

流動層型反応器による脱窒素プロセスの 処理性能の予測

PREDICTION OF DENITRIFICATION PROCESS PERFORMANCE
BY FLUIDIZED BED REACTOR

桃井清至*・原田秀樹**・行方寛***

By Kiyoshi MOMONOI, Hideki HARADA and Hiroshi NAMEKATA

1. はじめに

不活性粒子表面に付着増殖させた微生物フィルムを利用した流動層型生物反応器 (Fluidized Bed Biofilm Reactor—以下 FBBR と称す) は、従来の浮遊増殖型反応器の5~10倍の高濃度の生物を維持できることから卓越した処理能力を有し、また付着増殖型充填床のような生物閉塞の問題もほとんどないため、現在経済性に優れた廃水処理装置として注目されている。しかし、FBBR は、粒子の浮遊による内部混合や生物膜内への基質の拡散移動と生物の基質消費などさまざまな現象を含んだ複雑なシステムであり、設計操作因子の詳細についてまだ不明確な点が多く残されている。

そこで本研究は、FBBR を生物学的脱窒プロセスに適用し、粒子の流動化機構を記述する力学モデル、生物膜内の基質の拡散移動現象と消費現象を記述する生物膜モデル、反応器内の流体の挙動を記述する流体混合モデルによって評価されるパラメーターを相互に組み合わせることによってこのシステム全体の基質除去機構を記述する総括的モデルを開発した。さらに、このモデルに必要なパラメーター値の測定を行い、非定常応答実験からモデルの適合性を検討した結果、FBBR の合理的設計操作に有効な知見を得たので報告する。

2. 処理性能モデルの基礎的構成

FBBR は、粒径 0.2~1.0 mm 程度の担体粒子を流入水の上昇流によって浮遊状態に維持し、その粒子に付着増殖させた微生物膜の浄化機構を利用するシステムであ

る。このシステム内の現象を記述するため、これまで多くの研究者によってさまざまな観点から研究がなされてきた。これらの研究は、大別すると以下の3つの現象を定量化するものである。

- i) 生物膜内の基質の拡散移動現象と消費現象
- ii) 反応器内の流体混合現象
- iii) 反応器内の粒子の流動化現象

i) のモデルは、生物膜の総括的基質除去速度が拡散移動速度と生物膜固有の除去速度 (Biofilm intrinsic reaction rate) の相対的重要度に依存することに着目したものであり、散水汙床、回転円板等他の生物膜反応器にも適用できる。基質の拡散移動は Fick の法則で記述し、基質除去反応自体に関しては、K. Williamson (1976)¹⁾、B.E. Rittman (1980)²⁾ らは Monod 式を適用している。また、W.K. Shieh (1980)³⁾、L.T. Mulcahy (1980)⁴⁾ らは、0次反応を用い触媒反応における有効因子の概念を導入し、同様なモデル化を行っている。E. Eggers (1979)⁵⁾ らは、さらに脱窒プロセスの亜硝酸性窒素の除去に対して硝酸性窒素の拮抗阻害、非拮抗阻害機構を仮定してモデルの適合性を検討している。P. Harremoes (1979)⁶⁾ は、生物膜内の基質の多成分拡散現象を表わす数学モデルを導いている。このように生物膜内の基質の消長を拡散移動と代謝消費の複合現象として記述した多くのモデルに対して、松井 (1982)⁷⁾ らは、炭素源の吸着貯蔵現象から生物膜の基質消費動力学のモデル化を試みている。

ii) のモデルは、反応器内の基質の流れ状態を記述するもので、反応器形状、充填粒子物性性状、空間率等に依存していることが知られている。しかし、多くの研究者は、プラグフローという単純化した形でとらえているのが現状で、反応器内流体の内部混合を考慮してわずかに松井 (1982)⁷⁾、J. Ganczarczyk (1982)⁸⁾ らが分散モデルを適用している。

* 正会員 工博 長岡技術科学大学助教授 工学部

** 正会員 工博 長岡技術科学大学助教授 工学部

*** 学生会員 長岡技術科学大学工学部大学院生

iii) のモデルは、流動化機構を記述するためのモデルであり、不活性粒子に関して化学工学の分野でよく発達しているが、担体に生物膜が付着増殖する過程での研究はきわめて数少ない。K.F. Ngian (1980)⁹⁾ は、流速と空隙率の関係について検討しており、M. Tsezos (1980)¹⁰⁾ は、膨張床高と生物膜体積の関係から生物膜厚の予測を行っている。また、W.K. Shieh (1979)¹¹⁾ は、生物膜付着粒子の直径から単位流動層容積当たり生物量を算出する手法を導いている。FBBR システム全体の定常および非定常状態の処理性能を記述するためには、これら3つの現象を総括した反応器モデルが必要である。しかし、従来のモデル化は定常状態のみを対象とし、生物濃度を測定項目として i) と ii) の組合せによって行われてきたが、流速変化に伴う非定常応答には対応できない。そこで本研究では、任意の流速変動に対して単位流動層容積当たり生物量を適切に予測するため、従来の研究^{9)~11)} と異なる手法で iii) のモデル化を行い、さらに i), ii) を組み合わせ FBBR システム全体の処理性能を記述する総合的反應器モデルを構築した。

Fig. 1 にこの反応器モデルの構成を示す。

与えられた担体粒子の物理性状とともに生物膜厚と生物密度の関係を導くことによって式 (5), (6) の力学モデルより操作因子である線流速の範囲が規定され、さらに任意の線流速における流動層内空隙率 ϵ (式 (8), (9)), あるいは生物膜ホールドアップ量 X (単位流動層容積当たり生物量-膨張床界面より上部のフリーボード空間は含まない) (式 (10)) が求められる。一方、生物膜モデルから生物膜の有効因子 η (式 (21)) が膜厚と液相基質濃度によって規定され、単位生物膜量当たりの実際の基質除去速度 (Observed substrate removal rate) が導かれる。この単位生物量当たりの基質除去速度 k_0 に力学モデルより求められた生物膜ホールドアップ量 X を乗じて単位流動層容積当たりの基質消費速度 R を決定することができる (式 (25), (26))。さらに流体混合モデルにこの基質消費速度 R を導入することによって反応器モデルは構成される (式 (24))。

3. 実験装置および方法

Fig. 2 に実験に使用した FBBR の概要を示す。反

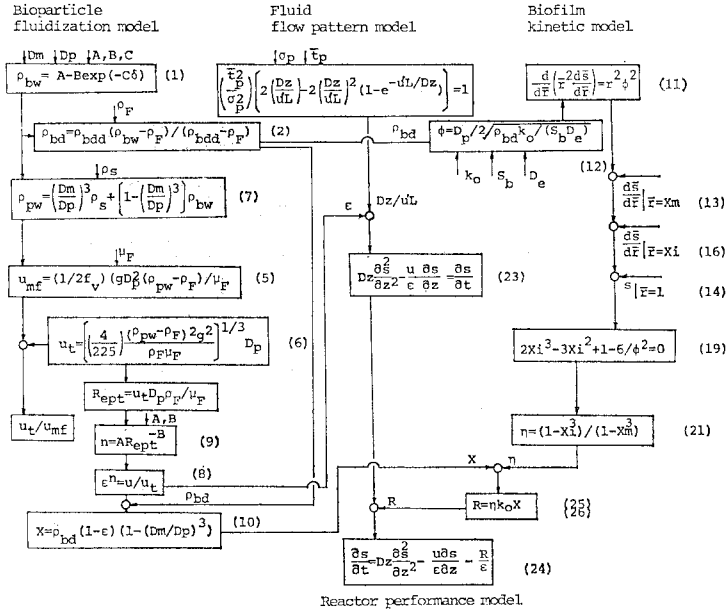


Fig. 1 Basic structure of the combined model.

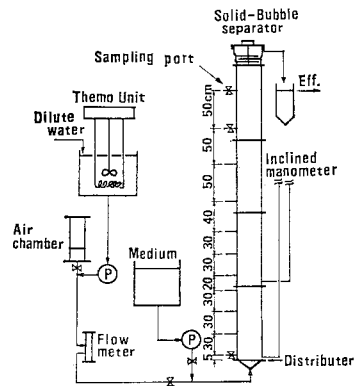


Fig. 2 Schematics of experimental apparatus.

応器としては、内径 30 mm、塔長 2 m および 4 m のアクリル製カラムを用いた。本実験の (塔径/粒子径) 比: D_T/D_p は 10 以上なので、流動化現象に関する反応器壁面の効果は、おおむね無視できるものと考えられる¹⁷⁾。反応器頂部には、搅拌ブラシ (60 rpm) を設置し、バイオパーティクル (球状活性炭+付着生物膜) に付着した生成ガスを分離し粒子の反応器外への流出を防いだ。バイオパーティクルのサンプリングは、生物膜の剝離を防ぐ目的等のため、**Fig. 3** に示したサンプリング装置を塔頂部よりカラム内の所定の高さまで吊り下げ、遠隔的に上下のふたを開けて行った。

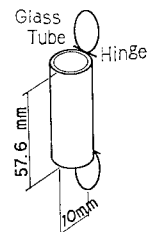


Fig. 3 Schematics of bioparticle sampling device.

Table 1 Physical properties of bioparticle.

RUN NO.	D_p (mm)	δ (mm)	ρ_{bw} (g/cm ³)
RUN 1	0.334	0.000	1.316
RUN 2	0.527	0.097	1.085
RUN 3	0.442	0.054	1.141
RUN 4	0.720	0.193	1.043
RUN 5	0.847	0.257	1.032
RUN 6	1.166	0.416	1.027
RUN 7	2.101	0.884	1.021
RUN 8	1.402	0.532	1.020
RUN 9	0.679	0.173	1.047
RUN 10~12	2.186	0.874	1.024

液のサンプリングは、Fig. 2 で示した装置の各カラム高さでのサンプリング口よりシリンジで行った。

Table 1 に各実験に使用した粒子の物理性状を示す。RUN 1~9 は、流動化現象に与える生物膜厚の影響を検討するために行った実験系であり、そのうち RUN 7~9 は、生物膜ホールドアップ量の予測式検証を目的とした実験系である。また、RUN 10~12 は、非定常条件での処理実験から本反応器モデルの適合性を検討するために行った実験系である。いずれも生物膜の付着担体として球形活性炭（クレハビーズ活性炭 BAC-MP）を用い、RUN 1~9 では平均径 0.334 mm、RUN 10~12 では平均径 0.439 mm であり、両者とも均等係数は 1.4 以下、湿潤密度は 1.316 g/cm³ であった。

生物膜厚 δ は実体顕微鏡写真から標本数 100 以上で測定した。生物膜湿潤密度 ρ_{bw} (wet weight/wet volume) は、あらかじめ密度の調整された塩水を各種用意し、剝離ペレットを投入し、その剝離ペレットのつり合い状態から求めた。この場合の測定検出限界は、0.1% 程度であった。生物膜ホールドアップ量の測定は、担体のまわりに付着した生物を担体と完全に分離することは困難であり、しかも担体が活性炭であることから強熱減量として測定することも困難である。そこで、Fig. 3 に示したサンプリング装置を用い反応器からバイオフィークルを採取し、CN コーダ（柳本製作所、MT-500）により単位容積当たりの細胞由来の N 含量を測定した。また、Fig. 4 に示すようにあらかじめ剝離した生物膜量（乾燥基準）と N 含量との関係を CN コーダより求め、その関係を用いて反応器内生物膜ホールドアップ量を計算した。なお、生物膜の（強熱減量/乾燥重量）比は、メタノール、NaNO₃ 系合成基質のため、91.7% であった。

基質組成は既報と同様に窒素源として NaNO₃、水素供与体としてメタノールを用い、メタノール/NO₃-N 比は 3 としさらに以下のように無機塩類を添加した^{12), 15)}。

KH₂PO₄ : 125 mg/l, MgSO₄·7H₂O : 6 mg/l, CaCl₂ : 3 mg/l, CuSO₄·5H₂O : 0.4 mg/l, MnSO₄·H₂O : 0.08 mg/l, NaMoO₄·2H₂O : 0.06 mg/l, ZnCl₂ : 0.2 mg/l,

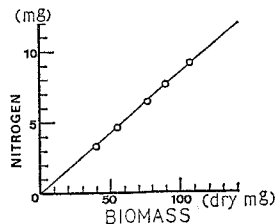


Fig. 4 Relationship between biofilm dry weight and nitrogen content of biofilm determined by C-N coder.

FeCl₂ : 0.12 mg/l, CoCl₂·6H₂O : 0.095 mg/l. また、流入水の pH は 6.3 であり、実験水温は 22°C であった。なお、硝酸態窒素はカドミ・カラム還元法により測定した。

4. 結果と考察

(1) 流動化機構の影響因子の定量化—力学モデルの展開

バイオフィークルの膜厚 δ [cm] は、操作因子である線流速の範囲を規定する。ここでは、生物膜厚 δ と生物膜密度の関係を実験的に検討し、膜厚 δ の最小流動化速度 u_{mf} [cm/s]、沈降速度 u_t [cm/s] に及ぼす影響を検討した。また、線流速 u [cm/s] と空隙率 ϵ [-] の関係について実験式を提示し、この関係を用いて得られる反応器内生物膜ホールドアップ量の予測値と実測値との比較を行った。

a) 生物膜厚 δ と生物膜密度の関係

担体に付着成長する生物膜厚の増加によってバイオフィークル径は増加するが、一方、密度は減少する。また、生物膜自体の密度もその膜厚によって変化することが指摘されている¹¹⁾。

Fig. 5 は、Table 1 の RUN 2~10 の条件で得られた膜厚 δ と生物膜密度の関係を示したものである。生物膜乾燥密度 ρ_{bd} [g/cm³] (乾燥重量/乾燥体積) は、細胞固有の値で膜厚に無関係でほぼ 1.3 と一定値であった。また、生物膜乾燥密度 ρ_{bd} [g/cm³] (乾燥重量/湿潤

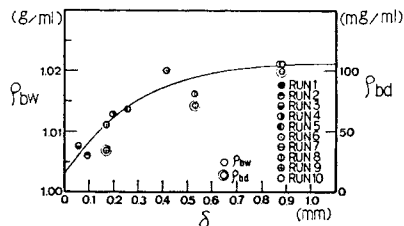


Fig. 5 Relationship between biofilm thickness δ , biofilm wet density ρ_{bw} , and biofilm dry density ρ_{bd} .

体積) および生物膜湿潤密度 ρ_{bw} [g/cm³] (湿潤重量/湿潤体積) は, 明らかに膜厚の増加とともに増加し, やがて平衡値に達する.

ここで, **Fig. 5** に示す生物膜湿潤密度 ρ_{bw} [g/cm³] と膜厚 δ の関係を次式の飽和関数によって回帰すれば, $\rho_{bw}=1.022$ (g/cm³) に漸近する曲線となる.

$$\rho_{bw}=1.022-0.01874 e^{-34.83\delta} \dots\dots\dots (1)$$

ここで, 相関係数 $r=0.93$ で, δ は (cm) である.

生物膜乾燥密度 ρ_{bd} は, ρ_{bw} と ρ_{bdd} により次式から決定できる.

$$\rho_{bd}=\rho_{bdd}(\rho_{bw}-\rho_F)/(\rho_{bdd}-\rho_F) \dots\dots\dots (2)$$

ここで, ρ_F : 培養液の密度 [g/cm³] である.

Fig. 5 中の二重円で示した ρ_{bd} は, 各膜厚の ρ_{bdd} , ρ_{bw} を用いて式 (2) より算出したものである.

b) 膜厚 δ と沈降速度 u_t , 最小流動化速度 u_{mf} との関係

固定層に上昇流を与え, その流速を増加させてゆき, ある流速 (最小流動化速度 u_{mf} [cm/s]) 以上とすると粒子は流動化を始め, さらに流速を増加させ粒子自由沈降時の速度 u_t [cm/s] 以上の流速を与えれば, 個々の粒子はすべて押し流されて流動層は消失する. このように, 流動層の操作条件を規定する u_t と u_{mf} は, パイオパーティクルの粒径と密度の関数であり, ここでは, 膜厚 δ の u_t , u_{mf} に及ぼす影響を検討した. 固定層を通る流速が小さいうちは, 粒子は充填されたままの状態を保ち, また, 粒子間の間隙を通過するための抵抗が圧損失 Δp [g/cm²] としてマノメータに現われる. この摩擦損失に関し次式が導かれる¹³⁾.

$$\left(\frac{\Delta p}{L_a}\right)=2 f_v'' \left(\frac{u_{mf}}{g_c D_p^2}\right) \dots\dots\dots (3)$$

ここで, f_v'' : 流体摩擦係数 [-], g_c : 重力換算係数 (=980) [g·cm/g·wt·s²], μ_F : 流体粘性係数 [g/cm·s], L : 流動層高 [cm], u : 空塔流速 [cm/s], ϵ : 空隙率 [-], D_p : 粒子直径 [cm], を示す. また, L_a は $\epsilon=0$ のときの仮想層高 [cm] で $L_a=L(1-\epsilon)$ である.

また, 流動化の始まる u_{mf} 以上の流速では, いわゆる流動層となり, この状態においては圧損失 Δp は流速に無関係で一定となり, 充填重量と均衡し次式が成立する.

$$(\Delta p/L_a)(g_c/g)=(\rho_s-\rho_F)=const. \dots\dots\dots (4)$$

ここに, ρ_s は粒子密度 [g/cm³] であり, 後述のように, パイオパーティクルの場合は ρ_{pw} を用いる. したがって, 式 (3), (4) より流動層と固定層の境界である u_{mf} は, 次式のようになる.

$$u_{mf}=(1/2 f_v'')\{g \cdot D_p^2(\rho_s-\rho_F)/\mu_F\} \dots\dots (5)$$

単一粒子の沈降速度 u_t は, 粒子レイノルズ数 Re_{pt} ($=uD_p\rho_F/\mu_F$) 1~500 の範囲では次のように表わされ

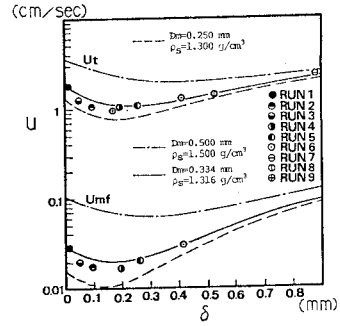


Fig. 6 Effects of biofilm thickness on minimum fluidization velocity u_{mf} and settling velocity u_t . Curves are calculated from Eq. (5) and Eq. (6), respectively, as a function of supporting carrier density and diameter.

— (this experiment): $\rho_s=1.316$ g/cm³: $D_m=0.334$ mm,
 ---: $\rho_s=1.3$ g/cm³: $D_m=0.25$ mm,
 - - -: $\rho_s=1.5$ g/cm³: $D_m=0.5$ mm.
 Symbols are the same as in **Fig. 5**.

る.

$$u_t=\left\{\frac{4}{225} \frac{(\rho_s-\rho_F)^2 g^2}{\rho_F \mu_F}\right\}^{1/3} D_p \dots\dots\dots (6)$$

Fig. 6 は膜厚 δ の増加に伴う u_t , u_{mf} の実測値を示したものである. 膜厚の小さいうちは, 膜厚の増加による粒子密度の低下の影響が卓越し, u_t , u_{mf} は膜厚の増加に従い減少し, ある膜厚において極小値となる. さらに膜厚が増加すれば, 粒子直径の影響が勝り, 膜厚の増加に従い u_t , u_{mf} は増加に転ずる.

Fig. 6 に実線で示した理論値の算出手法は, 次のとおりである.

i) 生物膜厚 δ より生物膜湿潤密度 ρ_{bw} を式 (1) より算出

ii) パイオパーティクル密度 ρ_{pw} [g/cm³] を次式より算出

$$\rho_{pw}=(D_m/D_p)^3 \rho_s + \{1-(D_m/D_p)^3\} \rho_{bw} \dots\dots\dots (7)$$

ここで, D_m : 担体直径 [cm] を示す.

iii) u_t は, Re_{pt} の範囲により式 (6) の ρ_s に ρ_{pw} を代入することにより求められる.

iv) u_{mf} は, 式 (5) の ρ_s に ρ_{pw} を代入し, 求められる.

したがって, u_t , u_{mf} は, 担体密度, 直径をパラメータとした膜厚 δ の関数として **Fig. 6** のように求められる. たとえば, 膜厚 $\delta=0$ (mm) から $\delta=1$ (mm) まで付着増殖した場合, u_t は 1.89(cm/s) から 2.39(cm/s) に, u_{mf} は 0.030(cm/s) から 0.114(cm/s) に, 粒子沈降速度時レイノルズ数 Re_{pt} は 6.54 から 57.89 に

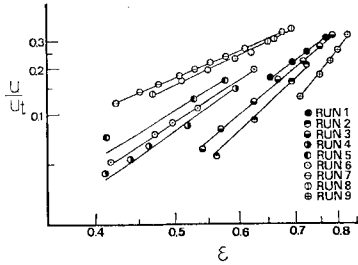


Fig. 7 Relationship between u/u_t and void fraction ϵ . Symbols are the same as in Fig. 5.

変化し、その結果 u_t/u_{mf} は 62.5 から 21.0 に減少し、つまり流動層存在可能範囲は、狭められる。

c) 線流速 u と空隙率 ϵ の関係

固定層状態では、空隙率 ϵ は一定であるが、流動化とともに粒子群は膨張し、同一粒子では空隙率 ϵ は、線流速 u (空塔速度) [cm/s] によって支配される。この線流速 u と空隙率 ϵ の関係を定量的に示す次式が Richardson & Zaki⁹⁾ によって提示されている。

$$u/u_t = \epsilon^n \dots\dots\dots (8)$$

Fig. 7 は、膜厚 δ をパラメーターとして各実験系の

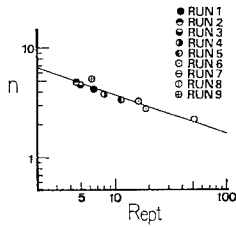


Fig. 8 Relationship between n value in Eq. (8) and particle settling Reynolds number Re_{pt} . Symbols are the same as in Fig. 5.

u/u_t と ϵ を両対数グラフにプロットしたものである。図のように直線線が得られ、式 (8) の妥当性が確かめられ、その傾きから n [一] が評価できる。また、Richardson & Zaki は、この n 値を Re_{pt} の関数として表現しており、そこで Fig. 8 の実験値による最小二乗法により n

を求めると次式を得る。

$$n = 8.383 Re_{pt}^{-0.341} \quad (r=0.93) \dots\dots\dots (9)$$

d) 生物膜ホールドアップ量 X の予測

任意の線流速における生物膜ホールドアップ量 X [g/cm³] は、空隙率 ϵ の関数として次式で示される。

$$X = \rho_{bd}(1-\epsilon)\{1-(D_m/D_p)^3\} \dots\dots\dots (10)$$

膜厚 δ 、担体粒子密度 ρ_s 、担体粒子直径 D_m が与えられれば、式 (1)、(2) より ρ_{bw} 、 ρ_{bd} が求められ、式 (6)、(7) より u_i が、また、式 (9) より n 値が求まる。さらに線流速 u が与えられれば式 (8) より空隙率 ϵ が決定される。こうして決定された ρ_{bd} と ϵ によって X は式 (10) から求めることができる (Fig. 1 参照)。Fig. 9 は RUN 7~9 について、このようにして求めた X の予測値と実測値を比較したものである。

Fig. 9 の斜線部分は、予測値 $\pm 5\%$ 領域を示している。実測値はすべてこの斜線内に含まれていることから、バイオパーティクルの物理性状 (膜厚 δ 、担体密度 ρ_s 、担体直径 D_m) と線流速 u より予測した空隙率 ϵ の妥当性が確認された。したがって、本節で展開してきた力学モデルによって流動化現象のメカニズムが適切に記述され、生物膜ホールドアップ量 X は十分に予測し得たといえる。

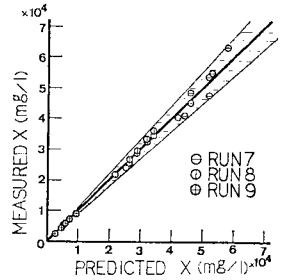


Fig. 9 Comparison of predicted and measured biofilm hold-up X (mg/l expressed as MLSS equivalent). Shadow area represents $\pm 5\%$ error range.

(2) 生物膜モデルの展開

ここでは、流動層内の個々のバイオパーティクルに着目し、生物膜内の基質の拡散速度と生物自体の基質消費速度の相対的大小関係によって形成される膜内の基質濃度分布を記述し、膜内総括反応速度を決定するモデルを展開する。

Fig. 10 に生物膜内基質濃度分布を表わす模式図を示す。モデル構築に際して以下の仮定を設けた。生物膜内の基質除去反応は、0 次反応であり、担体およびバイオパーティクルは球形、膜厚は均一、液膜部の拡散抵抗は無視できる。脱窒反応における NO_3-N に関する Monod 式中の飽和定数 K_s は 0.15(mg- NO_3/l) 程度と報告されており¹⁴⁾、液相基質濃度に比し無視し得るので 0 次反応とみなすことができる。

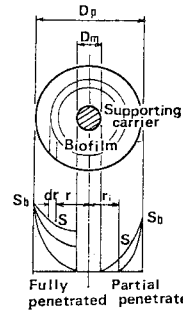


Fig. 10 Schematics of substrate concentration profile in bioparticle.

Fig. 10 に示すバイオパーティクルの $r \sim r+dr$ のシェル部分に関する定常状態での基質の物質収支をとると、

$$\left(-D_e \frac{ds}{dr} 4\pi r^2\right)\Big|_r - \left(-D_e \frac{ds}{dr} 4\pi r^2\right)\Big|_{r+dr} = \rho_{bd} \cdot K_0 \cdot 4\pi r^2 dr$$

ここで、 D_e は生物膜内基質拡散係数 [cm²/s]、 ρ_{bd} は生物膜乾燥密度 [g/cm³]、 K_0 は生物膜単位乾燥重量当たりの基質消費速度 [g/g·s] である。上式を整理し、さらに生物膜内無次元基質濃度 $\bar{s} = s/S_b$ [一]、無次元バ

イオパーティクル半径距離 $\bar{r}=r/(D_p/2)$ [-] を用いて変形すると次式が得られる。

$$\frac{d}{d\bar{r}} \left(\bar{r}^2 \frac{d\bar{s}}{d\bar{r}} \right) = \bar{r}^2 \phi^2 \dots\dots\dots(11)$$

ここに、 ϕ [-] は、シュレーモジュラスとよばれ、次のように定義される。

$$\phi = \frac{D_p}{2} \sqrt{\frac{\rho_{bd} K_0}{S_b D_e}} \dots\dots\dots(12)$$

式 (11) に対する境界条件は、 ϕ すなわち拡散速度と膜内基質消費速度の比によって次の二通りが考えられる。

- i) 基質が生物膜内を完全に浸透している場合 (完全浸透) 境界条件

$$\left. \frac{d\bar{s}}{d\bar{r}} \right|_{\bar{r}=x_m} = 0 \dots\dots\dots(13)$$

$$\bar{s}|_{\bar{r}=1} = 1 \dots\dots\dots(14)$$

ここで、 $X_m = D_m/D_p$ [-]。

式 (11) を式 (13), (14) によって解くと生物膜内基質濃度分布は次式で表わせる。

$$\bar{s} = (\phi^2/3) \{ (\bar{r}^2/2) - (1/2) + (X_m^3/\bar{r}) - X_m^3 \} + 1 \dots\dots\dots(15)$$

- ii) 基質が生物膜内を完全に浸透していない場合 (部分浸透) 境界条件

$$\left. \frac{d\bar{s}}{d\bar{r}} \right|_{\bar{r}=x_i} = 0 \dots\dots\dots(16)$$

$$\bar{s}|_{\bar{r}=x_i} = 0 \dots\dots\dots(17)$$

$$\bar{s}|_{\bar{r}=1} = 1 \dots\dots\dots(14)$$

ここで $X_i = r_i/(D_p/2)$ [-]。式 (11) を式 (14), (16) によって解くと生物膜内基質濃度分布は次式で表わせる。

$$\bar{s} = (\phi^2/3) \{ (\bar{r}^2/2) - (1/2) + (X_i^3/\bar{r}) - X_i^3 \} + 1 \dots\dots\dots(18)$$

ここで、 X_i [-] は Fig. 10 に示されるように膜内の途中で基質濃度が 0 となる無次元基質浸透深さで、式 (17), (18) より次式のようになる。

$$2 X_i^3 - 3 X_i^2 + 1 - 6/\phi^2 = 0 \dots\dots\dots(19)$$

また、生物膜内の実際の反応速度と拡散抵抗がない場合の仮定の反応速度との比を有効因子 η [-] として定義すると、

$$\eta = \frac{D_e \left(\left. \frac{ds}{dr} \right|_{r=D_p/2} \right) 4\pi \left(\frac{D_p}{2} \right)^2}{k_0 \rho_{bd} (4/3)\pi \left\{ \left(\frac{D_p}{2} \right)^3 - \left(\frac{D_m}{2} \right)^3 \right\}} \dots\dots\dots(20)$$

完全浸透の場合、 $\eta=1$ 、部分浸透の場合、式 (14), (16), (17) から、

$$\eta = (1 - X_i^3)/(1 - X_m^3) \dots\dots\dots(21)$$

バイオパーティクル物理特性 (膜厚 δ , 担体直径 D_m) を与えることにより、式 (1), (2) より ρ_{bd} が求められ、さらに液相基質濃度 S_b から式 (12) の ϕ を決定できる。この ϕ と式 (19) によって X_i が求められ、式

(21) によって η の評価ができる。

また、完全浸透と部分浸透の臨界液相基質濃度 S_{bc} [g/cm³] は式 (19) の X_i に X_m を代入し、次式で示される。

$$S_{bc} = \rho_{bd} k_0 D_p^2 (2 X_m^3 - 3 X_m^2 + 1) / 24 D_e \dots\dots\dots(22)$$

(3) 反応器内の流体混合モデル

FBBR 内での流体の混合特性は、反応器形状、充填粒子の物理性状 (粒径, 密度等) とともに、空隙率 ϵ に依存していると考えられる。そこで、RUN 10~12 における流体混合特性に及ぼす空隙率 ϵ の影響を Cl⁻ をトレーサーとするパルス応答実験により検討した。反応器内の流体混合特性は、混合拡散を伴う押し出し流れであることが確認され、

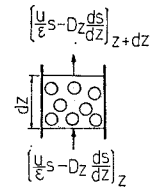


Fig. 11 Schematics of dispersed plug flow model.

Fig. 11 に示すような FBBR 内の微小要素に関する物質収支をとり、式 (23) のような軸方向分散モデルを使用した。

$$\frac{\partial s}{\partial t} = D_z \frac{\partial^2 s}{\partial z^2} - \frac{u}{\epsilon} \frac{\partial s}{\partial z} \dots\dots\dots(23)$$

ここに、 D_z は軸方向分散係数 [cm²/s] である。分散数 $D_z/u'L$ (u' は実流速= u/ϵ) は線流速 0.318~0.738 (cm/s) の範囲で、 $6.73 \times 10^{-3} \sim 5.56 \times 10^{-2}$ であった。分散数の逆数 $u'L/D_z$ と空隙率 ϵ の関係を Fig. 12 に示す。 $\epsilon=0.7$ 付近に極小値をもつ曲線となり、他の研究結果と同じ傾向を示した⁷⁾。このように $\epsilon=0.7$ 付近で粒子浮遊による内部混合が最もよく行われていると思われる。

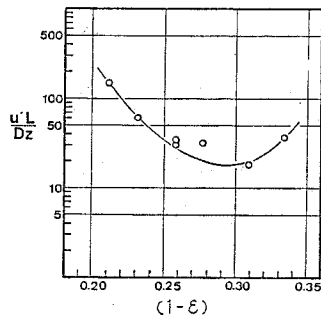


Fig. 12 Relationship between void fraction ϵ and inverse of dispersion number $u'L/D_z$.

(4) 反応器モデルの展開

ここでは、これまで述べてきた3つのモデルを合成

し、FBFR のシステムパフォーマンスを記述する反応器モデルを導く。

この反応器モデルは、FBFR 内の微小要素に関する基質物質収支をとることにより次式で示される。

$$\frac{\partial s}{\partial t} = D_z \frac{\partial^2 s}{\partial z^2} - \frac{u}{\epsilon} \frac{\partial s}{\partial z} - \frac{R}{\epsilon} \dots\dots\dots(24)$$

ここで、 R [g/cm³・s] は基質消費項であり、単位反応器容積当たり、単位時間当たりの生物学的基質除去量を表わしている。よって R は次式で示される。

$$R = kX \dots\dots\dots(25)$$

ここで、 k [g/g・s] は、生物膜の実際の反応速度係数であり、生物膜内に拡散抵抗がある場合、式 (20) の有効因子 η の定義より次式となる。

$$k = \eta k_0 \dots\dots\dots(26)$$

したがって、 R は生物膜モデルの式 (21) から得られる η と力学モデルの式 (10) から得られる X によって、式 (25)、(26) により決定できる。空隙率 ϵ は、力学モデルの式 (8)、(9) より、また分散係数 D_z は、流体混合モデルの式 (23) より求められ、反応器モデル式 (24) のパラメーター値はすべて決定できる。式 (24) は 2 階の微分方程式であり、2 つの境界条件が必要であり、流入・流出端で以下の 2 式を適用する。

境界条件

$$z=0 \quad D_z \left(\frac{\partial S}{\partial z} \right) \Big|_{z=0^+} = u(S|_{z=0^+} - S_0) \dots\dots\dots(27)$$

$$z=L \quad D_z \left(\frac{\partial S}{\partial z} \right) \Big|_{z=L_T} = 0 \dots\dots\dots(28)$$

ここで、 $z=0^+$: 反応器側流入端、 S_0 : 流入基質濃度、 L_T : 反応器高さ、を示す。

数値計算は、式 (24) を差分表示し、Crank-Nicolson による陰解法によって行った。

(5) 実験結果とモデルの適合性

(1) から (4) で展開したモデルの適合性を検討するため、線流速 u 、流入濃度 S_0 をステップで変化させて非定常応答実験を行った。また、シミュレーションに際して次の仮定を設けた。

- (i) 担体径、生物膜厚および空隙率は膨張床内で一様である。
- (ii) 流体の軸方向混合拡散は、反応器内で均一である。

計算に使用したパラメーター値 k_0 、 D_e は既報¹⁶⁾での実測値を用い、それぞれ 2.285×10^{-3} (mg NO₃-N/g V SS s)、 9.08×10^{-6} (cm²/s) である。

Fig. 13~15 は、それぞれ RUN 10, 11, 12 の反応器高さ方向の NO₃-N 濃度プロファイルである。図中の $t=0$ の曲線は、それぞれの線流速あるいは流入基質濃

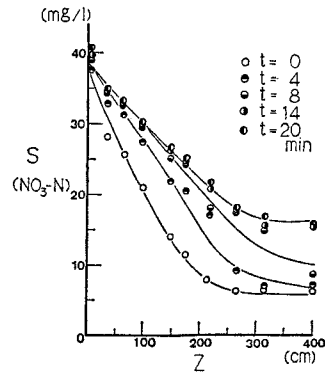


Fig. 13 Nitrate nitrogen concentration profile along the column in response to the shift of superficial velocity u from 0.365 cm/s to 0.578 cm/s at a fixed influent substrate concentration of 40 mg NO₃-N/l in the unsteady state run 10.

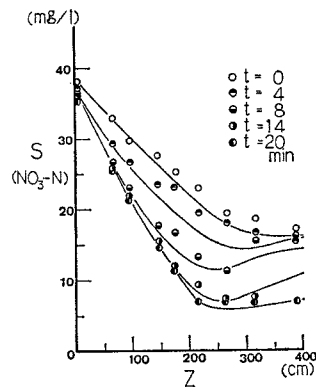


Fig. 14 Nitrate nitrogen concentration profile along the column in response to the shift of superficial velocity u from 0.578 cm/s to 0.365 cm/s at a fixed influent substrate concentration of 40 mg NO₃-N/l in the unsteady state run 11.

度を段階的に変化させる以前の定常系での濃度プロファイルを示している。RUN 10 は、流入基質濃度 $S_0=40$ (mg-N/l)、線流速 $u=0.365$ (cm/s) における定常系から、線流速のみを 0.578 (cm/s) にシフトアップし、その応答をみたものである。線流速のシフトアップによって、流動層は膨張を始め、 $t=0$ (定常系) で膨張床高 $L=240$ (cm) が $t=6$ min で $L=303$ cm となり平衡に達した。そこで、シミュレーションに際しては、経時的に L を測定し、空隙率 ϵ を算出し、その ϵ によって Fig. 12 の関係から $t=0$ から $t=6$ min まで $D_z/u'L$ をシフトさせた。

力学モデルより算出した生物膜ホールドアップ量は、

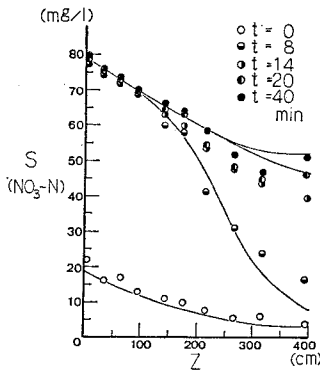


Fig. 15 Nitrate nitrogen concentration profile along the column in response to the shift of influent substrate concentration S_0 from 20 mg $\text{NO}_3\text{-N/l}$ to 80 mg $\text{NO}_3\text{-N/l}$ at a fixed superficial velocity of 0.578 cm/s in the unsteady state run 12.

$t=0$ で 30 900(mg/l), $t=6$ (min) 以後は 24 400(mg/l) で平衡に達する。線流速のシフトアップにより生物膜ホールドアップ量は減少し、基質移流量は増加するため、反応器高さ方向濃度勾配はしだいに小さくなる。

RUN 11 は、流入基質濃度 $S_0=40$ (mg-N/l), $u=0.578$ (cm/s) における定常系から線流速のみを 0.365 (cm/s) にシフトダウンし、その遷移状態における基質プロファイルを見たものである。L は $t=0$ で 303(cm), $t=6$ (min) で 240(cm) となり平衡に達した。この非定常状態において、定常系では観察されない基質濃度の増加が膨張床上方でみられる。これは、高濃度のまま膨張床を通過した基質が移流と混合拡散によって運ばれたために生じた濃度分布であり、その傾向はよくシミュレートされている。なお、RUN 10, 11 における線流速のシフトアップ、ダウンにかかわらず生物膜の剝離はほとんど観察されなかった。

RUN 12 は、流入基質濃度 $S_0=20$ (mg-N/l), 線流速 $u=0.578$ (cm/s) における定常系に流速を一定に保ち流入基質濃度を 80(mg-N/l) にシフトアップし、その応答を観察したものである。L は常に一定であった。臨界液相基質濃度 S_{bc} は、本実験では 44.4(mg-N/l) である。したがって、生物膜は定常系では部分浸透状態であるが、シフトアップ後、反応器入口端よりしだいに完全浸透状態に移っていき、 $t=14$ (min) 以後では反応器内の全生物膜が完全浸透状態となり、すべて有効に働いている。計算結果では $t=20$ (min) 以後では、シフトアップ後の条件下で新たな定常状態に達し、その濃度勾配は前述の生物膜への基質の浸透状態の変化のため、 $t=0$ における濃度勾配よりも大きい。

Fig. 16 に RUN 10~12 における反応器出口の $\text{NO}_3\text{-N}$

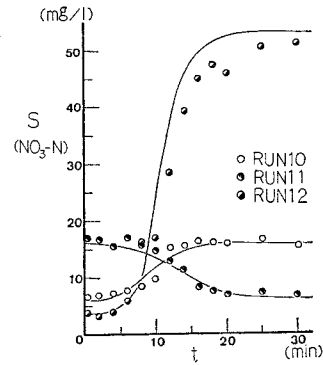


Fig. 16 Time course of effluent nitrate nitrogen concentration in unsteady state runs of 10 (○) 11 (□) and 12 (△), respectively. Solid lines were simulated from the combined model.

N 濃度の経時変化の実測値と計算値の比較を示す。RUN 10~12 を通じて、全サンプルについて亜硝酸性窒素の測定を行ったが、検出されなかった。したがって、亜硝酸性窒素の液相側への蓄積現象は、本モデルでは考慮しなかった。

以上、RUN 10~12 において流速あるいは流入濃度を変化させた非定常応答実験を行い、本モデルによるシミュレーションと比較検討した結果、本モデルが粒子の流動化現象、生物膜内の基質除去機構、カラム内の流体混合パターンをよく記述し、FBBR のシステムパフォーマンスの評価手法として有効であることが確認された。

5. 結 論

本研究により次のような結果を得た。

(1) 生物膜湿潤密度 ρ_{bw} は膜厚の増加に従い増加し、平衡値に達することが確認され、次式を得た。

$$\rho_{bw}=1.022-0.01874 e^{-34.83\delta} \quad \delta: (\text{cm})$$

(2) パイオパーティクルの沈降速度 u_t , 最小流動化速度 u_{mf} は、担体粒子の密度 ρ_s , 直径 D_m をパラメーターとし、膜厚 δ の関数として表わすことができた。

(3) 流動層反応器の操作可能な線流速の範囲は、 u_t から u_{mf} の間であり、その比 u_t/u_{mf} は Re_{pt} の増加に従い減少する。

(4) 空隙率 ε と線流速 u の関係は、 $u/u_t=\varepsilon^n$ という形で表現でき、乗数 n と Re_{pt} の間に次のような実験式が得られた。

$$n=8.383 Re_{pt}^{-0.341}$$

(5) 生物膜厚 δ と担体物理性状が規定されれば、(1), (4) の結果を用いた式 (15) の力学モデルより、生物膜ホールドアップ量 X は十分に予測できる。

(6) 流動層内の流体の流れは、混合拡散を伴う押出

し流れであり、分散数 D_2/uL は空隙率 ε に依存し、 $\varepsilon = 0.7$ 付近で極大となる。

(7) 流動層型生物反応器の基質除去機構を記述するために粒子の流動化機構を記述する力学モデル、生物膜内の基質拡散移動と基質消費を記述する生物膜モデル、流体の挙動を記述する流体混合モデル、の組合せによって総括的モデルを構築した。本モデルを用い定常状態、および非定常状態での $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度プロファイルを予測した結果、実験結果と比較的よく一致した。

終わりにあたり本研究の遂行にご協力いただいた竹内和雄氏（現・青木建設）、大橋晶良氏（現・長岡技術科学大学大学院）に深謝いたします。また、本研究は一部文部省科学研究費試験研究（2）の補助を受けた。なお、球状活性炭（BAC-MP）を提供下さった呉羽化学工業株式会社に感謝いたします。

使用記号

D_e : 生物膜内基質有効拡散係数 [cm^2/s]
 D_m : 担体粒子径 [cm]
 D_p : バイオパーティクル径 [cm]
 D_z : 軸方向分散係数 [cm^2/s]
 f_v'' : 流体摩擦係数 [—]
 g : 重力加速度 [cm/s^2]
 g_c : 重力換算係数 [$\text{g}\cdot\text{cm}/\text{g}\cdot\text{s}^2$]
 k : 生物膜の実際の反応速度係数 ($=\eta\cdot k_0$) [$\text{g}/\text{g}\cdot\text{s}$]
 k_0 : 生物膜の固有反応速度係数 [$\text{g}/\text{g}\cdot\text{s}$]
 k_s : Monod 式中の飽和定数 [g/cm^3]
 L : 流動層高 [cm]
 L_a : 仮想層高 ($=L(1-\varepsilon)$) [cm]
 L_T : 反応器高 [cm]
 n : 式 (8) で定義される指数 [—]
 Δp : 圧損失 [g/cm^2]
 R : 単位流動層容積当たりの基質消費速度 [$\text{g}/\text{cm}^3\cdot\text{s}$]
 Re_p : 粒子レイノルズ数 [—]
 Re_{pt} : 粒子沈降速度時レイノルズ数 [—]
 r : バイオパーティクル半径方向距離 [cm]
 \bar{r} : 無次元バイオパーティクル半径方向距離 [—]
 S_b : 液相基質濃度 [g/cm^3]
 S_{be} : 臨界液相基質濃度 [g/cm^3]
 S_0 : 流入基質濃度 [g/cm^3]
 s : 生物膜内基質濃度 [g/cm^3]
 \bar{s} : 無次元生物膜内基質濃度 ($=s/S_b$) [—]
 u : 空塔流速（線速度） [cm/s]
 u' : 実流速 ($=u/\varepsilon$) [cm/s]
 u_{mf} : 最小流動化速度 [cm/s]

u_t : 沈降速度 [cm/s]

X : 生物膜ホールドアップ量 [g/cm^3]

X_i : 無次元基質浸透深さ [—]

X_m : 無次元生物膜厚 [—]

z : 反応器軸方向距離 [cm]

δ : 生物膜厚 [cm]

ε : 空隙率 [—]

ρ_{bd} : 生物膜密度（乾燥重量/湿潤体積） [g/cm^3]

ρ_{bdd} : 生物膜乾燥密度（乾燥重量/乾燥体積） [g/cm^3]

ρ_{bw} : 生物膜湿潤密度（湿潤重量/湿潤体積） [g/cm^3]

ρ_F : 培地密度 [g/cm^3]

ρ_s : 担体粒子密度 [g/cm^3]

μ_F : 培地粘性係数 [$\text{g}/\text{cm}\cdot\text{s}$]

ϕ : シューレモジュラス [—]

η : 有効因子 [—]

参考文献

- Williamson, K. : A model of substrate utilization by bacterial films, Jour. W.P.C.F., Vol. 48, pp. 9~24, 1976.
- Rittmann, B.E. and P.L. McCarty : Model of steady-state biofilm kinetics, Biotech. Bioengng., Vol. 22, pp. 2343~2357, 1980.
- Shieh, W.K. : Suggested kinetic model for the fluidized-bed biofilm reactor, Biotech. Bioengng., Vol. 22, pp. 667~679, 1980.
- Mulcahy, L.T., W.K. Shieh and E.J. LaMotta : Kinetic model of biological denitrification in a fluidized bed biofilm reactor (FBBR), Prog. Water Techn., Vol. 12, Toronto, pp. 143~157, 1980.
- Eggers, E. and T. Terlouw : Biological denitrification in a fluidized bed with sand as carrier material, Water Res., Vol. 13, pp. 1077~1090, 1979.
- Riemer, M. and P. Harremoës : Multi-component diffusion in denitrifying biofilms, 第9回国際水質汚濁研究会発表論文, 1978.
- 松井三郎 : 嫌気性流動床による都市下水の脱窒素に関する基礎研究, 第18回衛生工学研究討論会講演文集, pp. 106~111, 1982.
- Hermanowicz, S.W. and J. Ganczarzyk : A dynamic mathematical model of biological fluidized bed reactor, Private communication, 1982.
- Ngian, K.F. and W.R. Martin : Bed expansion characteristics of liquid fluidized particles with attached microbial growth, Biotechn. Bioengng., Vol. 22, pp. 1843~1856, 1980.
- Tsezos, M. and A. Benedek : A method for the calculation of biological film volume in a fluidized bed biological reactor, Water Res., Vol. 14, pp. 689~693, 1980.
- Shieh, W.K., P.M. Sutton and P. Kos : Oxitron system fluidized bed wastewater treatment process, predicting reactor biomass concentration, 52nd Annual Water Pollution Control Federation Conference, Houston, Texas, 1979.
- 原田秀樹・竹内和雄・桃井清至 : 流動層型反応器による生物学的脱窒素反応の動力学, 第18回衛生工学研究討論

- 会講演論文集, pp. 114~119, 1982.
- 13) 白井 隆：流動層, 科学技術社, 1977.
 - 14) Process Design Manual for Nitrogen Control, U.S. Environmental Protection Agency, Technology Transfer, Oct. 1975.
 - 15) Momonoi, K. and H. Harada : Biological denitrification in suspended-growth reactor and attached-growth reactor, Special Research Project on Environmental Science, B 102-R 33-1, pp. 61~72, 1981.
 - 16) 原田秀樹・桃井清至・竹内和雄：流動層型反応器における脱窒速度におよぼす温度と pH の影響について, 土木学会第 37 回年次学術講演概要集第 2 部, pp. 253~254, 1982.
 - 17) Stathis, T.C. : Fluidized bed for wastewater treatment, Proc. of ASCE, Vol. 106, No. EE 1, pp. 227~241, Feb., 1980.

(1982.12.27・受付)
