

接触酸化装置の基質除去機構の検討

A Research on the Mechanism of Substrate Removal of the Contact Oxidation Reactor.

佐賀重機株式会社

青井 透

1. はじめに ^{1),2)} 接触曝気法は、従来の活性汚泥法と散水汙床法の中向型ともいべき方法で、曝気槽中に充填材をいれ付着した生物膜に有機物の除去を期待する装置である。この装置の特徴とし2. a)汚泥返送の必要がない。b)生物相が多様で糸状菌も使用できバルキングの心配がない。

c)汚泥生成量が少なく、また沈澱しやすいので最終沈澱池を小さくできる。d)有機物負荷の変動に比較的強い。e)汙床パエ・臭気が発生せず維持管理が簡単である。等が言われているが、反面汙床が汚泥化して汚泥除去が困難となったり、除去効率がそれほど良くないといった欠点があるため、よい可能性を持ちながらもほとんど実用化されていないのが現状である。

小島⁴⁾は、浄水処理の前処理として低濃度BODとNH₄-Nの除去を目的としてハニーカム充填材を用いた接触酸化装置を開発したが(図-1)、この装置は従来の接触曝気法と異なり、曝気の二つの効果である溶存酸素の供給と生物膜との接触作用を分離し、曝気部分で溶存酸素を充分供給した水を、表面積が大きく流れ方向が一樣なハニーカム充填材中で循環させ、

肥厚老朽化した生物膜は剪断によりすみやかに除去し、また表面積の大きな生物膜に常に充分なO₂と基質を供給することにより除去速度を増大させる、上述した接触曝気法の二つの欠点を克服しようとした装置である。この装置は水質変動に強く運転管理が簡単と思われるから、技術者のいない小規模下水処理場や産業廃水の二次処理にも応用できると小島は述べている。

ところでこの装置は一種の生物膜反応装置であるが、生物膜反応装置としては散水汙床法の基質除去機構が若干研究されており、動力学的に散水汙床の除去機構を説明しようとした研究の多くは、生物膜液環境側の物質輸送が除去速度を律速している^{5),6),7),8)}と結論している。これを考えると、ハニーカム形接触酸化装置においても低濃度領域では液膜側拡散が律速因子となる可能性がある。著者は特にこの点に注目し、物質輸送と微生物の代謝速度を基本的現象としてとらえ、ハニーカム形接触酸化法の除去機構説明を目的としてパッチ実験を行なったので結果を報告する。

2. 除去モデルと解析の方法 本接触酸化法の除去モデルを、次のように考えた。(図-2) セル内の流れは乱流と仮定する。乱流中では基質濃度は均一であるが、スライム層付近には流速が壁面の摩擦応力を受ける粘性底層と呼ばれる速度境界層が存在し、この境界層内では物質は分子拡散によりのみ移動するので、この境界層の拡散量はFickの拡散方程式で表わされる。

$$N_i = -D \cdot A \cdot dc/dx \quad (2-1)$$

(N_i: 時間当たり拡散量, D: 分子拡散係数, A: 表面積, dc/dx: 濃度勾配) 【領域I】 基質濃度が低い場合には、基質濃度の上昇に伴って拡散量N_iは増大するが、生物膜スライムの

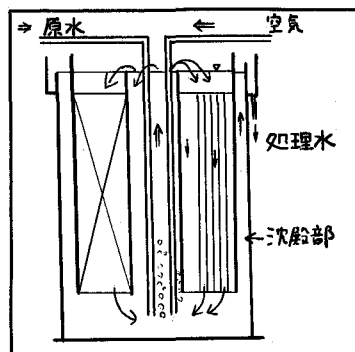


図-1. ハニーカム型接触酸化装置

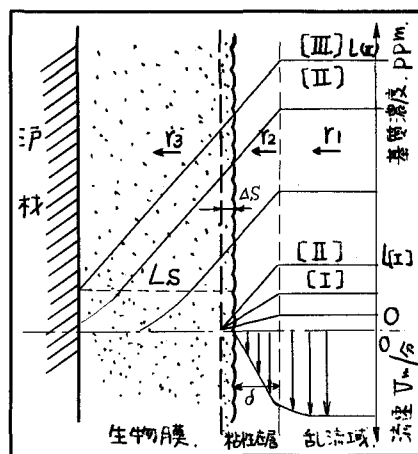


図-2. 除去モデル

代謝速度が速いためスライム層表面の薄い層 ΔS 内の全量が除去されよう、この領域ではスライムの微生物代謝速度 $\gg$ 拡散速度であり、液膜側拡散速度が全体の律速因子となる。この時の基質除去速度は一次反応で $dc/dt = -k_2 C \dots (2-2)$ で表わされる。【領域Ⅱ】さらに基質濃度が上昇して L 以上となると、拡散量が多いためスライム表層 ΔS 内では除去しきれず基質はスライム層内に拡散していく。基質濃度が高い程、基質はスライム層深く拡散して行き基質除去に携わるバクテリアの量が増加してくる。この領域ではスライム層内拡散が全体の律速因子であり、もはや液膜側拡散は律速因子ではない。この時の基質除去速度は $dc/dt = -K_1 C \dots (2-3)$ で表わされる。【領域Ⅲ】さらに基質濃度が上がると、 L 以上となると、スライム層最深处でも基質濃度は L (スライム中のバクテリアが最大除去速度となる基質濃度) 以上となり、スライム層全体が最大除去速度で基質を除去する事になり、この段階ではスライム生物膜の代謝速度が律速因子となる。

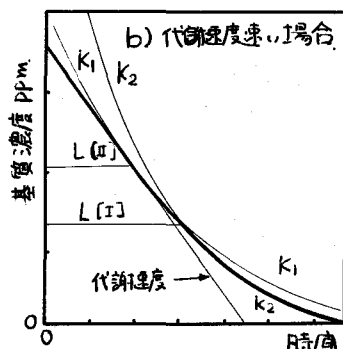
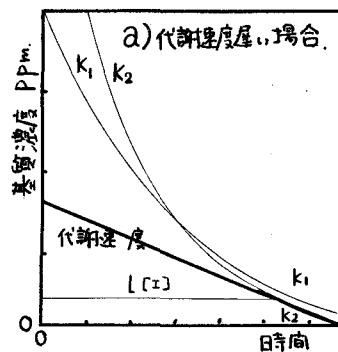


図-3. 除去モデルによる基質除去パターン

本装置において【領域Ⅰ】、【領域Ⅱ】がどの濃度範囲にあるかを知る事が必要である。経時的に基質が除去されて減少していく【領域Ⅲ】→【領域Ⅰ】までの過程をたどる場合にはそのパターンは図-3のように表わされる。どのようなパターンになるかは微生物の代謝速度と拡散速度の兼ね合いであり、たとえば硝化反応のように代謝速度が非常に速い場合には、ごく低濃度まで代謝速度が律速となり図-3(a)のようなパターンとなり、逆に本実験のようにクルコースを基質に用いた場合には代謝速度が非常に大きいため高濃度領域から拡散速度が律速となり、図-3(b)のようなパターンとなる。本実験で用いたクルコース馴養汚泥は、活性汚泥パッチ法で経時変化を測定すると0次反応の基質除去を示し、除去速度は $0.8 \sim 1 \text{ gr グルコース/gr SS/hr}$ と代謝速度としては異例に高いため拡散現象を究明する場合には非常に都合がよい、5分間に代基質馴養汚泥の代謝速度をあげた時、当実験室におけるスライムミルク馴養汚泥のそれは約 $0.1 \text{ gr スライムミルク/gr SS/hr}$ であり、バクテリア馴養汚泥のそれは $0.09 \sim 0.12 \text{ gr バクテリア/gr SS/hr}$ とクルコース汚泥のそれの約 $1/10$ であり、実際の下水処理場汚泥の下水中有機物代謝速度もこの程度と思われる。

【液膜側拡散が律速の場合の δ と K_2 の関係】 【領域Ⅰ】における δ と K_2 の関係は(2-1)と(2-2)式を用いて計算できる。【領域Ⅰ】においては、ごく薄いスライム膜厚 ΔS ($\Delta S < \delta$) にて基質は全量除去されるので、濃度と距離は近似的に L/δ で表わされる。 $L_0 = 100 \text{ ppm}$ の場合を考えると、 D と A は定数と改定だから、 δ を仮定して(2-1)を代入すれば拡散速度 N が求まる。この領域では拡散した量はすべて代謝されるから $dc/dt = -k_2 C = N C$ であり、この場合 $L = 100 \text{ ppm}$ であるから $C = L = 100 \text{ ppm}$ を代入すれば K_2 が求まる。このようにして K_2 と δ の関係が求まる。装置条件を実験時と同じとして、上記のように δ を仮定して計算した場合の除去パターンは図-4となる。もし実際の反応において液膜側拡散が律速の場合には実験値 K_2 から δ を知ることができ、

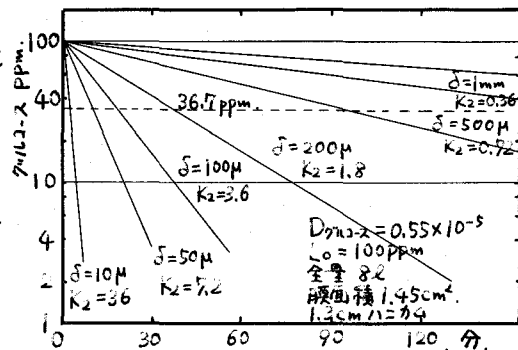


図-4. 除去モデルより δ を仮定した場合のクルコース除去パターン

3. 実験装置および方法 使用した装置は図-5に示すような硬質透明塩化ビニル製の槽は8L、4連であると同時に4つの異なる条件で運転できる。図-5の左側は曝気部分であり、酸素を溶解させるとともに、エアリフトにより水を沈降部に循環させる。仕切り板はスライド可能で、右側のハニーカム充填材は必要に応じて取り出し重量を測定できる。充填材と仕切り板を上下させて調節させる事により、充填材部分の水流はほぼ平行流と流れる。ハニーカムセル内流速は、ピトー管を作成し必要に応じて測定した。充填材は紅製のもので六角柱断面をしており素材は硬質塩化ビニルで、空隙率は97%であり、素材の占める体積はわずかに3%にすぎない。外側に恒温槽を設け熱帯魚用ヒーター、サーモスタットにより温度を20±1℃に調節した。空気量はフローメーターを通して測定し槽当たり3.3L/分、その時のK_Laは約30(h⁻¹)と高く酸素の供給は充分である。

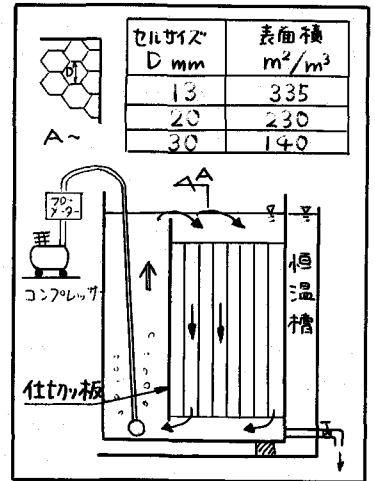


図-5. 実験装置.

種汚泥は札幌市S処理場年割汚泥を用い人工基質(グルコース100~400 ppm)を4ヶ月以上、24時間静置し and drawで馴養した後実験に供した。微生物の諸性状は長時間スケールで見ると必ずしも定常的ではなかったため一連の実験は一週間以内に連続して行ないその相対値を比較した。人工基質はグルコースを炭素源としNH₄Clを窒素源、リン源およびpH緩衝用としてはリン酸緩衝液を用い水道水で希釈した。硝化作用によりpHが低下するので初期pHは約8.3に設定した。

グルコースの分析にはフェーノール硫酸法を用いた。この方法は非常に迅速かつ再現性の高い方法があるので、この点を利用して基質投入後は5分間隔でサンプリングを行ない、一つの実験当りの測定値を増して、グラフ・プロットした場合の直線のあととほめて正確さを期した。ごく低濃度の上澄水SSの測定には、ガラス繊維濾紙(WATTMAN, GFB)を用い大量の試料(1L)を濾過した。なおその信頼性確認のため濾液を0.45μmメノメロフィルターで再び濾過しSSを測定した。ハニーカムのスライド量は、充填材と取り出して一定時間空中放置後湿重量を測定し、別に求めた含水率より乾燥重量と換算した。一定時間放置後のスライム湿重量も、密度 ρ として表面積を割って平均スライム厚を求めた。各実験時に湿スライムを一部無酸素血にとり出して乾燥させ含水率を求めた。スライム含水率は1時間空中放置後で約93~94%であった。

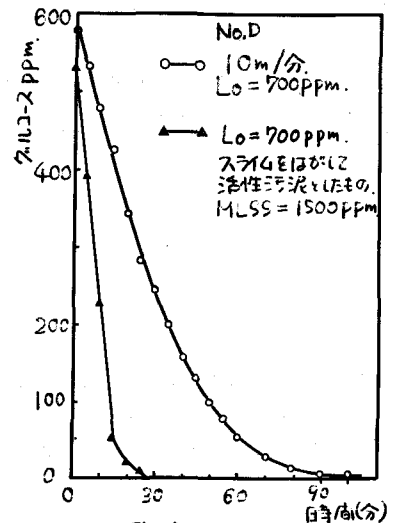


図-6. 基質除去パターン.

4. 結果および考察 1) 除去速度と生物代謝速度の関係 本装置バック実験における基質除去の典型的なパターンを図-6に示す。○は、ポンプ(80L/分)で循環させて流速10m/分で運転した場合であり、除去速度は初期において約1000 ppm/hrであり次第に近似できる。▲は、壁付充填材に付着している生物膜をすべてはがして槽内に留め、同時にポンプで循環させて活性汚泥とした場合のパターンである。この場合のMLSS = 1500 ppmで、除去速度は約1900 ppm/hrであり、50 ppm以下まで0.2段階で低下し30分で基質は除去された。この場合にはフロックは細分化され、ポンプにより強い撹拌を受けているため、ほぼ生化学的代謝速度と見なされる。この二つを比べると、

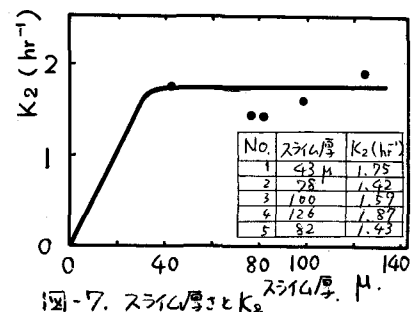


図-7. スライム厚とK₂.

グルコース除去の場合、本装置は拡散現象が律速となることがわかる。10、15分後の実験を初濃度作用により行った場合には、初濃度速度は、活性汚泥にした方がわずかに速くなるが除去パターンは変化なく有意の差はなかった。¹³⁾

2) 除去速度とスライム厚さの関係

スライム厚さのみ種々異なり、た同形の充填材を用いた場合、基礎濃度の増加

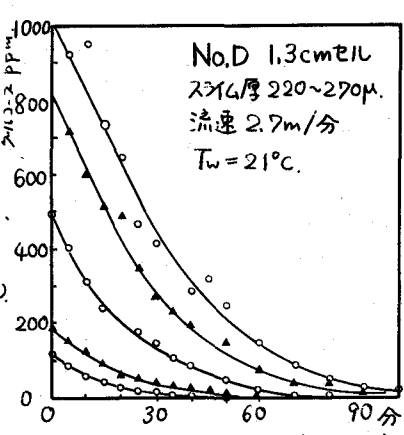


図-8. No. D L_0 変化による除去パターン変化

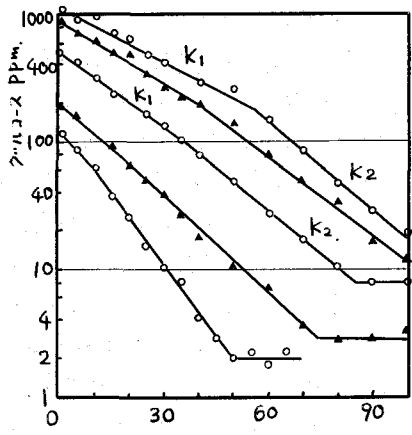


図-9. 片数プロット

と除去速度定数 K_2 (本装置の除去パターンはきれいに一次式にのる) とスライム厚さとの関係を求めると図-7 のようになり初期濃度 100ppm の場合には、スライム厚 40 μ 以下では除去速度はスライム厚と関係なく一定であった。この条件では基礎の除去に満ちたスライム厚さは 40 μ 以下のごく薄い層であることがわかる。3) 除去速度とグルコース濃度 (L_0) の関係

直径 1.3cm のハニカム充填材に充分スライムを馴養させた後、初期濃度も変化させた場合の基礎除去パターンの変化を図-8 に示す。濃度が高い程、除去速度は速いすべの場合も 1-2 分以内には除去が終っている。片数数値にプロットすると図-9 となり、グルコース濃度が 100-200ppm のところの折れ曲が二本の直線に近似できる。これは図 3-(b) に対応するものと思われ、それぞれ傾きを K_1 , K_2 とすると常に $K_1 > K_2$ である。図-10 は図-8 と同じ 1.3cm 径の充填材で実験したものであるが、スライム厚さが 80、100 μ と図-8 の場合の約 1/3 しかない場合の実験結果である。この場合には図-8 とは異なり、初期濃度が高くなるにつれて除去が終了するに要する時間が長くなり、くる。この二つの実験においてそれぞれ基礎投入 5 分後の瞬間除去速度 (K_1 $t=5$ min) を求め、それぞれを初期基礎濃度 L_0 に対してプロットすると図-11 が得られる。同形の充填材にもかかわらず高濃度領域での除去速度が異なってくることは、No. D ではスライム厚さが充分にあるため濃度の上昇に伴い、スライム内拡散量が増加し除去に満ちるスライム量が増加するが、No. C ではスライム層が薄いために低基礎濃度でスライム全層が最大除去速度となる。このため、それ以上基礎濃度を高めると除去速度が増大しないと思われる。基礎濃度の上昇に伴ない除去に満ちる生物量自体が増大するといふ事は一種の自動制御作用であり、 F/M を考えれば F が増加することにより M も増加するため F/M はそれほど増加せず、図-7 でわかるように基礎濃度が低い場合には 40 μ 以下のごく薄い層のみが除去に有効であるが、スライム層が充分な厚さを持つ事はそのスライムが濃度の増加に対しそれだけの緩衝能を有する事である。このため、微生物汚染等の生物濃縮装置が負荷変動に強いと云わなければならない。その一例として、基礎濃度 L_0 が 100ppm 以下の低濃度の場合に L_0 の変化に伴ない除去パターン (片数プロット) の変化を図-12 に示す。 L_0 を低下させても基礎除去速度定数 K は一定であるが、こ

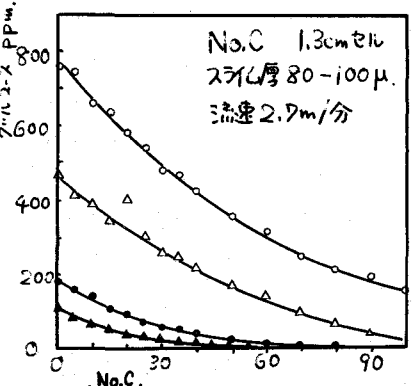


図-10. L_0 変化による除去パターン変化

これは図 3-(b) に対応するものと思われ、それぞれ傾きを K_1 , K_2 とすると常に $K_1 > K_2$ である。図-10 は図-8 と同じ 1.3cm 径の充填材で実験したものであるが、スライム厚さが 80、100 μ と図-8 の場合の約 1/3 しかない場合の実験結果である。この場合には図-8 とは異なり、初期濃度が高くなるにつれて除去が終了するに要する時間が長くなり、くる。この二つの実験においてそれぞれ基礎投入 5 分後の瞬間除去速度 (K_1 $t=5$ min) を求め、それぞれを初期基礎濃度 L_0 に対してプロットすると図-11 が得られる。同形の充填材にもかかわらず高濃度領域での除去速度が異なってくることは、No. D ではスライム厚さが充分にあるため濃度の上昇に伴い、スライム内拡散量が増加し除去に満ちるスライム量が増加するが、No. C ではスライム層が薄いために低基礎濃度でスライム全層が最大除去速度となる。このため、それ以上基礎濃度を高めると除去速度が増大しないと思われる。基礎濃度の上昇に伴ない除去に満ちる生物量自体が増大するといふ事は一種の自動制御作用であり、 F/M を考えれば F が増加することにより M も増加するため F/M はそれほど増加せず、図-7 でわかるように基礎濃度が低い場合には 40 μ 以下のごく薄い層のみが除去に有効であるが、スライム層が充分な厚さを持つ事はそのスライムが濃度の増加に対しそれだけの緩衝能を有する事である。このため、微生物汚染等の生物濃縮装置が負荷変動に強いと云わなければならない。その一例として、基礎濃度 L_0 が 100ppm 以下の低濃度の場合に L_0 の変化に伴ない除去パターン (片数プロット) の変化を図-12 に示す。 L_0 を低下させても基礎除去速度定数 K は一定であるが、こ

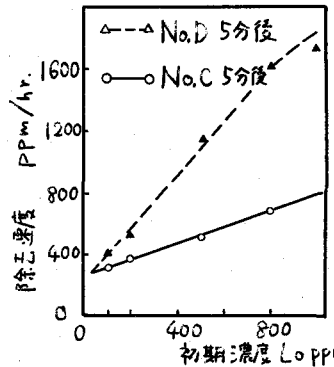


図-11. 初期除去速度の違い

れは液膜側拡散が律速となる、といふためと思われる。

4). 除去速度と流速の関係. ① 図-13に示すような装置でポンプ(最大84ℓ/分)を用いて流速変化実験を行なつた。流速はバルブで制御し流量はその都度20ℓバケツを満たす時間を測定して求めた。ポンプの吐出口には整流板を付けて、直接に強い流れがハニーカームスライムに当たらないようにした。ポンプの運転に伴な、水温度が上昇するので水温を測定し、基質除去が終つた時点でポンプを停止しエアリフトにて循環させた。ポンプを停止させる直前に循環水を採取しSSを測定した。実験は12時間 fill and drawで行ない流速は1m/分から10m/分まで変化させた。本装置のエアリフトによる流速は通常2.5m/分であるから10m/分はこの装置においては非常に速い流速である。実験の結果を表-1と図-13に示す。流速と K_1 , K_2 の関係は図-14に示したが、除去速度は流速によつて著しく変化するのであるが、表-1より流速は7.5m/分と $Re=1630$ 、10m/分と $Re=2170$ と乱流域にはいるはすであるがそのために K が特に上昇する傾向はなかつた。横軸に近接接触距離(流速×時間)をとつて図-13を書きかゝるとこの場合の除去速度定数(m^{-1})を求めこれと流速との関係をもとめると図-15となった。もし除去速度が接触回数だけにより影響されているとすれば近接接触距離当たり除去速度は一定になるはすであるからこの例は基質除去速度が接触回数以外の流速因子に影響されていることを示している。

② 図-16

のように、

エアリフトで
循環している
槽のハニーカー
ム上半分を

矩形の塩ビ板で塞いで流れを止めると、ハニーカーム表面部分の抵抗はごくわずかであるため流量は変わらないが表面積は半分になり、流速は2倍となる。近接接触距離は一定である。他の条件を同一にしてこの二つの場合について除去パターンを比較すると、

表-1. 流速変化実験の結果. *SSの()の値は、35に
コンプレックスで流量15ℓ/min.

	流速(m/分)	Re	K_1 (hr ⁻¹)	K_2 (hr ⁻¹)	SS(ppm)
1	0.94	220	0.97	1.40	8.3
2	3.0	650	1.50	2.08	2.7
3	4.7	1080	2.17	3.26	6
4	7.15	1630	2.90	4.7	5.2
5	10.1	2170	3.82	6.57	4.5(2.3)

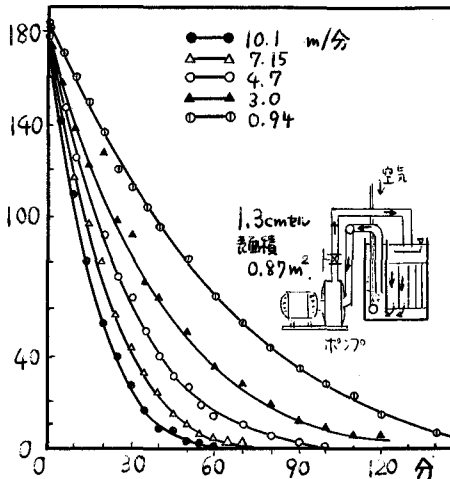


図-13. 流速による除去パターンの変化.

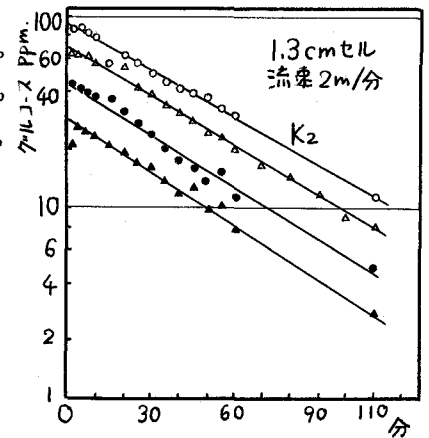


図-12. 低濃度領域での除去パターン.

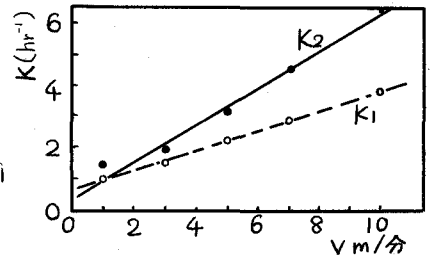


図-14. 流速と K_1 , K_2 の関係.

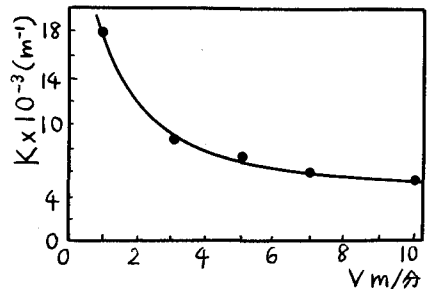


図-15.

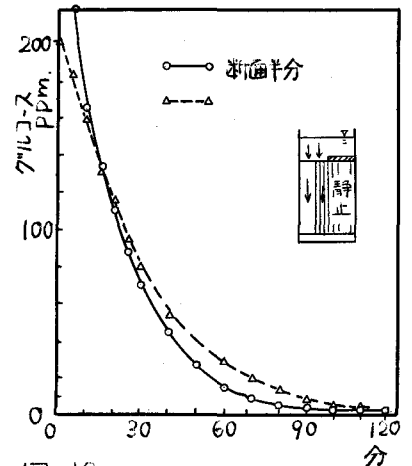


図-16

図-16となり半分塞いだ場合はフタをされた部分のハニーカム穴領域中の水は静止したままなので有効流動容積は小さくなり同量のグルコースを加えた場合初期濃度はフタをしない場合より高くなるにもかかわらず早い速度で除去された。この場合消化速度は逆にフタをしない場合の方が速かった。流速変化が除去速度に及ぼす影響と、表面積変化が除去速度に及ぼす影響とは、流速による影響の方が大きいと思われる。

5). 生物相について、¹¹⁾ 散水浮床においては生物相が非常に豊かだと言われており、又接触曝気法においても生物相は複雑であると言われているが本装置においてもそれが裏付けられた。fill and draw方式でグルコースとNH₄Clを馴養された活性汚泥には通常原生動物はほとんど出現しないが、同じ条件で馴養した本装置の生物膜スライムには多種多様な原生動物が出現した。生物相ははじめはズーグレアバクテリアが優勢であったが時間の経過とともにfungiのコロニーが繁生し始める場合にはGeotrichumと思われるfungiが表面を覆い、また、スライム膜底部にはしばしばSphaerotilusが見られたが、これらの糸状性生物は密にみられ、粘り強いスライムを形成し脱落する場合もあるような大きなスライム塊と脱落した。このような状態のスライムは、おしそれがほとんど糸状菌類のfungiより構成されていると推察される。早く固液分離は完全であった。原生動物はParamecium, Colpidium等の細菌性繊毛虫が多く、又後生動物である輪虫(Rotifer), ネマトーダも数多く見られた。その他Euglypha等の根足虫類がしばしば見られたが、Vorticella等の付着性繊毛虫類はほとんど出現せず他にはミミズやダニがしばしば観察された。

5. まとめ

ハニーカム形接触曝気法の除去機構を解明するためにバッチ実験を行なった。低濃度での液環境での拡散に光をあるため粘性底層も考慮した除去モデルを使用した。実験の結果はこのモデルでよく説明された。本装置も散水浮床と同様、低濃度領域では液環境での拡散速度が律速となることがわかった。グルコース馴養生物膜を用いた実験では、グルコース濃度100 ppm付近より液環境での拡散速度が律速となりその時の粘性底層は約100μ程度と思われる。液環境での拡散が律速となる濃度は、その物質の生物代謝速度と分子拡散係数により決定されるが、本実験で用いたグルコース馴養スライムは代謝速度が著しく速く、それに対して実養水を基質としているスライムの代謝速度は約この1/10程度と思われるので、実養水を用いた場合、本装置が液環境での拡散速度律速となるのは相当低いものと思われる。本装置の効率に影響を与える主要因は表面積と流速であり、また本装置では糸状菌も本如く使用できる固液分離は容易であることが確認された。

終りに、本研究に当り、吉川島教授をはじめとする当研究室の皆様による協力もいただいた。特に博士課程学生 加藤氏には謝辞に際して示唆をいただいた。4年目学生 吉川、五島両氏には実験に協力いただいた。また現日本水道局リサーチ・アンド・リサーチ所長 小島貞男博士には貴重な研究の機会をいただいた。あわせて、感謝の意を表したい。なお、本論文は環境学部長 大野隆夫先生に査読を依頼した。査読士論文の一部

参考文献

をまとめたものであることを付記する。

- 1) 津田松彦(1964); 水処理技術, Vol. 5, No. 10, pp 15-24, 2) 奥川, 増田(1965); 下水道水通研究発表会講演集 28p, 3) 奥川 義彰(1970); 水処理技術, Vol. 11, No. 2, pp 3-4, 4) 小島貞男(1971); 水, Vol. 13, No. 11, pp 21-24, 5) Atkinson, and Swilley (1967); Trans. Instn. Chem. Engrs, Vol. 45, T257-264p, 6) Atkinson, and Daoud (1968); Trans. Instn. Chem. Engrs, Vol. 46, T245-250p, 7) Maier, and et al, (1967); ASCE, SA4, pp 71-72, 8) Michta, Davis, and Kingsbury, (1972) ASCE, SA3, pp 471-489, 9) 尾谷, 録田(1970); 北太平洋工学部1972年度卒業論文, 10) 山本(1972); 北太平洋工学部1972年度卒業論文, 11) Hawkes, (1963); The Ecology of Waste Water Treatment, pp 72-77, Pergamon Press, 12) 加藤, 奥川; (1967), 24th Industrial Waste Conference Purdue Univ, pp 26-27, 13) 吉川, 五島(1972); 北太平洋工学部1972年度卒業論文.