

京大工 高松武一郎 橋本伊織 ○塩谷捨明 小山武信

§1. 序； 昨年の第23回年次講演会では汚泥の湿式酸化反応には熱分解反応が重要な役割りを果たすことを示し、熱分解反応の一つのモデルを示した。⁽¹⁾ その結果は次のようであった。

$$\left. \begin{array}{l} \begin{array}{c} A \xrightarrow{k_1} B \\ A \xrightarrow{k_2} C \\ B \xrightarrow{k_3} C \end{array} \\ \frac{dA_{wt}}{dt} = -(k_1 + k_2)A_{wt}(1-\xi) \quad , \quad \frac{dB_{wt}}{dt} = k_1A_{wt}(1-\xi) - k_3B_{wt} + k_4C_{wt} \\ C_{wt} = A_{wt,init} + B_{wt,init} - A_{wt} - B_{wt} \quad , \quad \xi = \frac{A_{wt,init}}{A_{wt}}(-0.00457T + 2.323) \end{array} \right\} \dots (1)$$

但し、 A_{wt} ：固形物重量から熱残渣物を引いた値、 T ：反応温度(°K)を表わす。そして各反応速度定数 k_i はパラメータ同定の結果： $k_1 = 0.37 \exp(-249/T)$, $k_2 = 0.319 \exp(-500/T)$, $k_3 = 1800 \cdot \exp(-4600/T)$, $k_4 = 0.55 \exp(-1260/T)$ 。………(2)。と与えられた。⁽²⁾ 但し k_i の単位は [1/min]。尚 A, B, C はそれぞれ固形物、120°C での不揮発性物質、120°C での揮発性物質を、添字 wt, COD は重量 [mg], COD [mg] を表わす。又 COD は wt と COD の線型回帰式を用いて求められることを示した。今回はそれについて固形物の変化は酸素の有無に拘わらないことを利用して酸化反応のモデルを同定した結果を示す。さらに設計余裕の一つの考え方を簡単な湿式酸化反応プロセスに適用してみた。

§2. 酸化反応実験と反応モデル； 固形物の変化は酸素の有無に拘わらないことから⁽¹⁾ $A \rightarrow B$, $A \rightarrow C$ の $path$ が存在し、しかも熱分解反応と同一であることがわかる。さらにその速度定数も熱分解実験から求まっているので今同定したいのは B, C が酸化反応によってどのように変化するかである。そこで酸化反応実験としては Fig. 1 に示すような回分式実験装置を用いてオートクレーブ内の温度がほぼ一定になった時、酸素を吹き込み酸化反応を行なわせる。適当な時間に液サンプルを行ない、 $A_{wt}, B_{wt}, A_{COD}, B_{COD}, C_{COD}$ を測定し経時変化をみる。尚 C_{wt} はガスサンプル分析結果より適当な仮定を設けて推定できないこともないが分析精度、可能なガスサンプル数などを考慮してガス分析からは求めず、 C_{COD} と C_{wt} の線型回帰式を用いて求めた。このような回分式実験を初濃度、反応温度、圧力を変えたものについてそれぞれ行なった。これらの反応条件を Table-1 に示す。実験結果の一例を Fig. 2, 3 に示す。 A, B, C 以外の物質を P とすると (P は CO_2, H_2O, CO などの反応ガスが含まれる) これらの物質の間に考えられる簡単なモデルとして Fig. 4 に示すようなものが考えられる。このモデルについて初濃度の影響、温度の影響などを $relative\ conversion, yield$ 表示などを用いて検討した結果、Fig. 4 のモデルについて、すべての反応経路が存在すること、反応次数はすべて一次であると考えることがわかった。それ故、反応速度定数がアレニウス型であるとす

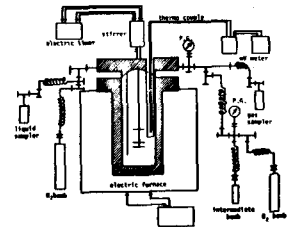


Fig. 1 Batch diagram of the experiment.

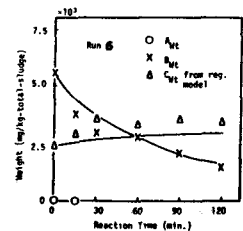


Fig. 2 Change of the weight.

Table 1 Conditions of the experiments.

Run No.	$B_{wt,init}$ (mg/kg)	$C_{COD,init}$ (mg/l)	Nonvolatile solid (mg/kg)	Temp. (°K)	Press. (kg/cm ²)
1	5790	5900	1270	485	70
2	4390	4840	1310	520	71~72
3	5990	6480	1250	477	67~70
4	9620	11700	5780	496	72~75
5	17800	19400	4090	498	70~72
6	5560	6660	1480	506	110~130

れば酸化反応の数式モデルは次のようになる。

$$\left. \begin{aligned} \frac{dA_{wt}}{dt} &= -(k_1 + k_2)A_{wt}(1-\xi), \quad \frac{dB_{wt}}{dt} = k_1A_{wt}(1-\xi) - (k_3 + k_5)B_{wt} + k_4C_{wt} \\ \frac{dC_{wt}}{dt} &= k_2A_{wt}(1-\xi) - (k_4 + k_6)C_{wt} + k_3B_{wt}, \quad P_{wt} = (A_{wt} + B_{wt} + C_{wt})_{init} \\ &\quad - A_{wt} - B_{wt} - C_{wt} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

但し, $k_i = k_i^0 \exp(-\frac{E_i}{RT}) \quad i=1,2,\dots,6$.

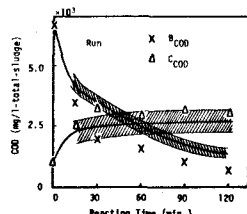
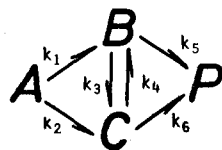


Fig. 2 Change of the COD.

実験データを用いて(3)式の parameter estimation を行った結果、各パラメータの値は Table 2 のように求めた。尚 k_1, k_2 については(2)式で既に与えた。以上の酸化反応実験は熱分解実験と同様な人工培養汚泥を用いた。これで汚泥の湿式酸化反応モデルとして熱分解反応は(1)式、酸化反応は(3)式で数式モデルが与えられることがわかった。尚人工培養汚泥以外の試料として下水処理場返送汚泥を用いた場合も同様な取扱いが可能であることが熱分解反応について確かめられている⁽³⁾。汚泥の湿式酸化反応モデルとしては(1),(3)式のような数式モデルが適用できることがこのことから大体推測される。しかし実際に湿式酸化反応プロセスを Synthesis するにはまだまだ種々の検討が必要であらう。ここでは推定したパラメータがかなり広い Confidence region をもつことに注目してパラメータ推定で必然的に含まれてくる (confidence region で表現される) 不確定性を設計の段階ごとくのように考慮したら良いかという一つの方策を提案する。

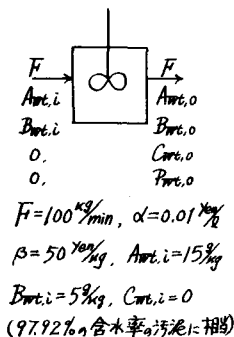


Model of the oxidation process.
Fig. 4

Table 2 Fitted parameter values.

$$\begin{aligned} k_3 &= 1.14 \cdot \exp(-3270/T) \\ k_4 &= 1.94 \cdot \exp(-5300/T) \\ k_5 &= 120 \cdot \exp(-4700/T) \\ k_6 &= 10.5 \cdot \exp(-5300/T) \end{aligned}$$

5.3 パラメータ同定によるパラメータ不確定性を考慮した設計余裕； いま最初から酸素を吹込む槽型



反応器で汚泥を処理する場合を考える。このとき定常状態において(4)式で与えられる J を最小にする反応器容積 V を求める。 $J = \alpha V - \beta P_{wt,o} + \text{const}$ (4), 但し添字 i, o は入口、出口を示し F : mass flow rate とする。いま槽内は 250°C に保ちそれぞれ数値は(5)式で与えられるものとする。数値計算結果として最適解: $V=10 \text{ m}^3, P_{wt,o}=7.7 \text{ g/g}$ を得る。ところでこの最適計算には推定したパラメータの値として(2)式及び Table 2 で与えられる数値を使用した。しかし実際にはパラメータ同定においては同定誤差が含まれており、パラメータの真の値を k_i^* , 推定値を k_i とすれば、 k_i の k_i^* からのずれ δk_i は平均値

の正規分布になっていることがわかる⁽²⁾。だからある値¹以下にしておきたい出口濃度変化 $\delta P_{wt,o}$ はいつでもある値²以下におさまるとは限らない。そこで最適設計値 V にいくらかの余裕をみることが考えられる。この時余裕量 δV を見出す方法の一つは $\delta P_{wt,o} > \Delta$ のもとで δV を最小にする δV を見出すことである。これは感度解析の手法を用いれば条件式に uncertainty を含む L.P. 問題になる⁽⁴⁾。特にこの場合はパラメータの変動量 δk_i の確率密度関数まで既知である。これは slack solution⁽⁵⁾ の考え方をを用いて解くことができ(4)式の J がわかりに $\pm = J + \delta y$ を min にすればよい。ここでは $\gamma = 10^5 \cdot \frac{\Delta}{P_{wt,o}} = -0.05$, $\delta k_1, \delta k_2$ のみ $\sigma_1=0.0408, \sigma_2=0.00204$ の正規分布をとり、さらに計算の簡単化のため正規分布を三角分布¹; $(-0.1872|\delta k_1|/\sigma_1 + 0.4329)/\sigma_2$ で近似して計算すると設計余裕 $\delta V = 1.265 \text{ m}^3$ と求まる。

* Ref; (1) 高松ら; 土木34年会 P535, (2) 塩谷; 京大修論 (1969), (3) 高松ら; 土木関西学会 (1969) II-60, (4) 高松ら; 化工秋期大会 (1969)