



Title	スポンジ担体内部における硝化脱窒反応のモデリング
Author(s)	成田, 裕樹; 小針, 昌則; 伊東, 崇 他
Description	第9回衛生工学シンポジウム (平成13年11月1日 (木) -2日 (金) 北海道大学学術交流会館) . 7 水処理 . 7-2
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 9, 311-316
Issue Date	2001-11-01
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/7193">https://hdl.handle.net/2115/7193</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	9-7-2_p311-316.pdf



7-2

## スポンジ担体内部における硝化脱窒 反応のモデリング

成田裕樹、○小針昌則、伊東崇（西原環境衛生研究所）  
小粥万友美、大橋晶良、原田秀樹（長岡技術科学大学）

### 1. はじめに

近年、公共用水域における窒素・リン除去の規制を背景に、担体投入による窒素・リン同時除去プロセスが導入されつつある。スポンジ担体を用いた生物学的窒素・リン除去プロセス(図1)の特徴は、スポンジ担体が無酸素槽～好気槽間を循環し、平均窒素除去率 80%が得られ、好気内槽における担体内部での脱窒等がある。しかし、従来手法による硝化・脱窒回分実験のアプローチのみでは、担体内部における微生物の空間分布とその生物反応や基質移動の解明は困難であった。そこで本研究では、スポンジ担体の硝化・脱窒反応機構を明らかにすることを目的とし、トレーサー応答より担体内部の基質移動を定式化すると同時に IWA ASM2<sup>1)</sup>を担体内部に適用し、硝化脱窒反応を表現した。また、微小電極を用いて担体内部の基質濃度プロファイル測定結果とモデルによる計算結果を比較検討した。

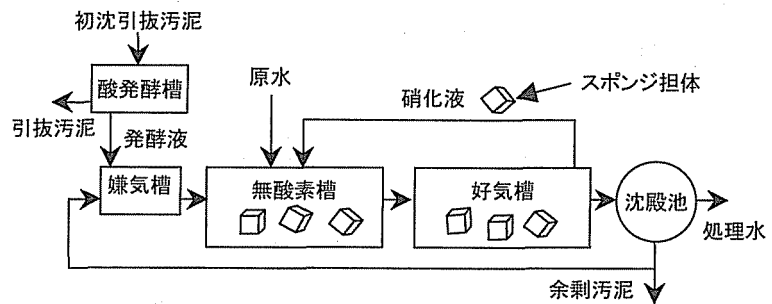


図1 スポンジ担体投入型窒素・リン同時除去プロセスフローシート

### 2. スポンジ担体の定式化

#### 2-1. 担体試料概要

担体試料は図1に示すパイロットプラントから冬季採取し、その平均微生物濃度は 9800mgVSS/L、VSS/SS 比は 0.63 であった。回分実験より担体には従属栄養微生物:  $X_H$ 、独立栄養微生物:  $X_{AUT}$  共に存在していることが明らかとなっている。計算には担体実測サイズの  $1.2 \times 1.4 \times 1.5 \text{cm}^3$  (サンプル数: 200 個) を用いた。

#### 2-2. 基質移動モデルの定式化

スポンジ担体は空隙率が高く(95%以上)、ASM2 との親和性を考慮し、担体内部は完全混合槽列モデルであると仮定した。担体中心を直交座標系の原点とし(図2)、任意の  $dx$  について Fick の法則を適用し、物質収支を取ると次式となる。

$$J = -D_e \frac{dC}{dx} \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\varepsilon \cdot dx \cdot A_i \cdot \frac{dC}{dt} = A_i \cdot J_i - A_{i+1} \cdot J_{i+1} \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 $J$ : フラックス [ $\text{mg}/\text{cm}^2/\text{s}$ ]、 $D_e$ : 有効拡散係数 [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]、 $C$ : 基質濃度 [ $\text{mg}/\text{cm}^3$ ]、 $x$ : 原点からの距離 [ $\text{cm}$ ]、 $\varepsilon$ : 空隙率 [-]、 $C$ : 基質濃度 [ $\text{mg}/\text{cm}^3$ ]、 $A$ : 表面積 [ $\text{cm}^2$ ]、 $i$ : 要素番号

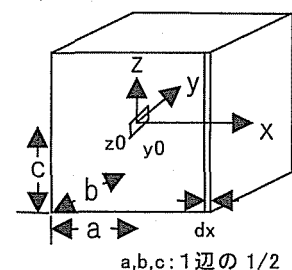


図2 座標系定義

担体は3次元問題であるが担体の対称性を利用し1次元問題に変換する。要素  $i$  番

目の六面体の表面積  $A_i$  及び、 $\partial A_i / \partial x$  は式(3)、式(4)で与えられる。

$$A_i = 2 \cdot (2x_i \cdot 2y_i + 2y_i \cdot 2z_i + 2z_i \cdot 2x_i) \dots\dots\dots (3)$$

$$= 8 \cdot \{x_i \cdot (y_0 + x_i) + (y_0 + x_i) \cdot (z_0 + x_i) + (z_0 + x_i) \cdot x_i\}$$

$$\frac{\partial A_i}{\partial x} = 16 \cdot (y_0 + z_0 + 3 \cdot x_i) \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 $x_i, y_i, z_i$ : 原点からの距離[cm]、 $y_0: (b-a)/2$ [cm]、 $z_0: (c-a)/2$ [cm]、 $a, b, c$ : スポンジの一辺長[cm]、 $a < b < c$

式(3)、式(4)を式(2)に代入し、担体内部における基質移動を表現する基礎方程式を得る。

$$\varepsilon \cdot \frac{\partial C}{\partial t} = D_e \cdot \left\{ \frac{16 \cdot (y_0 + z_0 + 3 \cdot x_i)}{A_i} \cdot \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right\} \dots\dots\dots (5)$$

初期条件、境界条件は以下で与えられる。

$$\text{初期条件: } C_{(x,0)} = f(x) \quad (0 \leq x \leq a)$$

$$\text{境界条件: } \begin{cases} \frac{\partial C_{(0,t)}}{\partial x} = 0 & (0 < t < \infty) \\ C_{(a,t)} = C_b & (0 < t < \infty) \end{cases} \dots\dots\dots (6)$$

一方、バルク濃度の時間変化は式(7)となる。

$$V_b \cdot \frac{dC_b}{dt} = -J_{|x>a} \cdot S \dots\dots\dots (7)$$

ここで、 $C_b$ : バルク濃度[mg/cm<sup>3</sup>]、 $V_b$ : バルク体積[cm<sup>3</sup>]、 $S$ : 担体総表面積[cm<sup>2</sup>]

### 2-3. 基質移動・生物反応モデルの定式化

基質移動モデル式(5)に ASM2 の全生物反応速度  $r_k$  を加えると次式となる。

$$\varepsilon \frac{\partial C_k}{\partial t} = D_e \cdot \left\{ \frac{16 \cdot (y_0 + z_0 + 3 \cdot x_i)}{A_i} \cdot \frac{\partial C_k}{\partial x} + \frac{\partial^2 C_k}{\partial x^2} \right\} + r_k \dots\dots\dots (8)$$

ここで、 $k$ : ASM2 の変数( $k=1..19$ )、 $C_k$ :  $k$  番目の基質濃度もしくは微生物濃度、 $r_k$ : 検査面における  $C_k$  の全生物反応

担体内部における ASM2 の適用条件は本モデルにおいて以下を仮定した。

- I) 溶解成分  $S$  は Fick の法則で移動
- II) 粒子状物質  $X$  は移動しない
- III) リン蓄積菌は存在しない
- IV) リンの化学沈殿、再溶解は未考慮
- V) 担体表面での菌体等の剥離は未考慮

これら制約条件より、計算の対象は ASM2 の 13 の状態変数 ( $S_{O_2}$ 、 $S_F$ 、 $S_A$ 、 $S_{NH_4}$ 、 $S_{NO_3}$ 、 $S_{PO_4}$ 、 $S_I$ 、 $S_{ALK}$ 、 $S_{N_2}$ 、 $X_I$ 、 $X_S$ 、 $X_H$ 、 $X_{AUT}$ ) となり、式(8)で表現される 13 本の偏微分方程式とバルク濃度を表現する式(7)を連立し解けばよい。

式(7)、式(8)を初期条件、境界条件下にて数値積分することにより、スポンジ担体内部における任意場所・時刻の基質濃度・微生物濃度の計算が可能となる。数値計算ではスポンジ担体の分割を 0.1mm とし、時間刻みを 30sec、ASM2 パラメータは標準値を用い、オイラー法にて数値積分を行った。

### 3. トレーサー応答による有効拡散係数・空隙率の推定

#### 3-1. トレーサー応答実験

基質移動モデルの妥当性を確認するために、生物が付着した状態における担体のインパルス応答測定実験を行った。実験装置は1Lの三角フラスコにスポンジ担体が流動する15%(62個)を投入し、スターラーもしくはエアレーションにて攪拌を行ない、トレーサーにNaClを用いた。NaCl濃度変化は電気伝導度計にて検出し、データロガーにより記録した。

有効拡散係数・空隙率の推定方法は、式(5)、式(7)に各々の初期条件、境界条件を代入し、計算によるバルク濃度トレンドが実測バルク濃度トレンドをよく再現する有効拡散係数・空隙率を求めた。

#### 3-2. 有効拡散係数・空隙率推定実験結果

4回のトレーサー実験により得られた有効拡散係数は $1.47 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ 、空隙率は0.66と推定された。

バルク濃度のインパルス応答測定結果と基質移動モデルにおける式(7)の計算結果の比較より、本モデルはバルク濃度トレンドをよく再現しており、モデルの有効性が示された(図3)。

一方、図3のバルク濃度計算と連立し計算される担体内部の基質濃度を表現する式(5)の計算結果を図4に示す。基質はわずか5min程度で担体表面より内部3mmまで濃度勾配により輸送され、180min経過後には外部基質濃度と中心部の基質濃度が一定となった。

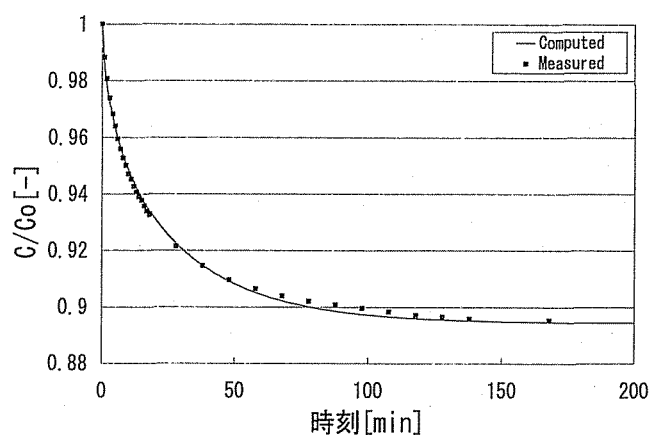


図3 バルク濃度経時変化

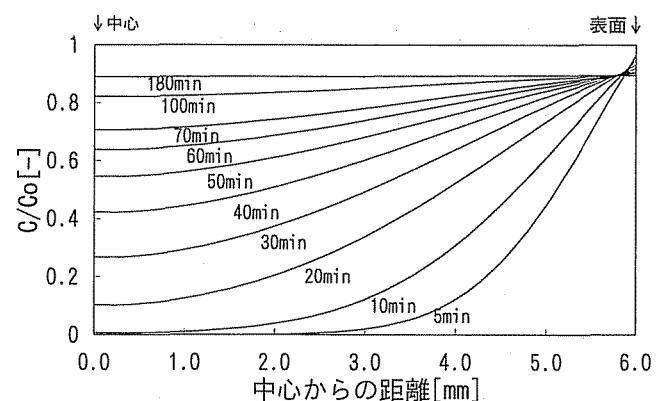


図4 担体内部基質濃度プロファイル経時変化

### 4. 基質濃度プロファイル測定結果<sup>2)</sup>及び計算結果

#### 4-1. 微小電極測定装置

好気槽から採取したスポンジ担体は、濃度分布測定用基質で6時間馴致させ、1担体をフローセル(容積 324mL)内に固定し、各基質を連続的に供給した。フローセル内は空気あるいは窒素で曝気され、さらにスターラーで攪拌し、バルク溶液は完全混合状態にある。

微小電極はアンモニア、硝酸、DOの3種類を用いた。微小電極はマイクロステージに固定され、担体表面中央部から担体中心に向かって挿入し、50~500 $\mu\text{m}$ 間隔で各基質濃度を測定した。基質濃度プロファイル測定時の環境条件は、①好気槽での硝化

反応、②無酸素槽での脱窒反応、③好気槽での硝化脱窒反応、④好気槽での BOD 除去反応を仮定し、その微小電極測定条件を表1に示す。

表1 微小電極測定条件

基質条件	使用微小電極	環境条件	NH <sub>4</sub> -N	NO <sub>3</sub> -N	NaHCO <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> COONa	ATU
			[mgN/L]	[mgN/L]	[mg/L]	[mgCOD/L]	[mg/L]
①硝化	DO, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Aerobic	5		100		
②硝化脱窒	DO, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Aerobic	5	5	100	50	
③脱窒	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Anoxic		10		50	
④BOD除去	DO	Aerobic	5			30	1

#### 4-2. 基質濃度プロファイル測定結果及び計算結果

微小電極を用いた担体内部の基質濃度プロファイル測定結果と基質移動・生物反応モデルによる計算結果を図5～図8に示す。

##### ①硝化反応(図5)

微小電極による DO 濃度プロファイルは担体内部 1mm まで達しており、本実験条件下では担体表面より 1mm までは好気条件、それより深部は無酸素条件となった。NH<sub>4</sub>-N、NO<sub>3</sub>-N 濃度プロファイルを見ると、微小電極の感度や測定時の誤差を勘案しても、深さ 1mm の領域で約 2mgN/L の NH<sub>4</sub>-N が減少し、等量の NO<sub>3</sub>-N が生成され、硝化反応の進行が確認された。

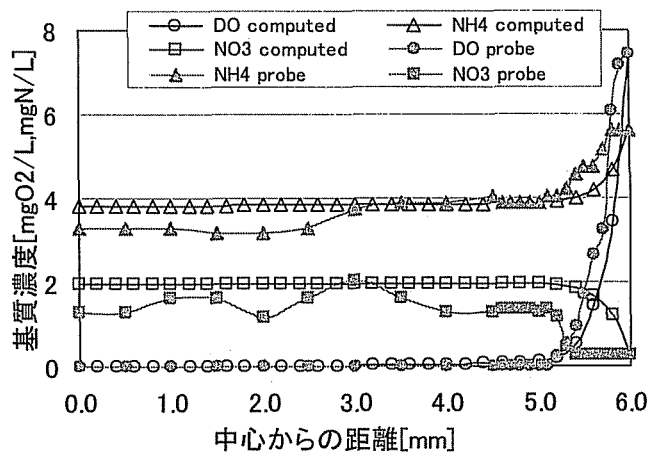


図5 ①硝化反応測定結果及び計算結果

モデルによる微小電極プロファイルの再現は、測定 DO 濃度プロファイルを再現する初期独立栄養微生物分布を仮定し、測定条件より境界条件を与えることで、微小電極により測定された NH<sub>4</sub>-N、NO<sub>3</sub>-N 濃度プロファイルを概ね再現できた。

##### ②硝化脱窒反応(図6)

微小電極による DO 濃度プロファイルは、担体表面において従属栄養微生物と独立栄養微生物が同時に酸素を消費するために、担体表面において DO が 3mgO<sub>2</sub>/L となり、僅か 0.7mm 程度で DO=0 となった。NO<sub>3</sub>-N 濃度プロファイルは、硝化反応は担体表面近傍で脱窒反応は担体内部で生ずることから、担体表面近傍でピークを持つプロファイルとなった。

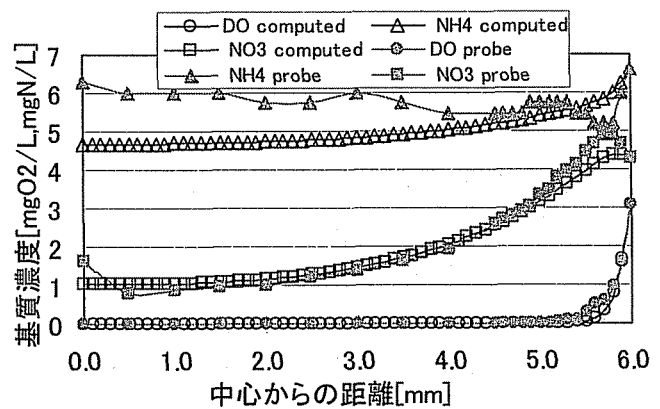


図6 ②硝化脱窒反応測定結果及び計算結果

モデルによる微小電極プロファイルの再現は、図5を再現した初期独立栄養微生物

分布、測定  $\text{NO}_3\text{-N}$  濃度プロファイルを再現する初期従属栄養微生物分布、測定条件より境界条件を与えることで、微小電極により測定された  $\text{DO}$ 、 $\text{NH}_4\text{-N}$  濃度プロファイルを概ね再現できた。計算からも担体表面から 0.5mm の範囲において  $\text{DO}$  が消費され、硝化が進行し、それより内部では無酸素状態となり脱窒が進行することが示された。この時バルクに  $S_A$  が 50mgCOD/L 存在し、 $S_A$  が担体中心まで拡散で輸送されるために（図示せず）、担体内部に存在する従属栄養微生物により脱窒が生ずることが計算からも示された。

### ③脱窒反応(図7)

微小電極による  $\text{NO}_3\text{-N}$  濃度プロファイルは、8mgN/L の担体表面濃度から担体内部に向かってゆるやかに2mgN/L まで低下しており、脱窒反応が生じている。

モデルによる微小電極プロファイルの再現では、測定  $\text{NO}_3\text{-N}$  濃度プロファイルを再現する初期従属栄養微生物分布を仮定し、測定条件より境界条件を与えることで、微小電極により測定された  $\text{NO}_3\text{-N}$  濃度プロファイルを再現できた。

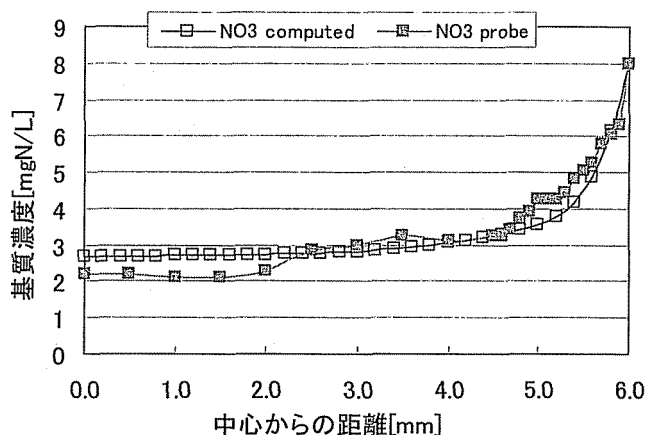


図7 ③脱窒反応測定結果及び計算結果

### ④BOD 除去反応(図8)

微小電極による  $\text{DO}$  濃度プロファイルは、従属栄養微生物により深さ 0.9mm 程度で酸素が消費された。

モデルによる微小電極プロファイルの再現では、測定  $\text{DO}$  濃度プロファイルを再現する初期従属栄養微生物プロファイルを仮定し、測定条件より境界条件を与えることで、微小電極により測定された  $\text{DO}$  濃度プロファイルを再現できた。

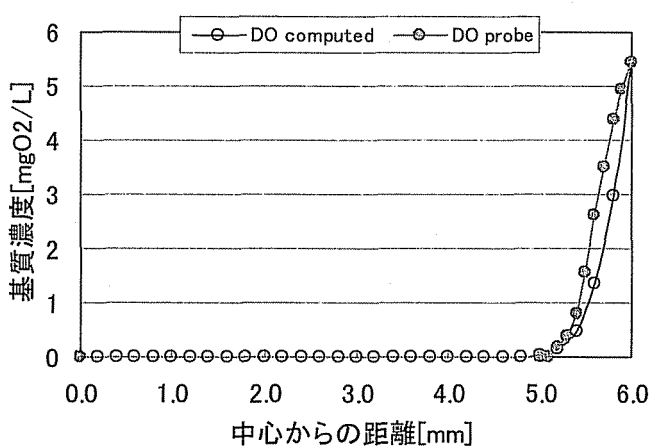


図8 ④BOD 除去反応測定結果及び計算結果

これら微小電極による基質濃度プロファイル測定結果及び計算結果より、好気条件下におけるスポンジ担体内部の好気領域は表面より 1mm 程度となった。この領域は担体全容積の 40%を占めており、一見少なそうに見える好気領域で好気条件下における生物反応が進行し、それより深部では無酸素・嫌気条領域における生物反応が進行することが明らかとなった。

何れの計算においても初期微生物プロファイルを仮定し、担体表面の境界条件(基質濃度条件)を合わせることで微小電極により得られた測定結果を再現することができ、本モデルは担体内部の基質移動及び生物反応を表現できると判断された。

#### 4-3. 計算による硝化実験

浮遊汚泥とスポンジ担体を混合した状態を想定し、計算による硝化実験(回分)を行った。計算では図5で得られた独立栄養微生物分布とバルク独立栄養微生物濃度を与え、基質律速がない状態を仮定した。

計算による担体内部  $\text{NH}_4\text{-N}$  経時変化は、時間と共に減少する  $\text{NH}_4\text{-N}$  バルク濃度変化とは異なり、拡散による  $\text{NH}_4\text{-N}$  輸送遅れのために、深さによって異なる複雑なトレンドを示した(図9)。計算開始後約 50 分間は担体内部に  $\text{NH}_4\text{-N}$  が輸送されるが、それ以降はフラックスの方向が逆転し、バルク側に  $\text{NH}_4\text{-N}$  が輸送される。どちらのフラックスでも表面近傍の硝化反応により処理が進行し、スポンジ担体特有の現象が生ずることが示された。

計算による担体内部  $\text{NO}_3\text{-N}$  経時変化は、硝化の進行に伴いバルク  $\text{NO}_3\text{-N}$  濃度が増加すると同時に担体中心部へ  $\text{NO}_3\text{-N}$  が輸送されることが示された(図10)。

#### 5. まとめ

スポンジ担体を定式化し、トレーサー応答より有効拡散係数は  $1.47 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ 、空隙率は 0.66 が得られた。基質移動モデルに IWA ASM2 の生物反応を加え、初期従属栄養微生物プロファイル、初期独立栄養微生物プロファイル、バルク境界条件を与え計算を行った結果、微小電極による DO、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$  プロファイル測定結果を概ね再現できた。このモデルは担体内部の基質移動、生物反応を表現できると判断され、その有効性が確認できた。

#### 6. 今後の課題

- 1) 粒子状物質  $X_2$  の剥離を考慮したスポンジ担体のモデル化
- 2) スポンジ担体投入型窒素・リン同時除去プロセスへのスポンジ担体モデルの組み込みと全体評価
- 3) スポンジ担体最適投入量の評価

#### 7. 参考文献

- 1) Henze, M., Gujer, W., Mino, T., Matsuo, T., Wentzel, M.C. and Marais, G.v.R.: Activated Sludge Model No.2, IAWQ, 1995
- 2) 長岡技術科学大学 大橋他6名: 無酸素槽・好気槽循環スポンジ担体の硝化脱窒反応、第 37 回 環境工学研究フォーラム講演集・2000 pp.34-36

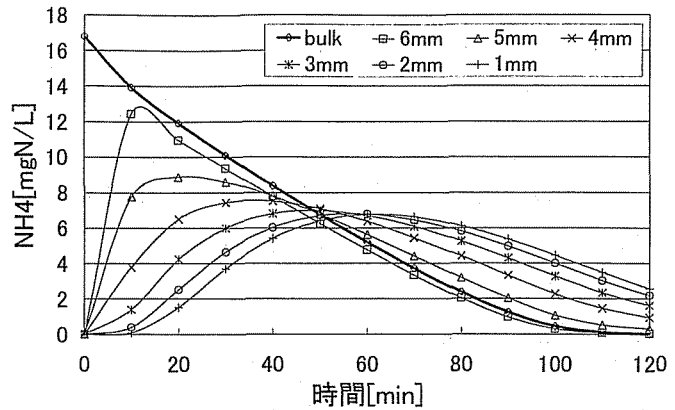


図9 担体内部  $\text{NH}_4\text{-N}$  経時変化

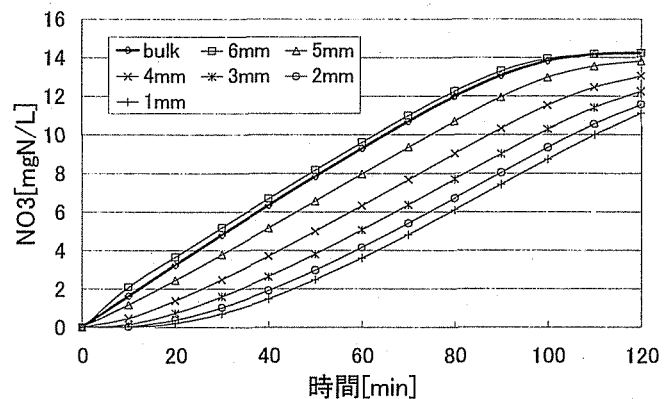


図10 担体内部  $\text{NO}_3\text{-N}$  経時変化