

(28) 生物膜による有機物と窒素の同時除去に関する基礎的研究

A STUDY OF SIMULTANEOUS REMOVAL OF ORGANIC SUBSTANCES AND NITROGEN COMPOUNDS IN A BIOFILM

寺 島 泰^{*} ・ 尾 崎 博 明^{*}
Yutaka TERASHIMA Hiroaki OZAKI
陳 光 浩^{*}
CHEN Guang Hao

ABSTRACT; General models for evaluating the simultaneous removal of organic substances and nitrogen compounds in a steady-state biofilm were presented, especially taking account of the production of secondary substrates in the biofilm mainly from the lysis of microorganisms and the utilization of the substrates by denitrifiers in some unoxic part of the biofilm. Preliminarily the production of the secondary substrates was studied, and these model were solved numerically, and compared with experimental results. Main conclusions are as follows.

- 1) Production of the secondary substrates was proved by the result that the concentration of some organic substances and nitrogen compounds increased in the bulk liquid around a biofilm or a small bag containing activated sludge while areating without substrate addition.
- 2) The secondary substrates could be oxidized and utilized for denitrification.
- 3) Concentration distribution profiles of oxygen, organic substrates, $\text{NH}_4\text{-N}$, NOx-N and alkalinity obtained from the models explained well the relationship among oxidation, nitrification and denitrification, and mass transport.
- 4) The models were fairly verified with the experimental results on the organic substrate removal.

KEYWORDS; Biofilm, Kinetic model, Denitrification, Secondary substrate, Lysis.

1. はじめに

生物処理による有機物と窒素化合物の同時除去については応用面を中心にすでに広く研究が進められており、浮遊法の場合については著者らもそのモデル化について検討を行ってきた¹⁾。しかし、その除去反応には種々の因子が関与し、モデルは非常に複雑なものとなっている。一方、生物膜についてこの同時除去^{2,3,4)}をモデル化する場合は、上記の複雑さに加えて、各種基質や溶存酸素(DO)等の膜内外における輸送をも考慮する必要があり、そのモデル化はほとんど行われていない。このような状況を背景として本研究では、除去反応に関与する水質項目として有機物や窒素化合物のほかDOやアルカリ度といった環境因子をとりあげ、これらの膜内外における輸送と膜内における生物反応を組み合わせることにより、有機物と窒素化合物の同時除去を総合的に記述するモデルを提示し、シミュレーションを中心に一部実験的な検討を加えた。モデル化にあたっては流入水質や環境条件にかかわらず幅広く適用可能なものとするため、生物膜においては液本体

^{*} 京都大学工学部衛生工学教室 (Dept. of Environ. & Sanitary Eng., Kyoto University)

における有機物濃度がきわめて低い場合においても脱窒反応が進行することに着目し、本研究ではとくに、生物膜を構成する微生物の溶解（Lysis）反応による二次基質（定義については後述する）の生成と微生物による利用を考慮して検討を行った。

2. 二次基質の生成と脱窒反応における利用

2.1 概要

生物膜法では、DO濃度が高い膜表面近傍においては有機物酸化および硝化が、またDO濃度が低い膜深部では脱窒反応が進行する。したがって、とくに液本体における有機物濃度が低い場合は有機物が膜深部に到達する前に消費されてしまうため、脱窒に十分量の有機物を供給しえず、また膜深部の微生物については有機物の蓄積、貯蔵も期待できない。一方、生物膜法による下水等の処理においては液相側の有機炭素濃度が極めて低い場合でも脱窒反応が進行することがよく報告されている⁵⁾ 従来このような外部基質が存在しないときの脱窒現象を内生脱窒として取扱ってきたが、脱窒に必要な電子供与体についてはその由来が必ずしも明確ではなく、また定量的表現もなされていない。本研究では膜内における電子供与体の供給源として、液相側からの輸送のほかにおもに死滅微生物由来のものを考え、

細胞外酵素その他の微生物に利用されうる物質の寄与については比較的小さいとして考慮しなかった。すなわち、Fig.1に概要を示すように、生物膜中で死滅した微生物は溶菌素などによって溶解（Lysis 反応）され、その生成物の一部が微生物による利用が可能な基質（以下、二次基質とよぶ）として代謝反応に利用されるか、あるいは条件によっては液相側へ拡散移動するとした。この二次基質の

生成動力学モデルについては検討された例がほとんどないが、定常状態における生物膜における二次基質の生成速度が零次反応に従い、死滅微生物の全微生物に占める割合が一定であるとする、次式のように与えることができる。なお、使用記号は一括して最後に説明している。

$$U_s = K \times b \times P \times (1 - f) \times X_f \quad (1)$$

また、同様に死滅微生物の分解による $\text{NH}_4\text{-N}$ の生成速度は下記の式で表わした。

$$U_n = F_n \times b \times (1 - f) \times X_f \quad (2)$$

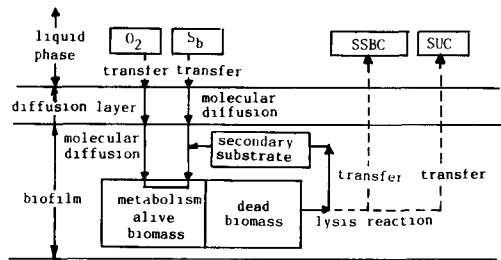
一方、液相において窒素化合物がほとんど存在しない場合については、(1)式を用いると膜内の基質、酸素の収支式および膜表面における基質の移動フラックス、酸素の消費フラックスを以下の(3)~(6)式で表わすことができる。

$$\text{a) 膜内} \quad D_{fs} \frac{d^2 S_f}{dz^2} = \frac{Kms \cdot S_f}{Ks + S_f} \cdot \frac{C_f}{Ko + C_f} X_f - K \times b \times P \times (1 - f) \times X_f \quad (3)$$

$$D_{fc} \frac{d^2 C_f}{dz^2} = \frac{r_2 \cdot Kms \cdot S_f}{Ks + S_f} \cdot \frac{C_f}{Ko + C_f} X_f \quad (4)$$

$$\text{b) 拡散層} \quad J_{sb} = \frac{D_{ws}}{L} (S_b - S_s) \quad (5)$$

$$J_{cb} = \frac{D_{wc}}{L} (C_b - C_s) \quad (6)$$



S_b : Soluble Organic Substrate SUC : Soluble Unbiodegradable Compounds
SSBC: Soluble Slowly Biodegradable Compounds

Fig. 1 Schematic of Lysis Reaction

以下では、二次基質の生成と脱窒反応等における二次基質の利用について実験およびシミュレーションにより検討した。

2.2 実験方法

(A) 二次基質の生成に関する実験

Fig. 2 に示したプラスチック製の実験装置 (容量 250 ml) に後述するように調整した生物膜を設置し、 $\text{pH}=7.0$ の条件下で液相における DO のみをある一定値に制御しながら空曝し、生物膜からの有機物の溶出状況を槽内 COD を測定することにより把握した。その測定期間は 12 時間であった。COD は、とくに断わらない限りテクニコン社のオートアナライザーによる重クロム酸カリウム法により測定を行い、以下の実験でも同様である。用いた生物膜はグルコースを主成分とする人工下水で培養後、上記実験装置に設置し、飛散を防ぐためにその上下をガラスフィルター (TOYO filter paper GC 50 直径 47 mm) により固定した。実験に先立ち、少量の栄養塩を添加した蒸留水を同装置に入れて数日間空曝を行い、液を入れかえた後、上記の実験を開始した。なお、実験は 20°C の恒温室で行い、実験後に生物膜の厚さと密度を測定した。膜厚さの測定については実体顕微鏡を用いて、写真を取り、これより平均した膜厚さを測定した。また、膜密度の測定についてはノギスで測定した膜の諸寸法より計算した膜の容積と下水試験法に従って測定したその VSS とから計算した。両者の測定結果はそれぞれ、 0.154 mm 、 30.3 mg VSS/cm^3 の値であった。

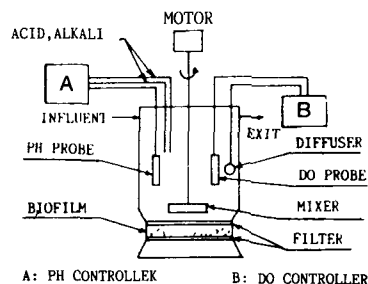


Fig. 2 Experimental Apparatus

(B) 二次基質の利用に関する実験

人工下水 (主成分はペプトン、肉エキス、可溶性でんぷん) を用いて間欠曝気の回分方式で培養した活性汚泥 (約 5 g) を約 10 日間十分に空曝後、 0.4% の生理食塩水で数回洗い、遠心分離機により濃縮 (含水率約 95%) したものを和紙製の小袋 ($4 \times 5\text{ cm}$) に封入し、Fig. 3 に示す反応器中に設置した。この活性汚泥は有機物、窒素およびリンの除去能力を有していることを確認している。実験はこの反応器に亜硝酸ナトリウム (NaNO_2) のみを添加して行い、実験継続中に反応液を約 24 時間おきに採取し、TOYO ろ紙 No. 5C によってろ過後、COD、 $\text{K}_j\text{-N}$ 、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ を測定するとともに、随時に液中の PH、ORP、DO を測定した。ここで、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ についてはイオンクロマトグラフィー法により、 $\text{NH}_4\text{-N}$ についてはオートアナライザー法により測定を行い、その他は下水試験法に従った。実験期間中において反応器は窒素曝気を行い、液はスターラーにより緩速攪拌した。さらに、実験開始時と終了時には液中の各水質項目のほか、汚泥量、単位汚泥量当りの COD、窒素、リンの量、汚泥が封入されている和紙袋中の ORP を測定した。なお、本実験において生物膜ではなく活性汚泥を用いた理由は、生物膜では実験前後の生物量の変化を把握しにくいことと、空曝時に生物膜が分散しやすいためであり、活性汚泥を用いても二次基質生成機構の解明に関しては同様であると考えられる。

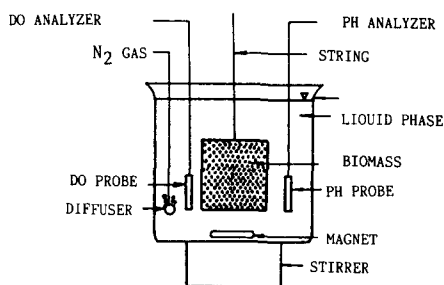


Fig. 3 Experimental Apparatus

2.3 結果と考察

(A) 二次基質の生成に関する実験

槽内 DO 濃度を変化させた場合の COD 溶出フラックスの結果を Fig. 4 に示す。この図より、膜中から有機物の溶出がみられるとともに、DO が高い場合は、生成した有機物は膜内で酸化反応に利用されたと考えられることから、これは微生物による代謝が可能な物質、すなわち二次基質として取扱いうるかと推定される。

また、(3)~(6)式を連立させ、数値計算法を用いてCOD 溶出フラックスを計算した結果をFig.4の実線に示している。膜厚さと密度以外のパラメータ値については後に示すTable 2中のものを用いた。Fig.4において、計算では生物膜から溶出してくる窒素化合物を考慮しておらず、また実験に関しては、用いた生物膜が必ずしも定常に達していない可能性があることや、生物膜の固定に用いたガラスフィルターの影響も考えられるため、実験値と計算値が比較的良好に一致していることについてはそれほど大きな意味を有していない可能性がある。しかしながら、実験値とシミュレーション値の両方が傾向的によく一致していることから、(1)式で表わした二次基質生成のモデル式がある程度妥当性を有するものと考えられる。

(B) 二次基質の利用に関する実験

反応槽内における各種水質パラメータの経時変化をFig.5に示す。NO₂-Nは初期に約44mg/l存在していたものが約95時間経過後にはほぼ除去され、実験中にNO₃-Nは検出されなかった。CODは約95時間経過後には約40mg/lまで増加し、図中には示していないがそのうち約1/2がアンスロン法によって測定される炭水化物であった。K_j-N、NH₄-N、PO₄-Pについては時間とともに増加し、その増加傾向はほぼ零次反応に従っている。溶出速度を計算すると、K_j-Nのそれは0.0232mg N/g・SS・hr、PO₄-Pのそれは0.213mg P/g・SS・hrであり、後者は前者の約9倍の値を示した。また汚泥中のリン含有率は実験前の7.23%から実験後には6.37%に減少していることが確認され、これらのことから、リンの溶出はおもに過剰摂取されていたリンが放出された結果と考えられる。なお本実験における汚泥の減少量は、COD_cr（手分析による重クロム酸カリウム法）で表わすと942.8mgであり、反応終了後の液相および汚泥中のORP値は、直読値でそれぞれ-100mV、-175mVであった。なお、NO₂-NのかわりにNO₃-N（硝酸ナトリウム）のみあるいはこれらの両者を添加して実験を行った場合についても上記とほぼ同じ傾向を示す結果が得られている。

また、NO_x-Nの初期濃度のみを異ならせて上記と同様の方法で実験を行った場合の初期NO_x-N濃度と初期脱窒速度との関係をFig.6に示す。初期脱窒速度は初期NO_x-N濃度とともに増加し徐々に一定値に近づくが、図中の基質添加の結果と比較してもその2/3程度の脱窒速度を有していた。NO_x-Nの組成によって、得られるNO_x-Nの除去速度は若干異なるであろうが、このような傾向は変わらないと考えられる。この結果は、NO_x-Nからの脱窒反応が電子供与体と電子受容体の代謝反応過程と輸送過程においてある程度

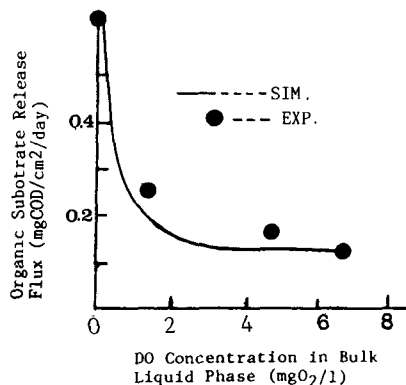


Fig. 4 Effect of DO Concentration in Bulk Liquid Phase on COD Release from a Biofilm

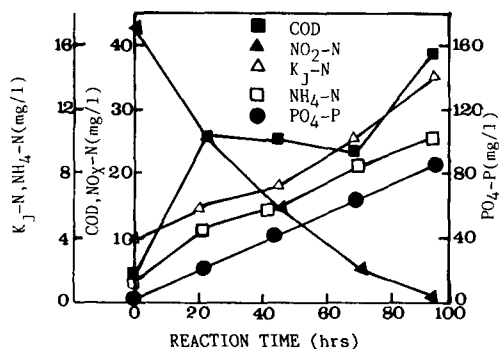


Fig. 5 Change of the Parameters with Time in Liquid Phase

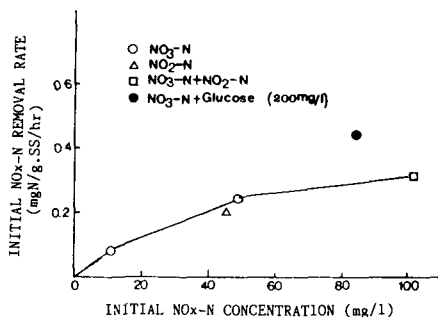


Fig. 6 Effect of Initial NO_x-N Concentration on Initial NO_x-N Removal Rate

律速をうけるものの、二次基質を利用しながらかなりの程度まで進行しうることを示している。

以上の一連の結果より、これらの実験では外部基質を供給していないことから、 $\text{NO}_x\text{-N}$ の脱窒による除去あるいはリンの放出が、おもに死滅微生物のLysis反応に伴う二次基質を利用して行われたと推定される。このような二次基質の組成については今後さらに検討していく必要がある。

3. 有機物と窒素化合物の同時除去のモデル化

生物膜においては、有機物の酸化反応および窒素化合物の硝化・脱窒反応が同時に進行し、また各種物質の膜内外における輸送が関与するため、非常に複雑な系となっている。本研究では生物膜における有機物の酸化、硝化・脱窒反応に関連する水質項目としてCOD、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_x\text{-N}$ 、DO、アルカリ度の5項目をとりあげ、定常状態におけるそれらの膜内での輸送と、それらが相互に微生物の反応活性に及ぼす影響を考慮した有機物の酸化反応および窒素化合物の硝化・脱窒反応の動力学式とをあわせた膜内の各物質収支式をそれぞれTable 1の(7)~(11)式で表わした。たとえば(7)式は有機性基質の動力学式であり、左辺は拡散による輸送

Table 1 Kinetic Model for Substrates and Nitrogen Removal in a Biofilm

Within Biofilm		
Substrate	$D_{fs} \frac{d^2 S_f}{dz^2} = \frac{K_{ms} \cdot S_f}{K_s + S_f} \cdot \frac{C_f}{K_o + C_f} X_f + \beta \frac{K_{mc_3} \cdot C_{2f}}{K_{c_2} + C_{2f}} \cdot \frac{S_f}{K_s + S_f} \cdot \frac{K_{or}}{K_{or} + C_f} X_f - K \cdot b \cdot P \cdot (1-f) \cdot X_f$	(7)
Oxygen	$D_{fc} \frac{d^2 C_f}{dz^2} = r_2 \frac{K_{ms} \cdot S_f}{K_s + S_f} \cdot \frac{C_f}{K_o + C_f} X_f + r_n \frac{K_{mc_2} \cdot C_{1f}}{K_{c_1} + C_{1f}} \cdot \frac{C_f}{K_o + C_f} \cdot \frac{A_f}{K_f + A_f} X_f$	(8)
$\text{NH}_4\text{-N}$	$D_{fc_1} \frac{d^2 C_{1f}}{dz^2} = (1 + Y_2 \cdot F_n) \frac{K_{mc_2} \cdot C_{1f}}{K_{c_1} + C_{1f}} \cdot \frac{C_f}{K_o + C_f} \cdot \frac{A_f}{K_f + A_f} X_f - F_n \cdot b \cdot (1-f) \cdot X_f$ $+ Y_1 \cdot F_n \left[\frac{K_{ms} \cdot S_f}{K_s + S_f} \cdot \frac{C_f}{K_o + C_f} X_f \right]$	(9)
$\text{NO}_x\text{-N}$	$D_{fc_2} \frac{d^2 C_{2f}}{dz^2} = \frac{K_{mc_3} \cdot C_{2f}}{K_{c_2} + C_{2f}} \cdot \frac{S_f}{K_s + S_f} \cdot \frac{K_{or}}{K_{or} + C_f} X_f - \frac{K_{mc_2} \cdot C_{1f}}{K_{c_1} + C_{1f}} \cdot \frac{C_f}{K_o + C_f} \cdot \frac{A_f}{K_f + A_f} X_f$	(10)
Alkalinity	$D_{fa} \frac{d^2 A_f}{dz^2} = (\omega + \sigma \cdot Y_2 \cdot F_n) \frac{K_{mc_2} \cdot C_{1f}}{K_{c_1} + C_{1f}} \cdot \frac{C_f}{K_o + C_f} \cdot \frac{A_f}{K_f + A_f} X_f + \sigma \cdot Y_1 \cdot F_n \frac{K_{ms} \cdot S_f}{K_s + S_f} \cdot \frac{C_f}{K_o + C_f} X_f$ $- \theta (1 - Y_3 \cdot F_n) \frac{K_{mc_3} \cdot C_{2f}}{K_{c_2} + C_{2f}} \cdot \frac{S_f}{K_s + S_f} \cdot \frac{K_{or}}{K_{or} + C_f} X_f - \sigma \cdot F_n \cdot b \cdot (1-f) X_f$	(11)
Outside Biofilm		
	$J_{sb} = \frac{D_{ws}}{L} (S_b - S_s) \quad (5)$	
	$J_{cb} = \frac{D_{wc}}{L} (C_b - C_s) \quad (6)$	
	$J_{c_1b} = \frac{D_{wc_1}}{L} (C_{1b} - C_{1s}) \quad (12)$	
	$J_{c_2b} = \frac{D_{wc_2}}{L} (C_{2b} - C_{2s}) \quad (13)$	
	$J_{ab} = \frac{D_{wa}}{L} (A_b - A_s) \quad (14)$	

を、右辺第一項は酸化による消費、第二項は脱窒による消費、第三項はLysis反応による有機性基質の生成をそれぞれ表わしている。(7)(9)式では前章の結果に基づいて、(1)(2)式で表示した二次基質と $\text{NH}_4\text{-N}$ の生成を考慮しており、ここではこれらの有機性基質あるいは $\text{NH}_4\text{-N}$ がそれぞれ外部から供給されるそれらと同様に扱えるものとした。また(7)~(11)式の各式において各水質項目の反応は、基本的にはそれに関与する他の水質項目の反応とのMonod型の複合動力学式で表わせるとした。すなわち、各種の微生物は膜全体にそれぞれ十分量混在し、ここで、Monod型式の $C_i/K_1 + C_i$ は生物膜内の各菌の働きを引き出す活性度と仮定して、最大反応速度定数に係わる補正係数と考へて、環境因子による各菌の活性度を $(C_i/K_1 + C_i) \times X_f$ により近似した。

4. モデルのシミュレーション結果及び考察

本モデルの解析は、膜の底面における各水質項目のフラックスが零であるとともに、液相と膜表面における物質の移動フラックスが等しいと仮定して、Table 1の各式を非線形常微分方程式の多点境界値問題に關する初期値修正法により解き、拡散層の液相側の境界から生物膜の支持体までの各水質項目の濃度分布及びこれらのフラックスの変化を計算した。計算に用いた諸定数値をTable 2に示す。ここで $\text{NO}_x\text{-N}$ に関する液相と膜内での拡散係数は $\text{NO}_2\text{-N}$ と $\text{NO}_3\text{-N}$ のそれらを平均した。また、アルカリ度はおもに重炭酸イオンと炭酸イオンからなるとし、それらの拡散係数を平均してアルカリ度の拡散係数とした。ただし、膜内でのアルカリ度の拡散係数は液相内のその80%⁸⁾に相当すると仮定した。ここで、Table 2に示した K_{ms} , K_s , K_o , Y_1 は生物膜を分散させて測定したものであり、 r_2 は生物膜を用いて測定したものである。

Table 2 Values of Parameters Employed in Biofilm Model

sym.	value	dimension	ref.	sym.	value	dimension	ref.
D_{ws}	0.6	cm^2/day	8)	Kc_2	0.1	$\text{mg N}/\ell$	12)
D_{wc}	1.6	cm^2/day	8)	X_f	30.0	$\text{mg VSS}/\text{cm}^3$	given
D_{wc1}	1.5	cm^2/day	9)	K_f	100.0	$\text{mg asCaCO}_3/\ell$	1)
D_{wc2}	1.4	cm^2/day	9)	b	0.5	$1/\text{day}$	A, 6, 7)
D_{wa}	0.982	cm^2/day	10)	$K \cdot b$	0.45	$1/\text{day}$	measured
D_{fs}	0.44	cm^2/day	8)	P	1.42	$\text{mg COD}/\text{mg VSS}$	
D_{fc}	1.44	cm^2/day	8)	f	0.08	(-)	6)
D_{fc1}	1.2	cm^2/day	9)	F_n	0.1	$\text{mg N}/\text{mg VSS}$	
D_{fc2}	1.3	cm^2/day	9)	Y_1	0.66	$\text{mg VSS}/\text{mg COD}$	measured
D_{fa}	0.75	cm^2/day	10)	Y_2	0.17	$\text{mg VSS}/\text{mg N}$	14)
K_{ms}	5.22	$\text{mg COD}/\text{mg VSS}/\text{day}$	measured	Y_3	-	$\text{mg VSS}/\text{mg N}$	
K_s	62.3	$\text{mg COD}/\ell$	measured	r_2	0.12	$\text{mg O}_2/\text{mg COD}$	measured
K_o	0.5	$\text{mg O}_2/\ell$	measured	r_n	4.33	$\text{mg O}_2/\text{mg N}$	
K_{or}	0.1	$\text{mg O}_2/\ell$	A	ω	7.14	$\text{mg Alkalinity}/\text{mg N}$	
K_{mc2}	0.72	$\text{mg N}/\text{mg VSS}/\text{day}$	10)	β	2.86	$\text{mg COD}/\text{mg N}$	
K_{mc3}	0.48	$\text{mg N}/\text{mg VSS}/\text{day}$	11, 12)	θ	3.57	$\text{mg Alkalinity}/\text{mg N}$	
Kc_1	0.5	$\text{mg N}/\ell$	13)	σ	3.57	$\text{mg Alkalinity}/\text{mg N}$	
L_f	0.05	mm	given	L	0.01	mm	A

Note A: Assumption

4.1 一般的な条件下における各水質項目の挙動

Fig. 7は下水等において通常よくみられるような水質条件下で各水質項目の膜内外の濃度分布を計算した例である。ここでは死滅微生物のLysis反応による二次基質の生成は考慮していない。COD等の各水質の濃度は膜深さ方向に減少し、 $\text{NO}_x\text{-N}$ 濃度についても同様に脱窒反応により減少する様子がみられる。これら水質項目の挙動は水質相互間の関連から予想される傾向と矛盾せず、本モデルは構造的に十分妥当であると考えられる。

4.2 脱窒におよぼす二次基質とDOの影響

(A) 二次基質

Fig. 8とFig. 9は液相での有機性基質が非常に低い(0.5~20 mg COD/ ℓ)条件下で膜内における二次基質の生成を考慮しない場合の計算例である。これらの例では膜内において硝化反応が非常に進んでいるが、

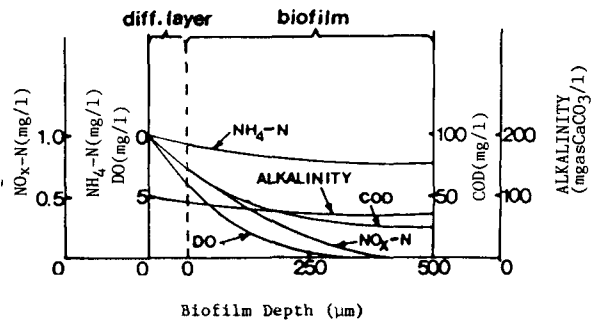


Fig. 7 Concentration Profiles of the Parameters of the Water Quality inside and outside a Biofilm (Normal Case, without Secondary Substrate Considered)

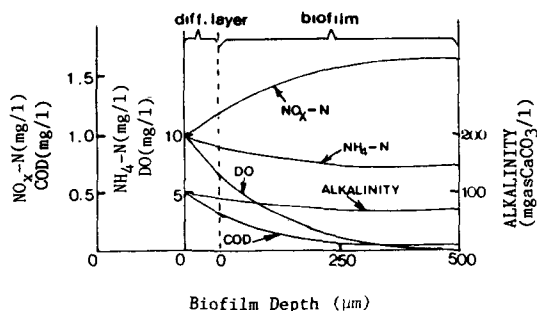


Fig. 8 Concentration Profiles of the Parameters of the Water Quality inside and outside a Biofilm (COD=0.5mg/l, in Bulk Liquid Phase without Secondary Substrate Considered)

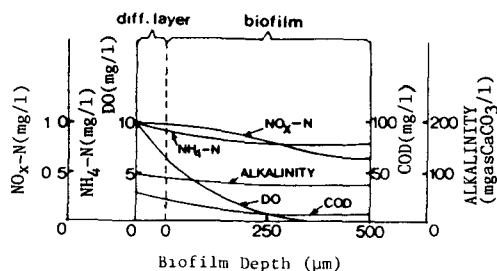


Fig. 9 Concentration Profiles of the Parameters of the Water Quality inside and outside a Biofilm (COD=20mg/l, in Bulk Liquid Phase without Secondary Substrate Considered)

膜深部ではDOが極めて低いにもかかわらず脱窒反応がほとんど生じていない。しかし、実際の処理実験においては外部有機性基質の濃度が低い場合においても脱窒反応が十分に進むことがしばしば経験されており、上記の計算結果はこの経験と対応するものではない。

二次基質の生成を考慮した計算例Fig. 10では考慮していないFig. 9と比較して、同一条件下においても膜深部の低DO領域において明らかに脱窒反応がよく進行している。この図のように液相内の有機性基質濃度が低い場合については、とくに膜内の低DO領域で二次基質が酸化されにくいこともあり、全体として膜深部のほうがCOD濃度が高くなる傾向がみられ、この残存した二次基質が脱窒反応にうまく利用されたと考えられる。このように二次基質の生成を考慮することにより、内生脱窒現象をうまく表現することができた。

(b) 溶存酸素

Fig. 11に示すように、液相内のDOがFig. 10 (DO=10mg/l)と比較してさらに低く (DO=6.0mg/l) となると、二次基質がさらに酸化されにくくなるとともに、膜表面近傍で酸化、脱窒反応により有機性基質が消費されるため、膜深さ方向に有機性基質濃度が高くなる傾向はさらに顕著となり、この場合は有機性基質の膜表面への逆輸送が生じる。この図より、液相内のDOが低いほど二次基質を利用して生じた脱窒反応が活発になることがわかる。逆に液相内のDOが非常に高い場合 (DO=20mg/l), Fig. 12に示すように内生脱窒反応が起こりにくく、二次基質を含む有機性基質も膜全体で消費されることから膜深部におけるCODの増加がみられない。これらの計算結果により、生物膜における内生脱窒反応については、DOが非常に重要な操作因子であることが推測される。

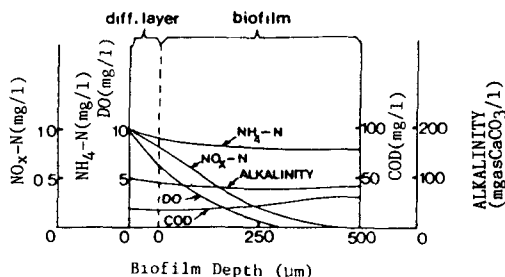


Fig. 10 Concentration Profiles of the Parameters of the water Quality inside and outside a Biofilm (COD=20mg/l, DO=10mg/l in Bulk Liquid Phase, Secondary Substrate Considered)

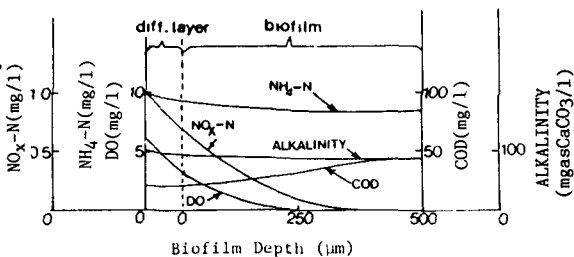


Fig. 11 Concentration Profiles of the Parameters of the Water Quality inside and outside a Biofilm (COD=20mg/l, DO=6mg/l, in Bulk Liquid Phase, Secondary Substrate Considered)

4.3 基質代謝におよぼすアルカリ度の影響

Fig. 13 と Fig. 14 は液相内のアルカリ度が異なる場合について計算した結果である。Fig. 13 (液相内におけるアルカリ度 = 20 mg as CaCO_3/l) では、有機性基質の酸化が十分進んでおり、Fig. 13 (液相におけるアルカリ度 = 200 mg as CaCO_3/l) と比較して脱窒反応が生じにくくなっている。これは $\text{NH}_4\text{-N}$ の硝化反応がアルカリ度に律速され、DO がおもに有機性基質の酸化に用いられたためと考えられる。一方、Fig. 14 では、アルカリ度が十分存在するため硝化反応が進み、膜深部において DO がほとんど消費されてしまい、酸素による有機性基質の酸化もあまり生じないことも作用して脱窒反応が十分進行している。

4.4 液相における基質除去フラックス

従来の研究においては、液相における $\text{NH}_4\text{-N}$ 除去フラックスにおよぼす基質、アルカリ度の影響および液相における $\text{NO}_x\text{-N}$ 除去フラックスにおよぼす基質、DO の影響については、定量的な検討がほとんど行われていない。本節では、上記モデルのシミュレーションによりこれらの影響について検討を行った。

(A) $\text{NH}_4\text{-N}$ の除去

Fig. 15 に液相内の有機性基質濃度と $\text{NH}_4\text{-N}$ の除去フラックスとの関係を示す。液相内の有機性基質濃度が高くなるにつれて、その除去フラックスが低下している。これは有機性基質濃度が高くなると、その酸化反応に消費される酸素量が多くなり、硝化反応が律速されるためと考えられる。また、液相における $\text{NH}_4\text{-N}$ 除去フラックスと液相内におけるアルカリ度との関係については Fig. 16 に示すように Monod 型に近い曲線を描くことが判明した。

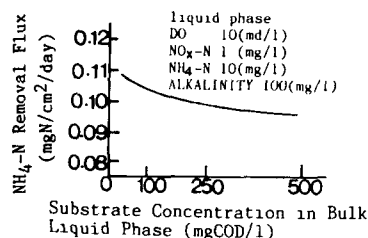


Fig. 15 Effect of Substrate Concentration in Bulk Liquid Phase on $\text{NH}_4\text{-N}$ Removal Flux

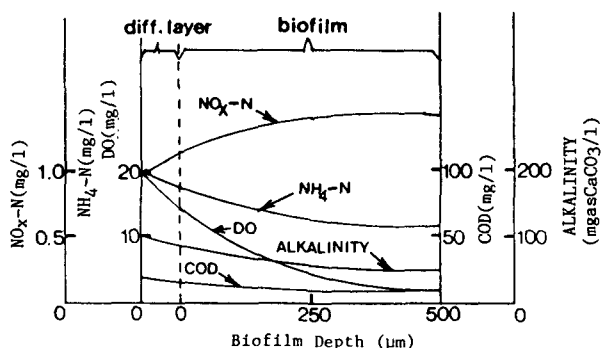


Fig. 12 Concentration Profiles of the Parameters of the Water Quality inside and outside a Biofilm (COD=20mg/l, DO=20mg/l, in Bulk Liquid Phase, Secondary Substrate Considered)

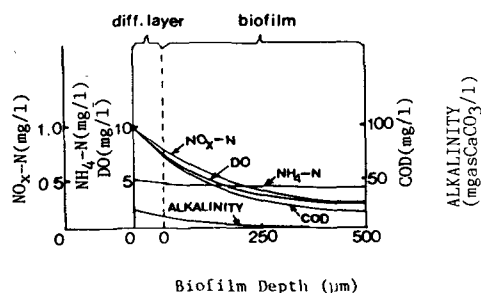


Fig. 13 Concentration Profiles of the Parameters of the Water Quality inside and outside a Biofilm (Alkalinity=20mg/l, in Bulk Liquid Phase, Secondary Substrate Considered)

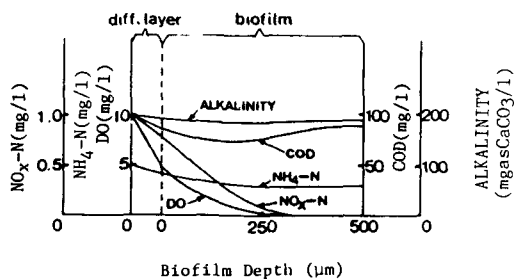


Fig. 14 Concentration Profiles of the Parameters of the Water Quality inside and outside a Biofilm (Alkalinity=200mg/l, in Bulk Liquid Phase, Secondary Substrate Considered)

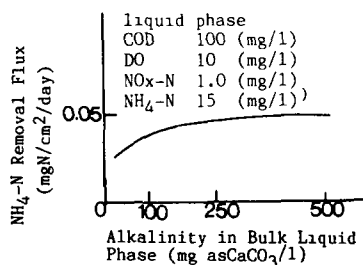


Fig. 16 Effect of Alkalinity in Bulk Liquid phase on $\text{NH}_4\text{-N}$ Removal Flux

(B) $\text{NO}_x\text{-N}$ の除去

Fig. 17 は液相内の基質濃度と膜表面における $\text{NO}_x\text{-N}$ の除去フラックスとの関係を示したものである。液相内の有機性基質濃度が高くなると、その除去フラックスが増加し、一定値に近づく傾向がみられる。これは液相内の有機性基質濃度が高くなるにつれ、膜内における脱窒反応速度も最大に近づくためと考えられる。また、液相側の $\text{NO}_x\text{-N}$ 除去フラックスと液相内の DO 濃度との関係を Fig. 18 に示す。DO 濃度の増加とともに除去フラックスが低下する理由は、DO 濃度が高くなると膜内での $\text{NH}_4\text{-N}$ の硝化反応が活発化し $\text{NO}_x\text{-N}$ の生成速度が大きくなるが、一方脱窒反応が進行しないため $\text{NO}_x\text{-N}$ の液相から膜外への輸送が遅くなるためと考えられる。

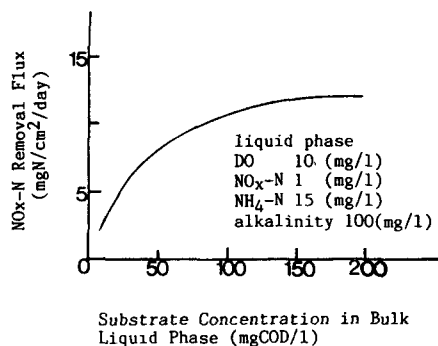


Fig. 17 Effect of Substrate Concentration in Bulk Liquid Phase on $\text{NO}_x\text{-N}$ Removal Flux

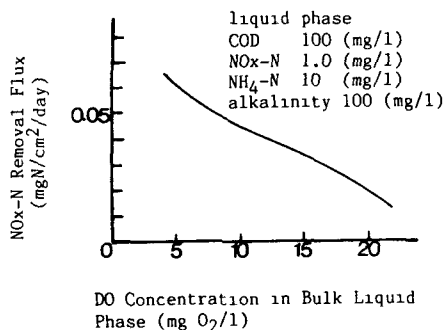


Fig. 18 Effect of DO Concentration in Bulk Liquid Phase on $\text{NO}_x\text{-N}$ Removal Flux

5. 有機性基質除去に関するシミュレーションと実験的検討

5.1 実験方法と装置

グルコースを主成分とする人工下水で培養した生物膜を Fig. 19 に示した実験装置（プラスチック製、容量 250 ml）に設置し、DO を 7.0 mg/l、pH を 7.0 に制御しながら、所定濃度に設定したグルコース反応液を連続的に流入させ、流出 COD 濃度が一定になるまで実験を継続し、その時点の液相内の COD 除去フラックスをもとめた。実験は各流入 COD 濃度について別個に行い、実験後、用いた各生物膜の厚さと密度を前記のように測定したところほぼ同一であったが、平均してそれぞれ 0.114 (mm)、27.0 (mg VSS/cm³) の値を得た。なお、実験は恒温室（ $20 \pm 1^\circ\text{C}$ ）内で行い、流入水の槽内滞留時間は約 4 時間、槽内攪拌速度は 100 rpm であった。

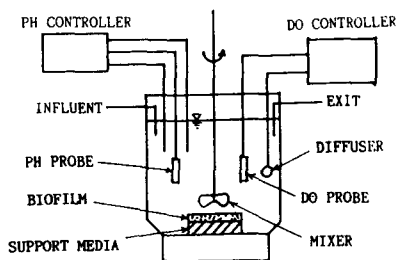


Fig. 19 Experimental Apparatus

5.2 実験結果とシミュレーションとの比較

実験結果と上記モデルによるシミュレーション結果とを Fig. 20 に示す。実験では液相内の COD の増加とともに COD 除去フラックスも増加しており、シミュレーション結果はこの傾向をよく表現している。両者の値が一致しない原因としては膜厚さ等各種パラメータの測定上の誤差や一部の文献値を使用したことなどが考えられる。

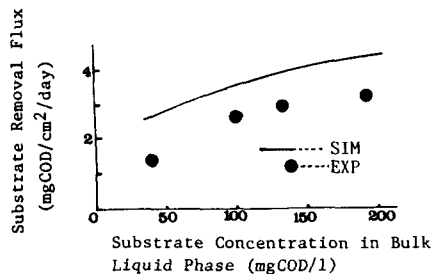


Fig. 20 Comparison between Experimental Values and Model Simulations for Organic Substrate Removal in a Biofilm

本実験は窒素化合物が少ない系での実験であるため、

上記モデルの検証には必ずしも十分なものではないが、本章および前章における検討から本モデルの妥当性がある程度確認されたため、今後、流入水質を種々変化させた系での実験を行っていく予定である。

6. まとめ

生物膜による有機物および窒素の同時除去を記述するモデルの作成を目的として、微生物の Lysis 反応による二次基質の生成と利用を考慮しながら、理論的および一部実験的な検討を行い、以下の知見を得た。

- (1) 微生物の Lysis 反応による有機物、窒素等の液相への溶出現象が観察され、有機物の一部は二次基質として有機物酸化、脱窒等の代謝反応に利用される。
- (2) 二次基質の生成速度が零次反応に従うとすると、液相に溶出してきた有機物濃度との実験値とシミュレーション値は比較的よく一致する。
- (3) 有機物と窒素化合物の同時除去のモデル化、シミュレーションを行った結果、各種水質項目の膜内外の挙動を十分に表現することができ、その挙動は水質項目間の関連から予想される結果と矛盾しないものであった。
- (4) 液相内の有機物濃度と DO 濃度が比較的低い場合、二次基質を考慮することにより内生脱窒をうまく表現できることが上記モデルのシミュレーションにより明らかになった。
- (5) 有機物除去の実験からもとめた除去フラックスはシミュレーション結果と傾向的に一致し、上記項目(3)の結果をもあわせると、本モデルが膜内外の水質挙動の予測に有効であると考えられた。

【参考文献】

- 1) Y. Terashima and M. Ishikawa; Wat. Sci. Tech. 17, Amsterdam, 291 (1984)
- 2) 増田, 渡辺, 石黒; 土木学会第 40 回年次学術講演会講演概要集(Ⅱ), 961(1984)
- 3) S. E. Strand, et al.; Water Res., 19 (3), 335 (1985)
- 4) 南部敏博ら; 第 20 回水質汚濁学会講演集, 245(1985)
- 5) たとえば, 大森英昭; し尿系汚水の処理に関する研究, 京都大学学位論文, 181(1978)
- 6) G. V. R. Marais, et al.; Prog. Wat. Tech., 12, 47 (1980)
- 7) A. Gaudy, E. Gaudy; "Microbiology for Environmental Scientists and Engineers", 474, McGraw-Hill Inc. (1981)
- 8) K. Williamson; Proceeding of the 31st industrial Waste Conference, Purdue Univ., 267 (1976)
- 9) Williamson & McCarty; JWPCF, 48 (1), (1976)
- 10) "物性定数" 第 3 集, 329, 丸善(1985)
- 11) 石川, 中西; 衛生工学研究論文集, 19, 126(1983)
- 12) S. Moore, et al.; Water Res.; 5 (7), 445 (1971)
- 13) K. J. Williamson, et al.; Biotechnology & Bioengineering, 17 (6), 915 (1975)
- 14) 井出哲夫編; 水処理工学, 技報堂(1976)

【記号】

A_b ; 液相内のアルカリ度 ($\text{mg asCaCO}_3/\text{cm}^3$)	A_f ; 膜内のアルカリ度 ($\text{mg asCaCO}_3/\text{cm}^3$)
A_s ; 膜表面のアルカリ度 ($\text{mg asCaCO}_3/\text{cm}^3$)	b ; lysis 定数 (1/day)
C_b ; 液相中の酸素濃度 ($\text{mg O}_2/\text{cm}^3$)	C_f ; 膜内における酸素濃度 ($\text{mg O}_2/\text{cm}^3$)
C_i ; 各水質項目の濃度 (mg/cm^3)	C_s ; 膜表面における酸素濃度 ($\text{mg O}_2/\text{cm}^3$)
C_{1b} ; 液相内の $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度 ($\text{mg N}/\text{cm}^3$)	C_{1f} ; 膜内の $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度 ($\text{mg N}/\text{cm}^3$)
C_{1s} ; 膜表面の $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度 ($\text{mg N}/\text{cm}^3$)	C_{2b} ; 液相内の $\text{NO}_x\text{-N}$ 濃度 ($\text{mg N}/\text{cm}^3$)
C_{2f} ; 膜内の $\text{NO}_x\text{-N}$ 濃度 ($\text{mg N}/\text{cm}^3$)	C_{2s} ; 膜表面の $\text{NO}_x\text{-N}$ 濃度 ($\text{mg N}/\text{cm}^3$)
C_{3f} ; 膜内における N_2 濃度 (液体換算, $\text{mg N}_2/\text{cm}^3$)	D_{fa} ; 膜内のアルカリ度の拡散係数 (cm^2/day)

D_{fc} ; 膜内の酸素の拡散係数 (cm^2/day)	D_{fc_1} ; 膜内の $\text{NH}_4\text{-N}$ の拡散係数 (cm^2/day)
D_{fc_2} ; 膜内の $\text{NO}_x\text{-N}$ の拡散係数 (cm^2/day)	D_{fs} ; 膜内における基質 (グルコース) の拡散係数 (cm^2/day)
D_{wa} ; 液相内のアルカリ度の拡散係数 (cm^2/day)	D_{wc} ; 液相内の酸素拡散係数 (cm^2/day)
D_{wc_1} ; 液相内の $\text{NH}_4\text{-N}$ の拡散係数 (cm^2/day)	D_{wc_2} ; 液相内の $\text{NO}_x\text{-N}$ の拡散係数 (cm^2/day)
D_{ws} ; 液相内の基質 (グルコース) 拡散係数 (cm^2/day)	f ; 微生物体の中に占める非生分解性物質の割合 (—)
F_n ; 微生物体における窒素の含有率 ($\text{mg N}/\text{mg VSS}$)	J_{ab} ; 膜外におけるアルカリ度の輸送フラックス ($\text{mg アルカリ度}/\text{cm}^2/\text{day}$)
J_{cb} ; 液相から膜表面への酸素輸送フラックス ($\text{mg O}_2/\text{cm}^2/\text{day}$)	J_{c_1b} ; 膜外における $\text{NH}_4\text{-N}$ 輸送フラックス ($\text{mg N}/\text{cm}^2/\text{day}$)
J_{c_2b} ; 膜外における $\text{NO}_x\text{-N}$ 輸送フラックス ($\text{mg N}/\text{cm}^2/\text{day}$)	J_{sb} ; 膜外における基質輸送フラックス ($\text{mg COD}/\text{cm}^2/\text{day}$)
K ; 二次基質への分解率 (—)	K_{c_1} ; 硝化飽和定数 ($\text{mg N}/\text{cm}^3$)
K_{c_2} ; 脱窒飽和定数 ($\text{mg N}/\text{cm}^3$)	K_f ; アルカリ度飽和定数 ($\text{mg アルカリ度}/\text{cm}^3$)
K_1 ; 各水質項目の飽和定数 (mg/cm^3)	K_{mc_2} ; 最大硝化反応速度定数 ($\text{mg N}/\text{mg VSS}/\text{day}$)
K_{mc_3} ; 最大脱窒反応速度定数 ($\text{mg N}/\text{mg VSS}/\text{day}$)	K_{ms} ; 最大基質消費速度定数 ($\text{mg COD}/\text{mg VSS}/\text{day}$)
K_o ; 酸素飽和定数 ($\text{mg O}_2/\text{cm}^3$)	K_{or} ; 脱窒反応における酸素の飽和定数 ($\text{mg O}_2/\text{cm}^3$)
K_s ; 基質飽和定数 ($\text{mg COD}/\text{cm}^3$)	L ; 膜表面における拡散層の厚さ (cm)
L_f ; 膜厚さ (cm)	P ; CODと微生物量の変換係数 ($\text{mg COD}/\text{mg VSS}$)
r_2 ; 基質酸化率 ($\text{mg O}_2/\text{mg COD}$)	r_n ; 硝化に必要な酸素消費量 ($\text{mg O}_2/\text{mg N}$)
S_b ; 液相中の基質濃度 ($\text{mg COD}/\text{cm}^3$)	S_f ; 生物膜内における基質濃度 ($\text{mg COD}/\text{cm}^3$)
S_s ; 膜表面における基質濃度 ($\text{mg COD}/\text{cm}^3$)	U_n ; Lysisによる $\text{NH}_4\text{-N}$ の生成速度 ($\text{mg N}/\text{cm}^3/\text{day}$)
U_s ; 二次基質の生成速度 ($\text{mg COD}/\text{cm}^3/\text{day}$)	X_f ; 微生物密度 ($\text{mg VSS}/\text{cm}^3$)
Y_1 ; COD除去による汚泥転換率 ($\text{mg VSS}/\text{mg COD}$)	Y_2 ; 硝化による汚泥転換率 ($\text{mg VSS}/\text{mg N}$)
Y_3 ; 脱窒による汚泥転換率 ($\text{mg VSS}/\text{mg N}$)	Z ; 膜深さ方向の距離 (cm)
β ; 脱窒に利用されるCOD換算係数 ($\text{mg COD}/\text{mg N}$)	θ ; 脱窒により生成するアルカリ度の換算係数 ($\text{mg アルカリ度}/\text{mg N}$)
σ ; 細菌合成に消費されるアルカリ度の換算係数 ($\text{mg アルカリ度}/\text{mg N}$)	ω ; 硝化に必要なアルカリ度の換算係数 ($\text{mg アルカリ度}/\text{mg N}$)