

(21) 曝気条件下における脱窒現象の機構解析
— 化学量論式による速度論的解析 —

THE MECHANISM OF DENITRIFICATION
IN ONE AERATION TANK

— Kinetic analysis by means of stoichiometries —

石川宗孝* 村上定瞭*
中西 弘* 寺島 泰**

Munetaka ISHIKAWA*, Sadaaki MURAKAMI*, Hiroshi NAKANISHI*, Yutaka TERASHIMA**

ABSTRACT ; In this paper we deal with the BOD oxidation, nitrification and denitrification in one aeration tank. Although this system has very simple and noticable characteristics, the mechanism of removal is very complicated, and the modeling of the phenomena has not been established because BOD oxidation, nitrification and denitrification occur concurrently and successively. Authors were rearranged this phenomena as biochemical oxidation-reduction system, and were treated kinetically. It was concluded from the results, which are : (1) The sum of all bacteria is regarded as one kind of the biomass to be considered. Every bacteria in the biomass acts as a metabolic tissue. (2) Organic carbon and ammonia nitrogen compete as an electron donor in the biochemical oxidation-reduction system (3) dissolved oxygen and nitrate (nitrite) nitrogen compete as an electron acceptor.

From these computer simulations, successful results to explain these complicated phenomena.

KEYWORDS ; Oxidation, Nitrification, Denitrification, Kinetic, Stoichiometry

1 はじめに

曝気条件下における脱窒現象は単一槽内において、BOD、窒素が同時に除去できることから、今日ではし尿処理等において実用化が進んでいる。これは単一槽のみで行なわれることから、装置的に簡単であり、既存の曝気槽も少しの改造ですむこと、有機薬剤、アルカリ剤などの薬品代が不用となり、経済的である等の特徴を有している。

しかし、装置的には単純であっても、そこで行なわれる反応は実に複雑なものであり、あまりにも影響因子が多く、手のつけられない状態であった。

筆者等は実験的にこの曝気条件下の窒素除去について、その機構解析を行なっている。¹⁾ それによると、この現象は槽内の流体の混合特性としては逆混合の影響が大きく、水質特性としてはBODの除去、窒素の硝化、脱窒作用が複雑にからみあい、さらに、それへ影響する因子としてDO、アルカリ度等がからんでいるらしいことが、次第に明らかになって来ている。また、窒素の硝化、脱窒作用が連続反応（逐次反応）として成り立っていることも明らかになってきている。

機構のモデル化解析を行なう場合、現在、衛生工学分野においては実験的に求められた式によるモデル化解析がほとんどであり、最も使いやすいモデルとされている。この代表としてはMonodモデルがあり、決定論的・均一化・非構造モデルとして、かつ、最も簡単なモデルの代表とされて多く使用されている。²⁾ しか

* 山口大学工学部 Faculty of Eng. Yamaguchi Univ. , ** 京都大学工学部 Faculty of Eng. Kyoto Univ.

し、本研究で扱うような、あまりに複雑な機構を解析する場合にはそこで行なわれる生化学反応とのつながりも考慮しなければならない。そのため、本研究においては、BOD酸化菌、硝化菌、脱窒菌の行なう生物処理系のモデル化を行ない、さらに、いくつかの仮定を設けて速度論的解析を行なった。

2 生物処理系のモデル化

2.1 生化学反応のモデル化

本研究で取り扱う微生物は有機物酸化菌（以下、酸化菌と略す）、硝化菌および脱窒菌のみとし、他の微生物が共存しても処理系には何ら影響を与えないものとする。つぎに、原水中の基質は有機物およびアンモニア（ $\text{NH}_4\text{-N}$ ）のみとし、リンや他の微量生化学関係物質は無関係な塩類とする。有機性窒素（org-N）は酸化菌によって分解され $\text{NH}_4\text{-N}$ に分解されるので $\text{NH}_4\text{-N}$ として取り扱う。従って、以下に述べる $\text{NH}_4\text{-N}$ はorg-Nを含んだものとする。なお、酸素などは基質とはいわないが、本文では生化学反応に消費される物質は全て基質と呼び、生化学反応によって生成される物質は代謝物とする。

酸化菌、亜硝酸

化菌、硝酸化菌、

硝酸脱窒菌、亜硝

酸脱窒菌が存在す

る槽内での窒素の

除去は表1に示す

ような生化学反応

が進行するものと

考える。これはそ

れぞれの生物が行

なう呼吸、増殖、

内生呼吸に対応す

る化学反応を図式

化したものである

。例えば、酸化

菌 X_1 の呼吸は有

機物 $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$

および酸素を生体

内に取りこみ、炭

酸と水に変換して

体外へ排泄する。

表1に示すよう

に、各菌について

それぞれの生化学

反応を上げると15

種類に分類され

る。しかし、現実

の問題として、こ

れらの反応を全て

考慮すると、生化学

反応のモデルは極

めて複雑となり、

応用的な観点から

も望ましいこと

ではない。従って、

本研究では次のよ

うなモデルに基づ

き生化学反応を簡

Table 1 Classification of Metabolic Reaction

	Respiration	Growth	Endogenous Resp.
Aerobas	$\begin{array}{c} \text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z \\ (\text{BOD}) \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{O}_2 \\ \downarrow \\ \text{K}_{11} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{X}_1 \\ \downarrow \\ \text{CO}_2 \\ (\text{NH}_3) \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{H}_2\text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z \\ \text{NH}_3 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{O}_2 \\ \downarrow \\ \text{K}_{12} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{X}_1 + d\text{X}_1 \\ \downarrow \\ \text{CO}_2 \\ \text{H}_2\text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O}_2 \\ \downarrow \\ \text{K}_{13} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{X}_1 - d\text{X}_1 \\ \downarrow \\ \text{CO}_2 \\ \text{NH}_3 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{H}_2\text{O} \end{array}$
Nitrite B.	$\begin{array}{c} \text{NH}_3 \\ \downarrow \\ \text{K}_{21} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{O}_2 \\ \downarrow \\ \text{X}_2 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \downarrow \\ \text{H}^+, \text{H}_2\text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{NH}_3 \\ \text{CO}_2 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{O}_2 \\ \downarrow \\ \text{K}_{22} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{X}_2 + d\text{X}_2 \\ \downarrow \\ \text{NO}_2 \\ \text{H}^+, \text{H}_2\text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O}_2 \\ \downarrow \\ \text{K}_{23} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{X}_2 - d\text{X}_2 \\ \downarrow \\ \text{NO}_2 \\ \text{CO}_2 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{H}^+, \text{H}_2\text{O} \end{array}$
Nitrate B.	$\begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \downarrow \\ \text{K}_{31} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{O}_2 \\ \downarrow \\ \text{X}_3 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{NO}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{NH}_3 \\ \text{NO}_2 \\ \text{CO}_2 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{O}_2 \\ \downarrow \\ \text{K}_{32} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{X}_3 + d\text{X}_3 \\ \downarrow \\ \text{NO}_3 \\ \text{H}^+, \text{H}_2\text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O}_2 \\ \downarrow \\ \text{K}_{33} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{X}_3 - d\text{X}_3 \\ \downarrow \\ \text{NO}_3 \\ \text{CO}_2 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{H}^+, \text{H}_2\text{O} \end{array}$
Denitrite B.	$\begin{array}{c} \text{NO}_3 \\ \downarrow \\ \text{K}_{41} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z \\ \downarrow \\ \text{X}_4 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{NO}_3 \\ \downarrow \\ \text{K}_{42} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z \\ \downarrow \\ \text{X}_4 + d\text{X}_4 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{H}_2\text{O} \\ \text{OH}^- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{NO}_3 \\ \downarrow \\ \text{K}_{43} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{X}_4 - d\text{X}_4 \\ \downarrow \\ \text{NO}_2 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} \end{array}$
Denitrates B.	$\begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \downarrow \\ \text{K}_{51} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z \\ \downarrow \\ \text{X}_5 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} \\ \text{OH}^- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \downarrow \\ \text{K}_{52} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z \\ \downarrow \\ \text{X}_5 + d\text{X}_5 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{H}_2\text{O} \\ \text{OH}^- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \downarrow \\ \text{K}_{53} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{X}_5 - d\text{X}_5 \\ \downarrow \\ \text{N}_2 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} \\ \text{OH}^- \end{array}$

れらの反応を全て考慮すると、生化学反応のモデルは極めて複雑となり、応用的な観点からも望ましいことではない。従って、本研究では次のようなモデルに基づき生化学反応を簡略化する。

モデル化1、各菌についての生化学反応は呼吸が支配的であるとして、増殖は補正的に取り扱い、内生呼吸は無視できる程度とする。

モデル化2、硝化および脱窒については表1に示すように両タイプの細菌が存在し、 NO_2^- , NO_3^-

が排泄物あるいは基質として反応に関係している。しかし、本モデルでは硝化菌、脱窒菌はそれぞれ1種類とし、 NO_x^- ($2 < x < 3$) を関係物質とする。ここではxは次式で与えられる。

$$x = \frac{[\text{NO}_3^-]}{[\text{NO}_2^-] + [\text{NO}_3^-]} \tag{1}$$

これは実際の処理系では NO_2^- と NO_3^- の濃度比はほぼ一定に保たれていることを根拠としている。硝化菌で説明すると次のようになる。 NH_4^+ がフロック内の亜硝化菌で NO_2^- に変換され、細胞外に排泄されると、 NO_2^- おなじフロック内の硝化菌で直ちに NO_3^- に変換される。もし、亜硝化菌および硝化菌による処理速度〔(細菌量)×(単位細菌による変換速度)〕が等しいか、あるいは硝化菌の速度が大きい場合には NH_4^+ は全て NO_3^- に変換する。しかし、硝化菌による処理速度が遅く、 NO_2^- の一部のみが NO_3^- に変換されるため、 NH_4^+ の代謝物として、 NO_2^- 、 NO_3^- が混在して汚泥フロックより排出される。従って、汚泥フロック内の亜硝化菌および硝化菌の比率が一定であれば、処理系内の NO_2^- 、 NO_3^- の濃度比は常に一定に保たれることになる。以上は速度論的取り扱いにおいて重要となる。

以上を要約すると、本処理系では酸化、硝化、脱窒の3種類の菌が共存し、生化学反応は表2のように簡略化される。

2.2 反応機構のモデル化

a) 生化学反応機構

Table 2 The modeling of biochemical reactions

汚泥フロックを用いる生化学的処理系の生化学反応は以下に示すような複雑なプロセスによって進行する。

- (1) 水、汚泥粒子界面までの基質の液内移動
- (2) 汚泥粒子内への基質の進入と細胞膜表面までの基質の汚泥粒子内移動
- (3) 細胞膜を通して基質の生物体内への取込み
- (4) 体謝組織までの基質の生物体内移動
- (5) 体謝組織内での生化学反応

	Respiration	Growth	Reductant	Oxidant
Oxidation			CxHyOz	O2
Nitrification			NH3	O2
Denitrification			CxHyOz	NOx-

(5) の過程で生じた代謝物は基質とは反対方向の過程(4)から(1)を経て排出される。速度論的にみた場合に代謝物の排泄過程が律速とはならないので、以下は基質を中心に述べる。

(1)～(4)の物質移動速度は物質分子の大きさ、電荷の有無、媒体の粘度、温度などに依存する。さらに(1)は槽内の攪拌速度に大きく影響される。また、(2)は汚泥粒子の大きさ、形、汚泥の成分に依存する。(5)は複雑な一連の生物学的素反応により構成されている。これら一連の素反応が全て単一の組織内で進行するものであれば、生物体内に散在する複雑な組織によって、一連の素反応が進行するものもある。後者の場合には中間代謝物の組織内移動を伴うので(4)、(5)のプロセスはさらに複雑になる。以上、述べたような物質移動および生化学反応をそれぞれ定式化することは不可能であり、また、実用的でない。生化学反応機構をつぎのようにモデル化する。

モデル化3、酸化菌、硝化菌、脱窒菌の生物集合体、すなわち汚泥フロックを仮定上の単一生物体とみなし、各々の細菌はこの生物体内の一つの代謝組織とみなす。

このようなモデルに基づくと、各々の細菌を区別して取り扱う必要はない。モデル上の生物が表2に示す

全ての生化学反応を行ない、どの形の生化学反応が進行するかどうかについては外部環境、すなわち、処理液中の物質の組成比のみに依存することになる。この環境(選択)因子に関するパラメータは次節で述べる。

次に、(1)～(5)に示す反応仮定は次のように簡略化される。

- (1)' 基質の液内移動
- (2)' 基質の生体(汚泥粒子)内移動
- (3)' 各代謝組織内での生化学反応

この(1)'～(3)'のプロセスを速度論的にみたとき、本研究で取り扱っているような活性汚泥フロックの場合には液内の移動距離に比べて汚泥粒子内の移動距離は究めて小さい。一方、化学反応による基質の消費速度に比べて、汚泥粒子内の移動による物質の移動速度は十分に大きいことが言われている。従って、反応速度は液内の攪拌が不十分であれば、(1)'が律速となり、一方、攪拌が十分であれば(3)'が律速となる。

3 速度論的取り扱いと定式化

3.1 酸化、硝化、脱窒の各速度

前章で述べた生物処理系のモデル化に基づき、酸化、硝化、脱窒の各速度を以下に掲げる仮定に基づいて求めることにした。

仮定 1) 処理系の律速過程は生化学反応とする。すなわち、前章2.2で述べた処理液内の物質移動が律速とならない程度に攪拌が行われているものとする。

仮定 2) 生化学反応は酸化、硝化、脱窒の機能を有するモデル上の生物によって行なわれ、この生物による生化学反応は表2で示す呼吸を先ず最初に考慮し、増殖については補正的に取り扱う。

仮定 3) 表2で示すような各形の生化学反応は一連の素反応によって構成されるが、それぞれ生化学反応全体としての速度は、関与する基質濃度 $[Mi]$ および各形の反応に活性化された生物量 $[Xi^*]$ に関してそれぞれ1次であるとする。

仮定1)～3)に基づく、表2に示す酸化、硝化、脱窒の各速度についての呼吸速度 $\gamma_O(t)$ 、 $\gamma_N(t)$ 、 $\gamma_D(t)$ は次式で示される。

$$\text{酸化速度} \quad \gamma_O(t) = k_1 [C x H y O z] [O_2] [X_1^*] \quad (2)$$

$$\text{硝化速度} \quad \gamma_N(t) = k_1 [NH_4^+] [O_2] [X_2^*] \quad (3)$$

$$\text{脱窒速度} \quad \gamma_D(t) = k_3 [C x H y O z] [NO\bar{x}] [X_3^*] \quad (4)$$

ここでは、 $\gamma_i(t)$ の単位は h^{-1} で表わす。従って、物質濃度 $[Mi]$ および $[Xi^*]$ を mg/l で表わせば速度定数 k_i は $l^3 \cdot mg^{-3} \cdot h^{-1}$ で示される。

特定の反応に活性化された生物量 $[Xi^*]$ はモデル(3)を定式化したもので、以下に述べることに基いて導入したものである。一般に、生体内での代謝反応には酵素が関与するが、選択性もつ酵素が特定の生化学反応に関与するためには、この酵素が活性化されなければならない。酵素の活性化プロセスは一般に、生体内に取り込まれる特定の基質が関与しているので、この活性化は環境因子に依存する。一方、表2に示す呼吸は全て酸化還元反応として定義でき、生物はこの反応によって生ずるエネルギーを利用している。(ATPとして体内に保存する)これらの反応は還元剤として $C x H y O z$ あるいは NH_4^+ を消費するか、また酸化剤として O_2 あるいは $NO\bar{x}$ を消費するかによって分類される。それぞれの酸化還元反応に関与する活性化された酵素量の相対比はそれぞれの反応に関与する外部環境の還元剤および酸化剤の量の相対比に等しいとする。還元剤として $C x H y O z$ か NH_4^+ のいずれかの選択(環境)因子 α および β ($\alpha + \beta = 1$)、また、酸化剤として O_2 か $NO\bar{x}$ のいずれかの因子として γ および δ ($\gamma + \delta = 1$)を導入し、以下のように定義する。

$$\alpha = \frac{[C x H y O z]}{[C x H y O z] + [NH_4^+]} \quad (5)$$

$$\beta = \frac{[NH_4^+]}{[C_xH_yO_z] + [NH_4^+]} \quad (6)$$

$$\gamma = \frac{[O_2]}{[O_2] + [NO\bar{x}]} \quad (7)$$

$$\delta = \frac{[NO\bar{x}]}{[O_2] + [NO\bar{x}]} \quad (8)$$

特定の反応について活性化された生物量 $[X_i^*]$ は処理系内の生物量 $[X]$ と環境因子の積として次のように示される。

$$[X_1^*] = \alpha \gamma [X] \quad (9)$$

$$[X_2^*] = \beta \gamma [X] \quad (10)$$

$$[X_3^*] = \alpha \delta [X] \quad (11)$$

Table 3 The rate of change in amount of substrate in biochemical process

物質変化	酸化	硝化	脱窒	式番号
$d[C_xH_yO_z]/dt$	$-(a_{11} + \theta x_{11})\gamma_0(t)$		$-(a_{13} + \tau x_{13})\gamma_D(t)$	12
$d[NH_3]/dt$	$-\theta x_{21}\gamma_0(t)$	$-(a_{22} + \sigma x_{22})\gamma_N(t)$		13
$d[NO_x]/dt$		$(a_{32} + \sigma x_{32})\gamma_N(t)$	$-(a_{33} + \tau x_{33})\gamma_D(t)$	14
$d[O_2]/dt$	$-(a_{41} + \theta x_{41})\gamma_0(t)$	$-(a_{42} + \sigma x_{42})\gamma_N(t)$		15
$d[H_2]/dt$			$a_{53}\gamma_D(t)$	16
$d[X]/dt$	$\theta x_{61}\gamma_0(t)$	$\sigma x_{62}\gamma_N(t)$	$\tau x_{63}\gamma_D(t)$	17

Table 4 Biochemical reactions

Reaction	Equation	Number
Respiration	$1/6(CH_2O)_6 + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$	25
Synthesis	$8(CH_2O) + 3 O_2 + NH_3 \longrightarrow C_5H_7O_2N + 3CO_2 + 6H_2O$	26
Oxidation Nitrosomonas	$NH_4^+ + 3/2 O_2 \longrightarrow NO_2^- + H_2O + 2H^+$	27
Synthesis Nitrosomonas	$55NH_4^+ + 5CO_2 + 76 O_2 \longrightarrow C_5H_7NO_2 + 54NO_2^- + 52H_2O + 109H^+$	28
Oxidation Nitrobacter	$NO_2^- + 1/2 O_2 \longrightarrow NO_3^-$	29
Synthesis Nitrobacter	$400NO_2^- + 5CO_2 + NH_4^+ + 195 O_2 + 2H_2O \longrightarrow C_5H_7NO_2 + 400NO_3^- + H^+$	30
Nitrogen dissimilation nitrate to nitrite	$2NO_3^- + 1/6(CH_2O)_6 \longrightarrow 2NO_2^- + CO_2 + H_2O$	31
Synthesis Denitrifiers	$6NO_3^- + 7(CH_2O)_6 \longrightarrow 6C_5H_7NO_2 + 12CO_2 + 18H_2O + 6 OH^-$	32
Nitrate to nitrogen gas	$8NO_3^- + (CH_2O)_6 \longrightarrow 4N_2 + 6CO_2 + 2H_2O + 8 OH^-$	33
Synthesis Denitrifiers	$12NO_2^- + 13(CH_2O)_6 \longrightarrow 12C_5H_7NO_2 + 18CO_2 + 30H_2O + 12 OH^-$	34

3.2 処理系内の各物質濃度の変化速度

表2に示す酸化、硝化、脱窒の各反応が、前節で述べた速度式(2)～(4)に従って、並行的に進行するものとし、処理系内外からの物質の出入がない場合には系内の物質すなわち有機物 $C_xH_yO_z$ 、アンモニア NH_4^+ 、硝酸イオン NO_3^- 、窒素 N_2 、酸素 O_2 および生物 X の濃度変化はそれぞれの反応の増殖を補正項として取り扱うと表3で示すようになる。表3において係数 a_{ij} および x_{ij} は表2の各反応の単位速度における関係物質の変化量で a_{ij} は呼吸に、 x_{ij} は増殖に対応している。本研究では係数 a_{ij} および x_{ij} の値は酸化還元反応において、慣用的に用いられる酸素を基準として決定している。表4に計算に使用する化学量論式の一例を示し、表5に各係数の値を示すような値が得られた。つぎに、 θ 、 σ および τ は呼吸をまず考慮し、次に、増殖反応を補正項として扱うときのパラメーターで呼吸に対する増殖反応速度の比率である。 θ 、 σ 、 τ は各細菌の体外呼吸および増殖にそれぞれ消費される基質の比率より求め、 $\theta = 3.5$ 、 $\sigma = 1.5$ および $\tau = 0.72$ とした。

Table 5 Stoichiometric coefficient and value

a_{ij}	x_{ij}
$a_{11} = a_{13} = 1.00\text{mg}$ as ThOH	$x_{11} = x_{13} = 1.00\text{mg}$ as ThOH
$a_{22} = 0.27\text{mg}$ as NH_4-N	$x_{21} = 0.07\text{mg}$, $x_{22} = 0.27\text{mg}$ as NH_4-N
$a_{32} = 0.27\text{mg}$, $a_{33} = 0.52\text{mg}$ as NO_3-N	$x_{32} = 0.27\text{mg}$, $x_{33} = 0.07\text{mg}$ as NO_3-N
$a_{41} = a_{42} = 1.00\text{mg}$ as O_2	$x_{41} = 0.17\text{mg}$, $x_{42} = 0.93\text{mg}$ as O_2
$a_{53} = 0.52\text{mg}$ as N_2-N	
	$x_{61} = 0.59\text{mg}$, $x_{62} = 0.04\text{mg}$, $x_{63} = 0.54\text{mg}$ as MLSS

3.3 処理系内の各物質濃度および制御量の計算

任意の時刻 t における処理系内の物質の濃度は各物質の初期条件および物質終始に関する条件を与えて、表3に示す式(12)～(17)を解けばよいことになる。しかし、数学的に解を求めることは困難であるので、本研究では以下に述べる数値計算によって、任意の時刻 t における各物質の濃度を求める。時刻 t における物質 M_i の濃度を $[M_i]_t$ であらわすと、 $t+\Delta t$ における物質 M_i の濃度 $[M_i]_{t+\Delta t}$ は $[M_i]_t$ に変分量 $\Delta[M_i]_t$ を加えれば求められる。各物質の変分量 $\Delta[M_i]_t$ は(12)～(17)を変形すれば次式が得られる。

$$[C_xH_yO_z]_{t+\Delta t} = [C_xH_yO_z]_t - (a_{11} + \theta x_{11}) \gamma_0(t) \Delta t - (a_{13} + \tau x_{13}) \gamma_D(t) \Delta t + A_1(t) \Delta t \quad (18)$$

$$[NH_4^+]_{t+\Delta t} = [NH_4^+]_t - \theta x_{21} \gamma_0(t) \Delta t - (a_{22} + \sigma x_{22}) \gamma_N(t) \Delta t + A_2(t) \Delta t \quad (19)$$

$$[NO_3^-]_{t+\Delta t} = [NO_3^-]_t - (a_{32} + \sigma x_{32}) \gamma_N(t) \Delta t - (a_{33} + \tau x_{33}) \gamma_D(t) \Delta t + A_3(t) \Delta t \quad (20)$$

$$[O_2]_{t+\Delta t} = [O_2]_t - (a_{41} + \theta x_{41}) \gamma_0(t) \Delta t - (a_{42} + \sigma x_{42}) \gamma_D(t) \Delta t + A_4(t) \Delta t \quad (21)$$

$$[N_2]_{t+\Delta t} = [N_2]_t + a_{53} \gamma_D(t) \Delta t + A_5(t) \Delta t \quad (22)$$

$$[X]_{t+\Delta t} = [X]_t + \theta x_{61} \gamma_0(t) \Delta t + \sigma x_{62} \gamma_N(t) \Delta t + \tau x_{63} \gamma_D(t) \Delta t + A_6(t) \Delta t \quad (23)$$

上式の $A_i(t)$ は系内外からの各物質の入出力に関する関数であり、制御因子となる。これは被処理物質の負荷量や酸素の曝気量、返送汚泥等に対応するもので、処理系が所定の目的に達するように設定される。ある期間中における制御量あるいは処理量 $\bar{A}_i$ は次式で与えられる。

$$\bar{A}_i = \lambda_i V \int_0^t A_i(t) dt \quad (24)$$

ここでVは処理系の容積、 λ_i は吸収率で曝気における酸素量に関しては重要な因子であるが、他の物質については $\lambda_i = 1$ である。

4 計算結果と考察

シミュレーション計算するにあたっては過去の実験データを参考にして行なった。一つは半回分実験によるものであり、表6に示す原水を滞留時間分程投入し、24時間後処理液を引き抜くことをくり返す方法である。図1に各水質の経時変化を示す。これは投入5分後に完全に混合したものとみなし水質濃度を C_0 として経時的に調べたものである。これは投入時に存在した $\text{NO}_x\text{-N}$ は投入後直ちに脱窒されて消滅し、ある時間にまた出現することを示している。一方、回分実験は、 NO_2^- 、 NO_3^- 等の薬品を添加して、各種の水質変化をみたものである。その一例を図2に示すが、これも同様の結果が得られている。なお、図2も投入5分後の水質を C_0 としている。計算は各物質の初期濃度 $[Mi]_0$ を与え、式(2)～(11)を用いて

Table 6 Composition of Feed

Substance	Concentration (g/l)
Pepton	Variable
Meat Ex.	
NH_4Cl	
NaNO_2	
KNO_3	
K_2HPO_4	0.14
KH_2PO_4	0.11
H_3BO_3	0.26
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.10

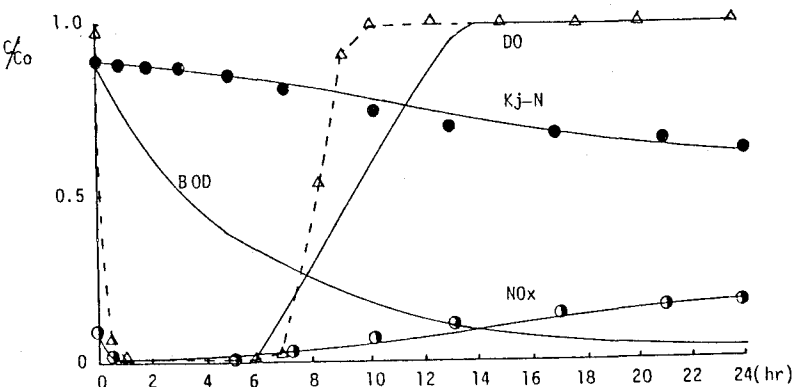


Fig. 1 Change of substrate for seme-batch test
Co(ppm): BOD 807, Kj-N 797, $\text{NO}_x\text{-N}$ 91, MLSS 4790

$\gamma_0(t)$ 、 $\gamma_N(t)$ 、 $\gamma_D(t)$ を求めて、式(18)～(23)に代入して各物質の濃度を逐次計算し、任意の時刻tにおける物質濃度 $[Mi]_t$ を求めた。計算結果を図1～2に示す。図中ではプロットした点が実験値であり、各線が選られた濃度変化である。図1は半回分実験によるものであり、 Kj-N (計算は NH_4^+ として)、 NO_x 、 DO とも大体一致した値を示した。 $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ は実験値がないので、推測ではあるが、このような曲線になるものと思われる。図2は回分実験の一例であるが、 Kj-N 、 $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ (実験値は COD)、 NO_x は大体一致しているが、 DO は実験値に比べ、計算値の立ち上がりが早くなっている。これは汚泥の内生呼吸による酸素の消費のため、実験値は遅く立ち上がるのか、または $\text{Ai}(t)$ において、式(24)における吸収効率 λ_i が実験値では低いために違いができた等が推測される。いずれにしても O_2 の制御など細部の検討は必要であるが、本モデル式は現象に近い式であり、有為性認められたものと考えられる。

5 おわりに

以上から、化学量論より反応速度論とつながりのあるモデル式が提示できたが、この結果より、単一曝気槽内における硝化、脱窒現象は次のようなことが言えることがわかった。

- (1) 曝気槽内での酸化菌、硝化菌、脱窒菌は同一微生物体 Xi で表わすことができる。
- (2) 硝化作用および脱窒作用における $\text{DO}(\text{O}_2)$ と $\text{NO}_x\text{-O}$ はある規則性にしがたったからみをしている。

また、この、モデルを用いて以下に述べることも適応可能と思われる。

- (3) 回分法を用いた解析の他、連続処理における制御量や負荷変動の予測。

定常状態下では $\frac{d}{dt}[Mi] = 0$ であるので制御因子 $\text{Ai}(t)$ を加えることにより

- (4) 除去率の検討; 制御量 $\text{Ai}(t)$ の条件下で各物質の濃度 $[Mi]$ をもとめることができる。

(5) 制御量の検討； 所定の濃度 $[Mi]$ を与えて、制御量 $Ai(t)$ を求める。

以上の結論が得られたが、生物処理におけるBOD酸化、硝化、脱窒作用はいずれも広義の酸化還元反応として取り扱え、今後はリンも含めた解析を行ないたいと考える。終りに、本研究に対して計算等の労苦を煩わせた、本学卒業生、沼竜哉（現住友建設）氏に感謝の意を表します。

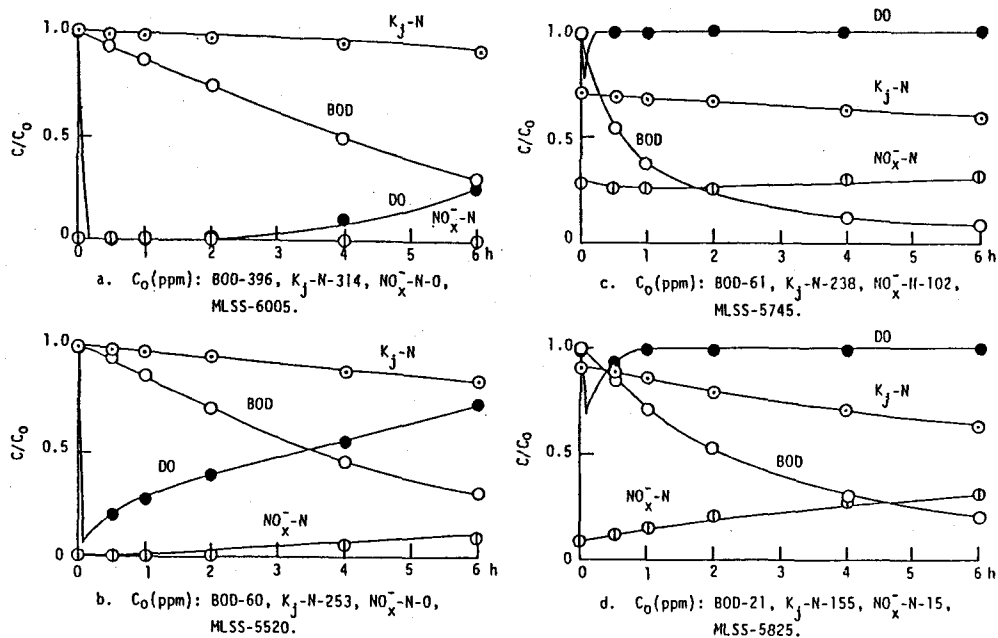


Fig. 2 Change of substrate in batch reactor for various conditions.

参考文献

- 1) 石川宗孝他： 衛生工学研究論文集，vol.19, p 196 ~ 206, (1983)
- 2) 山根恒夫： 生物反応工学，産業図書，p 137 ~ 151, (1980)
- 3) 石川宗孝他： 第34回土木学会年次講演集，p 520~521, (1979)
- 4) 石川宗孝他： 京都大学環境衛生工学研究会第4回シンポジウム論文集，p 109~113, (1982)