

(15) 嫌気性固定床を用いたメタン発酵そうの基礎的研究

北海道大学工学部 ○井上 雄三

“ 神 山 桂 一

日本上下水道設計(株) 大西 邦亮

## 1 はじめに

近年、嫌気性消化プロセスの効率向上のための研究が進められつつある<sup>1), 2)</sup> が、基本的には消化そうで生じている2つの反応(酸発酵とメタン発酵)を分離しようとするものである。この2つの反応のなかで、嫌気性消化プロセスの主な律速段階がメタン発酵プロセスであることは周知のとおりである。メタン発酵細菌は、一般に増殖速度が小さく、しかも菌体収率が極めて低い<sup>3)</sup> 微生物であるから、従来の方法では菌体濃度を高めることが極めて困難である。そこで菌体濃度を高めるために嫌気性ろ床の研究<sup>1), 4)</sup> が進められているが、本研究では、好気性処理の分野で用いられている装置と同様な材質を用いた固定床メタン発酵ろ床の提案と、回分式実験における酢酸分解除去の動力学モデルを示し、その特性を明らかにするものである。

## 2 実験装置および実験方法

実験装置の概略を図-1 (a), (b) に示す。(b) は充てん体で、断面が正六角形はちの巣構造 (ハニカム) をしたもので、実験 I ではセル径 2.36mm、実験 II では 10mm のものを使用した。表-I に基質組成、表-II に実験条件を示す。実験に供した種汚泥は、江別市下水処理場汚泥消化そう (第1そう) から採取した消化汚泥を発酵そう内に入れ、表に示した基質を連続投入し、2 ヶ月間じゅん養した後実験を行った。なお、酢酸はガスクロマトグラフ法で測定した。

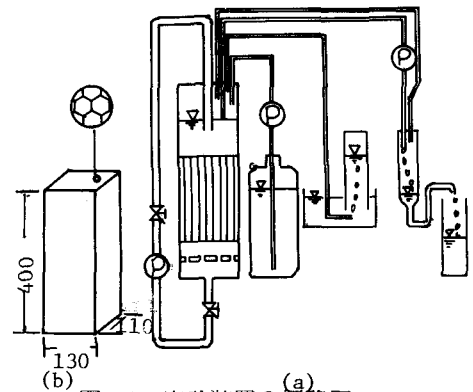


図-1 実験装置の概略図

### 3 実験結果

図-2,3 に回分実験および連続流実験で得られた結果を示す。図-3 は実験 II のなかの代表例であるが、図から明かなように、活性汚泥などの回分実験と同様に極めて速い速度で酢酸の分解が進行する。この例では、酢酸の分解速度は、約  $230\text{mg}/\text{l}/\text{hr}$ 、ガス発生速度は、 $2\text{ l}/\text{hr}$  である。pHは酢酸投入時に 6.4 程度になり、以後酢酸の分解にともなって次第に元の 7 付近にもどる。酢酸の分解速度についてさらにつけ加えるならば、以下で用いる単位生物膜体積当りの分解速度を求めると、 $2,000\sim 3,000\text{ mg}/\text{l}/\text{hr}$  となり、活性汚泥の速度<sup>5)</sup> とほとんど同程度になる。次に連続流実験の結果について述べる。図は容積負荷と酢酸の除去率 (CODで表現) の関係を表わしたもので、通常、活性汚泥法におけるそれは、約  $2\text{ Kg BOD}/\text{m}^3 \cdot \text{Day}$  であるから、用いた

表一1 基質組成

| 成分 \ 濃度                          | 実験 I                  | 実験 II                 |
|----------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| 酢酸                               | 5,000 <sub>mg/l</sub> | 5,000 <sub>mg/l</sub> |
| NH <sub>4</sub> Cl               | 500                   | 500                   |
| KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>  | 1,500                 | 1,500                 |
| Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> | 3,000                 | 5,000                 |
| 魚肉エキス                            | 100                   | 100                   |

表-2 実験条件

|          |               | 循環流量 l/min. | 温度          |
|----------|---------------|-------------|-------------|
| 実験 I     |               | 52.0        | 37<br>± 1°C |
| 実験<br>II | 1-1, 2-1, 3-1 | 26.4        |             |
|          | 1-2, 2-2      | 37.3        |             |
|          | 1-3, 2-3      | 45.6        |             |
|          | 1-4           | 52.8        |             |
|          | 1-5, 0-1      | 59.0        |             |

能性があるものと思われる。以上の実験事実から、従来の消化その効率の改善が十分に示唆されることと思う。著者らは、以上のような事実に基づいて、以下に固定床生物膜による酢酸分解のモデル化を行う。

#### 4 理論的考察

ここでは、まず非定常解を数値計算でもとめ、モデルの適合成を実験値と比較することによって調べる。次に擬定常状態を仮定し、微分方程式の解析解を求める。最後に非定常状態と擬定常状態の評価をシステム（生物膜表面基質濃度の変化する）のおくれ時定数を求めることによって行う。

4-1. 基礎式 充てんそう各セルにおける拡散物質（基質）の濃度分布は、模式的には図-4のように示される。図中  $C_L$  は液本体基質濃度、 $C_{rs}$  は生物膜表面基質濃度、 $r_a$  は充てんカラムのセル径、 $r_s$  は生物膜表面までの径、 $r_L$  は液境膜までの径、 $r$  は生物膜内のある場所までの径を表わす。

モデルのための仮定

- (1) 反応そうは、各セルを円筒としてとり扱うことができる。
- (2) 生物膜厚は一定、かつ生物膜内のメタン菌の活性は均一とする。
- (3) 生物によって吸取代謝される物質は、液境膜抵抗と、生物膜内移動抵抗によって、抵抗を受ける。
- (4) 生物による吸収・代謝は、考慮される濃度範囲内では最大速度で進行する。
- (5) 液境膜における基質移動は、定常状態と近似できる。

即ち、液本体濃度と生物膜表面濃度の差によって、次のように表わされるものとする。

$$N_L = A_L \cdot k_L (C_L - C_{r=s_s}) \quad \dots \dots \quad (1)$$

ここに  $k_L$  : 境膜物質移動抵抗 ( $m/min$ )

$k_L = D_L / \delta$  で、 $D_L$  : 基質の分子拡散速度 ( $m^2/min$ ),

$\delta$  : 液境膜の厚さ ( $m$ ),

$A_L$  : 基質の通過する境膜表面積

- (6) 液本体は、完全混合状態になっている。

反応をとまなう一成分の生物膜内拡散方程式は、次式で与えられる。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_f \left( \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} = \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) - U_r \quad \dots \dots \quad (2)$$

$D_f$  : 生物膜内基質拡散係数 ( $m^2/min$ ),  $U_r$  : 単位生物膜体積当りの基質除去速度 ( $mg/l\text{-biofilm/hr}$ )  $= \frac{V_L}{V_B} R_m$ ,  $R_m$  : 基質分解速度,  $V_L$  : 液量,  $V_B$  : 生物膜体積

#### 4-2 基礎方程式の数値解

境界条件として、次の3つの式が成立する。

$$\frac{dc_L}{dt} = \frac{-A_L}{V_L} \cdot k_L (C_L - C_{r=s_s}) \quad \dots \dots \quad (3)$$

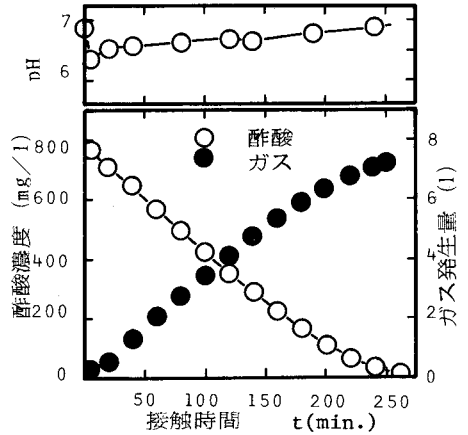


図-2 回分実験例

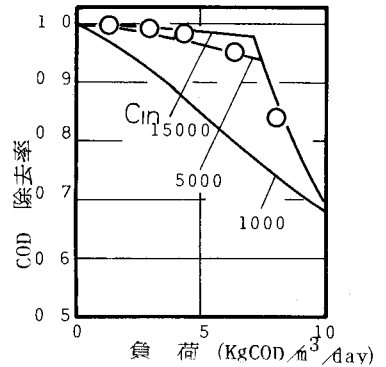


図-3 容積負荷と除去率の関係

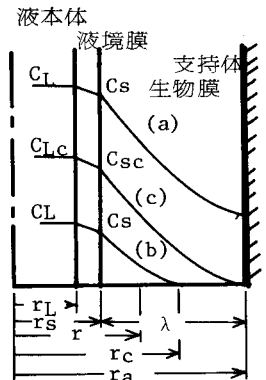


図-4 酢酸の濃度分布

$$\left( \frac{\partial C}{\partial t} \right)_{r=r_s} = \frac{2 D_f}{\delta r^2} (C_r=r_s + r - C_r=r_s + \frac{\delta r \cdot k_L}{D_f} (C_L - C_r=r_s)) \dots (4)$$

$$\left( \frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=r_a} = 0 \dots (5)$$

$\delta r$ : 生物表面から生物膜内側にとった微小

長さ  $C_r=r_s=C_{rs}$

次式のような無次元量を用いて、式 (2), (3), (4),

(5) を無次元化すると、次式が得られる。

$$R=r/r_a, \quad T = (D_f/r_a^2) \cdot t, \quad S=C/C_0$$

$$U_0 = (r_a^2/D_f \cdot C_0) \cdot U_r, \quad \zeta = (r_a \cdot k_L)/D_L$$

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \left( \frac{\partial^2 S}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial S}{\partial R} \right) - U_0 \dots (6)$$

$$\frac{d S_L}{d T} = - \zeta \frac{r_a \cdot A_L}{V_L} (S_L - S_R = R_s) \dots (7)$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{R=R_s} = \frac{2}{\delta R^2} (S_R=R_s + \delta R - S_R=R_s - \zeta \cdot \delta R (1 - \frac{\delta R}{2 R_s}) (S_L - S_R=R_s) \dots (8)$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial R} \right)_{R=1} = 0 \dots (9)$$

従って式 (6) を境界条件式 (7), (8), (9) のもとで解けばよいことになる。数値計算にあたっては上式をクラーク・ニコルソン法によって半陰形式・中央

差分<sup>6)</sup>を行なう。数値計算結果を以下に示す。まず、 $R_m = 4.2 \text{ mg/l/min.}$ , 生物膜厚  $\lambda = 0.6$ ,  $r_a = 10.0 \text{ mm}$ ,  $k_L = 3.2 \text{ mm/min.}$  の条件で、生物膜内の拡散物質 (酢酸) の濃度分布の時間変化を調べた。(図-5) 初期条件として  $t=0$  で  $C=0$  を与えているので、生物膜内濃度は濃度こう配に伴なって急激に増加し、ある一定値に達すると、今度は酢酸の分解に伴なって減少する。図中、破線 (無次元時間 0.045) は定常状態における濃度分布を表わしている。定常分布との比較は

後に詳しく述べる。次に回分実験結果と計算結果を比較し、図上で一致する生物膜厚  $\lambda$  と物質移動抵抗  $k_L$  を求める。図-6, 7 に / 例を示す。図からわかるように、 $\lambda$  と  $k_L$  の値は曲線のパターンに大きく影響しており、またお互いに影響の仕方が異なっている。即ち、 $\lambda$  は、図-4 の  $C_{Lc}$  (限界濃度) の位置を決めるパラメーターであり、 $k_L$  は境界律速の大きさを表わすパラメーターであるから、/ つの実験結果は、その情報を適確に示してくれる。以上のようにして求められた結果を図-8, 9, 10, 11 に示す。またそのとき得られたパラメーターの値を表-3 に示す。図-6, 7, 8, 9, 10 は、セル径 10.0 mm の結果であり、図-11 は、セル径 2.4 mm の結果であるが、このセル径の違いは、生物膜厚に大きな影響を与えている。表-3 には、他の計算結果も示した。これらの一連の実験は、流速をパラメーターとした実験で、図-12 のような流速と  $k_L$  との関係を得ることができた。求められた  $k_L$  の値は大まかな値ではあるが、 $k_L$  の対数が、流速に比例していることを示している。これらの一連の計

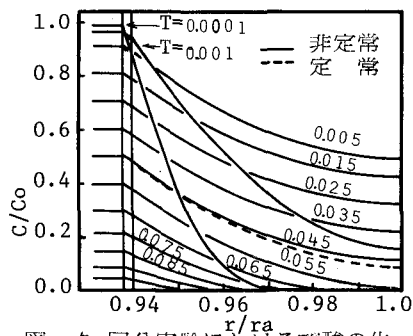


図-5 回分実験における酢酸の生物膜内分布

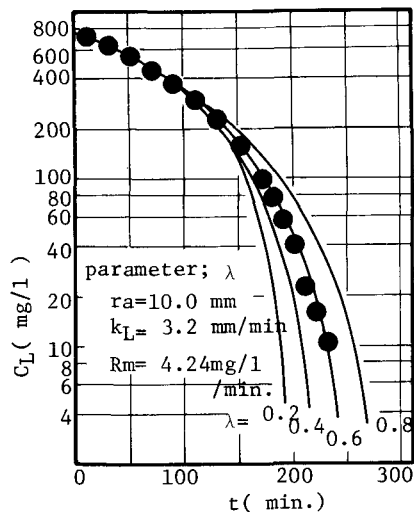


図-6 生物膜厚の推定 (RUN 1-5)

算結果から、基礎式 (2) の正しさが示唆される。しかしながら本装置の構造上、生物膜厚が測定できないので、何らかの方法でより正しい生物膜厚の推定を行う必要がある。なお、全実験終了時に生物膜厚を測定してみると、実験 I で 1.4~1.6 mm、実験 II では 0.5~1.0mm となった。

#### 4-3 基礎方程式の定常解

図-5 で示されている濃度分布が破線の分布に十分に近いならば、液本体の基質濃度が刻々変化しているにもかかわらず、濃度分布は定常分布に等しいとおくことができる。このような状態は、工学的には十分考えられ、いわゆる擬定常状態として扱われる。式 (2) で  $(\partial c / \partial t) = 0$  とおくと、次式になる。

$$\left( \frac{d^2 c}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dc}{dr} \right) - U_r = 0 \quad \dots (10)$$

定常モデルでは、図-4 に示されているように (b) の曲線によって2つに分けられる。それらは、生物膜最深部まで基質が拡散到達している場合 (a) と生物膜の一部

まで ( $r_c$ ) しか到達していない場合である。(c) の曲線は、式 (10) から

$$c = \frac{U_r \cdot r_a^2}{4D_f} \left( \left( \frac{r}{r_a} \right)^2 - 1 - 2 \ln \frac{r}{r_a} \right) \quad \dots (11)$$

となる。生物膜表面濃度は、 $r=r_s$ とにおいて

$$C_{sc} = \frac{U_r \cdot r_a^2}{4D_f} \left( \left( \frac{r_s}{r_a} \right)^2 - 1 - 2 \ln \frac{r_s}{r_a} \right) \quad \dots (12)$$

$$C_{Lc} = C_{sc} + U_r / 2k_L \cdot r_s \left( (r_a / r_s)^2 - 1 \right) \quad \dots (13)$$

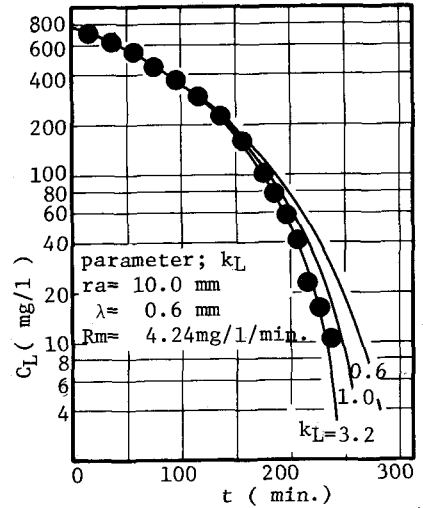


図-7 生物膜厚の推定 (RUN 1-5)

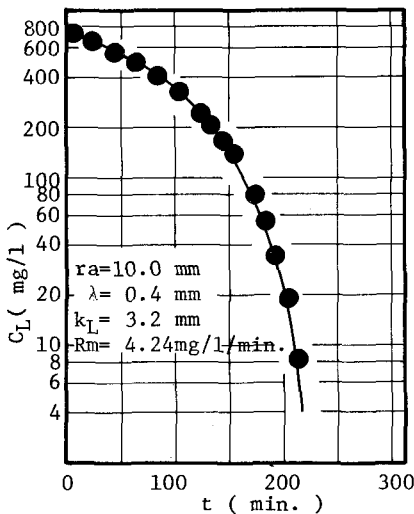


図-8 実験値と計算値の比較 (RUN 0-1)

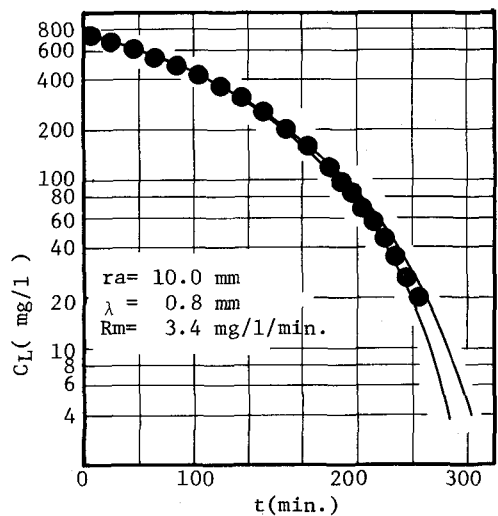


図-9 実験値と計算値の比較 (RUN 2-2)

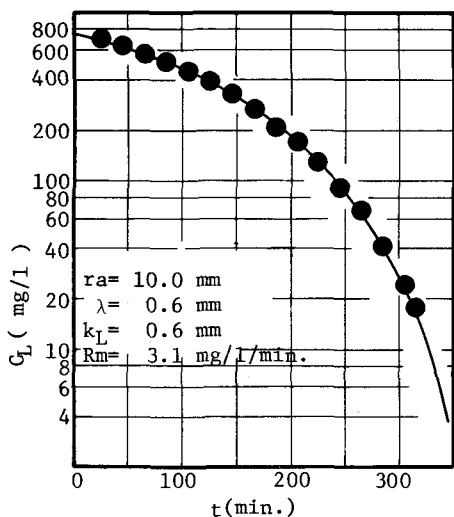


図-10 実験値と計算値の比較  
(RUN 3-1)

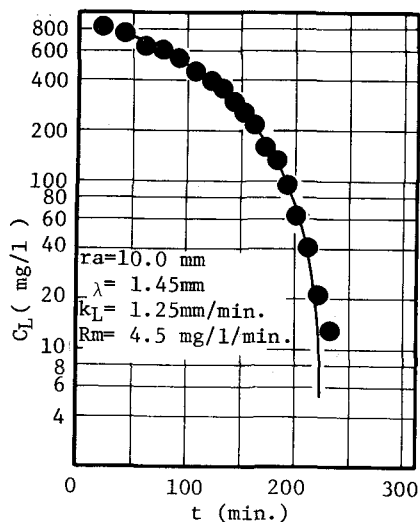


図-11 実験値と計算値の比較  
(実験-I)

$C_{sc}$ ,  $C_{Lc}$ ,  $r=r_a$  で  $C=0$  となるとき生物膜表面および液本体濃度

- (a) 基質が生物膜最深部にまで到達しているとき ( $C_L \geq C_{Lc}$ ,  $C_s > C_{sc}$ )

この場合は、(c) をかさ上げすることによって得られる。

- (b) 基質が生物膜の一部まで ( $r=r_c$ ) しか到達していないとき ( $C_L < C_{Lc}$ ,  $C_s < C_{sc}$ )

この場合には、酢酸分解に関与できる生物の割合は、加藤<sup>5)</sup>によって示された有効係数を用いて表現すると

$$\xi = (r_c^2 - r_s^2) / (r_a^2 - r_s^2) \quad \dots \dots \dots (14)$$

式 (7) を適当な境界条件によって解くと、次式を得る。

$$C = U_r \cdot r_c^2 / 4D \cdot ( (r/r_c)^2 - 1 - 2 \cdot \ln r / r_c ) \quad \dots \dots \dots (15)$$

$$C_s = U_r \cdot r_c^2 / 4D \cdot ( (r_s/r_c)^2 - 1 - 2 \cdot \ln r_s / r_c ) \quad \dots \dots \dots (16)$$

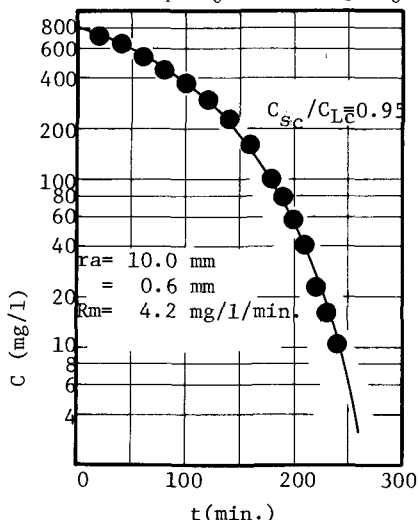


図-13 実験値と計算値の比較  
定常 (RUN 1-5)

$$C_L = C_s + \frac{U_r}{2k_L} r_s \left( \left( \frac{r_L}{r_s} \right)^2 - 1 \right) \quad \dots \dots (17)$$

式 (14) は、 $(r_a^2/r_s^2 - 1) = K$  とおくことによって  
 $r_c^2/r_s^2 = 1 + K \cdot \xi \quad \dots \dots \dots (18)$

となる。上式を式 (12), (13), (16), (17) に代入して  $C_L$  に関する式を作ると

$$C_L = \frac{C_{sc}}{(1+K) \ln(1+K) - K} \left( (1+K \cdot \xi) \ln(1+K \cdot \xi) - K \cdot \xi \right) + (C_{Lc} - C_{sc}) \xi \quad \dots \dots (19)$$

となる。これより、 $C_{Lc} < C_L < 0$  の間の時間変化を表わす式が得られる。

$$\frac{R_m}{C_{Lc}} t = \frac{C_{sc}}{C_{Lc}} \left( \ln \xi + \frac{K}{(1+K) \ln(1+K) - 1} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^{k+1}}{(K^k/k^2) \cdot (1 - (\xi)^k)} - \ln \xi \right) \quad \dots \dots (20)$$

但し、次式が成立しなければ、式 (20) の級数項が発散し、

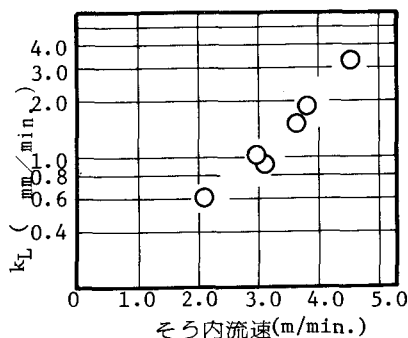


図-12 そろ内流速と $k_L$ の関係

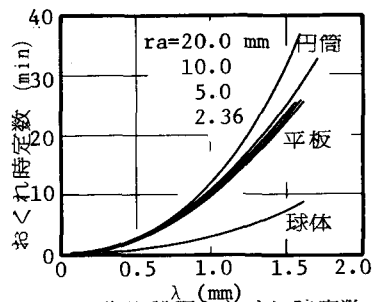


図-14 生物膜厚とおくれ時定数の関係

値を求めることができない。

$$r_s/r_a > 1/\sqrt{2} \approx 0.71 \quad \dots \dots \dots (21)$$

表-3

| RUN NO. | 流速 $m/min$ | $\lambda$ mm | $k_L$ mm/min |
|---------|------------|--------------|--------------|
| 0-1     | 4.53       | 0.4          | 3.2          |
| 1-1     | 2.12       | 0.6          | 0.6          |
| 1-2     | 2.12       | 0.6          | 0.6          |
| 1-3     | 2.99       | 0.6          | 1.0          |
| 1-4     | 3.65       | 0.6          | 1.5          |
| 1-5     | 4.23       | 0.6          | 3.2          |
| 2-1     | 2.12       | 0.6          | 0.6          |
| 2-2     | 3.12       | 0.8          | 0.8          |
| 2-3     | 3.81       | 0.8          | 1.8          |
| 3-1     | 2.12       | 0.6          | 0.6          |

mm,  $\lambda = 0.6$  mm,  $k_L = 3.2$  mm/min を使用し、非定常解とあわせて示した。図から明かなように、これらの条件であれば、十分定常と仮定することができる。しかしながら、生物膜厚が大きくなったり、あるいは、 $R_m$  が大きくなれば、定常と非定常に有意な差が生じるであろう。

#### 4-4 擬似定常および非定常状態の評価

上記の定常あるいは非定常系の評価を行うことは、動力学モデルを提示するにあたっては極めて重要となる。このためには、システム（反応を伴う生物膜物質移動）の遅れ時定数を求め、そのシステムでの時間と比較することによって定量的な把握ができるようになる。今、式 (10) の解は、式 (11) で与えられているから、定常状態からの差  $\Delta C_r$

$$\Delta C_r = C - U_r / 4D \cdot r_a^2 \left( (r/r_a)^2 - 1 - 2 \cdot \ln r/r_a \right) \quad \dots \dots \dots (22)$$

をとると、式 (2) は、次式のようになる。

$$\partial \Delta C_r / \partial t = D_f \left( \partial^2 \Delta C_r / \partial r^2 + 1/r \cdot \partial \Delta C_r / \partial r \right) \quad \dots \dots \dots (23)$$

上式を  $f = \Delta C_r$  とおき、そのラプラス変換を  $\mathcal{L}[f] = F$  とすると、次のようなベッセル関数の一般解を得る。

$$F = A I_0(pr) + B K_0(pr) \quad \dots \dots \dots (24)$$

ここで、A, B は定常、 $I_0$  は変形されたベッセル関数、 $p^2 = s/D_f$   
 この解を境界条件 ( $r=r_a$ ;  $dc/dr=0$ ,  $r=r_s$ ;  $C=C_s$ ) でとき、生物膜表面での濃度の変化量  $\Delta C_s$  に対応させると、次のような伝達関数が得られる。

$$G(s) = \frac{I_0(pr) \cdot K_1(pr_a) + I_1(pr_a) \cdot K_0(pr)}{I_0(pr_s) \cdot K_1(pr_a) + I_1(pr_a) \cdot K_0(pr_s)} \quad \dots \dots \dots (25)$$

上式をテーラー展開し、 $s$  に関して昇べきの順にならべると、 $s$  に関して (-1次の係数) / (0次の係数) は、次式のようになる。<sup>7)</sup>

$$T_m = (r_a^2/4D_f) \cdot \left[ (r_s/r_a)^2 - (r/r_a)^2 + 2 \cdot \ln r/r_s \right] \quad \dots \dots \dots (26)$$

この式は、一般に‘おくれ時定数’と呼ばれており、この時定数と反応時間の大小からシステムの定常、非定常の評価を行うことができる。一定厚の生物膜では、 $r=r_a$  でおくれ時定数は最大となり、

$$[T_m]_{\max} = (r_a^2/4D_f) \left[ (r_s/r_a)^2 - 1 + 2 \cdot \ln r_a/r_s \right] \quad \dots \dots \dots (27)$$

従って‘おくれ時定数’は、拡散係数  $D_f$  に反比例し、生物膜厚が増加するにつれて大きくなる。 $D_f$  を一定とし、円筒径をパラメーターとしてグラフを書くと図-14のようになる。またグラフに、平板と球体に関するおくれ時定数も合せて示す。図から生物膜厚が 0.8mm 程度ならば、回分実験で得られる結果は、定常状態の分布に従うとして取扱えるということが示唆される。図-5 に定常状態での基質濃度分布を示したが、生物膜厚 0.6mm 程度では、おくれ時間は 3分程度であり、ほとんど定常分布に等しいと見てよいであろう。しかしながら、実験Iのように生物膜厚が 1.5mm 程度になることは、十分に考えられるので、定常状態の仮定については、十分考慮することが必要となる。

## 5 おわりに

嫌気性消化法は、旧くて新しい衛生工学上の質変換プロセスである。しかし、消化反応が極めて複雑な反応の為にほとんどプロセスの特性が把握されていない。本文では、2相消化法の考え方に立ち、固定床を用いたメタン発酵その提案と酢酸分解除去の特性について、回分実験に関する動力学モデルを提示した。その結果、固定床を用いることによって、その内のメタン発酵菌の濃度を高めることができ、好気性処理と同程度の容積負荷がかけられる可能性があることが示された。回分実験に関する動力学モデルについては、非定常数値解を中心に行ったが、‘おくれ時定数’および定常状態での解析から、0.8 mm 程度の生物膜厚では、十分定常として扱い得ることが判った。今回の報告は、生物膜厚の推定などから、メタン発酵回分実験の現象記述となってしまったが、継続して連続流実験を進めているので、次の機会に発表させて頂く予定である。

## 参考文献

- (1) Jennett, Dennis; Anaerobic filter treatment of pharmaceutical waste, JWPCF, Vol.47, No.1 (1975)
- (2) 松本, 野池, 遠藤; 二相嫌気性消化法における酸生産過程の最適滞留時間に関する研究, 第14回衛生工学研究討論会講演論文集 (1978)
- (3) Lawrence, McCarty; Kinetics of methane fermentation in anaerobic treatment, JWPCF, Vol.41, No.2 (1969)
- (4) Young, McCarty; The anaerobic filter for waste treatment, JWPCF, Vol.41, No.5, Part 2 (1969)
- (5) 加藤; 活性汚泥の物質移動と代謝機構に関する基礎的研究, 課程博士論文, (1975)
- (6) 村上; 拡散方程式の数値計算方法の紹介, 下水道協会誌, Vol.9, No.100 (1972)
- (7) 堀田; プロセス動特性, 培風館