

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 15 日現在

機関番号：27101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26870512

研究課題名(和文)熱力学と流動解析の統合による嫌気性消化槽内の無機物析出反応のメカニズム解明

研究課題名(英文) Study of Inorganic Precipitation in the Anaerobic Digester using the thermodynamic and hydrodynamic model

研究代表者

寺嶋 光春 (Terashima, Mitsuharu)

北九州市立大学・国際環境工学部・准教授

研究者番号：60706969

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：嫌気性消化槽における無機物の析出に影響を与えるカルシウム、マグネシウム、リン酸および炭酸について、特に難溶性のリン酸塩と炭酸塩の挙動を計算するモデルを開発した。また、反応のための混合流動に影響を与える嫌気性消化汚泥のレオロジー特性を調べ、汚泥のチクソトロピー性を定量的に表現するモデルを開発した。難溶性カルシウム塩、マグネシウム塩であるリン酸カルシウム系化合物、リン酸マグネシウム化合物、炭酸カルシウムおよび炭酸マグネシウムの析出溶解反応を表すための反応マップを作成し、これを用いて嫌気性消化プロセスにおけるリン酸塩、カルシウム塩およびマグネシウム塩の析出反応を数学モデルによって再現した。

研究成果の概要(英文)：The objective of this research is to reveal the mechanism of precipitation and dissolution in the anaerobic digester. To investigate the thixotropic behavior of high concentration anaerobic digested sludge, effecting the mixing of anaerobic digestion sludge for the reaction, a mathematical model was developed to express the thixotropic behavior, abatement and recovery caused by past shear application and rest. A laboratory scale experiment was also operated where Mg and Ca ions were added to the digester. Based on the solution's thermodynamic equilibrium the data was analyzed to determine the change in precipitation complexes with elapsed time. The mathematical model that expresses anaerobic digestion and dissolution and precipitation of the inorganic component was constructed.

研究分野：環境工学，用排水処理，流体力学，

キーワード：嫌気性消化 無機物 レオロジー チクソトロピー 反応速度

表 2 活性汚泥無機物(N、P、Ca、Mg)の嫌気性消化物質収支

	X_N	S_N	X_P	S_P	X_{Ca}	S_{Ca}	X_{Mg}	S_{Mg}	X_i	Rate expression	Microorganisms
Anaerobic decay of WAS microorganisms	$(-f_d) \times f_{N,d}$		$(-f_d) \times f_{P,d}$		$(-f_d) \times f_{Ca,d}$		$(-f_d) \times f_{Mg,d}$			First-order	$X_{N,AS}$
Hydrolysis of particulate substrate	$-f_h$		$-f_h$		$-f_h$		$-f_h$			Contois	$X_{N,AC}$
Growth of acidogens	f_h		f_h		f_h		f_h			Monod	$X_{N,AN}$
Growth of methanogens	f_h		f_h		f_h		f_h			Monod	$X_{N,ME}$
Anaerobic decay of acidogens	$(-f_d) \times f_{N,d}$		$(-f_d) \times f_{P,d}$		$(-f_d) \times f_{Ca,d}$		$(-f_d) \times f_{Mg,d}$			First-order	$X_{N,AC}$
Anaerobic decay of methanogens	$(-f_d) \times f_{N,d}$		$(-f_d) \times f_{P,d}$		$(-f_d) \times f_{Ca,d}$		$(-f_d) \times f_{Mg,d}$			First-order	$X_{N,ME}$
Biodegradable Nitrogen in biomass (mgN/L)	X_N										
Soluble ammonium (mgN/L)		S_N									
Biodegradable Phosphate in biomass (mgP/L)			X_P								
Soluble phosphate (mgP/L)				S_P							
Biodegradable Calcium in biomass (mgCa/L)					X_{Ca}						
Soluble Calcium (mgCa/L)						S_{Ca}					
Biodegradable Magnesium in biomass (mgMg/L)							X_{Mg}				
Soluble Magnesium (mgMg/L)								S_{Mg}			
Inorganic inert particulate excluding precipitants (mgAsh/L)									X_i		
										Rate expression	
											Microorganisms

表 3 Ca、Mg、リン酸と炭酸による塩の析出-溶解モデル

Process number	Process description	Ca ²⁺ (mmol/L)	NH ₄ ⁺ (mmol/L)	Mg ²⁺ (mmol/L)	H ⁺ (mmol/L)	HPO ₄ ⁻ (mmol/L)	CaCO ₃ (mmol/L)	CaHPO ₄ ·2H ₂ O (mmol/L)	CaHPO ₄ (mmol/L)	Ca ₃ (PO ₄) ₂ (mmol/L)	MgHPO ₄ ·3H ₂ O (mmol/L)	Mg ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O (mmol/L)	Mg(NH ₄) ₂ PO ₄ ·6H ₂ O (mmol/L)	CO ₃ ²⁻ (mmol/L)	MgCO ₃ (mmol/L)	Rate expression
1	Precipitation / dissolution of CaHPO ₄ ·2H ₂ O	-1						1								Type I
2	Transformation of CaHPO ₄ ·2H ₂ O to CaHPO ₄							-1	+1							Type II
3	Deposition / dissolution of CaHPO ₄									+1						Type III
4	Transformation of CaHPO ₄ to Ca ₃ (PO ₄) ₂ from									-1	1/2					Type II
5	Deposition / dissolution of Ca ₃ (PO ₄) ₂										1					Type III
6	Precipitation / dissolution of MgHPO ₄ ·3H ₂ O			-1							1					Type I
7	Transformation of MgHPO ₄ ·3H ₂ O to Mg ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O										-1/2					Type II
8	Deposition / dissolution of Mg ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O											1				Type III
9	Transformation of Mg ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O to Mg(NH ₄) ₂ (PO ₄) ₂ ·6H ₂ O											-1	3			Type II
10	Deposition / dissolution of Mg(NH ₄) ₂ (PO ₄) ₂ ·6H ₂ O												1			Type III
11	Precipitation / dissolution of CaCO ₃	-1					1									Type I
12	Precipitation / dissolution of MgCO ₃			-1										1		Type I

25 日の条件で連続的に供給した。この連続実験は MgCl₂ を余剰汚泥に混合した Mg 系と CaCl₂ を混合した Ca 系の 2 種類でおこなった。これら陽イオン添加系においては、リン酸塩が槽内に析出するよう、意図的に高濃度の塩を添加することにした。ただし、それぞれの嫌気性消化槽の状態を合わせるために初めの 25 日間はこれら陽イオンを添加しない運転をおこなった。その後それぞれ 40 mmol/L の濃度で陽イオンを添加した運転を 59 日目まで継続し、再び陽イオンの添加を止めて 100 日までの実験を進めた。この実験の装置を模式的に図 1 に示した。

消化汚泥を槽から採取し、遠心分離で溶解成分を得る操作では、操作中に脱炭酸によって pH が上がり溶解性無機物が析出してしまふ懸念があった。このため、嫌気性消化槽に小型の平膜 (MF 膜) を設け、膜を經由して濾液を採取して化学分析することにした。得られた濾液を用いて、ICP-OES で Na、K、Ca、Mg、Fe、P、TOC 計で無機炭素、分光光度計でアンモニア態 N を測定した。実験を通して濾液 (消化槽) の pH はほぼ 7.1-7.3 の一定範囲で推移した。この pH をもとに、無機炭素と P からそれぞれ CO₃²⁻ 濃度と HPO₄²⁻ 濃度を算出して計算に用いた。これら無機物を含む活性汚泥の嫌気性消化反応について表 1~3 の構造をプロセスシミュレータ (GPS-X ver.6.4) でプログラムし、連続実験の結果をコンピュータ上で再現した。

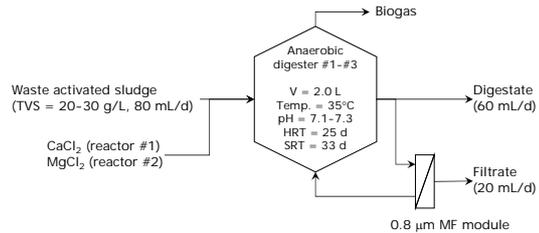


図 1 連続実験装置の模式図

(3) 嫌気性消化汚泥のチクソトロピー性の測定とモデル化

粘度測定には LAMYRHEOLOGY 社製共軸二重円筒型粘度計 RM-100 およびスピンドル MS-DIN11 を用い、K 市 H 下水処理場の嫌気性消化槽から採取した嫌気消化汚泥を遠心濃縮して実験に供した (MLSS 濃度 60.4 kg/m³、MLVSS 濃度 37.4 kg/m³)。温度 35±0.5 を維持した。

測定は 3 つのサイクルから構成される。まず「粘性測定」で各回転速度に対応する剪断速度及び剪断応力を測定するためスピンドル回転数を 5-1500rpm まで段階的に上昇、各回転速度でデータを 3 秒ごとに 3 点取得し、その平均値を用いた。次の「剪断付与期間」では 30 分間一定の回転速度 (300、750、1500 rpm) を維持し、剪断を与えた。その後の「休止期間」でスピンドルの回転を止め、汚泥を一定時間 (0、5、30、60min) 静置状態に置いた。

「粘性測定」「剪断付与期間」「休止期間」を計6回繰り返したものをひとつの実験とした。例として剪断付与期間回転速度750rpm、休止期間15minの実験操作におけるスピンドル回転速度の一部を図2に示す。

高濃度嫌気性消化污泥は擬塑性流体であるといわれる(1)式。本研究では污泥のチクソトロピー性は污泥粒子の破壊と再構成によって発生するものと考えた。流体に加えられた剪断速度の時間積分が粒子の破壊に関係すると考え、(1)式で定義するチクソトロピーパラメータ k を導入した。

$$\tau = \mu_p \left(\frac{du}{dy} \right)^n \quad (1)$$

$$k = \int_0^t \left(\frac{du}{dy} \right) dt \quad (2)$$

ここで、 τ : 剪断応力(Pa)、 μ_p : 擬塑性粘度(Pa s¹⁻ⁿ)、 n : 粘度指数(-)、 (du/dy) : 剪断速度(s⁻¹)、 t : 時間(s)である。

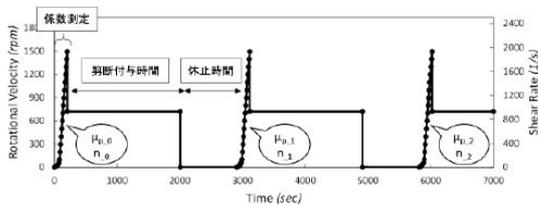


図2 チクソトロピーの測定方法

4. 研究成果

(1)無機物析出反応のモデル化

Ca 添加系と Mg 添加系における Ca、Mg、アンモニア態窒素とリン酸態リンの経過をそれぞれ図3と図4に示す。

Ca 添加系においては、溶解性 Ca の濃度が CaCl₂ の添加直後から上昇し、添加の終了に

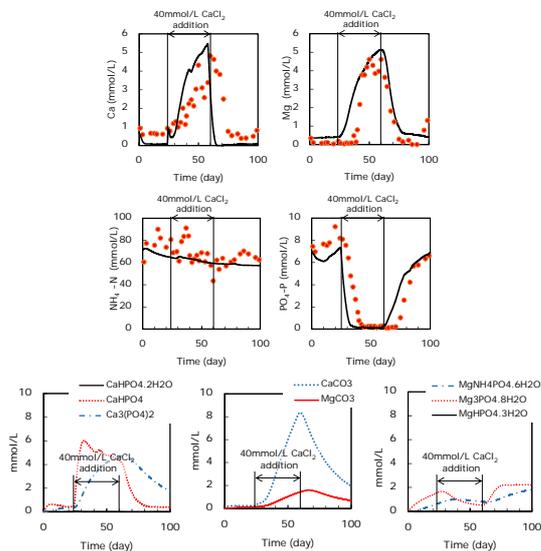


図3 Ca系のCa、Mg、リン酸と炭酸の化学種 (上2段: 溶解性成分の実測値と計算値、下: 析出物の計算値)

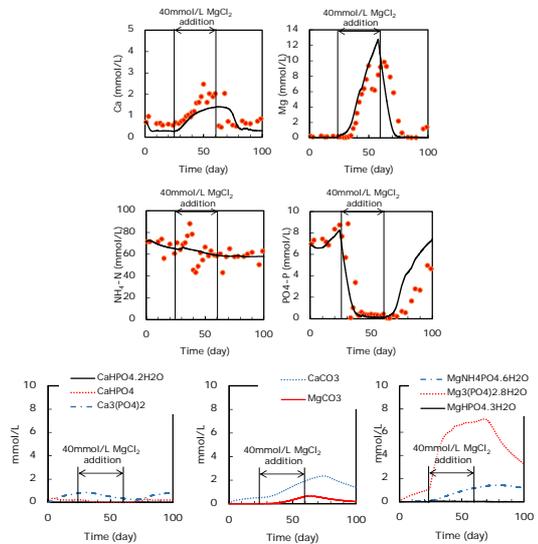


図4 Mg系のCa、Mg、リン酸と炭酸の化学種 (上2段: 溶解性成分の実測値と計算値、下: 析出物の計算値)

伴って減少した。リン酸の濃度は、Caと逆の挙動を示し、溶解性Caが高濃度に存在する条件下で濃度が低下した。これは、消化によって活性污泥から液相に放出されたリン酸が添加のCaによって析出したことによる。溶解性のMg濃度は、リン酸の濃度が高いときに減少した。これは、Mgとリン酸の化合物が有する溶解度積の影響を受けるためである。

また、シミュレーションによれば、リン酸Caの最初の析出物であるCaHPO₄·2H₂Oは固形物中にほとんど存在せず、ただちにCaHPO₄に変化するようであった。こCaHPO₄はCaCl₂の添加直後である26日目から急激に生成し、Caの添加を停止した59日以降に速やかに減少した。Ca₃(PO₄)₂は徐々にCaHPO₄から生成し、CaCl₂の添加停止に伴い、消化污泥とともに槽から引き抜かれた。炭酸塩であるCaCO₃の生成はCaHPO₄よりもゆっくりしているようで、槽内濃度のピークはCaCl₂の添加停止後の約60日目に出現した。もう一つの炭酸塩であるMgCO₃もCaCO₃とほぼ似た挙動を示し、わずかに槽内に蓄積した。これらのことから、CaCl₂の添加を短期間(例えば実験期間の26-40日のみ)にすれば、添加のCaは炭酸塩にあまり固定することなく液相のリン酸を析出させることができると考えられる。Mgで固定されるリン酸は、主にMg₃(PO₄)₂·8H₂OとMgNH₄PO₄·6H₂Oであり、MgHPO₄·3H₂Oはほとんど生成しないようであった。Mg₃(PO₄)₂·8H₂OはMgNH₄PO₄·6H₂Oよりも先に析出し、いずれも液相のリン酸を固定する特性を有する。一方で、液相のリン酸態窒素が低い40-70日では、これら析出物濃度は緩やかに低下する。これはリン酸の再溶出が発生していることを意味する。従って、液相のリン酸を析出物として固定する目的には、MgよりもCaの方

が適していると考えられる。

Mg 添加系においては、溶解性 Ca の濃度が MgCl₂ の添加直後から上昇し、添加の終了に伴って減少した。これは Mg の添加によってリン酸 Ca の析出が抑制されたことによる。溶解性 Mg の濃度は MgCl₂ の添加後に上昇し、添加終了後は減少した。アンモニア態窒素は MgCl₂ の添加後で緩やかに減少し、リン酸 Mg の析出が起きていると考えられた。実際、溶解性リン酸態リンの濃度は、Ca 系の実験結果と同じく、溶解性 Mg の槽内濃度と逆の増減挙動を示した。Mg 系の析出物は、Ca 系と同じく、主に Mg₃(PO₄)·8H₂O と MgNH₄PO₄·6H₂O であり、炭酸塩の CaCO₃ と MgCO₃ の析出はわずかであった。Mg 系においても Ca 系の成分がわずかに析出されるようで、シミュレーションでは CaHPO₄ の析出とこれに続く Ca₃(PO₄)₂ の生成が認められた。

これらの析出-溶解反応に関する比反応速度定数を表 4 に整理した。Type I の反応では CaCO₃ の比反応速度定数が最も速く、Type I の化学種で推進力が等しい場合は CaCO₃ が多く生成する。一方、CaCO₃ と他のリン酸 Ca の溶解度積はかなり異なるため、低濃度の Ca 塩濃度の条件下では CaCO₃ の析出は抑制される。このことが槽内でリン酸 Ca が炭酸 Ca に先立って析出した理由と考えられる。

表 4 析出-溶解比速度定数

#	Process	Specific rate coefficient	Rate Expression
1	Precipitation/dissolution of CaHPO ₄ ·2H ₂ O	0.04 d ⁻¹	Type I
2	Transformation of CaHPO ₄ ·2H ₂ O to CaHPO ₄	1.45-2.03 d ⁻¹	Type II
3	Deposition/dissolution of CaHPO ₄	0.58-0.41/mm·d	Type III
4	Transformation of CaHPO ₄ to Ca ₃ (PO ₄) ₂ from	0.05-0.22 d ⁻¹	Type II
5	Deposition/dissolution of Ca ₃ (PO ₄) ₂	0.18 d ⁻¹	Type III
6	Precipitation/dissolution of MgHPO ₄ ·3H ₂ O	0.15-0.69 d ⁻¹	Type I
7	Transformation of MgHPO ₄ ·3H ₂ O to Mg ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O	11.1-18.08 d ⁻¹	Type II
8	Deposition/dissolution of Mg ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O	4.38-5.81/mm·d	Type III
9	Transformation of Mg ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O to MgNH ₄ (PO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0.04-0.01 d ⁻¹	Type II
10	Deposition/dissolution of MgNH ₄ (PO ₃) ₂ ·6H ₂ O	7.18-0.51/mm·d	Type III
11	Precipitation/dissolution of CaCO ₃	5.8-2.3 d ⁻¹	Type I
12	Precipitation/dissolution of MgCO ₃	1.0-0.2 d ⁻¹	Type I

(2) 嫌気性消化汚泥のチクソトロピー性の測定とモデル化

実験によって得られた k と μ_p 及び n の関係を図 5 に示す。剪断付与期間の回転速度(300、700 または 1500 rpm)に関わりなく、それぞれ

を単一の近似式で表すことが出来た。

次に、休止期間が k と μ_p 及び n に及ぼす影響を図 6 に示す。休止時間が増大するにつれて、同じ k 値に対して μ_p が増加し、 n は低下することが観察された。全体的な影響としては、休止時間増大につれて汚泥粘性が回復することが認められた。

以上のことから、剪断速度の時間積分として定義したチクソトロピーパラメータ k で、剪断およびその休止による高濃度嫌気性消化汚泥の変化挙動を整理できた。

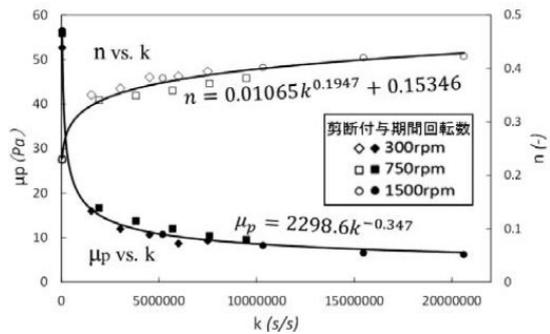


図 5 k と μ_p 及び n の関係

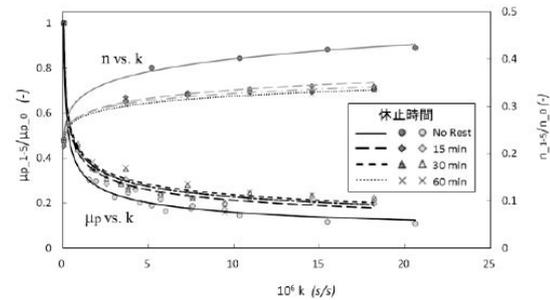


図 6 休止期間が k と μ_p 及び n に及ぼす影響

5. 主な発表論文等

(雑誌論文)(計 8 件)

N. D. Q. Chanh, L. Bing, T. Van Quang, M. Terashima, R. Goel, H. Yasui. 2016. Dynamic Simulation of Trickling Filter Process with Hydraulic Stress Tests. J. of Wat. and Environ. Tech., 14(5), pp.398-410. 査読有, DOI:10.2965/jwet.16-026

B. Liu, I. Jarvis, H. Ren, C. N. Duong Quang, M. Terashima, H. Yasui. 2016. Biofilm Modelling and Kinetics in a Trickling Filter Process. J. of Wat. and Environ. Tech., 14(3), pp.200-210. 査読有, DOI:10.2965/jwet.15-059

B. Liu, K. Yoshinaga, J.-H. Wu, W.-Y. Chen, M. Terashima, R. Goel, D. Pangallo, H. Yasui. 2016. Kinetic Analysis of Biological Degradation for Tetramethylammonium Hydroxide (TMAH) in the Anaerobic Activated Sludge System at Ambient Temperature. Biochem. Eng. J., 114, pp. 42-49. 査読有, DOI: 10.1016/j.bej.2016.06.020

M. Terashima, M. So, R. Goel, H. Yasui. 2016. Determination of diffuser bubble size in

computational fluid dynamics models to predict oxygen transfer in spiral roll aeration tanks. J. of Water Process Engineering, 12, pp.120-126. 査読有, DOI:10.1016/j.jwpe.2016.07.001

A. Ngo, H. T. Nguyen, C. Le, R. Goel, M. Terashima, H. Yasui. 2016. A dynamic simulation of methane fermentation process receiving heterogeneous food wastes and modelling acidic failure. Journal of Material Cycles and Waste Management, 18(2), pp.239-247. 査読有, DOI:10.1007/s10163-015-0462-z

M. So, M. Terashima, R. Goel, H. Yasui. 2015. Modelling the Bio-Clogging of Multispecies Biofilms in Sponge Carrier Media. J. of Wat. and Environ. Tech., 13(3), pp.263-278. 査読有, DOI:10.2965/jwet.2015.263

M. So, M. Terashima, R. Goel, H. Yasui. 2015. Modelling the Effect of Biofilm Morphology on Detachment. J. of Wat. and Environ. Tech., 13(1), pp.49-62. 査読有, DOI:10.2965/jwet.2015.49

寺嶋光春. 2015. 嫌気性消化槽における動的シミュレーション：無機物挙動に着目して (特集 メタン発酵に関する新技術研究と実用化の動向最前線). 水環境学会誌, 38(8), pp.283-287. 査読無し, https://www.jswe.or.jp/publications/journals/contents/2015/pdf/mokuji_38_08.pdf

〔学会発表〕(計4件)

木下将太郎, モハメドヤコビ, 安井英斉, 寺嶋光春. 嫌気性消化槽へのアルカリ土類塩の添加条件下における溶解性イオンの動的变化. 化学工学会第82年会研究発表講演集, 6-8/March/2017, 芝浦工業大学 豊洲キャンパス (東京都江東区).

小手川陽子, 寺嶋光春, 宗マグヌス, 安井英斉. 高濃度嫌気性汚泥のチクソトロピー性の表現. 日本水環境学会年会講演集, 16-18/March/2016, アクティとくしま(徳島県徳島市).

小手川陽子, 寺嶋光春, 宗マグヌス, 安井英斉. 嫌気性消化汚泥の非ニュートン性及びチクソトロピー性の測定とCFD解析. 第52回環境工学研究フォーラム講演集, 27-29/Nov/2015, 日本大学(福島県郡山市).

福永敦, 寺嶋光春, 安井英斉. 嫌気性消化槽における陽イオン添加による溶解性リン濃度低下と無機析出固体種の推定. 日本水環境学会年会講演集, 16-18/March/2015, 金沢大学(石川県金沢市).

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

〔その他〕

北九州市立大学国際環境工学部資源循環技

術研究室ホームページ研究内容;
<http://www.env.kitakyu-u.ac.jp/ja/kenkyuka/yasui/research.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

寺嶋 光春 (TERASHIMA Mitsuharu)

北九州市立大学・国際環境工学部・准教授

研究者番号：60706969

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

なし