

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年6月13日現在

機関番号：27101

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2010～2011

課題番号：22810016

研究課題名（和文） 嫌気性消化における無機物溶解析出の熱力学的理論構築

研究課題名（英文） Thermodynamic model development for inorganic dissolution and precipitation in anaerobic digestion

研究代表者

中 大輔（NAKA DAISUKE）

公立大学法人北九州市立大学・国際環境工学部・研究員

研究者番号：40585600

研究成果の概要（和文）：嫌気性消化プロセスは欧米及び日本の下水処理場で好気性汚泥の減量・安定化の為に応用されているが、消化槽における無機物溶解析出の知見は十分でなく、固体析出が原因となる故障やリン成分固着に関する予測・制御は十分に実施されていない。本研究では消化液の溶解成分及び固形分の予測を可能にする無機物溶解析出モデルを成果として提供するとともに、下水処理場で問題視されている固体析出による故障への予防策を提言した。

研究成果の概要（英文）：Anaerobic digestion process has been utilized for aerobic sludge reduction and stabilization in wastewater treatment plants in Europe, United States and Japan, for which knowledge on inorganic dissolution/precipitation has not been enough to simulate or control the situations such as the mechanical failure caused by unexpected solid precipitation and the phosphorous adsorption onto solid phase. This research project has developed the inorganic dissolution/precipitation model that predicted the aqueous/solid compositions of anaerobic digestion liquor, and also proposed an inhibitory measure against the unwanted solid precipitation in wastewater treatment plants.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合 計
2010 年度	1,260,000	378,000	1,638,000
2011 年度	1,160,000	348,000	1,508,000
年度			
年度			
年度			
総 計	2,420,000	726,000	3,146,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学－環境技術・環境材料

キーワード：嫌気性消化、無機物、溶解析出、熱力学、反応速度、モデリング

1. 研究開始当初の背景

(1) 嫌気性消化プロセスは、廃棄物系バイオマス（下水汚泥、生ごみ、家畜糞尿など）を高効率で減量しながらメタンガスを抽出する手法である。現在、我が国において嫌気性消化プロセスは、主に下水処理施設で活性汚

泥プロセスより排出される下水汚泥の処理に用いられるが、近年の省エネルギー、温室効果ガス削減の流れから、食品系産業廃棄物や家庭ごみを処理する為の嫌気性消化槽の需要が高まると予想される。嫌気性消化プロセスの研究分野では、消化効率の向上を主眼に置くものが盛んである一方、消化槽付近で

発生する難溶性リン酸塩の固着（スケール）への対処法など、運転時に起こる問題に対する知見が不足している。

(2) 嫌気性消化プロセスは高濃度の有機性廃棄物を槽内に投入し、無機レベルまで分解させるプロセスである為、槽内に有機物から生成した Ca 、 Mg や P が無機物イオンの状態で蓄積する。それら蓄積された無機物イオンは溶液の溶解度を超えて存在する場合、凝集し、スケールとして析出する。嫌気性消化プロセスを利用する多くの下水処理施設がスケール析出を問題視している。事実、消化槽配管内にスケールが蓄積しデッドスペースができた事例、更には配管が完全に詰まり嫌気性消化槽全体を機能不全にしまった事例が報告されている。下水処理場で問題となるスケールは主にストラバイト(struvite , $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)であり、マグネシウムイオン、アンモニアイオン、リン酸イオンが凝集析出したものである。このストラバイトの析出を抑制するため、嫌気性消化槽流入前に下水汚泥中のリン成分を抽出するという手法が開発されているが、消化槽内でのストラバイト析出の臨界点を理論的に探ろうとする研究はなされていない。

(3) リンはリン鉱石から精製し肥料などに利用するのだが、我が国はリン鉱石を 100% 海外からの輸入に頼っており、近年のリン埋蔵量の減少と鉱物相場の不安定さも、リン再利用技術の開発を示唆している。我が国に輸入されたリンの多くが排水と共に下水処理場に流入する為、下水処理施設でリンの回収を行うことは理にかなっている。下水処理場はしばしば、排水中のリン除去のために嫌気好気活性汚泥法を用いる。嫌気好気活性汚泥装置から流出する余剰汚泥はリンを多く含み、多くの場合、減量化の為に嫌気性消化プロセスに投入された際にストラバイトやカルシウム塩、鉄塩として析出することが知られている。従って、例えば炭酸カルシウムや塩化鉄を嫌気性消化槽に加え金属イオン濃度を上昇させ、ストラバイト以外でのリン金属塩を析出させ、回収するという手法も考えられる。しかしながら現在のところ、個々の消化槽においてそのような試験は行われているが、理論的にシミュレーションを行い、処理、回収条件を最適化する技術は、全く確立されていない。

2. 研究の目的

(1) 嫌気性消化プロセスにおいて特に重要な P 、 Mg 、 Ca の溶解析出挙動を、サンプル解析、熱力学的コンピュータシミュレーション、反応速度測定実験により明らかにする。

(2) 溶解析出挙動に関する特に主要な成分化学種を特定し、簡略化することで、簡易熱力学モデルを最終的に構築する。

(3) 下水処理施設と協力し、本モデルが、下水処理施設消化槽付近で起こるスケール生成を、高い精度で予測することを確認する。

(4) 本研究で構築したシミュレーションモデルが嫌気性汚泥に含まれるリン成分の回収資源化プロセスに活用できることを実証する。

3. 研究の方法

(1) 国内下水処理場 6 箇所のメタン発酵槽から消化液をサンプリングしモデル構築に用いた。サンプル消化液の元素組成を解析し、主要な成分に対し、熱力学、反応速度論、化学量論を考慮した計算モデルを作成した。この計算モデルは消化液全体の元素組成から固体成分、溶解性成分の濃度算出が可能である。

メタン発酵プロセスにおいて特に重要な P 、 Ca 、 Mg の溶解析出挙動を再現するシミュレーションモデルを確立し、消化液溶解性成分中 P 、 Ca 、 Mg 濃度の計算値を、実測値と比較することでモデルの精度を示した。本モデルでは: (i) 槽内 P 、 Ca 、 Mg 、 Fe 、 S 、 Al 、 Na 、 K 、 Cl 元素濃度と消化日数、 TVS 濃度、 NH_4 濃度を入力値とし、(ii) 槽内の固体種、イオン種の一覧とそれぞれの濃度が出力される。

(2) 消化汚泥を用いた数系統の回分式および連続試験を実施した。取得データから無機物溶解析出モデルを補強するとともに、溶解性リン濃度低減を目的とした薬品添加に関する具体的な提言を提供する。

特に薬品添加に関する連続試験は、国内下水処理場の嫌気性消化槽から採取した消化汚泥に対し、下水処理場活性汚泥槽から採取した余剰汚泥と薬品(CaCl_2 、 FeCl_2)を投入物として行った。消化槽 A、B、C をそれぞれ CaCl_2 添加槽、 FeCl_2 添加槽、無添加槽とし、期間 a ($t = 0 \sim 29$ 日)には $\text{CaCl}_2 = 10\text{mmol/L}$ 、 $\text{FeCl}_2 = 20\text{mmol/L}$ 、期間 b ($t = 30 \sim 39$ 日)は薬品添加なし、期間 c ($t = 40 \sim 70$ 日)には $\text{CaCl}_2 = 20\text{mmol/L}$ 、 $\text{FeCl}_2 = 10\text{mmol/L}$ で薬品添加を行った。

4. 研究成果

(1) 嫌気性消化槽における無機リン成分の挙動は、リン酸と直接無機固体を生成する Ca 、 Mg 、 Fe 成分に大きな影響を受けることが判明した。またこれら陽イオン成分は消化

表 1. 無機物溶解析出モデルにおける主要な無機溶解性成分と無機固形分

	Ca系	Mg系	Fe系
無機溶解性成分	Ca ²⁺ 他	Mg ²⁺ 他	Fe ²⁺ 他
無機固形分	CaHPO ₄ * CaCO ₃ Ca(PO ₄) _{0.67}	Mg(NH ₄)PO ₄ ·6H ₂ O * Fe(PO ₄) _{0.67} ·2.67H ₂ O	FeCO ₃ *

*: 溶解成分と平衡状態にある固体種

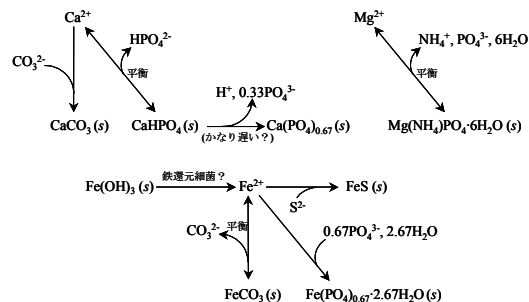


図 1. 嫌気性消化槽における Ca, Mg, Fe 系無機固形分の析出マッピング

表 2. 消化液の溶解性成分/固体種の計算値 (15 データ最大/最小値)

	P	Ca	Mg	Fe
溶解性成分 (mg/L)	20 ~ 158	11 ~ 22	3 ~ 10	0.6 ~ 0.6
(%)	3 ~ 20	2 ~ 6	1 ~ 9	0.0 ~ 0.1
CaHPO ₄ (%)	18 ~ 27	36 ~ 59		
CaCO ₃ (%)		35 ~ 61		
Mg(NH ₄)PO ₄ (%)	17 ~ 29		92 ~ 99	
Fe ₃ (PO ₄) ₂ (%)	23 ~ 39			51 ~ 67
FeCO ₃ (%)				26 ~ 38
FeS (%)				1 ~ 20
バクテリア含有 (%)	8 ~ 11			
吸着 (%)	3 ~ 6			

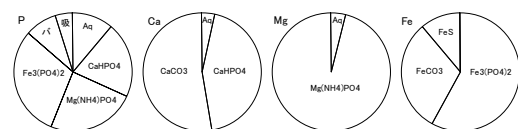


図 2. 消化液主要元素の溶解性成分/固体種の割合 (15 データ平均値)

槽内で他の無機固形分(炭酸塩, 硫化物塩)も生成する為、固体生成競争の影響も考慮する必要があった。本研究で構築した無機物溶解析出モデルで扱う無機固形分を表 1 に示す。また、理論計算及び薬品添加実験の結果も踏まえた消化槽における主要な無機物析出挙動マッピングは図 1 のようになる。

最適化したモデルを用いて消化液中主要元素の溶解性成分濃度と固体種割合を算出し、全 15 サンプルの元素分析データの最大値と最小値を表 2 にまとめた。溶解性成分では P が著しく広範囲で変動するが、Ca, Mg, Fe は全体量に関わらず比較的低い値でほぼ一定であった。固体種割合に一定の傾向がみられたので平均値をグラフ化した (図 2)。

このように、本研究で開発した無機物溶解析出モデルは、消化液の溶解成分及び固形分の予測を可能にし、また下水処理場における固体析出故障の予測にも応用できる。

(2) 余剰汚泥と薬品の連続投入によるリン (P) 及び関連主要陽イオン (Ca, Mg, Fe) の溶解性成分濃度の推移を図 3 に示した。溶解性 P 濃度 (図 3, 左上) に着目すると、薬品添加期間 (期間 a 及び c) には Ca 及び Fe 添加系で溶解性 P の顕著な減少が見られ、添加停止期間

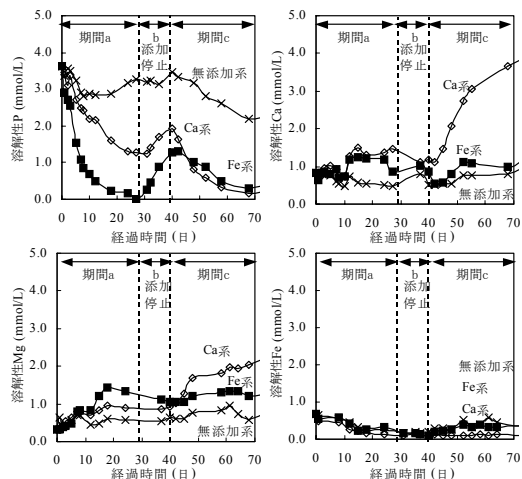


図 3. CaCl₂, FeCl₂ 連続添加による消化液中溶解性 P, Ca, Mg, Fe の推移

表 3. CaCl₂, FeCl₂ の溶解性 P 除去率と副産物生成率

薬品添加	溶解性 P 除去率 (F) (mol-薬品/mol-P _{removed})	CaCO ₃ 及び FeCO ₃ 生成率 (mol-副産物/mol-薬品)	溶解性 P 濃度 (mmol/L)
FeCl ₂ 20 mmol/L	2.2	31%	3.6→1.1
CaCl ₂ 10 mmol/L	4.1	70%	3.6→1.3
CaCl ₂ 20 mmol/L	5.8	68%	1.9→0.8
FeCl ₂ 10 mmol/L	11.3	87%	1.0→0.3
CaCl ₂ 20 mmol/L	16.5	82%	0.8→0.3

(期間 b) には溶解性 P 濃度の緩やかな上昇が見られた。これらはそれぞれ、CaCl₂ 及び FeCl₂ 添加によるリン酸塩 (CaHPO₄ 及び Fe(PO₄)_{0.67}·2.67H₂O) の生成と、投入余剰汚泥の消化による溶解性 P の生成に起因する。

溶解性 Mg 濃度 (図 3, 左下) は、溶解性 P 濃度減少に対して増加した。これは溶解性 P 濃度減少により、ストラバイト (Mg(NH₄)PO₄·8H₂O) の生成が抑制され、余剰汚泥由来の Mg が溶解性成分として蓄積したと為と考えられる。また、溶解性 P 濃度減少によりストラバイトの溶解が起こった可能性もある。

添加薬品に含有される溶解性 Ca と溶解性 Fe の濃度推移は、異なる特徴を示した (図 3, 右上と右下)。溶解性 Ca 濃度は CaCl₂ 添加量に対応して、特に期間 c に急増した。これは、消化汚泥中では炭酸イオンの潤沢 (バイオガス中 CO₂ 約 40%) であるにも関わらず、CaCO₃ の析出反応速度が遅かったため、投入 Ca が溶解性成分として蓄積されたことを意味する。一方、溶解性 Fe 濃度は FeCl₂ 添加量に関わらず低濃度を維持した。これは FeCO₃ が即座に生成されたことを示している。

溶解性 P 濃度の推移と下式 1 を用いて、CaCl₂ 及び FeCl₂ の溶解性 P 除去率 “F” (mol-薬品/mol-P_{removed}) を算出し、計算結果を表 3 にまとめた:

$$F = \frac{X}{P_i - P_f} \cdot \frac{\theta}{\text{HRT}} \quad (1)$$

ここで、X は薬品添加濃度 (mmol-CaCl₂/L または mmol-FeCl₂/L)、P_i 及び P_f (mmol-P_{aq}/L) は溶解性リンの初期濃度及び θ 日経過後の濃度であり、HRT (日) は消化槽滞留時間である。

この計算結果から、 FeCl_2 が溶解性 P 除去性能で CaCl_2 を約 1.5～2 倍上回ることがわかった。また、溶解性 P 濃度 1mmol/L 程度が、溶解性 P 除去における閾値であることが判明した。その為、溶解性 P 濃度 1 mmol-P/L 以上での溶解性 P 除去率が 4.1 mol- CaCl_2 /mol-P_{removed} 及び 2.2 mol- FeCl_2 /mol-P_{removed} だったのに対し、溶解性 P 濃度 1 mmol-P/L 以下では、除去率が 16.5 mol- CaCl_2 /mol-P_{removed} 及び 11.3 mol- FeCl_2 /mol-P_{removed} と 4～5 倍悪化した。これは溶解性 P 濃度 1 mmol/L 以下で CaHPO_4 及び $\text{Fe}(\text{PO}_4)_{0.67} \cdot 2.67\text{H}_2\text{O}$ の生成反応速度が著しく低下する為と考えられる。

CaCl_2 及び FeCl_2 添加により溶解性リンをリン酸塩として除去する際には、副産物として炭酸塩(CaCO_3 及び FeCO_3)が生成する。溶解性 Ca 及び Fe 濃度 (図 3 右上と右下)も考慮し、薬品添加量当たりの副産物(CaCO_3 及び FeCO_3)生成量を算出し、副産物生成率として表 3 に示した。 CaCO_3 生成率は、溶解性 P 濃度に関係なく、一様に 70～80%程度だった。一方で、 FeCO_3 生成率は、溶解性 P 濃度 1 mmol/L 以上で 31%に対し、1 mmol/L 以下では 87%と激増した。

以上のことから、消化汚泥中の溶解性 P 濃度目標値が 1mmol-P/L 以上である場合には、 FeCl_2 が溶解性 P 除去性能で CaCl_2 を上回るものの、1mmol-P/L 以下での除去に関しては、 CaCl_2 は FeCl_2 とほぼ同等の性能を示すと言える。

この結果から、消化汚泥溶解性 P 濃度 1 mmol-P/L 程度を目標値として CaCl_2 又は FeCl_2 を添加することで故障原因となるストラバイトの生成を抑制することができると提言する。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 8 件)

- ① Daisuke Naka, Rajeev Goel and Hidenari Yasui, “Thermodynamic Prediction Model for Inorganic Composition of Anaerobically Digested Sludge”, 日本水処理生物学会誌, 査読有, Vol.48, No.3, 2012, accepted.
- ② 中大輔、Rajeev Goel、安井英斉、高温嫌気性消化における無機物溶解析出の熱力学・化学反応動力学的アプローチ、土木学会論文集 G(環境)、査読有、Vol.67、2011、pp.303-310.
- ③ Daisuke Naka, Rajeev Goel and Hidenari Yasui, “A Novel Approach to Estimate Precipitable Inorganic Species in the Anaerobic Digestion

Tank”, Proceedings of 4th IWA-ASPIRE Conference & Exhibition, 査読有, 2011, 14-22-1 in CD-ROM.

- ④ Daisuke Naka, Ian Jarvis, Rajeev Goel and Hidenari Yasui, “Thermodynamic Simulation of Inorganic Composition for Organic Solid Waste Treatment in Sequential Anaerobic Digestion-Partial Nitritation-Anammox Process”, Proceedings of International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste and Energy Crops, 査読有, 2011, p.123
- ⑤ Daisuke Naka, Rajeev Goel and Hidenari Yasui, “Inorganic Solid Precipitation Model for Anaerobic Digestion Liquor”, Proceedings of 7th International Conference on Environmental Anaerobic Technologies and Bioenergy, 査読無, 2011, pp.215-224.
- ⑥ Daisuke Naka and Hidenari Yasui, “Thermodynamic-kinetic Model for Inorganic Solid Precipitation Dissolution in Anaerobic Digestion Liquor”, Proceedings of Taiwan-Japan Bilateral Symposium (NCKU-UOK) 2011, 査読無, 2011, pp.40-41.
- ⑦ Daisuke Naka and Hidenari Yasui, “Prediction Model for Inorganic Composition of Anaerobic Digestion Liquor Using Thermodynamic Simulation”, Proceedings of 1st International Anammox Symposium, 査読無, 2011, pp.61-68.
- ⑧ Daisuke Naka and Hidenari Yasui, “Sophisticated Prediction on Inorganic Composition of Anaerobic Digestion Liquor”, Proceedings of the Japan-Taiwan Bilateral Symposium on Environmental Science and Technology 2010, 査読無, 2011, pp.61-66.

〔学会発表〕(計 7 件)

- ① 中大輔、Rajeev Goel、安井英斉、高温嫌気性消化における無機物溶解析出の熱力学・化学反応動力学的アプローチ、環境工学研究フォーラム、2011 年 11 月 25 日～27 日、大同大学滝春キャンパス.
- ② Daisuke Naka, Rajeev Goel and Hidenari Yasui, “Inorganic Solid Precipitation Model for Anaerobic Digestion Liquor”, The 7th International Conference on Environmental Anaerobic Technologies and Bioenergy, November 12 to 13, 2011, Tianjin University, China.

- ③ Daisuke Naka, Rajeev Goel and Hidenari Yasui, “A Novel Approach to Estimate Precipitable Inorganic Species in the Anaerobic Digestion Tank”, The 4th IWA-ASPIRE Conference & Exhibition, October 2 to 6, 2011, Tokyo International Forum.
- ④ Daisuke Naka and Hidenari Yasui, “Thermodynamic-kinetic Model for Inorganic Solid Precipitation Dissolution in Anaerobic Digestion Liquor”, Taiwan-Japan Bilateral Symposium (NCKU-UOK) 2011, September 29th, 2011, National Cheng Kung University, Taiwan.
- ⑤ Daisuke Naka, Ian Jarvis, Rajeev Goel and Hidenari Yasui, “Thermodynamic Simulation of Inorganic Composition for Organic Solid Waste Treatment in Sequential Anaerobic Digestion-Partial Nitritation-Anammox Process”, International IWA-Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste and Energy Crops, August 28 to September 1, 2011, Vienna University of Technology, Austria.
- ⑥ Daisuke Naka and Hidenari Yasui, “Prediction Model for Inorganic Composition of Anaerobic Digestion Liquor Using Thermodynamic Simulation”, First International Anammox Symposium 2011, May 19 to 20, 2011, Kumamoto University.
- ⑦ Daisuke Naka and Hidenari Yasui, “Sophisticated Prediction on Inorganic Composition of Anaerobic Digestion Liquor”, Japan-Taiwan Bilateral Symposium on Environmental Science and Technology, September 1, 2010, Kitakyushu Science and Research Park.

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中 大輔 (NAKA DAISUKE)

北九州市立大学・国際環境工学部・研究員
研究者番号：40588600

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者
なし