

(20) 屈曲構造モデルから評価した水処理生物膜内の拡散係数

ESTIMATION OF SUBSTRATE DIFFUSION COEFFICIENT WITHIN
BIOFILM BY A TORTUOUS STRUCTURE MODEL

大橋 晶良^{*}・原田 秀樹^{**}・桃井 清至^{**}・黒川 岳司^{***}
Akiyoshi OHASHI^{*}, Hideki HARADA^{**}, Kiyoshi MOMONOI^{**}, Takeshi KUROKAWA^{***}

ABSTRACT ; A geometric model is proposed herein to quantify relationship between diffusion coefficient within biofilm and dry density of biofilm. This model describes a tortuosity structure of porosity in biofilm consisting of either bacillary cells or spherical cells. Nitrite diffusion coefficients in seven kinds of particles layers, which consisted of glass beads or vinylon fibers, were measured for verification of the model proposed. The results of the experiment gave good agreement with the theoretical values estimated by the model. The diffusion coefficient in the particles layers estimated from the model was affected neither by particle size nor by the difference in shape between spherical and bacillary at a porosity above about 0.3. The model predicts that diffusion coefficient within biofilm decreases with increasing biofilm density, leading to about 80% of that in water when the dry density is 25 g l^{-1} .

KEYWORDS ; Biofilm dry density, Biofilm porosity, Biofilm reactor, Diffusion coefficient, Tortuosity factor.

1. はじめに

生物膜内での物質移動は、Fickの拡散法則で記述される場合が多く、拡散係数が重要なパラメーターとなる。生物膜型水処理装置の合理的な設計等にあたっては、基質の生物膜内拡散係数の評価が必要である。このため、各種の装置を用いて生物膜内拡散係数 D_b の測定が試みられている。測定値は、水中の拡散係数 D_w の値の10~110%と幅広い範囲に渡っている^{1~8)}。また、 D_b/D_w の値として80%近辺の測定値が数多く、そのためか、生物膜法に関する研究では、 $D_b/D_w=80\%$ が採用されていることが多い^{9,10)}。しかしながら、生物膜拡散係数は膜密度や膜内間隙構造の違いにより影響されると考えられ、 D_b/D_w の値として80%を採用する妥当性は十分とは言えない。

本研究の目的は、生物膜内拡散係数と膜密度の関係を定量化し、生物膜内での物質移動現象を明らかにすることにある。ここで、直接に非常に薄い生物膜を用いて拡散実験を行うならば、その結果は従来の報告から何等進展しないであろう。そこで視点を換え、球菌や桿菌から構成される生物膜を想定して、1)球粒子群と桿状粒子群の多孔体内の間隙屈曲構造をモデル化して、拡散屈曲係数の算定式を提示する。2)多孔体(ビーズとビニロン繊維群)内の拡散実験より、本モデルの適合性を検証する。3)本モデルを生物膜に適用し、生物膜密度の関数となる生物膜内拡散係数の算定式を提示し、既報の測定値と比較検討する。さらに、4)生物膜内拡散係数の見積りの誤りが生物膜の処理性能にどの程度影響を及ぼすか、すなわち生物膜表面の基質フラックスに及ぼす拡散係数の影響についての検討も行った。

2. 多孔体内の拡散

2.1 拡散係数と屈曲係数の定義

* 呉工業高等専門学校土木工学科 (Dept. of Civil Eng., Kure National College of Technology)

** 長岡技術科学大学工学部建設系 (Dept. of Civil Eng., Nagaoka University of Technology)

*** 熊本大学工学部土木環境工学科学生 (Dept. of Civil Eng., Kumamoto University)

水で満たされた様々な多孔体内の拡散現象はFickの法則で表現される場合が多い。多孔体内での拡散物質は固相に阻まれ屈曲しながら拡散するため、拡散係数には拡散状態によって種々の名称が使われている。しかし、それらの名称は各種の研究においてまちまちで、また混同して使用されていることがある。そこで種々の拡散係数の名称を統一し、本研究における定義を明確にしておく。

間隙率 ε を有する多孔体内単位断面当りの物質移動速度 F は、式(1)～(3)のように表すことが可能である。

$$F = -D_e \frac{dC}{dx} \quad \dots\dots(1) \quad F = -\varepsilon D_i \frac{dC}{dx} \quad \dots\dots(2) \quad F = -\frac{\varepsilon}{\alpha^2} D_w \frac{dC}{dx} \quad \dots\dots(3)$$

ここに、 C : 拡散物質濃度、 x : 物質の移動方向を正とする座標である。式(1)の表現は、多孔体内の固相部分の影響を考慮に入れないで、多孔体の全断面を拡散の場とみなしたもので、 D_e を有効拡散係数と呼ぶ。式(2)は、多孔体内の固相部分の影響を考慮し、固相部分を除いた間隙部分を拡散の場としたのもで、 D_i を内部拡散係数と呼ぶ。式(3)は、多孔体の構造を並列細孔モデル¹¹⁾で表現したものである。このモデルでは、均一の半径と長さ le をもった多数の細孔が並列に配列して細孔群を形成していると考えたものである。ただし、多孔体内の拡散進路は固相の存在が障害となるために、細孔は屈曲しており、細孔の長さ le は直線で表される拡散距離 l よりも長いものとしている。 α は l と le の比(le/l)であり、多孔体間隙構造の物理的な迂回度を表すもので、 α^2 を屈曲係数と称されている。よって式(3)の D_w は静止流体内に固相が存在しない場合の分子拡散係数である。

有効拡散係数 D_e 、内部拡散係数 D_i 、分子拡散係数 D_w を用いたときの多孔体内一次元拡散方程式は、次の式(4)～(6)で表される。

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \dots\dots(4) \quad \varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} = \varepsilon D_i \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \dots\dots(5) \quad \varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\varepsilon}{\alpha^2} D_w \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \dots\dots(6)$$

ここに、 t : 時間である。有効拡散係数 D_e 、内部拡散係数 D_i と分子拡散係数 D_w の相互関係は、式(1)～(3)あるいは式(4)～(6)より次のようになる。

$$D_e = \frac{\varepsilon}{\alpha^2} D_w, \quad D_i = \frac{1}{\alpha^2} D_w \quad \dots\dots(7)$$

生物膜の基質除去モデルにおいて、生物膜表面での基質フラックスを表現するときには、式(1)が採用され、一方、生物膜内の基質濃度プロファイル表現には、式(5)が採用されている場合がほとんどである。 D_e と D_i の値は異なっているにも関わらず、従来の研究では生物膜内の拡散係数 D_b として内部拡散係数と有効拡散係数のどちらを用いているのか、曖昧のようにみうけられる。

2.2 粒子群内の屈曲構造モデル

有効拡散係数 D_e あるいは内部拡散係数 D_i は、屈曲係数 α^2 の値が評価できれば、式(7)を用いて算出することができる。多孔体内の屈曲係数は、触媒粒子で3～6程度の値が用いられている¹¹⁾が、定量的に把握されるまでには至っていない。そこで本節では、粒子群から構成されている多孔体内の間隙構造をモデル化し、迂回度 α の算定式を提示する。生物膜の細菌は球菌と桿菌を想定して、粒子は球と桿状体について、また球では粒子群が密と疎のときでは間隙構造が異なると考え、間隙率が大きい(疎な)場合と小さな(密な)場合の、3種類の状態について別々に下記の屈曲構造モデルを構築した。

(1) 疎な球粒子群内

直径 d の球粒子群がFig. 1に示すようなランダムに疎な状態で配置されている多孔体の断面は、様々な大きさの円がランダムに分布(b)している。この断面を同一の円が規則的に配置されている(c)と仮定し、拡散経路長を求める。この時、多孔体のどの断面も同じになるように、球粒子を体積と表面積が等価な円柱に置き換える。円柱の断面積 A_m と周長 S_m は、球粒子の体積 $V_p(=\pi d^3/6)$ と表面積 $S_p(=\pi d^2)$ から次式を満たす必要がある。

$$A_m = \frac{V_p}{d} = \frac{\pi d^2}{6} \quad \dots\dots (8)$$

$$S_m = \frac{S_p}{d} = \pi d \quad \dots\dots (9)$$

ところが⁸, A_m と S_m を同時に満足するような円は存在せず, 球粒子の平均断面を楕円にする必要がある。そこで, Fig. 2 に示すように球粒子を角度 θ 傾斜した直径 a , 長さ la の円柱に置き換える。等価円柱の断面である楕円の短軸 a と長軸 b の関係は次のようになる。

$$\cos\theta = \frac{d}{l_a} = \frac{a}{b} \quad \dots\dots (10)$$

$$V_p = \frac{\pi d^3}{6} = \frac{\pi a^2}{4} \cdot l_a \quad \dots\dots (11)$$

$$S_p = \pi d^2 = \pi a \cdot l_a \quad \dots\dots (12)$$

式(10)~(12)より, 次式を得る。

$$a = \frac{2d}{3}, \quad b = d \quad \dots\dots (13)$$

なお, $\cos\theta$ は $2/3$ の一定値となる。次に, 球粒子の平均断面に等価な楕円の配置間隔を誘導する。Fig. 3 に間隙率 ε の多孔体の断面モデルを示す。等価な楕円が規則的に配置されていると仮定すると, 拡散方向の粒子間隔 l_x と横断方向の間隔 l_y の比 l_x/l_y は, 楕円同士が互いに接するときの比に等しく, 楕円公式と式(13)から次式のようになる。

$$\frac{l_x}{l_y} = \frac{\sqrt{3}b}{2a} = \frac{3\sqrt{3}}{4} \quad \dots\dots (14)$$

単位断面内の粒子数を m 個とすると

$$m = \frac{1}{l_x} \cdot \frac{1}{l_y} \quad \dots\dots (15)$$

また,

$$m = \frac{1-\varepsilon}{A_m} \quad \dots\dots (16)$$

式(8),(14)~(16)より, l_x は粒径 d と間隙率 ε の関数として次式のように表される。

$$l_x = d \sqrt{\frac{\sqrt{3}\pi}{8(1-\varepsilon)}} \quad \dots\dots (17)$$

Fig. 3 において, P地点からQ地点あるいはP'からQ'に拡散する経路長 l_e は, 次式で表される。

$$l_e = l_x \cdot \frac{b}{2} + \frac{S_m}{4} \quad \dots\dots (18)$$

よって式(9),(13),(17)と(18)より, 屈曲構造モデルによる迂回度 α は, 次式から算定することができる。

$$\alpha = \frac{l_e}{l_x} = 1 + (\pi - 2) \sqrt{\frac{1-\varepsilon}{2\sqrt{3}\pi}} \quad \dots\dots (19)$$

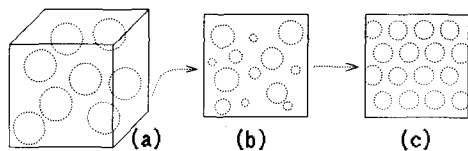


Fig.1 Conceptual representation of tortuous structure model within sparse particles layer. (a): Three-dimensional particles layer. (b): A cross-section of the layer. (c): Rearrangement to an identical-circle regularly. The length of tortuous pathway in pore of (c) is estimated.

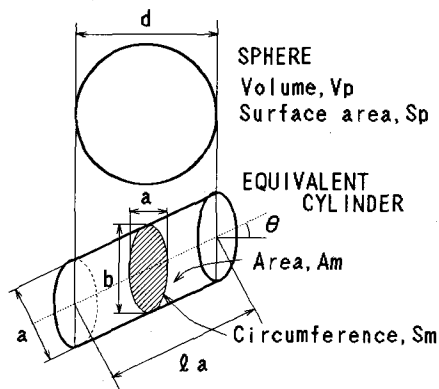


Fig.2 Diagram of the equivalent cylindric particle having equal volume and equal surface area to spherical particle.

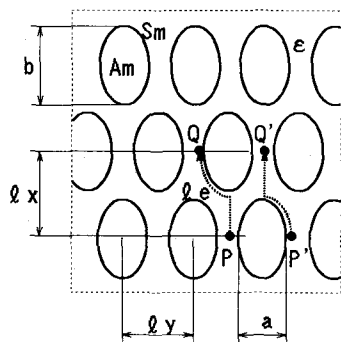


Fig.3 Diagrammatic disposition of the equivalent ellipses and tortuous pathway from P to Q at a model cross-section.

α は ϵ のみに影響し、球粒子の大きさには全く関係しない。なお、球粒子の径に分布がある粒子群内では、迂回数 α の大きな部位があれば、小さな部位も存在する。これを平均化した迂回数 α は、本モデルの概念を適用すると間隙率 ϵ が同じである均一直径粒子群の α と同一となる。

(2) 桿状粒子群内

Fig.4に直径 d 、長さ w の円柱体に直径 d の半球体を両端に付けたような桿状粒子を考える。桿状粒子群の配置は、粒子重心間の距離 l_y が等間隔で、桿状粒子の一端が隣の粒子の上に重なり合うことによって ϕ だけ傾斜していると仮定すると、桿状粒子断面の平均面積 A_m と平均周長 S_m は、次のようになる。

$$A_m = \frac{\pi d^2}{6} \beta \quad \dots\dots (20)$$

$$S_m = \pi \cdot d \cdot \gamma \quad \dots\dots (21)$$

ただし、

$$\beta = \frac{1 + \frac{3}{2} \cdot \frac{w}{d}}{1 + \frac{w}{d} \sqrt{1 - (d/l_y)^2}} \quad \dots\dots (22)$$

$$\gamma = \frac{1 + \frac{w}{d}}{1 + \frac{w}{d} \sqrt{1 - (d/l_y)^2}} \quad \dots\dots (23)$$

桿状粒子の長さ w が0になる、すなわち球体になると $\beta=\gamma=1$ となり、式(20)と(21)は式(8)と(9)の球粒子の A_m 、 S_m と一致する。上記(1)の球状粒子の屈曲構造モデルと同様に、桿状粒子の体積と表面積が等価な傾斜した円柱に置き換える (Fig. 4)。式(20)と(21)を満足する円柱の断面すなわち楕円の短軸 a と長軸 b は次式となる。

$$a = \frac{2\beta}{3\gamma} d, \quad b = \gamma \cdot d \quad \dots\dots (24)$$

桿状粒子群の断面モデルもFig. 3に示した球状粒子と同じとすると、粒子間隔の拡散方向と横断方向の比 l_x/l_y は、

$$\frac{l_x}{l_y} = \frac{3\sqrt{3}}{4} \cdot \frac{\gamma^2}{\beta} \quad \dots\dots (25)$$

となる。単位断面内の粒子数 m も球状粒子モデルの式(15)、(16)と同じであるため l_x は次式で与えられる。

$$l_x = d \sqrt{\frac{\sqrt{3} \pi}{8(1-\epsilon)}} \cdot \gamma \quad \dots\dots (26)$$

また、 l_x 間での拡散経路長 l_e も式(18)で与えられる。従って、迂回数 α は次のようになる。

$$\alpha = \frac{l_e}{l_x} = 1 + (\pi - 2) \sqrt{\frac{1-\epsilon}{2\sqrt{3} \pi}} \quad \dots\dots (27)$$

上式(27)と式(19)とは同一であり、桿状粒子群内の α は球状粒子群内の α と同じ結果が得られた。すなわち粒子密度が小さい場合、迂回数 α または屈曲係数 α' は粒子の形状には全く左右されず、間隙率 ϵ のみにによって決定される。

(3) 密な球粒子群

均一な球粒子群が最も密度の高い六方最密格子配列の状態について考える。多孔体を並列細孔モデル化すると、単位体積内の多孔体は、直径 d_e 、長さ l_e の細管が N 本束ねたものに置き換えられる。間隙率 ϵ を有する

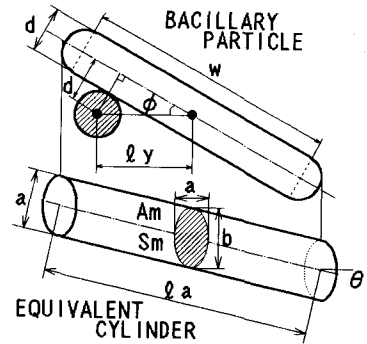


Fig.4 Diagram of bacillary particle and the equivalent cylinder equaling to the volume and the surface area.

単位体積内の直径 d の球粒子数 n は,

$$n = \frac{6(1-\epsilon)}{\pi d^3} \dots\dots (28)$$

である。六方最密格子配列は、Fig. 5 に示すように接触している粒子3個の上に粒子1個が接している。一つの間隙内の拡散物質は、上部一個の粒子のために拡散進路は3つに枝分かれする。進路の1つは、その後別の粒子によって枝分かれしてきた2つの進路と合流して、1つの間隙部ができる。しかし再び一個の上部粒子によって3つに枝分かれする進路となる。従って、多孔体断面内の一個の球粒子につき3つの進路、つまり3本の細孔を受け持つと仮定でき、並列細孔モデルによる細管の本数 N は次式で表される。

$$N = 3\sqrt[3]{n^2} \dots\dots (29)$$

細孔群の総体積は間隙率 ϵ に、また総表面積は球粒子総表面積に等しくする必要があり、次式が成り立つ。

$$N \frac{\pi d_e^2}{4} l_e = \epsilon \dots\dots (30)$$

$$N \pi d_e l_e = n \pi d^2 \dots\dots (31)$$

式(28)～(31)より、 l_e を導くことによって次式の α を得る。

$$\alpha = \frac{l_e}{1} = \sqrt[3]{\frac{3(1-\epsilon)^4}{4\pi\epsilon^3}} \dots\dots (32)$$

上式(32)の迂回度 α も、間隙率 ϵ のみの関数であり、粒子の大きさに影響されない。六方最密格子配列は $\epsilon \approx 0.26$ であるが、この密度近辺の間隙構造がほぼ同じとすると、本節の屈曲構造モデルは間隙率0.26付近でも適用できると推測される。

3. 屈曲構造モデルの検証

前節で提示した屈曲構造モデルの適合性を検証するために、多孔体内の拡散係数を測定した。本モデルでは屈曲係数が粒子の大きさや形状に左右されず、間隙率に影響されることから、粒子径、形状と間隙率を種々変えて実験を行った。

3.1 実験装置および方法

実験装置の概略図をFig. 6 に示す。恒温水槽内のガラス製円筒容器（内径12cm，高さ25cm）に粒子を底部から約10cmの高さまで敷き詰め、水深が3cmになるよう0.01mMのHgCl₂溶液を投入した。水温は25℃に制御した。供した粒子は、Table1に示すようにビーズ 6種類とビニロン繊維 1種類である。間隙率は粒子の密度、

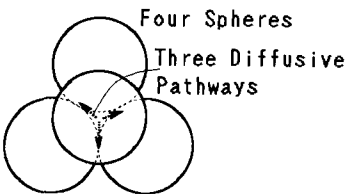


Fig.5 Diffusive pathway model in hexagonal closest packed lattice.

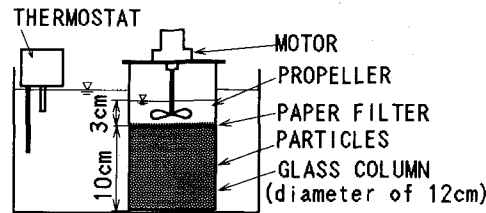


Fig.6 Experimental apparatus for measuring diffusion coefficient within particles layer.

Table 1 Physical properties of particles.

RUN No.	Particles	Diameter (mm)	Length (mm)	Density (g·cm ⁻³)
RUN 1	Glass Beads	0.1		2.49
RUN 2	Glass Beads	0.4		2.49
RUN 3	Glass Beads	0.6		2.49
RUN 4	Glass Beads	0.8		2.49
RUN 5	Glass Beads	0.1 and 0.8*		2.49
RUN 6	Glass Beads	0.4 and 0.6*		2.49
RUN 7	Vinylon Fibers	0.2	12	1.32

*: equal amounts (by weight) of the respective particle-sizes.

投入重量と体積から算出した。上層溶液中に亜硝酸ナトリウム ($100\text{mg}\cdot\text{N}\cdot\text{l}^{-1}$) を 15ml 添加し、上層溶液の濃度が均一になるようにプロペラ攪拌装置でゆるやかに間欠攪拌 (1rpm , 2min 回転, 0.5min 停止) した。上層溶液から 1ml を適切な時間間隔 (4日間で約20回) でサンプリングを行い、上層溶液の $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度の時間的変化を追跡した。 $\text{NO}_2\text{-N}$ の分析はスルファニル・ナフチルエチレンジアミン法によって行った。粒子拡散層と上層溶液との間には、攪拌による移流の発生を防止する目的でろ紙 (TOYOろ紙No.5A) が敷いてある。

3.2 解析方法

本実験では、Fig. 7 に示すように深さ h_p の上層水の初期濃度 $C_p(0)$ が厚さ L の粒子層 (初期濃度は0) へ拡散する系である。実験装置の粒子拡散層と上層溶液との間にはろ紙があり、さらに液境膜が存在するが、ろ紙の厚さは 0.22mm 、間隙率は約70%であり、本屈曲モデルから評価されるろ紙内の迂回度を考慮したろ紙による拡散の影響厚さは、拡散粒子層の厚さ 10cm の約0.5%と極僅かであると考えられるため、ろ紙および液境膜による拡散抵抗は無視できるとして解析した。

拡散係数として有効拡散係数 D_e を用いると粒子層内の拡散方程式は式 (4) で表される。すなわち、

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \dots\dots (4)$$

ここに、 C : 粒子層内での拡散物質濃度、 x : 粒子層上端からの浸透深さである。上層溶液の物質変化速度は上層液から粒子層へのフラックスに等しいので次式の境界条件が成り立つ。

$$-h_p \frac{\partial C_p}{\partial t} = -D_e \frac{\partial C}{\partial x} \bigg|_{x=0} \quad \dots\dots (33)$$

また、容器底部での境界条件は、

$$\frac{\partial C}{\partial x} \bigg|_{x=L} = 0 \quad \dots\dots (34)$$

上層水の $C_p(t)$ が決れば、粒子層内の濃度分布は一義的に決る。式 (4)、(33)、(34) を Crank-Nicolson の陰解法により差分化させ、数値計算から上層水の $C_p(t)$ を求めた。粒子層を 100 分割し、時間ステップは 30 秒とした。上層水濃度の数値計算値は理論平衡濃度に漸近したため、数値計算は良好に行われたと考えられる。上層水濃度の実測値と数値計算値が最もフィットしたときの有効拡散係数 D_e を実験値 D_e とした。

3.3 実験結果および考察

拡散係数測定結果の一例として、RUN-1 の上層溶液の $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度変化を Fig. 8 に示す。○印のプロットは測定値で、実線は測定値との誤差が最小になる時の数値計算値である。測定値はほぼ実線上にあり、また他の RUN も同様な結果が得られており、本実験は良好に行われたと考えられる。

Fig. 9 に間隙率 ε に対する迂回度 α の実験値および屈曲構造モデルによる理論曲線を示す。実験値 α は、式 (7) を用いて測定値 D_e と NO_2^- の水中における

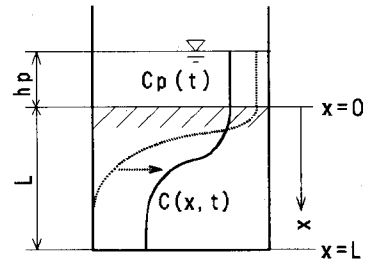


Fig.7 Schematic diagram of nitrite concentration profiles in an experimental column.

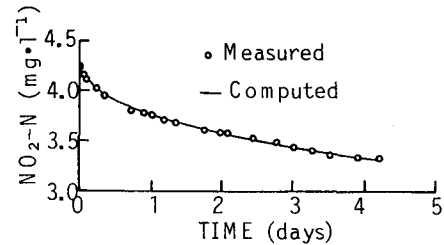


Fig.8 Time dependence of nitrite concentration in the overlying water-column in Run 1.

分子拡散係数 $D_w = 1.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ ¹²⁾ から算出した。理論 α 曲線は、最密状態モデルでの理論を少し密度の小さい領域まで拡張して、疎の屈曲構造モデルに一致するまで伸ばしてある。間隙率 ϵ を幅広く変えた実験が行われなかったが、間隙構造が疎の領域の ϵ が0.4と0.9付近の実験値 α は、バラツキがあるもののほぼ一致した。ビーズ径が異なる RUN-1~4の実験値 α の差異は見られず、 α は粒子の大きさに影響されないことが分かる。また、間隙構造が密な領域のRUN-5の実験値 α も理論値とほぼ一致した。このことから、屈曲構造モデルは拡散係数の推定に有効であると考えられる。

密な間隙構造と疎の構造のターニングポイントの間隙率は、式(19)=式(32)を満たすときの ϵ であり、約0.3となる。生物膜密度と間隙率の関係は次節で論ずるが、間隙率が0.3を下回るような生物膜は希であろう。しかし高密度の生物膜では、屈曲係数 α^2 が急激に大きく、すなわち拡散係数が激減すると考えられる。

4. 生物膜内の拡散

4.1 生物膜内の拡散係数

球菌や桿菌で構成されている生物膜内の拡散係数 D_b は、屈曲構造モデルを適用することによって求めることができる。すなわち水中での分子拡散係数 D_w が既知であるならば、式(7)を用いて有効拡散係数 D_e あるいは内部拡散係数 D_i は算出される。屈曲係数 α^2 は間隙率 ϵ の関数であるため、生物膜内の ϵ の評価が要求されるが、生物膜乾燥密度 ρ_{bd} (乾燥重量/湿潤体積) と間隙率 ϵ には次式の関係が成り立つ¹³⁾。

$$\epsilon = 1 - \frac{\rho_{bd}}{(1 - \xi)\rho_{bdd}} \quad \dots\dots (35)$$

ここに、 ρ_{bdd} は乾燥菌体密度 (乾燥重量/乾燥体積)、 ξ は菌体含水率である。Fig. 10 に $\xi=0.75$ ¹⁴⁾、 $\rho_{bdd}=1.3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ¹⁵⁾を採用した時の ϵ と ρ_{bd} の関係を示した。生物膜内の間隙率は生物膜乾燥密度の増加と共に線形で減少する。 ρ_{bd} が $100 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ 程度になると、 ϵ は0.7と間隙がかなり小さくなる。グラニュール状の生物膜においては、生物膜乾燥密度が試算すると $200 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ に達する¹⁶⁾場合もある。仮に生物膜が非常に高密度の $\rho_{bd}=200 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ でも $\epsilon \approx 0.4$ であり、密な間隙構造と疎の構造のターニングポイントは $\epsilon \approx 0.3$ で

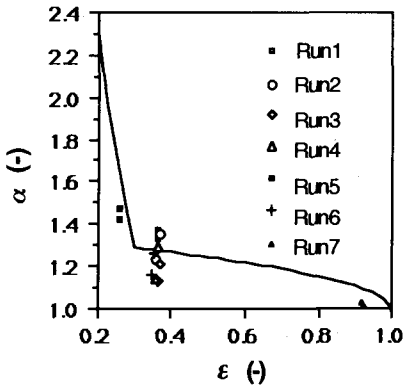


Fig.9 Relationship between tortuosity coefficient α and porosity ϵ in particles layer. Solid line was theoretically estimated by Eqs.(19) and (32).

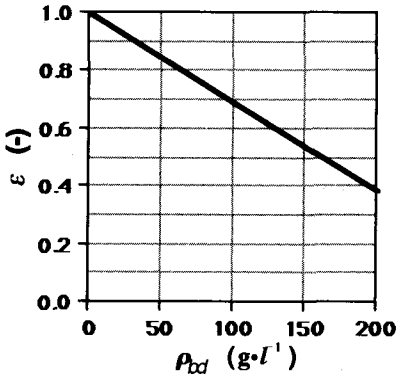


Fig.10 Porosity ϵ of biofilm in relation to biofilm dry density ρ_{bd} at $\xi=0.75$ and $\rho_{bdd}=1.3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

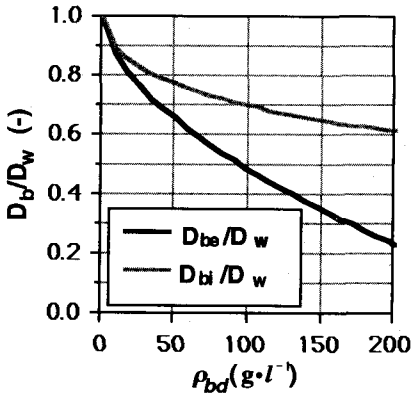


Fig.11 Relationship between the ratio of diffusion coefficient in biofilm D_b to that in water D_w and biofilm dry density ρ_{bd} . D_{be} and D_{bi} are effective and internal diffusion coefficients in biofilm, respectively.

あるため、普通の生物膜乾燥密度を有する生物膜内の間隙構造は疎の屈曲モデルが適用される。

Fig. 11に式(7), (19)あるいは(27)と(35)から算出される生物膜拡散係数 D_b (内部拡散係数 D_{bi} および有効拡散係数 D_{be})/ D_w と生物膜乾燥密度 ρ_{bd} との関係を示す。 D_b は ρ_{bd} に強く影響を受け、 ρ_{bd} の増加と共に減少する。例えば、 ρ_{bd} が $100\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ では生物膜内の D_{be} は純水中の約半分まで低下する。生物膜内の D_{be} と D_{bi} の較差は、 ρ_{bd} の増加と共に広がっており、特に ρ_{bd} が大きい生物膜では D_{be} と D_{bi} を正確に使い分ける必要がある。

4.2 既報との比較

生物膜内の拡散係数は、処理水質を予測・評価するための重要な因子であるため、種々の装置を用いて生物膜内拡散係数が測定されている。また、処理水質とモデルによるシミュレーションから拡散係数を逆算した研究⁶⁻⁸⁾もなされている。

Table 2 Biofilm diffusion coefficients from the literature.

Ref.	Biofilm type	Temp. (°C)	Species	D_b ($10^{-6}\text{cm}^2\cdot\text{sec}^{-1}$)	D_b/D_w (%)	ρ_{bd} ($\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)
1)	Denitrifier culture	20.5	NO_3^-	9.1	56	
			NO_2^-	10.8	67	
2)	Mixed culture	20	O_2	21	100	7
			NH_4^+	16	100	7
			NO_2^-	16	100	7
			NO_3^-	18	110	7
			PO_4^{3-}	8.7	90	7
			glucose	5.0	80	7
3)	<i>Zoogloea ramigera</i>		glucose	0.48	8	
	Mixed culture		glucose	0.6~6.0	10~100	
	Nitrifier culture		O_2	22	90	
			NH_4^+	13	80	
			NO_3^-	14	90	
	Mixed culture	20	O_2	4~20	20~100	50~100
			glucose	0.6~2.1	10~30	50~100
4)	Nitrobacter	20	NH_4^+	12	80	40~110
			NO_2^-	12	86	40~110
			NO_3^-	13	83	40~110
			O_2	22	85	40~110
	Nitrosomonas-Nitrobacter	20	NH_4^+	13	87	40~110
			NO_2^-	12	86	40~110
			NO_3^-	14	100	40~110
			O_2	22	85	40~110
5)	Mixed culture	20	NaBr		50~80	14~26
			glucose		50~80	14~26
			NO_3^-		50~80	14~26
6)	Bacterial slime of sewage	25	O_2	15	63	
			O_2	22	92	
	<i>Zoogloea ramigera</i>	20	O_2	1.8	8.5	
	<i>Aspergillus niger</i>	30	O_2	13.7	52.5	
7)	Mixed culture	22	glucose	2.8	44	
8)	Denitrifier culture	21	NO_3^-	8.2	50	

D_b = Biofilm diffusion coefficient D_w = Diffusion coefficient in pure water
 ρ_{bd} = Biofilm dry density (dry mass / wet volume)

Table 2に既報の測定値 D_b を示す。ただし、 D_b は内部拡散係数か有効拡散係数のどちらの測定なのか定かでない。また、ほとんどの研究は生物膜乾燥密度 ρ_{bd} が明示されていないため、本モデルによる理論値と比較しにくい。測定値の中に ρ_{bd} が $7g \cdot l^{-1}$ の時に D_b/D_w は100%、 $40 \sim 110g \cdot l^{-1}$ の時に $D_b/D_w \approx 85\%$ であり、概ね本理論値と一致している。生物膜の基質除去のシミュレーションにおいて、 D_b/D_w の測定値として80%程度が多く得られているためか、 D_b/D_w として80%を採用した研究が多くあるが、 ρ_{bd} が $25g \cdot l^{-1}$ 程度のときには適切であると考えられる。

4.3 拡散係数のフラックスへの影響

生物膜内の拡散係数は、前述したように生物膜乾燥密度の影響を受け、一定の値を示さない。生物膜基質拡散係数の見積りを誤ると、処理水質の評価にどの程度影響を及ぼすのか、生物膜基質除去モデルを展開して検討した。

処理水質に対する拡散係数の影響を容易に評価するために、基質除去モデルの構築に際して以下の仮定を設けた。生物膜は平板上に形成され、膜厚、膜密度とも均一、生物膜内の基質除去反応は0次あるいは1次反応であり、液境膜の拡散抵抗は無視する。また、生物膜は時間に対して定常状態であるとする、生物膜内での物質収支式は、次のように表される。

$$D_{bi} \frac{d^2 S}{dx^2} = r \quad \dots\dots (36)$$

ただし、0次反応： $r = k_0 \cdot \rho_{bd}$

1次反応： $r = k_1 \cdot \rho_{bd} \cdot S$

ここに、 S ：基質濃度、 r ：生物膜内単位体積当りの基質消費速度、 k_0 、 k_1 ：0次あるいは1次反応における生物膜単位乾燥重量当りの基質消費速度定数である。

上式(36)を液相基質濃度 S_b と生物膜厚さ δ を使って生物膜内無次元基質濃度 $S^* = S/S_b$ 、無次元基質浸透深さ $x^* = x/\delta$ を用いて変形すると、次式が得られる。

$$0\text{次反応：} \quad \frac{d^2 S^*}{dx^{*2}} = \phi_0^2 \quad \dots\dots (37)$$

$$1\text{次反応：} \quad \frac{d^2 S^*}{dx^{*2}} = \phi_1^2 \cdot S^* \quad \dots\dots (38)$$

ここに、 ϕ_0 、 ϕ_1 はシューレモジュラスとよばれ、次のよう定義される。

$$\phi_0 = \delta \sqrt{\frac{k_0 \rho_{bd}}{S_b D_{bi}}} \quad \dots\dots (39)$$

$$\phi_1 = \delta \sqrt{\frac{k_1 \rho_{bd}}{D_{bi}}} \quad \dots\dots (40)$$

0次反応の場合は基質が生物膜内に完全に浸透していない（部分浸透）、1次反応の場合は基質が生物膜内を完全に浸透している（完全浸透）状態とすると、境界条件は次のようになる。

0次反応：

$$S^*|_{x^*=0} = 1, \quad S^*|_{x^*=x_1^*} = 0, \quad \frac{dS^*}{dx^*}|_{x^*=x_1^*} = 0 \quad \dots\dots (41)$$

1次反応：

$$S^*|_{x^*=0} = 1, \quad \frac{dS^*}{dx^*}|_{x^*=1} = 0 \quad \dots\dots (42)$$

ここに、 x_1^* は、0次反応において生物膜内の途中で基質が0となる無次元基質浸透深さである。式(37)および式(38)を式(41)と(42)で解くと生物膜内基質濃度分布は次式で表される。

0次反応：

$$S^* = \frac{1}{2} \phi_0^2 \cdot x^{*2} - \sqrt{\Sigma} \phi_0 \cdot x^* + 1 \quad \dots\dots (43)$$

1次反応：

$$S^* = \frac{\exp(\phi_1 \cdot x^*)}{1 + \exp(2\phi_1)} + \frac{\exp(-\phi_1 \cdot x^*)}{1 + \exp(-2\phi_1)} \quad \dots\dots (44)$$

また、 x_i^* は

$$x_i^* = \frac{\sqrt{L}}{\phi_0}$$

生物膜単位表面積当りの基質消費速度である生物膜表面での基質のフラックス F を式(2)に式(43)あるいは式(44)を代入して求めると

0次反応：

$$F = -\varepsilon \cdot D_{bi} \frac{dS}{dx} \Big|_{x=0} = \varepsilon \sqrt{2k_0 \cdot \rho_{bd} \cdot D_{bi} \cdot S_b} \quad \dots\dots (45)$$

1次反応：

$$F = \beta_1 \cdot \varepsilon \cdot S_b \sqrt{k_1 \cdot \rho_{bd} \cdot D_{bi}} \quad \dots\dots (46)$$

ここに、

$$\beta_1 = \frac{\exp(2\phi_1) + \exp(-2\phi_1)}{2 + \exp(2\phi_1) + \exp(-2\phi_1)} \quad \dots\dots (47)$$

生物膜内の拡散係数 D_{bi} を誤って D_{bi}' と見積られると、フラックス F は誤差を含んだフラックス F' と評価される。この時の見積り誤差によるフラックスへの影響 F'/F は、式(45)、(46)より次式によって与えられる。

0次反応：

$$\frac{F'}{F} = \sqrt{\frac{D_{bi}'}{D_{bi}}} \quad \dots\dots (48)$$

1次反応：

$$\frac{F'}{F} = \frac{\beta_1'}{\beta_1} \sqrt{\frac{D_{bi}'}{D_{bi}}} \quad \dots\dots (49)$$

ここに、 β_1' は D_{bi} の代わりに D_{bi}' を使って式(47)より計算した時の値である。

Fig.12に F'/F と D_{bi}'/D_{bi} の関係を示す。拡散係数の見積り誤差 D_{bi}'/D_{bi} によるフラックスへの影響は、0次反応の場合、 D_{bi}'/D_{bi} の1/2乗に比例し、1次反応の場合には0次反応よりも小さくなっている。また、1次反応では ϕ_1 によってフラックスは影響を受け、 ϕ_1 が大きくなると0次反応に近づき、小さくなるとフラックスへの影響は小さくなることから分かる。

5. 結 論

本研究で得られた知見は以下の通りである。

- (1) 本研究で提示した屈曲構造モデルから算定される多孔体内の屈曲係数 α^2 は実験値とよく一致し、本モデルの有効性を得た。
- (2) 迂回度 α は、間隙率 ε が約0.3より大きい時には式(19)から、小さい時には式(32)から算定され、多孔体内の粒子の形状(球と桿状)や大きさには影響を受けない。
- (3) 生物膜内の基質有効拡散係数 D_{be} あるいは内部拡散係数 D_{bi} は、基質の分子拡散係数 D_w が既知ならば生物膜乾燥密度 ρ_{bd} の関数として算出できる。 ρ_{bd} が $25 \text{ g} \cdot \text{t}^{-1}$ 程度であれば、 D_b/D_w は約80%となるが、一概に D_b/D_w を80%とすることには問題がある。
- (4) 有効拡散係数 D_{be} と内部拡散係数 D_{bi} との較差は、生物膜乾燥密度の増加と共に大きくなるため、 D_{be} と D_{bi} の混同使用は避ける必要がある。
- (5) 基質消費速度が0次反応の場合、生物膜拡散係数 D_b の見積り誤差による平板付着形成の生物膜処理水質

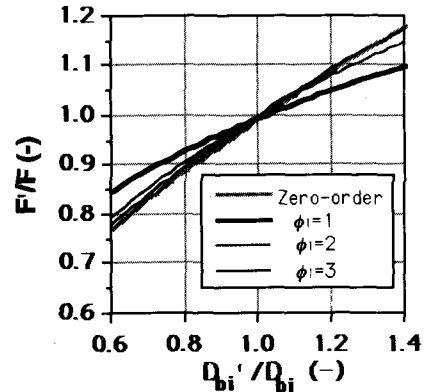


Fig.12 Effect of D_{bi}'/D_{bi} on biofilm surface flux F . A given magnitude of error involved in D_{bi}' reflects under- or overestimation upon F' value.

への影響は、見積り誤差の1/2乗に比例する。

【使用記号】

a : 粒子平均断面と等価な楕円の短軸 [L]
 A_m : 等価円柱の断面積 [L^2]
 b : 粒子平均断面と等価な楕円の長軸 [L]
 C : 拡散物質濃度 [$L^{-3} \cdot M$]
 C_p : 上層溶液濃度 [$L^{-3} \cdot M$]
 d : 粒子の直径 [L]
 de : 細管の直径 [L]
 D_b : 生物膜内拡散係数 [$L^2 \cdot T^{-1}$]
 D_{be} : 生物膜有効拡散係数 [$L^2 \cdot T^{-1}$]
 D_{bi} : 生物膜内部拡散係数 [$L^2 \cdot T^{-1}$]
 D_{bi}' : 見積り生物膜内部拡散係数 [$L^2 \cdot T^{-1}$]
 D_e : 有効拡散係数 [$L^2 \cdot T^{-1}$]
 D_i : 内部拡散係数 [$L^2 \cdot T^{-1}$]
 D_w : 水中での分子拡散係数 [$L^2 \cdot T^{-1}$]
 F : フラックス [$L^{-2} \cdot M \cdot T^{-1}$]
 F' : 評価フラックス [$L^{-2} \cdot M \cdot T^{-1}$]
 hp : 上層溶液の高さ [L]
 k_0 : 0次反応速度係数 [T^{-1}]
 k_1 : 1次反応速度係数 [$L^3 \cdot M^{-1} \cdot T^{-1}$]
 l : 拡散距離 [L]
 L : 粒子層の高さ [L]
 la : 等価円柱の長さ [L]
 le : 拡散経路長 [L]
 k : 拡散方向の粒子間隔 [L]
 ly : 拡散横断方向の粒子間隔 [L]
 m : 単位断面内の粒子数 [-]
 n : 単位体積内の粒子数 [-]
 N : 細管数 [-]

r : 生物膜内単位体積当りの基質消費速度 [$L^{-3} \cdot M \cdot T^{-1}$]
 S : 生物膜内基質濃度 [$L^{-3} \cdot M$]
 S^* : 無次元基質濃度 ($= S/S_b$) [-]
 S_b : 液層基質濃度 [$L^{-3} \cdot M$]
 Sm : 等価円柱の断面周長 [L]
 Sp : 粒子の表面積 [L^2]
 t : 時間 [T]
 V_p : 粒子の体積 [L^3]
 w : 桿状粒子の円柱部分の長さ [L]
 x : 物質の拡散方向を正とする座標 [L]
 x^* : 無次元基質浸透深さ ($= x/\delta$) [-]
 x_i^* : 基質が0となる無次元基質浸透深さ [-]
 α : 物理的な迂回度 ($= l el$) [-]
 α^2 : 屈曲係数 [-]
 β : 式(22)で定義される係数 [-]
 β_1 : 式(47)で定義される係数 [-]
 γ : 式(23)で定義される係数 [-]
 δ : 生物膜の厚さ [L]
 ε : 間隙率 [-]
 θ : 等価円柱の傾き [-]
 ξ : 菌体含水率 [-]
 ρ_{bd} : 生物膜乾燥密度 (乾燥質量/湿潤体積) [$L^{-3} \cdot M$]
 ρ_{bdd} : 乾燥菌体密度 (乾燥質量/乾燥体積) [$L^{-3} \cdot M$]
 ϕ : 桿状粒子の傾き [-]
 ϕ_0 : 0次反応のシューレモジュラス [-]
 ϕ_1 : 1次反応のシューレモジュラス [-]

【参考文献】

- 1) 原田秀樹 他：流動層型反応器における脱窒速度におよぼす温度とpHの影響について，土木学会第37回年次学術講演概要集第2部，p.253-254，1982
- 2) 橋本邦彦 他：生物膜内における物質移動，土木学会中国四国支部第39回研究発表講演概要集，p.75-76，1987
- 3) Williamson K. and McCarty P.L. : Verification Studies of the Biofilm Model for Bacterial Substrate Utilization, *J. Water Pollut. Control Fed.*, Vol.48, No.2, p.281-296, 1976
- 4) Matson J.V. and Chacklis W.G. : Diffusion into Microbial Aggregates, *Water Res.*, Vol.10, p.877-885, 1976
- 5) Siegrist H. and Guher W. : Mass Transfer Mechanisms in a Heterotrophic Biofilm, *Water Res.*, Vol.17, No.11, Pp.1369-1378, 1985
- 6) Nigian K.F. and Lin S.H. : Diffusion Coefficient of Oxygen in Microbial Aggregates, *Biotechnol. and Bioeng.* Vol.18, Pp.1623-1627, 1976

- 7) Lamotta E.J. : Internal Diffusion and Reaction in Biological Films, *Environ. Sci. and Technol.* Vol.10, No.8, Pp.765-769, 1976
- 8) Mulcahy L.T., Shieh W.K. and LaMotta E.J. : Kinetic Model of Biological Denitrification in a Fluidized Bed Biofilm Reactor(FBBR), *Prog. Water Technol.*, Vol.12, p.143-157, 1980
- 9) 寺島泰 他 : 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, 衛生工学研究論文集, Vol.23, p. 327-337, 1987
- 10) Wanner O. and Gujer W. : A Multispecies Biofilm Model, *Biotechnol. and Bioeng.*, Vol.28, Pp.314-328, 1986
- 11) 橋本健治 : 反応工学, 9・2 触媒粒子内の物質移動, 培風館, p.187-192, 1975
- 12) 日本化学会 : 化学便覧基礎編, II -6, 丸善, p.63-69, 1984
- 13) Suijdam J.C., Hols H. and Kossen N.W.F. : Unstructured Model for Growth of Mycelial Pellets in Submerged Cultures, *Biotechnol. and Bioeng.*, Vol.24, Pp.177-191, 1982
- 14) 合葉修一, 永井史郎 : 生物化学工学—反応速度論—, 科学技術社, p.17, 1986
- 15) Harada H., Ando H. and Momonoi K. : Process Analysis of Fluidized Bed Biofilm Reactor for Denitrification, *Water Sci. and Technol.*, Vol.19, Pp.151-162, 1987
- 16) 原田秀樹 他 : 多段槽型上昇流スラッジベッド反応器による高効率脱窒素プロセスの処理特性, 衛生工学研究論文集, Vol.21, p.153-162, 1985