

メタン菌固着生物膜槽における酢酸除去速度の解析

ANALYSIS OF ACETATE REMOVAL RATES IN METHANOGEN ATTACHED BIOFILM REACTORS

榑原 豊*・湯沢 恩**・黒田正和***

By Yutaka SAKAKIBARA, Megumu YUZAWA and Masao KURODA

A mathematical biofilm model considering diffusion and decomposition of a single substrate was developed, and simplified approximate relationships between net removal rates and normalized biofilm parameters were obtained theoretically. Long term experiments on acetate treatment with methanogen attached biofilm reactors were carried out, and removal rates were analyzed by using the present model. Variations of biofilm parameters which specified treatment characteristics were represented as a function of the attached biomass. By using these parameters, treatment characteristics of methanogen attached biofilm reactors are simply and accurately evaluated.

Keywords: biofilm reactor, biofilm model, diffusion, methanogenesis, acetate

1. 緒 言

嫌気性(メタン発酵)生物膜処理法は、充填基材(接触材)上に嫌気性微生物を付着させ、菌体の流出を抑制することによって槽内菌体濃度を高め、処理効率の向上をめざすものである。本処理法は省エネルギー型で、汚泥の発生量が少ないこと^{1),2)}、汚泥の循環・ばっ気操作を必要とせず運転管理が比較的容易であること¹⁾⁻⁴⁾、また 10^4 mg/l程度^{1),2),4)}の高濃度廃水から100 mg/l前後^{3),5)}の低濃度廃水まで処理可能であること等により、活性汚泥法の代替法として注目されている。特に省エネルギー的見地から考えると、酢酸炭素換算で100 mg/lの廃水の潜在エネルギーはほぼ 0.94 kWh/m³-廃水のメタン燃焼エネルギーに匹敵し⁶⁾、このエネルギーは平均的な下水処理施設の消費電力量 0.3 kWh/m³-廃水のほぼ3倍となる。これは、エネルギー消費型処理施設が発生源型処理施設へ移行する可能性を示唆するものである。

嫌気性処理における有機物分解は、廃水中の有機物を分解し揮発性脂肪酸を生成する酸生成過程と、これら揮

発性酸をメタン、二酸化炭素まで分解するメタン生成過程からなる逐次反応とみなすことができる⁷⁾。よって、嫌気性生物膜法の処理性能は生物膜内における各過程の有機物分解速度に依存し、各過程の有機物分解速度を解析し処理特性を明らかにすることは、効率的な処理操作を行ううえで重要である。

さて、生物膜処理における有機物分解速度は、生物付着量の増加につれ、膜内の物質拡散現象に大きく影響されることが知られている^{8),9)}。したがって、生物膜法における有機物分解速度の解析には、膜内の拡散現象を考慮した速度論的検討が必要とされる^{10),11)}。しかしながら、嫌気性生物膜法に関するこれまでの多くの研究は、種々の操作条件に対する処理性能を検討したものであり¹¹⁾⁻⁵⁾、拡散現象を考慮して有機物分解速度を解析し、処理特性を検討した研究はみられないようである。

よって、本研究は、嫌気性生物膜法の処理特性に関する基礎的研究として、先に報告した生物膜モデル¹²⁾に基づき、メタン菌固着生物膜槽における定常状態の酢酸除去速度を理論的に解析し、実験結果と比較することによりモデルの検証を行うとともに、メタン菌固着生物膜槽の処理特性を表わす生物膜パラメーターについて検討を行った。なお、本研究の酢酸分解は、先に報告した著者の生物膜モデルの最も簡単な系に相当する。

* 正会員 工修 群馬大学助手 建設工学科
(〒376 桐生市天神町1-5-1)

** 正会員 工博 群馬大学助教授 建設工学科(同上)

*** 正会員 工博 群馬大学教授 建設工学科(同上)

2. 生物膜の有機物除去モデル

(1) 基礎式

Fig.1 に示す完全混合型の生物膜槽を考え、有機物除去と生物膜特性との関係を検討する。ここで、流入廃水中の有機物(基質)を S とし、流入濃度は C_{sf} 、膜表面濃度は C_s^* とする。

有機物除去特性の検討において、以下の仮定を置く。

- ① 有機物分解速度は、Monod 型の式で表わされる。
- ② 生物膜の組成および厚さは均一で、膜内の S の濃度分布は y 方向のみに存在する。
- ③ 生物付着量は種々の因子に影響され変化するが⁽¹³⁾、付着量の変化速度は生物膜内における基質濃度の変化速度と比較してきわめて小さく、生物膜内の基質濃度分布には定常状態が存在する(擬定常状態)。
- ④ 処理槽の操作条件は、膜表面と液本体中の基質濃度が近似的に等しいとみなせる条件にある。

以上の仮定より、擬定常状態における生物膜内の S の濃度 C_s は、次式のように表わされる。

$$D_s \frac{d^2 C_s}{dy^2} - \frac{\hat{\nu}_s \cdot \rho \cdot \alpha_s \cdot C_s}{K_s + C_s} = 0 \quad (1)$$

ここに、 D_s は生物膜内の S の有効拡散係数、 $\hat{\nu}_s$ 、 ρ 、 α_s 、 K_s はそれぞれ最大比基質分解速度、生物膜密度、 S 分解菌比率および飽和定数である。

式(1)の境界条件は、基材表面($y=0$)と膜表面($y=L$)で次式のように表わされる。

$$D_s \frac{dC_s}{dy} \Big|_{y=0} = 0 \quad (2)$$

$$D_s \frac{dC_s}{dy} \Big|_{y=L} = \frac{C_{sf} - C_s^*}{\alpha \cdot \theta} \quad (3)$$

ここに、 α は生物膜の比表面積、 θ は HRT である。

式(1)~(3)は、膜特性値と操作的因子の無次元変数により、次式のように変換される。

$$\frac{d^2 w_s}{dY^2} - \frac{M_s^2 \cdot w_s}{1 + B_s \cdot w_s} = 0 \quad (4)$$

$$\frac{dw_s}{dY} \Big|_{Y=0} = 0 \quad (5)$$

$$\frac{dw_s}{dY} \Big|_{Y=1} = P_{es} \cdot (1 - w_s^*) \quad (6)$$

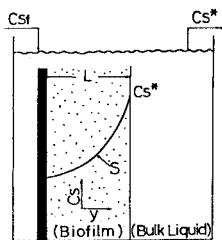


Fig.1 Illustration of biofilm reactor.

ここに、

$$w_s = \frac{C_s}{C_{sf}}, \quad w_s^* = \frac{C_s^*}{C_{sf}}, \quad Y = \frac{y}{L} \quad (7)$$

$$M_s = L \cdot \left(\frac{\hat{\nu}_s \cdot \rho \cdot \alpha_s}{K_s \cdot D_s} \right)^{1/2} \quad (8)$$

$$B_{sf} = \frac{C_{sf}}{K_s}, \quad P_{es} = \frac{L}{\alpha \cdot \theta \cdot D_s} \quad (9)$$

式(8)の M_s は膜特性値、式(9)の B_{sf} と P_{es} は操作的因子と考えられる。

処理槽における除去率 E_s および単位面積当たりの除去速度 N_{stflux} は、流出する S の無次元濃度 $B_s = C_s^*/K_s$ を用いて、以下のように表わす。

$$E_s = \frac{B_{sf} - B_s}{B_{sf}} = 1 - w_s^* \quad (10)$$

$$N_{stflux} = \frac{B_{sf}}{M_s^2} \cdot \frac{dw_s}{dY} \Big|_{Y=1} \cdot (N_s)_{max} \\ = \frac{B_s}{M_s^2} \cdot \frac{df_s}{dY} \Big|_{Y=1} \cdot (N_s)_{max} \quad (11)$$

ここに、 $(N_s)_{max} = \hat{\nu}_s \cdot \rho \cdot \alpha_s \cdot L$ 、 $f_s = w_s/w_s^*$

(2) 膜特性値と飽和定数

式(4)~(6)を種々の M_s に対して数値解析し、式(11)から得られる無次元化除去速度 $N_s^* = N_{stflux}/(N_s)_{max}$ と B_s との関係求め、その結果を Fig.2 に示した。 N_s^* は M_s と B_s のみの関数で表わされるが、図からわかるように N_s^* は M_s の増加につれ減少する。これは、 M_s が大きくなると膜内の基質濃度分布が顕著になり、除去効率が低下するためである⁽¹²⁾。 $M_s \leq 1$ の条件では、膜内の基質濃度分布は小さく、 N_s^* は M_s と無関係にほぼ一定値となる。各 M_s 値に対する N_s^* は、 B_s が小さい範囲では B_s の増加に比例して増加し、 B_s が大きくなるにつれ最大値に漸近している。

Fig.3 は、Fig.2 に示した N_s^* と B_s の逆数をプロットしたものである。 $1/N_s^*$ と $1/B_s$ はほぼ直線関係にある。

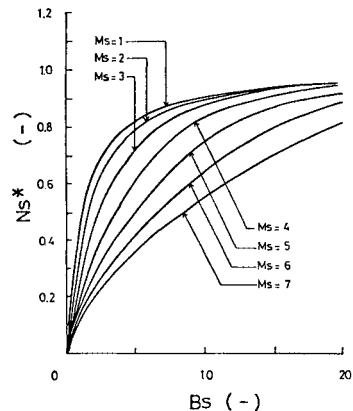


Fig.2 Variation of N_s^* with M_s .

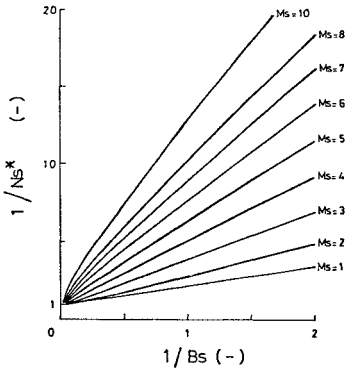


Fig. 3 Lineweaver-Burk plots of N_s^* at various M_s .

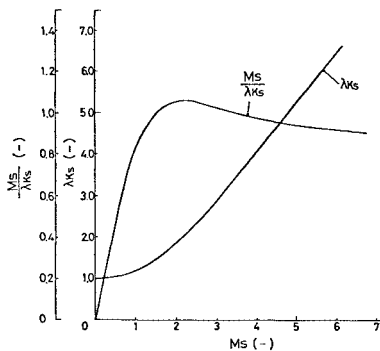


Fig. 4 Variations of λ_{K_s} and M_s/λ_{K_s} with M_s .

り、また各直線の縦軸切片は近似的に1とみなすことができる。よって、各直線の傾き λ_{K_s} は Monod 型速度式の飽和定数を表わし、式 (11) の除去速度は λ_{K_s} を用いて次式のように表わされる。

$$N_{stflux} = \frac{B_s}{\lambda_{K_s} + B_s} \cdot (N_s)_{max} \dots \dots \dots (12)$$

$$= \frac{C_s^*}{K_s^* + C_s^*} \cdot (N_s)_{max} \dots \dots \dots (12-1)$$

ここに、 $K_s^* = \lambda_{K_s} \cdot K_s$

Fig. 4 は、 λ_{K_s} と M_s の関係を示したものである。ここで、 λ_{K_s} は、Fig. 3 で示した計算値を縦軸切片が1の直線に回帰し、傾きから求めた。また、 λ_{K_s} の M_s による変化を M_s/λ_{K_s} で示した。図からわかるように、 M_s がほぼ1以下では λ_{K_s} はほぼ1であるが、 M_s が2以上では λ_{K_s} は M_s に比例するように増加する。 M_s/λ_{K_s} は、 λ_{K_s} とは逆に、 M_s がほぼ1以下では M_s に比例するように変化し、 M_s が大きくなると大略一定値となる。図中の λ_{K_s} を式 (12) に代入し式 (11) の数値解と比較すると、式 (12) の除去速度は $B_s = 0.01 \sim 100$ 、 $M_s \leq 9$ の条件で最大誤差が 20% 以内、標準偏差が 10% 以内で近似される。

3. 実験装置および方法

(1) 実験装置

Fig. 5 は、実験装置の概略図である。処理槽本体は完全混合型の嫌気性充填汙床で、液容積は 2.7 l、充填基材は塩ビ樹脂を用いた。基質溶液⑧および無機塩溶液⑩の供給はマイクロチューブポンプにより連続的に行い、両液は処理槽の直前で混合させた。槽内処理水はリサイクルポンプによって 7 l/min (空筒速度 0.8 cm/s) で循環させ、処理水の排出は溢流管を通り行った。処理槽下部へのはく離・沈殿汚泥の蓄積を抑止するために、槽下部に分散板を設置し、また分散板直下のデッドスペースを小さくする (全容積のほぼ 5% 以下) とともに適時沈殿汚泥の排出を行った。処理槽は $37 \pm 1^\circ C$ の恒温水槽内に浸漬し、発生ガスは飽和食塩水を封液としたガスホルダーで捕集・計量した。

(2) 実験方法

a) 生物膜の馴養

A市下水処理場より嫌気性消化汚泥を採取し、種汚泥とした。この種汚泥を $37 \pm 1^\circ C$ の生物膜馴養槽 (容積 20 l) 内で、グルコース、ペプトン、牛肉エキスからなる合成下水で馴養した。馴養槽内に基材を浸漬し、ほぼ3か月間の馴養および微生物の固着を行った。その後、膜基材上の浮遊性微生物塊を水洗・除去し、Fig. 5の実験装置へ基材を移した。実験装置からメタンガスが発生することを確認し、さらに酢酸を炭素源とした合成下水で馴致し、以後の連続実験を開始した。

b) 連続実験

供給下水は、酢酸を単一有機物源とする合成下水を用いた。なお、酢酸は水酸化カルシウムで中和して用いた。使用した無機塩溶液の組成は、Table 1 に示した。

実験は、生物付着量が大きく異なる場合 (Runs I ~ IV) について、酢酸の流入負荷を種々変化させて行い、定常状態における流出酢酸濃度、酢酸除去速度、全ガス発生速度およびメタン発生速度を測定した。流入酢酸濃度は炭素換算値で $106 \sim 1586 \text{ mg/l}$ 、HRT は $0.1 \sim 2.0$

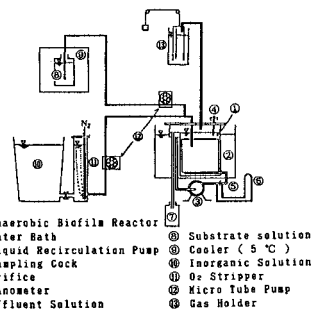


Fig. 5 Schematic diagram of experimental apparatus.

Table 1 Composition of inorganic solution.

(NH ₄) ₂ CO ₃	343 (mg/l)
K ₂ HPO ₄	11 (mg/l)
KH ₂ PO ₄	13 (mg/l)
NaCl	6 (mg/l)
MgSO ₄ ·7H ₂ O	25 (mg/l)
CaCl ₂	7 (mg/l)
FeCl ₃ ·6H ₂ O	12 (mg/l)

日, 流入負荷は 0.03~10.4 mg-C/cm²・d の間で種々変化させた. また, 生物付着面積は, Run I が 5 350 cm², Run II と III が 4 990 cm², Run IV が 2 140 cm² である. 充填基材の空隙率は, Runs I~III がほぼ 0.71, Run IV が 0.86 である.

ガス組成は TCD ガスクロマトグラフィーにより分析し, 生物付着量および処理水の溶解性有機炭素 (DOC) 濃度は TN・TC 分析器により測定した. ここで生物付着量は, 充填基材を蒸留水中で超音波洗浄し, 付着微生物をはく離・分散させ, 洗浄液の TOC より求めた. また, 処理水の酢酸濃度は, 細管式電気泳動分析器および FID ガスクロマトグラフィーにより測定した. なお, 本研究では, 酢酸濃度, 酢酸除去速度, メタン発生速度, 生物付着量はすべて炭素換算値で示した.

4. 実験結果および考察

(1) メタン菌固着生物膜槽における酢酸処理

Fig. 5 に示した処理槽へ酢酸を単一有機物源とした合成下水をほぼ 3 年間連続供給し, 種々の有機物負荷における処理水質および処理速度を測定した. Fig. 6 は処理結果の一例で, 種々の有機物負荷におけるガス発生速度と流出酢酸濃度の経日変化を示したものである. なお, 実験条件は, Table 2 に示した. 槽内処理水の pH は 6.8~7.8 に制御し, 平均 pH は 7.3 であった. 処理水の DOC 濃度は, 酢酸の炭素濃度とほぼ等しかった.

Run II の処理結果からわかるように, ガス発生速度および流出酢酸濃度は II-2~II-4 へと順次負荷を上げるにつれ増加した. しかしながら, II-4 と II-5 のガス発生速度はほぼ等しく, 流出酢酸濃度が II-4 のほぼ 100 mg-C/l 以上になるとガス発生速度はほぼ最大値となった. Run IV の処理結果においても, 負荷の増加につれガス発生速度および流出酢酸濃度は増加した. しかしながら Run II とは異なり, ガス発生速度は, 酢酸濃度が IV-5 のほぼ 220 mg-C/l, IV-6 のほぼ 330 mg-C/l となっても最大値とならず, 流出酢酸濃度の上昇につれ増加した. 流入酢酸濃度および滞留時間が大略等しい IV-5 と II-5 を比較すると, IV-5 の基材面積は II-5 のほぼ 1/2 であるが, IV-5 のガス発生速度は II-5 より大きく, また IV-5 の流出酢酸濃度は II-5 より低い値となっている. このように Run II と Run IV の処理速度は, 大きく異なっている. これは, 酢酸の連続供給により, 充填基材

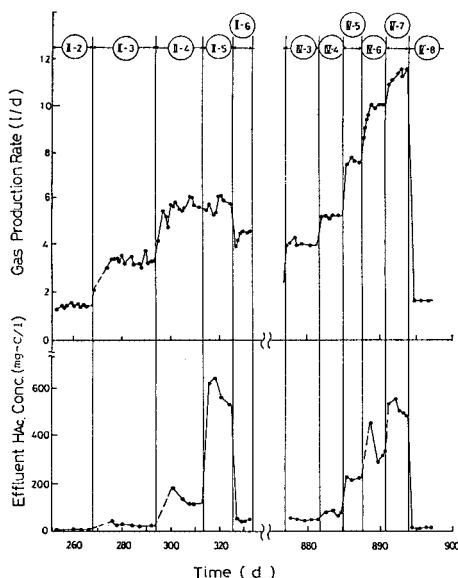


Fig. 6 Gas production rate and effluent acetate concentration at various organic loadings.

Table 2 Experimental conditions.

Run No.	F (l/d)	CSF (mg-C/l)	θ (d)	CSF/a· θ (mg-C/cm ² ・d)	a, X
II-2	3.48	434	0.776	0.303	a=1.85 (1/cm)
II-3	2.72	1099	0.993	0.599	
II-4	5.44	1090	0.496	1.19	
II-5	7.96	1211	0.339	1.93	X=0.655 (mg-C/cm ²)
II-6	4.42	938	0.611	0.831	
IV-3	3.99	854	0.677	1.59	a=0.792 (1/cm)
IV-4	5.94	804	0.455	2.23	
IV-5	7.87	1034	0.343	3.80	
IV-6	10.90	1105	0.248	5.63	X=2.73 (mg-C/cm ²)
IV-7	15.36	1124	0.176	8.07	
IV-8	3.10	462	0.871	0.67	

(F: Flow rate)

上の生物付着量が増加したことによると考えられる.

(2) 酢酸除去速度とメタン発生速度

Fig. 7 は, 定常状態における酢酸除去速度とメタン発生速度との関係を操作期間別に示したものである. なお, 種々の負荷条件において, 全ガスおよびメタン発生速度の経日変化が非常に小さく (変動幅が $\pm 3\%$ 以内), かつ酢酸濃度の変化速度 (dC^*/dt) が除去速度 ($(C_{s,r} - C^*)/\theta$) のほぼ 2% 以下に保持されている状態を定常とみなした.

図からわかるように, メタン発生速度と酢酸除去速度は, 操作期間にかかわらず線形関係にあった. 図中の鎖線は, 酢酸 1 mol の分解によってメタン 1 mol が発生するとした理論値⁶⁾である. この理論値と実測値の回帰直線 (図中の実線) とを比較すると, 実測値は若干小さい値となっている. 回帰直線の傾きより, 酢酸からメタンへの転化率は炭素換算で 0.459 (g-C/g-C), また理論値に対する収率は 92% となり, 既往の結果^{7), 14)}とほぼ一致した.

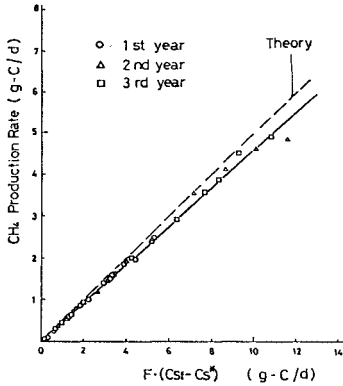


Fig. 7 Relationship between methane production rate and acetate removal rate (F : Flow rate).

(3) 酢酸除去速度に及ぼす生物付着量の影響

Fig. 8 は、定常状態における比酢酸除去速度および流出酢酸濃度 C_s^* の逆数をプロットしたものである。ここで、比酢酸除去速度 N_{stflux}/X は、単位面積当たりの酢酸除去速度を付着生物膜の有機性炭素量 X で除したものである。図より、比酢酸除去速度の逆数と C_s^* の逆数は直線関係にあり、酢酸除去速度は C_s^* の関数として Monod 型の速度式で表わされることがわかる。各直線の傾きは付着量の増加につれ増加し、また比酢酸除去速度は付着量の増加につれ減少している。すなわち、生物付着量の増加により、比酢酸除去速度は膜内の基質拡散抵抗に著しく影響されることがわかる。比酢酸除去速度の減少は、酢酸除去効率の減少を示すものである。

Fig. 9 は、最大酢酸除去速度と生物付着量との関係を示したものである。ここで最大除去速度は、Fig. 8 の各直線の縦軸切片より求めた。図より、最大除去速度は生物膜の有機性炭素量 X と線形関係にあり、次式が得られた。

$$(N_s)_{max} = 1.88 X \dots\dots\dots (13)$$

(where $(N_s)_{max}$: mg-C/cm²·d, X : mg-C/cm²)

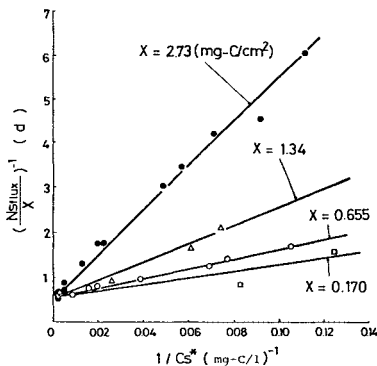


Fig. 8 Lineweaver-Burk plots of specific acetate removal rate at various attached biomasses.

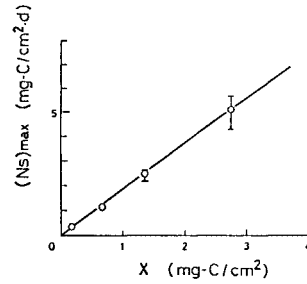


Fig. 9 Relationship between maximum acetate removal rate and X .

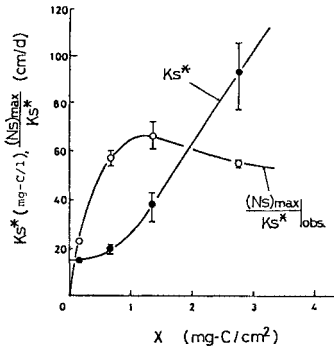


Fig. 10 Variations of K_s^* and $(N_s)_{max}/K_s^*$ with X .

生物膜の最大比酢酸除去速度は、種々の操作期間および生物付着量についてはほぼ一定であったことより、本処理槽では均一な生物膜が形成されていると思われる。

Fig. 10 は、Fig. 8 より求めた飽和定数 K_s^* の生物付着量による変化を示したものである。図からわかるように、生物付着量がほぼ 1 mg-C/cm² 以下では K_s^* の変化は小さく 15~20 mg-C/l の値であるが、付着量がほぼ 1 mg-C/cm² 以上では付着量の増加につれ上昇している。図には、最大酢酸除去速度を飽和定数で除した $(N_s)_{max}/K_s^*$ を併せ示した。 $(N_s)_{max}/K_s^*$ は、付着量がほぼ 1 mg-C/cm² あるいは最大酢酸除去速度が 2 mg-C/cm²·d 以下では付着量の増加につれ増加し、付着量が大きくなると 60 cm/d 前後の値で大略一定であった。

(4) 酢酸除去速度に及ぼす液境膜物質移動の影響

生物膜の表面近傍には液境膜が存在し、物質移動係数を k_L 、液本体中の基質濃度を C_{sb} とすると、基質除去速度は次式のように表わされる。

$$N_{stflux} = k_L \cdot (C_{sb} - C_s^*) \dots\dots\dots (14)$$

式 (12-1) は、 C_{sb} を用いると次式のように変形される。

$$N_{stflux} = \frac{(N_s)_{max} \cdot C_{sb}}{K_s^* + C_{sb}} \dots\dots\dots (15)$$

ここに、

$$K_{sb}^* = K_s^* + K_{sL}^* \dots\dots\dots (16)$$

$$K_{sf}^* = \frac{N_{sflux} \cdot K_s^*}{k_L \cdot C_s^*} \dots\dots\dots(17)$$

式(16)より、液本体濃度基準の飽和定数 K_{sf}^* は、膜内拡散現象に基づく飽和定数 K_s^* と液境膜の濃度差に依存する K_{sf}^* の和として表わされる。式(17)を除去速度が $(N_s)_{max}/2$ の条件で簡略化すると、次式が得られる。

$$K_{sf}^* = \frac{(N_s)_{max}}{2 \cdot k_L} \dots\dots\dots(17-1)$$

Fig. 11 は、式(17-1)より得られた K_{sf}^* と Fig. 10 に示した K_s^* を比較したものである。ここで、式(17-1)中の $(N_s)_{max}$ は、式(13)から求め、また k_L は McCune ら¹⁵⁾の報告する充填床における推算式(次式)より求めた。

$$\left. \begin{aligned} j_D &= 1.625 R_e^{-0.507}, (R_e < 120) \\ j_D &= 0.687 R_e^{-0.327}, (R_e > 120) \\ j_D &= \frac{k_L}{u} \left(\frac{\mu}{\rho_w \cdot D_w} \right)^{2/3}, R_e = \frac{\rho_w \cdot u \cdot d_p}{\mu} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(18)$$

ここに、 u は空筒基準の流速、 ρ_w および μ は水の密度と粘度、 D_w は水中における基質の分子拡散係数である。また、 d_p は充填孔径で、充填基材の比表面積 a および空隙率 ϵ を用い、次式によって球相当径に換算し求めた。

$$d_p = \frac{6(1-\epsilon)}{a} \dots\dots\dots(19)$$

図に示すように、 K_{sf}^* の推算値は、 K_s^* の5~17%であった。ここで、式(18)は、平滑な固体表面における物質移動速度を検討したものである。しかしながら、生物膜の表面は不均一であり¹³⁾、また嫌気性処理ではメタンガスの気泡が発生し、この気泡によって液境膜は攪乱され、移動速度は増加し、 k_L は式(18)の推算値より大きくなることが考えられる。したがって、 K_{sf}^* は、 K_s^* と比較し無視し得ると思われる。

(5) 生物膜特性と操作的因子の解析

Fig. 10の結果から、生物付着量が非常に小さい条件

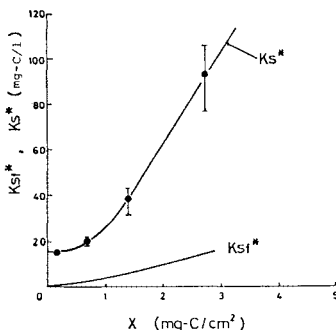


Fig. 11 Comparison between K_{sf}^* and K_s^* .

では、 K_s^* は 15~20 mg-C/l の値となり、張ら¹⁴⁾によって Methanobacterium 属と Methanosarcina 属の混合培養系で得られている $K_s=40$ mg/l (=16 mg-C/l)、あるいは Huser ら¹⁶⁾が報告する Methanothrix soehngenii の $K_s=0.7$ mM (=17 mg-C/l) と一致した。したがって、このような条件では酢酸除去に及ぼす膜内拡散の影響が非常に小さく、 K_{sf}^* は微生物が分散している系の K_s に近似的に等しいと考えられる。なお、本処理槽からの溢流液を用いた生物固着実験から、種々の基材上には主として稗状の微生物、次いでザルシナ状の微生物が固着していることが観察された¹³⁾。本研究結果をこれら既往結果と併せ検討すると、本実験で用いた生物膜の K_s はほぼ 16 mg-C/l と考えられる。

膜特性値 M_s は、 K_s と K_s^* から λ_{ks} を求め、Fig. 4 に従って求めることができる。Fig. 12 の上段の図は、 $K_s=16$ mg-C/l として、種々の生物付着量に対して得られた M_s を示したものである。ここで、 $X=0.17$ mg-C/cm² における M_s は、Fig. 4 の結果から直接解析できないため、他の付着量で得られた M_s を式(8)に従って最大除去速度と付着量から比例換算し求めた。図から、膜特性値と付着量は線形関係にあり、次式が得られた。

$$M_s = 1.96 X \dots\dots\dots(20)$$

(where X : mg-C/cm²)

式(13)、(20)および Fig. 4 の M_s/λ_{ks} から、最大除去速度を飽和定数で除した $(N_s)_{max}/K_s^*$ を推算すること

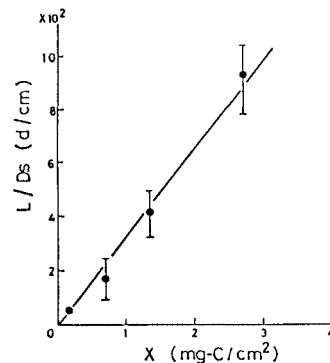
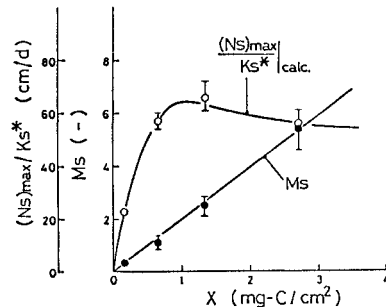


Fig. 12 Correlations of M_s , $(N_s)_{max}/K_s^*$ and L/D_s with X .

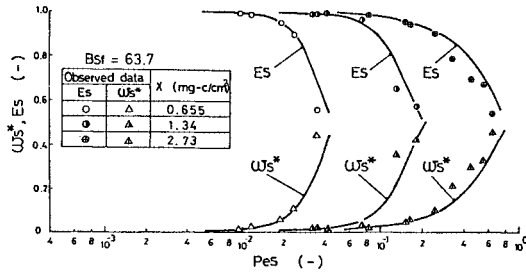


Fig. 13 Simulation of treatment characteristics in large values of B_{sf} .

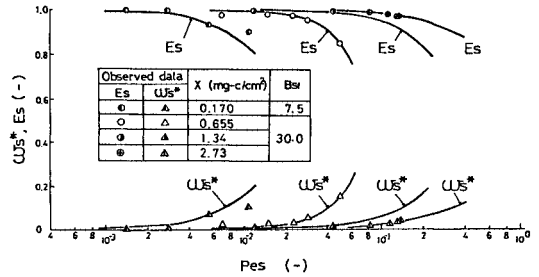


Fig. 14 Simulation of treatment characteristics in small values of B_{sf} .

ができる。この推算値は、Fig. 12の上段の図に実測値と併せ示した。図からわかるように、両者はよく一致し、 M_s を用いることにより、生物付着量の増加に伴う速度パラメーターの変化が精度よく計算される。

生物膜槽の操作的因子 P_{es} は、式(8)を次式のように変形し、 $(N_s)_{max}$ と M_s から L/D_s を求め、式(9)の定義式に従って求めることができる。

$$\frac{L}{D_s} = M_s^2 \cdot \frac{K_s}{(N_s)_{max}} \dots\dots\dots (21)$$

Fig. 12の下段の図は、上式より得られた L/D_s を示したものである。 L/D_s は生物付着量とほぼ線形関係にあり、次式が得られた。

$$P_{es} = 3.26 \times 10^{-3} \cdot \frac{X}{a\theta} \dots\dots\dots (22)$$

(where X : mg-C/cm², a : 1/cm, θ : d)

5. 酢酸除去特性のシミュレーション

メタン菌固着生物膜槽の流出酢酸濃度および除去率は、操作的因子 P_{es} の関数として、式(4)~(6)より理論的に求めることができる。Figs. 13, 14は、種々の生物付着量における w_s^* と P_{es} および E_s と P_{es} の関係を、実測値と対比させ示したものである。ここで、式(4)中の M_s は式(20)より求め、 K_s は 16 mg-C/l、 B_{sf} は図に示すデータの平均値とした。また、実測値の P_{es} は式(22)より求めた。

Fig. 13は、流入酢酸濃度が 1000 mg-C/l前後の高濃度条件で比較したものである。図からわかるように、 w_s^* の計算値は実測値と比較して若干低い値となっているが、両者は各付着条件でよく一致した。Fig. 14は、流入濃度が 120~500 mg-C/l前後の低濃度条件で比較したものである。Fig. 13と同様に、計算値は実測値とよく一致した。よって、本研究の解析結果は、流入濃度がほぼ 100~1000 mg-C/l前後、有機物負荷が 0.03~10 mg-C/cm²・d の操作範囲で適用可能であると考えられる。また、液境膜に依存する飽和定数 K_{sf}^* は、本実験条件では基質の膜内拡散に基づく K_s^* と比較し無視さ

れると考えられる。

6. 結 言

生物膜内の基質分解および拡散移動を考慮した生物膜モデルに従って、メタン菌固着生物膜槽の中温酢酸除去特性について理論的ならびに実験的検討を行い、以下のような結果を得た。

(1) 式(11)で示される生物膜の基質除去速度は、膜特性値 M_s に依存する飽和定数 K_s^* を用いることにより式(12-1)で表わされる。ここで、 M_s と K_s^* の関係は、Fig. 4で示される。

(2) メタン菌固着生物膜槽の酢酸除去効率、生物付着量の増加につれ減少する。

(3) メタン菌固着生物膜の最大比酢酸除去速度は、有機性炭素換算で 1.88 (1/d) が得られた。また、飽和定数 K_s^* は生物付着量により異なり、Fig. 10に示す結果が得られた。

(4) 処理特性を表わす膜特性値 M_s および操作的因子 P_{es} が解析され、生物付着量の関数として式(20)および式(22)が得られた。

(5) メタン菌固着生物膜槽は、ほぼ 100~1000 mg-C/lの酢酸を長期間処理可能であり、また 92% の収率でメタンに転化できる。

謝 辞：本研究は文部省科学研究費(奨励研究(A), No. 59750448)およびトヨタ財団の補助により行われた。記して謝意を表す。また、本研究の遂行にあたって実験に協力をいただいた当時群馬大学学生 森永 環*氏、関口洋一*氏(*現・群馬県庁)に感謝の意を表します。

Nomenclature

- a : Specific area of biofilm (1/L)
- C_s : Concentration of S in biofilm (M/L³)
- C_{sb} : Concentration of S in bulk liquid (M/L³)
- C_{sf} : Influent concentration of S (M/L³)
- C_s^* : Concentration of S at biofilm surface

(M/L³)
 D_s : Effective diffusion coefficient of S in biofilm (L²/T)
 D_w : Molecular diffusion coefficient of S in water (L²/T)
 d_p : Packing diameter (L)
 F : Flow rate (L³/T)
 k_L : Mass transfer coefficient of S (L/T)
 K_s : Half-velocity coefficient of S decomposition (M/L³)
 K_s^* : Half-velocity coefficient defined by Eq. (12-1) (M/L³)
 K_{sb}^* : Half-velocity coefficient defined by Eq. (15) (M/L³)
 K_{sf}^* : Half-velocity coefficient defined by Eq. (17) (M/L³)
 L : Biofilm thickness (L)
 $N_{stl_{ux}}$: Removal rate of S defined by Eq. (11) (M/L²·T)
 $(N_s)_{max}$: Maximum removal rate of S (M/L²·T)
 S : Substrate
 u : Superficial flow velocity (L/T)
 X : Attached biomass (M/L²)
 y : Distance from support surface (L)
 ρ, ρ_w : Densities of biofilm and water, respectively (M/L³)
 μ : Viscosity (M/L·T)
 \hat{v}_s : Maximum specific rate of S decomposition (1/T)
 $\bar{\theta}$: Hydraulic retention time (T)

Dimensionless parameter

B_{sf}, B_s : $B_{sf} = C_{sf}/K_s$, $B_s = C_s^*/K_s$
 E_s : Removal efficiency of S defined by Eq. (10)
 f_s : $f_s = w_s/w_s^*$
 j_D : j -factor defined by Eq. (18)
 M_s : Biofilm parameter defined by Eq. (8)
 N_s^* : $N_s^* = N_{stl_{ux}}/(N_s)_{max}$
 P_{es} : Operating parameter defined by Eq. (9)
 R_e : Reynolds number defined by Eq. (18)
 Y : $Y = y/L$
 α_s : Mass fraction of S decomposer
 w_s, w_s^* : $w_s = C_s/C_{sf}$, $w_s^* = C_s^*/C_{sf}$
 ϵ : Void fraction
 λ_{k_s} : $\lambda_{k_s} = K_s^*/K_s$

参考文献

- 1) Young, J.C. and McCarty, P.L.: The Anaerobic Filter for Waste Treatment, Jour. WPCF, Vol. 41, No. 5, pp. 160~173, 1969.
- 2) Jennett, J.C. and Dennis, N.D.: Anaerobic Filter Treatment of Pharmaceutical Waste, Jour. WPCF, Vol. 47, pp. 104~121, 1975.
- 3) 黒田正和・湯沢 恩・榑原 豊・木村正紀: 都市下水の嫌気(メタン発酵)・好気2槽式生物膜処理, 土木学会第38回年次学術講演会講演概要集, II-400, 1983.
- 4) Braun, R. and Huss, S.: Anaerobic Filter Treatment of Molasses Distillery Slops, Water Res., Vol. 16, pp. 1167~1171, 1982.
- 5) Jewell, W.J. et al.: Municipal Wastewater Treatment with the Anaerobic Attached Microbial Film Expanded Bed Process, Jour. WPCF, Vol. 53, No. 4, pp. 482~490, 1981.
- 6) Buswell, A.M. and Mueller, H.F.: Mechanism of Methane Fermentation, IEC, Vol. 44, No. 3, pp. 550~552, 1952.
- 7) 黒田正和・榑原 豊: 畜産廃棄物の嫌気性消化処理に対する速度論的研究, 土木学会論文報告集, 第342号, pp. 1~13, 1984.
- 8) Kornegay, B.H. and Andrews, J.F.: Kinetics of Fixed-Film Biological Reactors, Jour. WPCF, Vol. 40, pp. 460~468, 1968.
- 9) Bungay, H.R. et al.: Microprobe Techniques for Determining Diffusivities and Respiration Rates in Microbial Slime Systems, Biotechnol. Bioeng., Vol. 6, pp. 765~772, 1969.
- 10) Atkinson, B. and Daoud, I.S.: Diffusion Effects within Microbial Films, Trans. Instn Chem. Engrs, Vol. 48, pp. 245~254, 1970.
- 11) Rittmann, B.E. et al.: Substrate Flux into Biofilms of any Thickness, ASCE, Vol. 107, EE4, pp. 831~847, 1981.
- 12) 榑原 豊・黒田正和: 有機物分解が逐次反応である場合の生物膜処理特性, 衛生工学研究論文集, 第21巻, pp. 133~143, 1985.
- 13) 黒田正和・湯沢 恩・榑原 豊・岡村正幸: 嫌気生物(メタン菌)固着膜基材と菌体固着量の検討, 土木学会第40回年次学術講演会講演概要集, II-494, 1985.
- 14) 張 祖恩・野池達也・松本順一郎: 嫌気性消化のメタン生成相に及ぼす滞留時間と投入基質濃度の影響, 土木学会論文報告集, 第320号, pp. 67~76, 1982.
- 15) McCune, L.K. et al.: Mass and Momentum Transfer in Solid-Liquid System, IEC, Vol. 41, No. 6, pp. 1124~1134, 1949.
- 16) Huser, B.A. et al.: Methanotrix soehngenii gen. nov. sp. nov., a New Acetotrophic Non-hydrogen-oxidizing Methane Bacterium, Arch. Microbiol., Vol. 132, pp. 1~9, 1982.

(1986.2.10・受付)