘泰、庄司仁 (2015) 管路内での間接接触酸化による下水処理技術の開発(第2報), 第52回下水道研究発表会講演集, 566-568.
- [25] 黒木雄介 (2017) 下水の間欠接触酸化処理におけるスポンジ担体の干出による酸素供給効果の検討, 東京大学大学院新領域創成科学研究科 修士論文.
- [26] 松永勝治 (2000) ポリウレタンの基礎と応用, シーエムシー出版, 110-113.
- [27] 松永勝治 (2011) ポリウレタンの化学と最新応用技術, シーエムシー出版, 41-43.

## 謝辞

2年間、修士研究を進め、論文というかたちでまとめるにあたり、数多くの方々に支えていただきました。この場をかりて、お世話になった全ての皆様に深く感謝いたします。

指導教員の佐藤弘泰准教授には、大学院に進学してからの2年間、たくさんお世話になりました。全く別の分野から飛び込んできた私に対しても、下水道の分野を理解できるよう、様々な書籍を勧めていただき、一から下水道について教えていただきました。実験がうまくいかない際には、一緒に装置のチェックをしてくださり、多くのアドバイスをいただきました。また、学会での発表の機会を設けてくださり、発表ポスターについて何度も添削をしていただき、本当にありがとうございました。普段のミーティングでは、研究の相談だけでなく、目的を明確にすることや習うより慣れることなど、社会に出てからも必要となることを教えていただきました。物分かりが良いわけでもなく、動きだしも遅い私がこうして修士論文をかたちにてできているのは、お忙しい中で多くの時間と労力を割いてご指導してくださった佐藤先生が存在があったからです。本当にありがとうございました。

味埜教授には、直接ご指導をしていただける機会は多くなかったですが、年数回のゼミや食事会では大変お世話になりました。副指導員の佐々木教授には2回のミーティングの時間を設けていただき、普段は考えることのないような新しい視点でのアドバイスをいただきました。その他、社会文化の先生方には講義や演習、セミナーなど様々な機会でお世話になりました。

研究室秘書の服部さんには、書類の申請などだけでなく、体調面や生活面に関しても気を配っていただき、快適な大学生活を過ごさせていただきました。困ったことがあったときには、一番に相談したくなるような服部さんの人当たりの良さやすれ違ったときに声をかけてくださる気配りに精神面で助けられていました。ありがとうございました。

アキレス株式会社の柳田様には、本研究に用いたスポンジ担体をご提供いただきました。直接ご挨拶に行けたのが一度きりではありましたが、素人の私に対してもわかりやすいように説明をしてくださり、その後のメールでの質問にも丁寧に答えていただいたことに深く感謝しております。

味埜・佐藤研究室のメンバーには、研究生活の様々な場面で助けられました。ゼミや飲み会だけでなく、遊ぶに行くなど、プライベートの面でも関わり、何でも相談できる環境を作ってくれたことに感謝しています。また、他の研究室の同期や学生時代からの友達のおかげで、2年間をこんなにも充実させることができました。ありがとうございます。最後になりますが、これまでの長い学生生活をずっと支えてくれた両親と祖父母に心からの感謝を記し、本論文の結びとさせていただきます。