

# 回転平膜に付着した生物膜による 低濃度アンモニア性窒素の硝化特性

木村 克輝<sup>1</sup>・渡辺 義公<sup>2</sup>・大熊 那夫紀<sup>3</sup>

<sup>1</sup>学生会員 工修 北海道大学大学院工学研究科博士課程 (〒060 札幌市北区北13条西8丁目)

<sup>2</sup>フェロー会員 工博 北海道大学教授 工学部衛生工学科 (〒060 札幌市北区北13条西8丁目)

<sup>3</sup>日立プラント建設株式会社松戸研究所 (〒271 千葉県松戸市上本郷字船付537番地)

本研究では、分離膜表面に生物膜を付着させて低濃度アンモニア性窒素の硝化を行った。その結果、従来の生物膜処理に比べて効率的な処理が行われることを確認した。その理由は生物膜への物質移動を膜ろ過に伴う移流によって増加させたこと、拡散層の厚さを減少させたこと、処理水を生物膜基底部から得たことによる。微生物活動に伴う代謝産物が主な膜閉塞の原因と考えられるが、保持生物量の適正化によって1000時間程度の膜ろ過継続が可能であった。

**Key Words:** membrane, biofilm, low  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  concentrations, mass transport limitation, model simulation

## 1. はじめに

散水ろ床法、回転生物接触法等の生物膜法は活性汚泥法に比べて処理水質が劣るとの理由から、都市下水処理の主流とはなりえなかった。しかし、小規模下・廃水処理へのニーズの高まりを受け、活性汚泥法に比べて維持管理が容易で省エネ型の生物膜法が再評価され、接触ばっ気法が合併処理浄化槽で広く使用されている。生物膜法のもう一つの特徴は、増殖速度が小さい微生物を反応槽内に高濃度に維持できることであり、下・廃水中のアンモニア性窒素 ( $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ) の酸化 (硝化) においては活性汚泥法よりも有利であるとされている。我が国では、回転生物接触法が廃棄物埋め立て地浸出水処理<sup>1)</sup>、水道原水の硝化<sup>2)</sup>、農業用水の硝化<sup>3)</sup> に用いられている。欧州でもEU指令に基づく二次処理水の硝化を主体とする水質改善のために、各種生物膜法の適用が検討されている<sup>4)</sup>。著者らは回転生物接触法による硝化に関する動力学的研究を行い、処理水の  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  濃度が数 mg/l 以下になると、生物膜への  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  の分子拡散過程が反応の律速段階となることを明らかにした<sup>5)</sup>。更に、生物膜近傍の濃度境界層 (拡散層) を薄くして生物膜への物質移動を促進させる方策を提案し、その効果を明らかにした<sup>6)</sup>。

一方、浄水処理におけるMF膜やUF膜の適用が、1980年代後半からフランス、米国、オーストラリアにおいて実用化され、我が国でも今年度簡易水道で実用化される見込みである。しかし、膜処理では発ガン性のトリハロメタンの生成や水道水のいわゆるカルキ臭に関係する

$\text{NH}_4^+\text{-N}$  の除去が不可能であり、低濃度の  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  を含む河川水を原水とする浄水処理への膜処理の適用の障害となる。現行の高度浄水処理では活性炭に付着する硝化細菌により低濃度  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  の酸化を行っている。膜処理の後段で活性炭吸着を行うことにより同様の効果が期待できるが、活性炭に微生物を付着させるとフミン質等の難生物分解性有機物の吸着阻害や微生物の漏出といった悪影響が懸念される。

著者らは膜処理の効率化のために、除濁や除菌のための膜分離と低濃度  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  の生物酸化を同時に行う回転平膜を用いた分離膜・生物膜一体化リアクターの開発に関する研究に着手し、その成果を発表している<sup>7)</sup>。膜面に生物膜が付着すると生物膜内に移流が生じて生物膜への  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  の移動速度が増加する反面、生物膜自体によるケーキ抵抗や生物代謝産物による目詰まりにより膜抵抗が増加する。本論文では、分離膜・生物膜一体化リアクターの操作性、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$  の処理能力について検討を行う。また、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$  の処理性に関しては動力学的モデルを用い、定量的な評価と硝化機構の解明を試みる。

## 2. 実験方法

実験には回転平膜モジュールを用いた。Fig.1に構造を示す<sup>8)</sup>。円板形の支持材の両面に膜を張り合わせ膜ディスクとし、中央部を軸に固定している。吸引により膜面で分離された水はディスク内を通り、軸内に集水される。このモジュールは二軸で一つのモジュールを構成してお

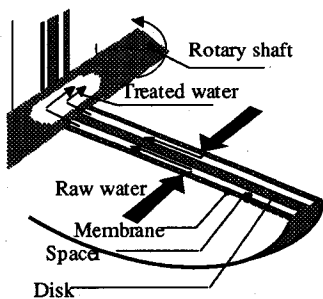


Fig.1 Water collection mechanism of rotary disk

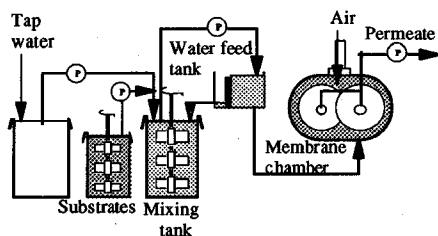


Fig.2 Flow chart of experiment

り、膜ディスクと膜ディスクの間に他軸の膜ディスクを噛み合わせた構造となっている。これらの軸を駆動部である電動機と連結させ膜ディスクを回転させる構造である。

現在水処理で多用されているのは、管型膜、中空糸膜を用いたクロスフロー方式ろ過である。クロスフロー方式は被処理水を高速で循環させることにより膜面流速を与え、膜面での汚染物質堆積・膜閉塞を防ぐものであるが、循環に要する動力・面積が大きいう点を持つ。本実験で用いた回転平膜は、クロスフローとは逆に膜を動かすことにより膜面流速を与えるものであり、クロスフローに比して必要動力が小さい<sup>9)</sup>ことが確認されている。循環のためのスペースも必要ない。実験に供した膜分離装置の諸元をTable 1に示す。

実験装置のフローをFig.2に示す。本学市水に塩化アンモニウム、無機炭素（炭酸水素ナトリウム）を主体とする基質を混合した水を原水として実験を行った。原水中にSSはほとんど含まれていない（1mg/L以下）。ろ過流量はインバーク制御により一定の流量が確保できるようになっている（定流量運転）。槽内水位が膜分離槽内水位と常に等しくなっている水量調整槽を通して原水を膜分離槽内に注入することにより、ろ過流量と全く同量の原水が膜分離槽に補充されるので、膜分離槽内からのオーバーフローは発生しない全量ろ過方式となっている。NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Nの硝化に必要な酸素を補給するため、膜分離槽内

Table 1 Reactor characteristics

Volume	10 liters
Diameter of disk	210 mm
Area of membrane	0.3 m <sup>2</sup>
Material of membrane	polysulfone
Cut-off molecular weight of membrane	750000

Table 2 Experimental conditions

	Run 1	Run 2	Run 3
membrane flux (m/d)	0.5	0.8	0.8
influent NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N concentrations (mg/L)	0.6 - 13.6	0.2 - 1.0	0.1 - 0.5
membrane disk rotational speed (rpm)	50	50	50
HRT (min.)	100	62.5	62.5

でエアレーションを行った。この結果、槽内のDO濃度は6.8~9.1mg/Lとなった。ろ過流量、膜回転速度は任意の値に設定が可能である。水温、pHの調整は特に行わず、水温は15度~25度の範囲で、膜分離槽内のpHは6.9~7.8の範囲で変化した。NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Nの測定にはインドフェノール青法を、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N・NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Nの測定にはイオンクロマトグラフ（DIONEX社製）を用い、MLSS等他の分析項目は下水道試験法に基づいて測定した。実験は三通りの条件で行った（Table 2）。

### 3. 実験結果と考察

#### (1) Run 1における実験結果

5日間無機基質に馴養させた活性汚泥（札幌市創成川下水処理場より採取）を膜分離槽内に約1000mg/l（MLSS換算）投入し、前述した原水を用いて連続ろ過実験を開始した。設定膜透過流速は1m/d、膜回転速度は210rpmである。膜分離槽からのオーバーフローがないこと、また膜は微生物程度の粒子は完全に抑止することから、膜分離槽内に投入した活性汚泥は槽内に滞留し続ける。200時間ほど運転を継続したところで吸引圧力は約40kPaまで上昇し、膜面に微生物の付着が認められた。この時点で、膜分離槽内から浮遊微生物を排出し、膜回転速度を50rpmとしてRun1の実験を開始した。Run1における流入・流出NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N濃度の経時変化と流出水のNO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N・NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N濃度をFig.3, Fig.4に示す。Fig.3中のINの

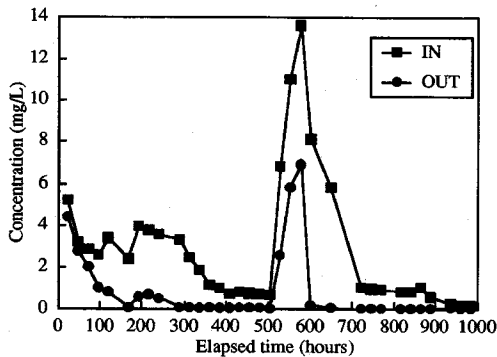


Fig.3 Change in concentration of  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  (Run1)

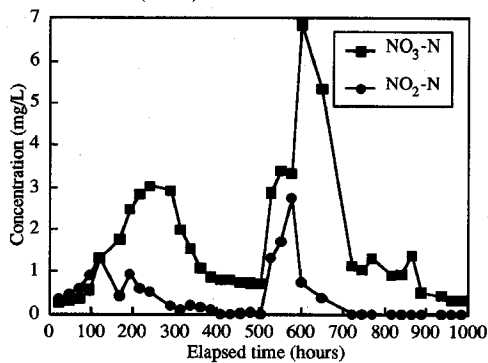


Fig.4 Changes in effluent concentration of  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  and  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  (Run1)

濃度は原水中の濃度を示す。さまざまな濃度における処理性能を評価するために原水中の $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度を意図的に変動させた。Run1の実験開始当初は硝化細菌が付着生物膜内に十分に生育していなかったために、硝化は僅かしか起こらなかったが、運転継続につれて膜透過水中の $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度は減少し、硝化のパターンも亜硝酸型から硝酸型へ推移した。実験継続時間21日目から7日間、他の実験期間に比べて流入 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度を大幅に上昇させた。この期間に得られた実験結果から判断して、Run1の付着生物膜は流入 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度が $7\text{mg/l}$ 程度までは処理水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度をほぼゼロにできる硝化能力を持つ。分離膜は、運転継続につれてその透過性能が低下するため、長期の連続運転に際しては何らかの洗浄を行い、透過性能を回復させる必要がある。本実験では、分離膜を高速で回転させることで生じるせん断力により、膜表面の堆積物を剥離させる膜洗浄を行った。膜洗浄は吸引ポンプを停止し、通常時 $50\text{rpm}$ の膜回転数を $400\text{rpm}$ に設定して15分間行った。この洗浄により膜面に付着していた生物膜は剥離し、膜洗浄後の吸引圧力は低下した。運転再開にあたり、膜分離槽内のSSは排出していない。Run1における吸引圧力の経時変化をFig.5に示す。30~35kPaに吸引圧力が上昇した時点で上述の膜洗浄を行うことにより、吸引圧力

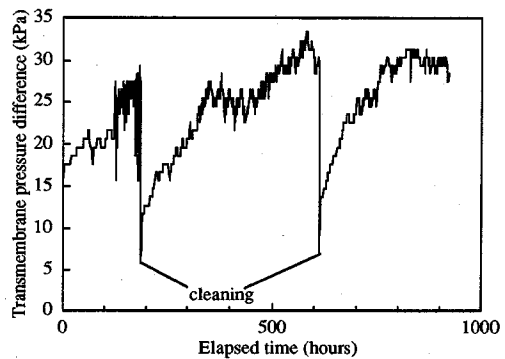


Fig.5 Change in transmembrane pressure difference (Run1)

は数kPaにまで減少し、ろ過の継続に伴い再び上昇した。

## (2) Run 2における実験結果

Run1終了後、次亜塩素酸ナトリウムによる薬品洗浄を行い、膜透過性能をほぼ完全に回復させた後、設定膜透過流速を $0.8\text{m/d}$ に上昇させて連続運転を行った。実験に先立ち、再び膜分離槽内に札幌市創成川下水処理場より採取した活性汚泥を採取直後に $450\text{mg/L}$  (MLSS換算)投入した。この時点をもってRun2の実験開始点とした。Fig.6はRun2における運転継続時間と流入・流出 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度の関係、Fig.7は吸引圧力の経時変化である。Run1と比較すると、吸引圧力上昇の勾配が大きく、膜洗浄の頻度を上げることが必要となった。吸引圧力上昇勾配が大きくなったのは、膜透過Fluxが $0.5\text{m}^3/\text{日}$ から $0.8\text{m}^3/\text{日}$ に増加したためと、運転初期における生物膜内の微生物の代謝産物量の違いによるものと考えられる。Run2における膜洗浄方法はRun1と同じであるが、洗浄時間は1回目15分、2回目30分、3回目15分、4回目30分、5回目60分とした。Run1同様、洗浄後に槽内SSの排出は行っていない。Fig.7中の白丸は洗浄直後の吸引圧力であり、5回の洗浄直後には $10\text{kPa}$ 程度とほぼ一定となっている。しかし、洗浄後の吸引圧力の変化は一様ではなかった。まず1度目の洗浄では洗浄後100時間ほどで吸引圧力が $40\text{kPa}$ 前後まで上昇するが、2度目の洗浄では $40\text{kPa}$ まで上昇するのに250時間を要している。流入・流出 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度の経時変化を示したFig.6と膜分離槽内のMLSS濃度の経時変化を示したFig.8より、分離膜表面での初期の生物膜の形成過程は、(1)スタート1日程度で生ずるUF膜への活性汚泥の付着、(2)その後の約10日間で起こる生物膜構成微生物相の変化、即ち、活性汚泥の優占種であった他栄養性細菌の死滅と硝化細菌の増殖、の2段階に分けられる。生物膜構成微生物相の変化段階で生成される微生物代謝産物、特に、他栄養性細菌の内生呼吸・死滅に伴う代謝産物が分離膜

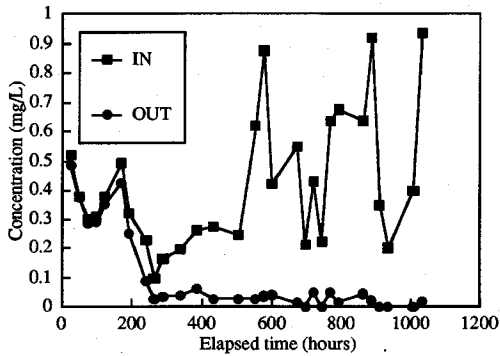


Fig. 6 Changes in concentration of  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  (Run2)

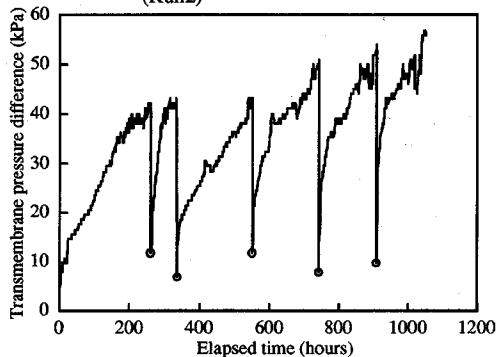


Fig. 7 Change in transmembrane pressure difference (Run2)

の表面と細孔に付着し、今回用いた洗浄方法では十分に除去できなかったと考えられる。後述するように、洗浄により生物膜はほぼ完全に除去されたにも拘らず分離膜表面に代謝産物と予想される有機物の蓄積があったこと、最初の洗浄後の膜分離槽内のMLSS濃度が添加活性汚泥濃度より180mg/l低かったことから、有機物無添加の原水の供給によって活性汚泥中の他栄養細菌の一部が内生呼吸過程を経て死滅し、Run2の運転初期から1回目の洗浄の間に代謝産物が多量に生成されたことが推察される。

Runs 1,2 における初期生物膜の形成条件と吸引圧力の増加の関係からも、他栄養細菌の内生呼吸・死滅により生成される代謝産物が吸引圧力の増加に影響することを理解できる。Run1では、活性汚泥を投入する前に行った5日間の無機基質への馴養期間中に微生物相の変化が進み、多くの他栄養性細菌は内生呼吸・死滅していたものと考えられる。したがって、実験初期における生物膜内の他栄養性細菌の量はRun1よりもRun2の方が多く、その内生呼吸・死滅により生成する代謝産物も多量であったと考えられる。Fig. 9は膜洗浄直前・直後の槽内MLSS濃度の差から求めた単位分離膜表面積当りの付着物量の経時変化である。Fig. 9中の黒丸はRun2開始時に投入した活性汚泥が全て膜面に付着したと仮定して、計算により求

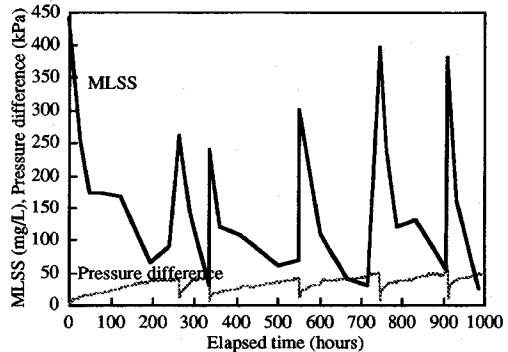


Fig. 8 Change in MLSS in the membrane chamber (Run2)

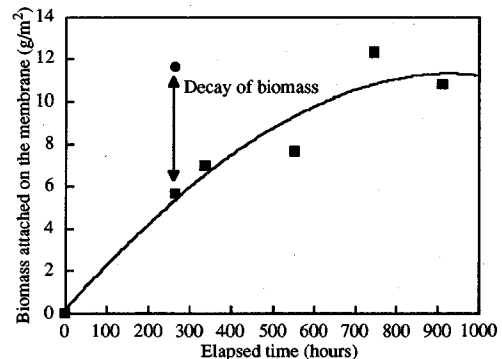


Fig. 9 Biomass quantity on the membrane (Run2)

めた値である。Run2開始時点の分離槽内MLSS濃度は450mg/lであったが、1回目の膜洗浄直後のMLSS濃度は270mg/lであった。分離槽内は50rpmで回転する6枚の平膜と分離槽内上部からのばつ気により攪拌されていたので、槽内での活性汚泥の沈降は無視できる。このことから、1回目の洗浄を行う迄の250時間でのMLSS濃度の減少分(180mg/l)のほとんどは内生呼吸・死滅による解釈できる。1回目の洗浄以降は付着物量は徐々に増加した。これは硝化細菌の増殖がその主な理由であるが、水道水中に含まれる無機成分の寄与も考えられる。後述するRun3の実験において、膜面付着物中の鉄、アルミニウム量を測定した。その結果、鉄、アルミニウムともに約0.08mg/mg-MLSS含まれていた。原水中におけるこれらの濃度はせいぜい数十 $\mu\text{g/l}$ であるが、運転継続につれてこれらの無機成分も膜面に蓄積していくようである。Fig. 9中、900時間目に膜面付着物量が低下しているが、これは900時間目に行った洗浄が良好に行われなかったことを示唆するものであり、Fig. 7に示す以後の急激な圧力上昇と符合している。

洗浄後の膜表面の状態を調べるため、走査型電子顕微鏡(SEM)による観察と、X線による元素分析を行った。分析に供した膜は1000時間連続運転を行った後、15分間の洗浄を施したものである。15分間の洗浄で生物膜のほ

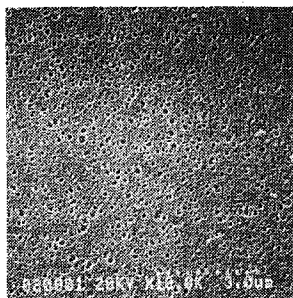


Photo.1 SEM of a virgin membrane

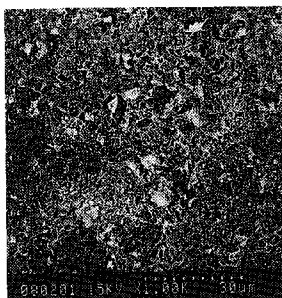


Photo.2 SEM of the membrane before washing (1)

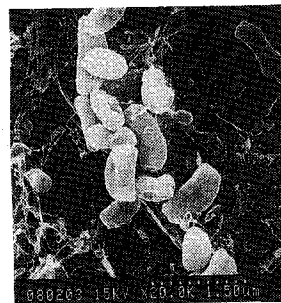


Photo.3 SEM of the membrane before washing (2)

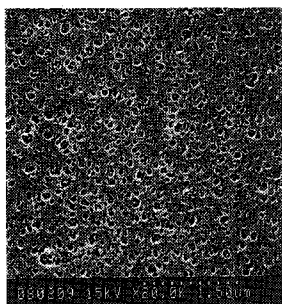


Photo.4 SEM of the membrane after washing (1)

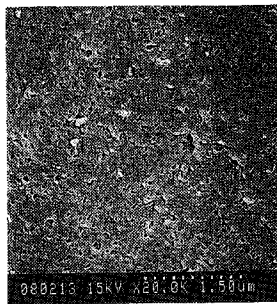


Photo.5 SEM of the membrane after washing (2)

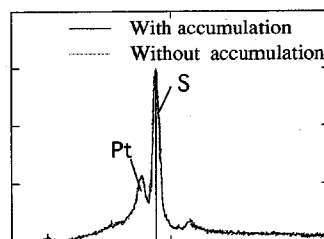


Fig.10 EPMA spectra of the membranes with and without accumulation

とんが剥離しており肉眼では膜面は運転開始時とほぼ同様であった。分離膜表面の状態をSEMで観察した結果がPhoto.1からPhoto.5である。Photo.1に新膜の状態を、Photo.2, Photo.3に洗浄前の状態を、Photo.4, Photo.5に洗浄後の状態を示す。洗浄前は膜表面を生物膜が覆っており、分離膜表面は全く見えない。洗浄後は、新膜とそれほど変わらない密度で膜細孔が露出している部分が存在していることが分かり、洗浄の効果が認められる。反面、堆積物が剥離せずに残留し、膜細孔を塞いでいる部分が存在することがPhoto.5から分かる。この堆積物が微生物でないことはその寸法と形状から明らかである。この堆積物の部分と堆積物がない部分について元素分析を行った。今回行った元素分析ではNaより原子量の大きな元素の分析が可能であることから、この堆積物に含まれる無機成分に関する知見が得られる。分析結果をFig.10に示す。両者ともほぼ同じ分析結果が得られたことから、堆積物中にはNaより原子量の大きな元素が含まれていないことが分かった。前述したように、鉄、アルミニウムなどの無機成分が膜面に付着したケーキ内に蓄積していたはずだが、Photo.4, Photo.5で示した部分の元素分析では検出されなかった。このことは、無機成分は洗浄によって十分に除去されていたことを示し、有機成分・無機成分の膜閉塞への関与の差異を反映しているものと思われる。なお、硫黄が検出されているのは膜材

質（ポリスルホン）のため、白金が検出されているのはSEM観察の試料作成の際に白金を蒸着させたためである。洗浄後に残留していた残留物は有機物であることが推測されるが、その起源としては、先に説明した微生物の代謝産物が考えられる。

柳らは、微生物の代謝産物をあらかじめ吸着させた膜で活性汚泥をろ過すると、膜面に付着する菌体数が多くなることを報告している<sup>9)</sup>。本実験においても、運転継続とともに膜表面には微生物の代謝産物が蓄積してゆくものと思われる。直接膜表面に付着する場合に比べて、この代謝産物堆積面は微生物が付着しやすい状態と考えられる。換言すれば、微生物が付着しやすいコーティングが運転継続とともに進んでゆく。このコーティングを施される面積も運転継続とともに増加してゆく。これらによって微生物の付着速度が大きくなってゆく（吸引圧力が速く上昇する）ものと考えられる。また、Photo.5とPhoto.1を比べると、使用後の膜では明らかに細孔の数が減少しており、代謝産物自体も透過抵抗を増加させていると思われる。代謝産物の膜ろ過に及ぼす影響については今後詳細な検討が必要であるが、予め目的とする処理環境に馴養させることにより、不必要な代謝産物の発生は抑制できるようなのである。金らは、予めカオリンのケーキ層を付着させた膜で多糖、蛋白質のろ過を行った場合、膜Flux減少が抑制されることがあることを

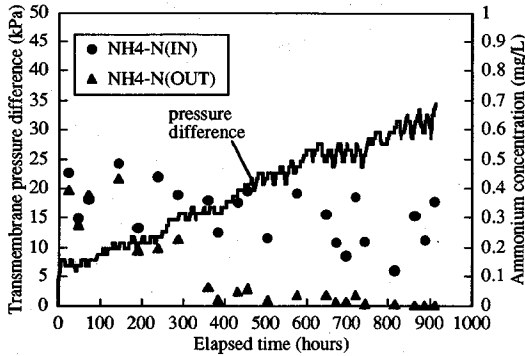


Fig.11 Changes in concentration of  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  and transmembrane pressure difference (Run3)

報告している<sup>10</sup>。このように分離膜表面に適切なプレコートフィルターを設ける、あるいは更に適切な膜材質を選択することにより代謝産物による分離膜閉塞を抑制できる可能性がある。

### (3) Run3における実験結果

Run2終了後にRun1終了後と同様に薬品洗浄した分離膜を用いてRun3の運転を開始した。Run3では流入 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度は0.5mg/l以下として、投入活性汚泥のMLSS濃度は20mg/lとした。投入した活性汚泥は2日間無機基質による馴養を施したものである。Fig.11は流入・流出 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度と吸引圧力の経時変化である。生物膜量が少なく流入 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度も低かったため、流出 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度が0.01mg/l程度となるのには約400時間を要した。一方、吸引圧力の上昇は極めて緩やかであった。初期活性汚泥濃度が低いこと、予め無機基質による馴養を行ったことから、Run3の運転開始時における多栄養性細菌の量はRun2の場合に比べてかなり少なかったはずである。

これらの結果はRun2の結果から予想された通りであり、膜透過Fluxが0.8m/日と同じでも、初期活性汚泥濃度が異なると吸引圧力の増加速度が大きく異なった。吸引圧力の増加速度はRun2(初期MLSS濃度=450mg/l)では0.15kpa/時、Run3(初期MLSS濃度=20mg/l)では0.03kpa/時であった。

## 4. 分離膜・生物膜一体型リアクターの動力学的解析

### (1) 分離膜・生物膜一体型リアクターと全水没型RBCの性能の比較

本実験では円板状の膜面に微生物を保持し、膜を回転させながら過と同時に $\text{NH}_4^+\text{-N}$ の生物学的酸化処理を行った。渡辺らは、不透水性回転接触体表面に付着した生物膜により下・廃水を処理する回転生物接触法(RBC)

を硝化に適用した場合の動力学的研究を行った<sup>9</sup>。この研究では、生物膜システムを液本体、生物膜、生物膜近傍の濃度境界層(拡散層)に分割し、液本体 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度と生物膜への $\text{NH}_4^+\text{-N}$ Fluxの関係を、拡散層内の分子拡散過程と生物膜内の分子拡散・硝化過程を統合した数理モデルにより定式化している。さらに、液本体 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度が低くなり、硝化速度( $\text{NH}_4^+\text{-N}$ Flux)が $\text{NH}_4^+\text{-N}$ の拡散層内分子拡散過程に律速される場合には、生物膜表面の微細突起によって発生する渦による攪拌作用によって拡散層を薄くして硝化速度を上げる方策を提案した<sup>9</sup>。しかし、原水の $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度が1mg/l以下となる場合が多い浄水処理に適用したRBC<sup>2)</sup>では、生物膜の形成に長時間を要し、接触体表面積に占める生物膜面積が小さく、しかも極めて小さな $\text{NH}_4^+\text{-N}$ Fluxで運転せざるをえず、効率的な硝化プロセスとは言えない。

分離膜・生物膜一体型リアクターでは、膜面への吸引圧力により生物膜が形成されるために、生物膜形成時間が極めて短く、膜面全体に生物膜が均一に形成され、液本体から生物膜への $\text{NH}_4^+\text{-N}$ の輸送は濃度勾配による分子拡散と膜ろ過に伴う移流によっても起こるため、低濃度 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ の酸化においては、RBCよりはるかに効率である。この点を定量的に評価するために、以下のような解析を行った。

まず、物質移動が分子拡散のみによって生ずる、通常のRBCの場合について考える。 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 律速の場合、定常状態における液本体 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度と $\text{NH}_4^+\text{-N}$ Fluxの関係はEq.(1)からEq.(3)により計算できる<sup>9</sup>。

$$F_i = \left( \frac{D_w}{L_d} \right) (C_b - C_s) \quad (1)$$

$$C_s = C_b + \lambda - (\lambda^2 + 2\lambda C_b)^{1/2} \quad (2)$$

$$\lambda = rL_d^2 / D_w \quad (3)$$

ここで、 $F_i$ :生物膜への $\text{NH}_4^+\text{-N}$ Flux ( $\text{g}/\text{m}^2/\text{時}$ )、 $D_w$ :分子拡散係数 ( $\text{m}^2/\text{時}$ )、 $L_d$ :拡散層厚 ( $\text{m}$ )、 $C_b$ :液本体 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度 ( $\text{g}/\text{m}^3$ )、 $C_s$ :生物膜表面 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度 ( $\text{g}/\text{m}^3$ )、 $r$ :生物膜内 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 消費速度 ( $\text{g}/\text{m}^3/\text{時}$ )。動力学定数 $r, L_d$ は回分試験から求められる。回分試験における $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度の減少曲線はEq.(4)で表される。

$$\frac{dC_b}{dt} = -K_d \left( \frac{A}{V_b} \right) (C_b - C_s) \quad (4)$$

$$K_d = \frac{D_w}{L_d} \quad (5)$$

ここで、 $A$ :生物膜面積 ( $\text{m}^2$ )、 $V_b$ :液本体容量 ( $\text{m}^3$ )。回分試験においては、液本体における $\text{NH}_4^+\text{-N}$ の濃度が低く、生物膜への $\text{NH}_4^+\text{-N}$ Fluxが $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 減少速度を律速する状態 ( $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 律速領域)と、溶存酸素の不足が律速する状態 (酸素律速領域)が存在する。 $\text{NH}_4^+\text{-N}$

律速領域では分子拡散による $\text{NH}_4^+\text{-N}$  Fluxが小さく、生物膜表面に到達する $\text{NH}_4^+\text{-N}$ が少ないことから $C_s/C_b \ll 1$ となるので、Eq.(4)は次のように簡略化できる。

$$\frac{dC_b}{dt} = -K_d \left( \frac{A_w}{V_b} \right) C_b \quad (6)$$

上式を積分すると、

$$K_d = \frac{V_b}{A_w} \left[ \ln \left( \frac{C_b^0}{C_b} \right) / t \right] \quad (7)$$

[ ] 内の値は実測値を片対数プロットし、その回帰直線の勾配として求められるので、 $K_d$ すなわち $L_d$ の値が決定される。

酸素律速領域から遷移領域への移行濃度 ( $C_b^*$ ) においては、生物膜内への酸素と $\text{NH}_4^+\text{-N}$ の侵入深さは等しい。また、回分条件においても、拡散層と生物膜表面を通過する $\text{NH}_4^+\text{-N}$  Flux が常に等しいと仮定する。この場合、移行濃度において次式が成立する。

$$r = \frac{(F_b^0)^2}{2D_f C_s^*} \quad (8)$$

$$C_s^* = C_b^* - \frac{F_b^0}{K_d} \quad (9)$$

ここで、 $F_b^0$ :酸素律速における $F_b^0$ の値 ( $\text{g}/\text{m}^2/\text{時}$ )、 $D_f$ :生物膜内における $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 拡散定数 ( $\text{m}^2/\text{時}$ )、 $C_s^*$ :酸素律速領域から $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 律速領域への移行点における生物膜表面 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度 ( $\text{g}/\text{m}^3$ )。  $K_d$ はすでに求まっており $F_b^0$ は酸素律速領域における $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度の減少曲線の勾配から計算できるので、Eq.(8)により生物膜内 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 消費速度を計算できる。なお、計算は $D_w = D_f$ と仮定<sup>2)</sup>して行った。

$r$ は $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 酸化細菌周辺の $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度と溶存酸素濃度の影響を受け、いわゆるdouble-Monod式で表示される。 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度と溶存酸素濃度に関する飽和定数はそれぞれ $0.05 \sim 5.6 \text{mg/l}^{13)}$  および $0.1 \sim 2 \text{mg/l}^{14)}$ の範囲が報告されている。これらの値はいずれもフロク化した硝化細菌についての値であり、フロクのサイズが飽和定数に影響する。微分方程式で扱うような微小空間に対しての飽和定数は1個の細菌に関する値に近く、きわめて小さいものと考えられるが、この値を求めることは不可能である。そこで渡辺らの既往の研究と同様、本論文では $r$ を $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度と溶存酸素濃度に無関係な定数として取り扱った。

Run1,2における $r$ を推定するために行った回分試験における $\text{NH}_4^+\text{-N}$ の減少曲線がFig.12, Fig.13である。回分実験における水温はともに約 $20^\circ\text{C}$ であった。連続流運転では膜回転数を50rpmに設定して運転していたが、回分実験では吸引る過を行っていないので同じ回転数で行うと生物膜の剥離が起るため、回分実験における膜回転数は15rpmとした。Fig.12に示したデータはRun1において流入 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度を高くした期間に行った実験結果で、

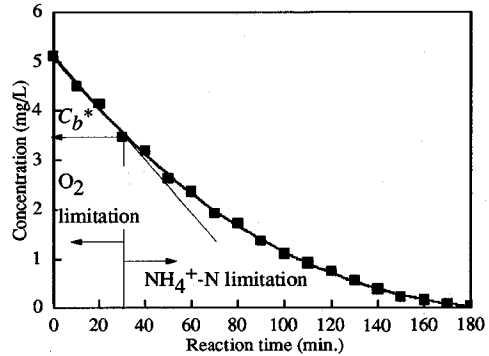


Fig.12  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  reduction in batch experiment (Run1)

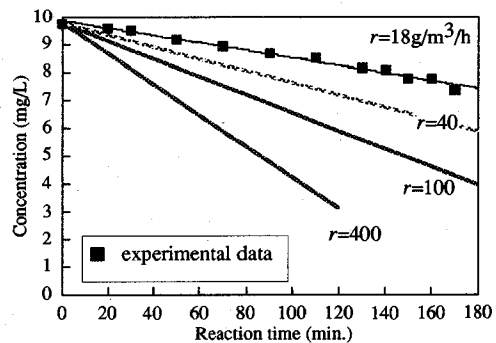


Fig.13  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  reduction in batch experiment (Run2)

20日目からの高 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 負荷運転(平均 $\text{NH}_4^+\text{-N}$  Flux =  $0.12 \text{g}/\text{m}^2/\text{時}$ )に対応した $r(320 \text{g}/\text{m}^3/\text{時})$ が得られた。

Fig.12の $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 律速領域のデータから、Eq.(7)によって、膜回転速度15rpmにおける $L_d$ として $108 \mu\text{m}$ が求まる。この値は先に渡辺らが求めた値とほぼ等しくLevichが生物膜の付着していない回転円板に対して提示した次式による値<sup>15)</sup>と近いものとなった。

$$L_d = 1.16 \left( \frac{D_w}{\nu} \right)^{1/3} \left( \frac{\nu}{2\pi N_r} \right)^{1/2} \quad (10)$$

ここで、 $D_w$ :分子拡散係数 ( $\text{m}^2/\text{秒}$ )、 $\nu$ :水の動粘性係数 ( $\text{m}^2/\text{秒}$ )、 $N_r$ :円板回転速度(rps)。

Run2終了時に行った回分試験の結果(Fig.13)では、それ以前の連続流実験時の平均 $\text{NH}_4^+\text{-N}$  Fluxは $0.02 \text{g}/\text{m}^2/\text{時}$ と極めて低かったため、回分実験で酸素律速から $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 拡散律速への推移濃度( $C_b^*$ )が求められなかった。そこで $C_b^*$ をFig.12と等しいと仮定し、 $r$ を変化させてEq.(8)により計算した回分実験による液本体 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度減少速度(図中の直線)と実験データとを比較してRun2における $r$ を $18 \text{g}/\text{m}^3/\text{時}$ と推定した。厳密には、 $C_b^*$ は生物膜厚によって変化するものと考えられる。しかし、Run1と2では膜厚にそれほど大きな違いがないこと、 $C_b^*$ を $2 \sim 5 \text{mg/l}$ の範囲で仮定して計算してみると、 $r$ として $8 \sim 22 \text{g}/\text{m}^3/\text{h}$ が求められたことから、上記の仮定は妥当であると判断した。

$r$ は主に水温と生物膜への $\text{NH}_4^+\text{-N}$  Fluxに影響される。渡辺らが先に求めた $\text{NH}_4^+\text{-N}$  Fluxが約 $0.3\text{g/m}^2/\text{時}$ 、水温 $20$ 度における $r(3000\text{g/m}^3/\text{時})$ と今回求めた $r$ を $\text{NH}_4^+\text{-N}$  Fluxとの関係で整理するとFig.14が得られた。Run2終了時に生物膜内の一般細菌、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 酸化細菌、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 酸化細菌の菌体密度をMPN法により求めた。その結果がTable 3である。計算にあたり、生物膜厚としてマイクロスライサーによる実測値( $300\mu\text{m}$ )を用いた。前述のように、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 酸化細菌の活性は生物膜への $\text{NH}_4^+\text{-N}$  Fluxの影響を受けたが、菌体密度は渡辺らが下水高度処理を想定して行った実験における結果<sup>16)</sup>と大差はない。

回分実験により推定した $r$ とEq.(10)より求まる $L_d$ をEq.(1)からEq.(3)に代入し、本実験で形成された生物膜と同一の生物膜を保持する仮想RBCについて、与えられた液本体 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度に対応する $\text{NH}_4^+\text{-N}$  Fluxを計算した結果とRun2の実験データを比較したのがFig.15である。厳密には、実験期間中 $r$ の値は変化し続けたと思われるが、計算においては一定値を用いた。実験における $\text{NH}_4^+\text{-N}$  Fluxは、流入濃度と膜分離槽内濃度の差から計算により求めた。Run2では分離槽内のMLSSは $50\text{mg/l}$ であったが、これは付着生物量の1/5以下であったので浮遊硝化細菌の $\text{NH}_4^+\text{-N}$  Fluxへの影響は無視している。

支持体への吸引のないRBCでは $50\text{rpm}$ の接触体回転速度では生物膜を保持できない。そこで、回転速度が $1.6\text{rpm}$ (実際に稼働しているRBCの代表的回転速度)における計算結果も併記してある。分離膜・生物膜リアクターでは生物膜への $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 輸送は分子拡散に加えて膜ろ過に伴う移流によって生じるので、低濃度 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 処理においてRBCより有利である。

## (2) 分離膜・生物膜リアクターにおける硝化機構

全量ろ過方式による分離膜・生物膜リアクターでは、移流による生物膜への $\text{NH}_4^+\text{-N}$ の輸送によって $\text{NH}_4^+\text{-N}$  Fluxが増加する。加えて、処理水を $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度が反応槽内でもっとも低くなっている生物膜底部から得ていることにより、RBCよりもはるかに硝化効率が高くなる。この点を考察するために、分子拡散に膜ろ過に伴う移流を加味した定常拡散方程式(Eq.(11))をEq.(12)の境界条件の下で解いた解(Eq.(13))により生物膜内の $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度分布を求めた。

$$D_f \frac{d^2 C}{dx^2} - u \frac{dC}{dx} - r = 0 \quad (11)$$

$$C = C_s \text{ at } x = 0, \quad \frac{dC}{dx} = 0 \text{ at } x = L \quad (12)$$

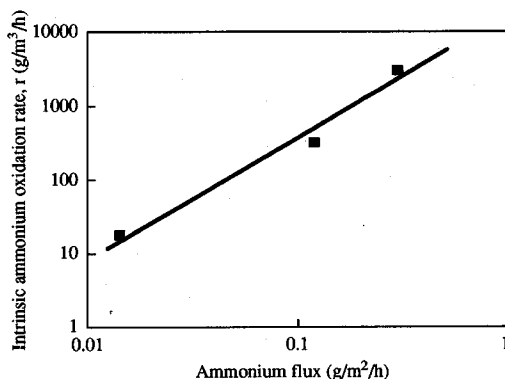


Fig.14 Relationship between  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  flux and  $r$  at  $20^\circ\text{C}$

Table 3 Biomass density in the biofilm

Heterotrophs	$3.2 \cdot 10^8$
$\text{NH}_4\text{-N}$ oxidizers	$7.1 \cdot 10^4$
$\text{NO}_2\text{-N}$ oxidizers	$1.7 \cdot 10^6$

unit=cells (cm<sup>3</sup>)<sup>-1</sup>

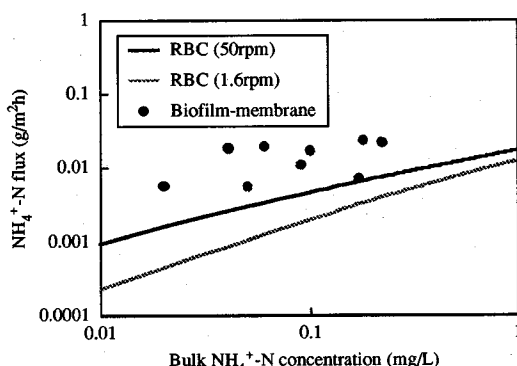


Fig.15 Comparison of experimentally determined and simulated flux

$$C = C_s - \frac{D_f r}{u^2} \exp\left(-\frac{uL}{D_f}\right) + \frac{D_f r}{u^2} \exp\left(\frac{u(x-L)}{D_f}\right) - \left(\frac{r}{u}\right)x \quad (13)$$

ここで、 $C$ :生物膜内基質濃度 ( $\text{g/m}^3$ )、 $u$ :生物膜への移流速度 ( $\text{m}/\text{時}$ )、 $x$ :生物膜深さ ( $\text{m}$ )、 $L$ :生物膜厚さ ( $\text{m}$ )。一般に、 $dC/dx=0$ が成立するのは非透過性の境界についてであるが、分離膜中での濃度変化がない( $dC/dx=0$ )こと、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度分布は生物膜-分離膜界面においても連続であることから、今回の解析においてもEq.(12)に示した境界条件が成立すると近似した。



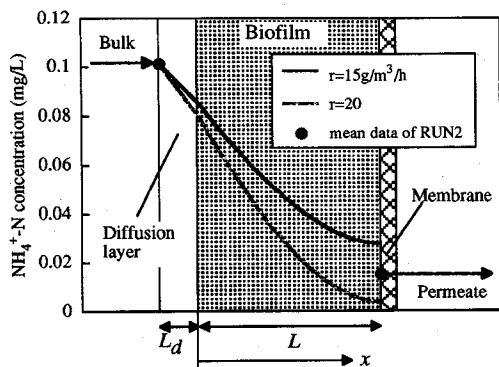


Fig.16 Change of  $\text{NH}_4^+$ -N profile in the biofilm

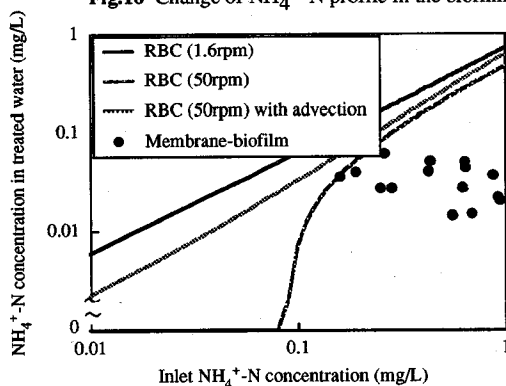


Fig.17 Comparison of experimental and expected effluent  $\text{NH}_4^+$ -N concentration (Run2)

$C_o$ の決定は、移流が存在する場合においても定常状態において液本体・拡散層界面における $\text{NH}_4^+$ -N Flux

$$F_b' = \left( \frac{D_w}{L_d} \right) (C_b - C_o) + uC_b \quad (14)$$

と、生物膜表面における $\text{NH}_4^+$ -N Flux

$$F_s' = -D_f \left( \frac{dC}{dx} \right)_{x=0} + uC_s \quad (15)$$

が等しいとして行った。ここに、 $F_b'$ : 移流が存在するときの水拡散層界面における $\text{NH}_4^+$ -N Flux ( $\text{g}/\text{m}^2/\text{時}$ )、 $F_s'$ : 移流が存在するときの生物膜表面における $\text{NH}_4^+$ -N Flux ( $\text{g}/\text{m}^2/\text{時}$ )である。

Eq.(13)により生物膜内の $\text{NH}_4^+$ -N濃度分布を計算した結果をFig.16に示す。計算にあたって、 $L_d$ としてEq.(10)より求まる $67 \mu\text{m}$ 、 $L$ としてマイクロスライサーを用いて実測した $300 \mu\text{m}$ 、 $u$ としてRun2における移流速度 $0.033\text{m}/\text{時}$ を用いた。生物膜深部に進むにつれて $\text{NH}_4^+$ -N濃度が低くなって行くことが分かる。図中の点(液本体 $\text{NH}_4^+$ -N濃度と処理水 $\text{NH}_4^+$ -N濃度)は、Run2の実験で処理水質が安定していた30日目以後のデータの平均値である。実測値を再現できる $r$ は $15 \sim 20 \text{g}/\text{m}^3/\text{時}$ の範囲にあり、回分実験から推定した値とほぼ等しかった。菌の死滅による $\text{NH}_4^+$ -N生成が考えられるが、微生物相が定常状

態に達しており、三態窒素の収支がほぼとれていたことから、Fig.16に示した計算では考慮に入れていない。

次に、本実験に用いた膜分離槽(完全混合槽)内に分子拡散のみを物質移動機構とする仮想RBC及び分子拡散と移流を物質移動機構とする仮想RBCが存在する場合の、流入・流出 $\text{NH}_4^+$ -N濃度の関係をRun2の操作条件について以下のように計算し、本実験におけるRun2の場合と比較した。移流のない通常のRBCにおける $\text{NH}_4^+$ -N Fluxを表すEq.(1)、生物膜への移流が存在するRBCの $\text{NH}_4^+$ -N Fluxを表すEq.(14)、(15)は、定常状態における完全混合型RBCの $\text{NH}_4^+$ -N Fluxを槽全体の物質収支から表現したEq.(16)と等しくなる。

$$F = \frac{Q}{A} (C_i - C_o) \quad (16)$$

ここで、 $Q$ :RBC処理流量( $\text{m}^3/\text{時}$ )、 $C_i$ :RBC流入 $\text{NH}_4^+$ -N濃度( $\text{g}/\text{m}^3$ )、 $C_o$ :RBC処理水中 $\text{NH}_4^+$ -N濃度( $\text{g}/\text{m}^3$ )。移流の無い状態についてはEq.(1)とEq.(16)を、移流を仮定した状態についてはEq.(14)、(15)、(16)を等値して解くことにより、任意の流入 $\text{NH}_4^+$ -N濃度における処理水中の $\text{NH}_4^+$ -N濃度を、仮想したRBCについて求めることが出来る。仮想RBCについて計算した結果と、本実験で得られた実測値を比較した結果をFig.17に示す。曲線は計算値、プロットはRun2の実験で得られた実測値である。計算にあたっては、 $Q$ としてRun2における膜透過流量( $0.01 \text{m}^3/\text{時}$ )、 $A$ として膜面積( $0.3 \text{m}^2$ )を用いた。Run2で採用した膜透過流速、即ち、移流速度 $0.8 \text{m}/\text{日}$ では流入 $\text{NH}_4^+$ -N濃度が $0.1 \text{mg}/\text{l}$ 未満においては、分子拡散・移流によって液本体 $\text{NH}_4^+$ -N濃度はゼロになるが、流入 $\text{NH}_4^+$ -N濃度が $0.1 \text{mg}/\text{l}$ を超える場合は、生物膜を通過することによる付加的硝化効果によってさらに $\text{NH}_4^+$ -N濃度が低い処理水が得られていたことが分かる。

## 5. おわりに

本研究では、回転平膜モジュールを用いて、生物膜・分離膜一体化リアクターの可能性を模索するとともに、従来の生物膜処理では対応が困難であった低濃度 $\text{NH}_4^+$ -Nの硝化特性について検討した。本研究で得られた成果は以下のようにまとめられる。

- (1) 回転平膜の表面に生物膜を保持することにより、分離膜単独では処理できない $\text{NH}_4^+$ -Nの硝化を行うことが出来る。
- (2) 本研究で行ったように分離膜表面に生物膜を保持しながら膜ろ過を行うことで、従来の生物膜処理に比してより効率的な処理を行うことが出来る。その理由は大別して次に挙げる2つである。

### a.物質移動の促進

通常の生物膜処理では生物膜への基質補給が濃度勾配

を駆動力とする分子拡散によってしか起こらないのに対し、本研究で提案した生物膜・分離膜一体化リアクターでは膜ろ過に伴う移流によっても生物膜への基質補給がおこなわれること、高速で生物膜を回転させながら処理を行うために分子拡散の障壁となる拡散層の厚さを薄くできることが良好な処理性の原因となっている。

#### b. 処理水の生物膜貫通

生物膜内部では除去対象成分（本研究では $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ）濃度が生物膜深部に進むにつれて低くなっているが、通常の生物膜処理では生物膜表面濃度よりもさらに濃度が高くなっている液本体を処理水として得ているのに過ぎない。これに対し、生物膜・分離膜一体化リアクターにおいては除去対象成分濃度が低くなっている生物膜底部から処理水を得ることができる。

(3) 生物膜・分離膜一体化リアクターにおいては、付着生物膜が膜ろ過運転に際して大きな過抵抗となる。しかし、目的とする処理に必要な最小限の生物量のみを保持することにより、このろ過抵抗はかなり削減が可能である。

#### 参考文献

- 1) 石黒政儀, 渡辺義公, 増田純雄: 回転円板法による塵芥埋立地の浸出汚水処理, 環境技術, vol.7, No.6, pp.3-11, 1978年.
- 2) 小林証明, 豊田福美, 松本哲也, 永野博之: 回転円板処理施設の稼働状況, 第三十七回全国水道研究発表会講演集, pp.202-204, 1986年.
- 3) 大場 良: 回転円板法による水処理の実施例, 工業用水, 第41号, pp.69-75, 1992年.
- 4) Vedry, B., Paffoni, C., Gousailles, M. and Bernard, C.: First month operation of two biofilter prototypes in the wastewater of Aches, *Water Science and Technology*, vol.29, No.10/11, pp.39-46, 1994.
- 5) 渡辺義公, 西留 清: 物質移動モデルに基づく回転円板法の合理的設計基礎理論と硝化プロセスへの適用, 下水道協会誌

- 26 (301), pp.34-42, 1989年.
- 6) Watanabe, Y., Lee, C., Koike, M. and Ishiguro, M.: Nitrification kinetics and simultaneous removal of biomass and phosphorus in rotating biological contactors, *Water Science and Technology*, vol.22, No.3/4, pp.169-178, 1990.
- 7) 木村克輝, 渡辺義公, 大熊那夫紀: 回転平膜モジュールを用いた分離膜と生物膜の一体化, 土木学会第50回年次学術講演会講演概要集, pp.1076-1077, 1995年.
- 8) Ohkuma, N., Shinoda, T., Aoi T., Okaniwa, Y. and Magara, Y.: Performance of rotary disk modules in a collected human excreta treatment plant, *Water Science and Technology*, vol.30, No.4, pp.141-149, 1994.
- 9) 大熊那夫紀, 堀田正美, 奥野 裕: 回転平膜モジュールの廃水処理への適用, 膜20 (5), pp. 346-354, 1995年.
- 10) 柳根勇, 桃井清至, 原田秀樹: 限外ろ過における膜面付着層形成に対する生物代謝成分の影響に関する研究, 環境工学研究論文集32, pp.19-27, 1995年.
- 11) 金 忠煥, 細見正明, 岡田光正, 村上昭彦: 限外ろ過膜の有機物質によるファウリングに及ぼす粘土性共存物質の影響, 水環境学会誌17(9), pp.587-595, 1994年.
- 12) Williamson, K. and McCarty, P. L.: A model of substrate utilization by bacterial films, *J. Water Pollution Control Federation*, vol.18, No.1, pp.9-24, 1976.
- 13) Rehn, H. J. and Reed, G.: *Biotechnology*, vol.8, VCH Publishers, p.69, 1986.
- 14) Benefield, L. D. and Randall, C. W.: *Biological Process Design for Wastewater Treatment*, Prentice-Hall Inc., p.223, 1980.
- 15) Levich, V. G.: *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice Hall Inc., 1962.
- 16) Masuda, S., Watanabe, Y. and Ishiguro, M.: Biofilm properties and simultaneous nitrification and denitrification in aerobic rotating biological contactors, *Water Science and Technology*, vol.23, pp.1355-1363, 1990.

(1996.3.1受付)

## NITRIFICATION PERFORMANCE OF THE BIOFILMS FIXED ON THE ROTARY DISK MEMBRANE FOR LOW $\text{NH}_4^+\text{-N}$ CONCENTRATIONS

Katsuki KIMURA, Yoshimasa WATANABE and Naoki OHKUMA

For the oxidation of low concentrations of  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ , the authors have developed a novel biofilm-membrane reactor, in which biomass is fixed on the surface of rotating membrane disks. The results obtained from this study were summarized as follows: (1) The  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  oxidation efficiency of the biofilm-membrane reactor is much higher than that of conventional biofilm reactors. This is explained by the two major reasons, i.e., increasing  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  flux to the biofilm by advection and high rotational speed, and obtaining the treated water from the bottom of the biofilm. (2) Bacterial extracellular polymers seem to have severe influences on the membrane clogging. By adjusting the quantity of fixed biomass, however, the operation could be continued as long as 1000 hours without any cleaning.