

(36) 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

中 大輔^{1*}・Rajeev GOEL²・安井 英斉¹

¹北九州市立大学国際環境工学部エネルギー循環化学科 (〒808-0135福岡県北九州市若松区ひびきの1-1)

²Hydromantis Environmental Software Solutions, Inc. (Suite 1601, 1 James Street South, Hamilton, Ontario, L8P4R5, Canada)

* E-mail: daisuke-naka@kitakyu-u.ac.jp

嫌気性消化プロセスは有機物を消化槽に投入し、エネルギー回収および廃棄物減容を行うのである。投入有機物の生物分解に伴い、含まれていたPやCaなどの無機イオンが液中に放出され一部は槽内で析出して無機固形物になる。溶解成分と固形分は固液分離後にそれぞれ処理されるので、これらの後処理や資源化の最適化には無機物の挙動を適切にモデル化することが重要である。これについて、主要イオン種・固体種の熱力学を骨子として動力学パラメータを加えて、複雑な無機物溶解析出挙動を予測する汎用性の高いモデルを開発した。本モデルは活量計算を考慮し、消化槽から採取した消化液全体組成から溶解性P、Ca、Mg濃度のみならず析出物を求めるもので、表計算ソフトウェア (MSエクセル) 上でも計算可能である。

Key Words : anaerobic digestion, inorganic, precipitation, thermodynamics, kinetics

1. はじめに

嫌気性消化プロセスは国内の下水処理場で広く採用されており、下水汚泥の減量処理手法として使われている¹⁾。消化槽の多くが湿式の完全混合型であり、消化日数20~60日程度で50~80%程度の下水汚泥中の有機分をバイオガス化(メタン=60%, CO₂=40%)する。本プロセスでは有機物の分解と同時に無機元素(特にN, P, Ca, MgとS)が消化液中に放出され、一部は無機固体として析出することが知られている²⁾。

NH₄⁺, Na⁺やCl⁻などの1価のイオンは溶解度が高く、液体画分に残る。2価以上の無機物に関する固体画分への移行について、定量的に示された知見は少なく、このため下水処理場ではストラバイト(MAP, Mg(NH₄)PO₄·6H₂O)の析出による運転障害が度々報告された^{3,4)}。また下水汚泥にはリン(P)をはじめとする資源となりうる物質が含まれるものの、その回収を固体画分・液体画分それぞれ最適化することは無機物溶解析出の知見が乏しいため難しい。また、国際水学会(IWA)は嫌気性消化プロセスにおける有機物分解モデル(Anaerobic Digestion Model)でも、無機物溶解析出モデルを追加するには至っていない⁵⁾。

一方、小松ら(2008)⁶⁾は消化液中の溶解析出挙動につい

て、投入初沈汚泥および余剰汚泥の組成とそれらの消化率と消化日数、消化液溶解成分濃度の実測値から解析を進め、消化槽内を化学的平衡状態と仮定し熱力学計算によりP、Ca、Mgの析出固体をCaHPO₄とMg(NH₄)PO₄·6H₂Oと単純化することで、溶解性P、Ca、Mg濃度を算出した。しかしながら嫌気性消化のタイムスケールにおいて、ほとんどの気液反応、固液反応(小松らのケース)、溶解種同士の反応は平衡状態と見なせるものの、固体種から固体種への化学反応は平衡に数ヶ月から数年かかるものも含まれる。そのため、析出固体は小松らが仮定したように一種類とはならず、複数となる可能性がある。そこでよって本研究では熱力学計算に動力学計算を加えたモデルを用い、固体種の変化も明らかにすることを目的に検討を進めた。

本研究の第2の目的として、小松ら(2008)⁶⁾が用いた投入汚泥の消化率から無機物の溶解析出を求める手法に対し、消化液の液-固成分に着目するだけで挙動を検討できる手法の確立を目指した。これは、組成変動の大きい投入汚泥に依らず、消化液の分析のみで挙動を解析可能にすることを意図したものである。この研究の対象には、動力学パラメータを得るために、小松らが対象とした中温消化液より反応速度の速い高温消化液を選択した。ま

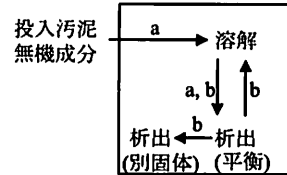
た、第3の目的として、知見が特別なソフトウェアを用いることなくMSエクセルのような汎用表計算ソフトウェアで消化液実測値から消化液固液組成を算出できるよう、活量係数を含む熱力学・動力学計算方法の整理を行った。

2. 消化液の分析方法

消化液を大阪市の下水処理場6箇所で運転される高温嫌気性消化槽より数ヶ月毎にサンプリングし、全体元素濃度と溶解性元素濃度を測定した。消化槽の消化温度と消化日数、および無機物溶解析出の解析に用いた主な15サンプルの元素濃度を表1に示した。

全体元素濃度は消化液を600℃で強熱処理後、灰分中の元素を硝酸と塩酸で抽出し、下水道試験法の定める方法で測定した⁷⁾。溶解性元素濃度は消化液を遠心分離後、液体画分を0.45μmメンブレンフィルターで抽出したろ液を同方法で測定した⁹⁾。

消化液全体のpHは7.4-7.9程度であったが、フィルターろ液のpHは8.3-8.6と上昇した。これは主に分析操作時点の脱炭酸によるものであり、消化ガス(40%CO₂)との平衡がフィルターろ過によって短時間のうちにずれたことと加えて、試料分析の温度(高温消化槽の55℃→室温)が異



a: 小松らのモデル化アプローチ
b: 本研究のアプローチ

図1 モデル化アプローチの比較

なったためである。このpH上昇により消化液中の固体溶解度に変化し、一部の試料でMg-P固体のMAP(Mg(NH₄)PO₄・6H₂O)が析出した⁹⁾。

3. 解析方法

(1) モデル化のアプローチ

図1で示すように、小松ら(2008)⁹⁾はモデル化に際し、投入下水汚泥の無機成分、消化施設内での消化率と消化日数を用いて消化液の無機成分濃度を推定し、その組成を元に溶解成分と固液平衡固体種の平衡を解析した(aのライン)。これに対し、本研究(図1のbのライン)では、消化液の実測値(溶解成分と固形分)から、溶解析出の平衡ならびに固体種から固体種への化学反応(別固体の

表-1 各施設における消化槽の運転条件と消化液サンプルの元素濃度

		消化施設 A			消化施設 B			消化施設 C		消化施設 D			消化施設 E		消化施設 F	
消化温度		54℃			51℃			51℃		51℃			51℃		51℃	
消化日数		29 日			23 日			23 日		29 日			29 日		28 日	
消化液サンプル		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
消化液採取日(H22)		6月	8月	11月	6月	8月	11月	8月	11月	6月	8月	11月	8月	11月	8月	11月
TVS (g/L)		13	12	14	14	12	14	12	12	15	15	15	11	13	11	12
pH		7.8	7.6	7.8	7.6	7.4	7.6	7.6	7.7	7.9	7.7	7.9	7.4	7.8	7.6	7.7
消化液全体元素濃度 (mmol/L)	P	23.2	24.5	26.8	20	22.3	24.8	23.2	19	24.8	29	27.7	22.9	27.4	18.4	19.7
	Ca	12.5	11.5	11.7	9	9.5	10	11.2	8.7	14.2	15	14.5	8.7	12.2	9.2	10
	Mg	5.8	7.4	7.4	4.9	6.2	6.2	6.6	5.8	7.4	7.4	7	4.1	5.8	3.3	3.7
	Fe	16.5	17.7	16.5	15.9	17.9	21.5	21.5	17.9	17	23.3	21.5	19.7	25.1	12.5	15.4
(1価を除く)	S	0.8	2.7	3.0	1.2	2.7	1.9	2.0	1.7	0.2	1.7	3.1	3.4	1.8	1.6	3.1
	Al	10.7	13	13	6.3	6.7	8.5	8.9	7	13	15.9	15.9	11.1	16.7	9.3	12.6
	pH	8.5	8.3	8.5	8.5	8.4	8.5	8.3	8.4	8.6	8.3	8.6	8.3	8.6	8.3	8.4
消化液溶解性元素濃度 (mmol/L)	P	3.8	3.2	5.1	4.2	4.5	3.5	2.8	2	4.8	4.5	2.6	2.6	3.2	2.1	0.7
	Ca	0.47	0.27	0.25	0.6	0.3	0.35	0.4	0.37	0.32	0.27	0.3	0.4	0.3	0.3	0.4
	Mg	0.62	0.30	0.18	0.91	0.26	0.24	0.35	0.33	0.16	0.19	0.14	0.39	0.20	0.37	0.36
	Fe	0.10	0.01	0.02	0.23	0.01	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
(S, Al: 検出限界以下)	Na	7.4	7.0	6.5	10.9	9.6	10.9	11.7	12.2	7.0	8.3	9.1	3.5	3.8	2.9	3.0
	K	3.6	3.1	3.3	4.1	3.6	3.6	3.6	3.3	4.9	4.6	4.3	1.9	2.5	1.0	1.7
	Cl	5.1	5.1	5.1	7.9	8.5	9.9	12.7	13.5	8.7	10.7	11.5	2.5	2.1	4.5	3.9
	NH ₄	93	79	79	86	69	70	79	79	107	107	86	48	69	66	59

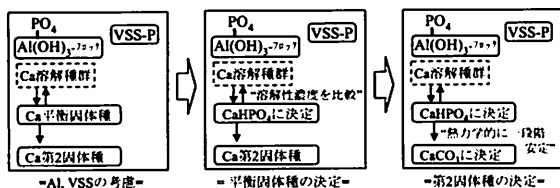


図2 本研究でのモデル化手法の概略図

析出)を調べるものである。

モデル化には、P, Ca, Mg, Fe, S, Alのように析出に影響する2価以上のイオンに加え、平衡計算で重要なイオン強度の大半を占める溶解性の1価のイオンのNa, K, Cl, NH₄, HCO₃を含めた。そしてそれぞれの消化施設運転条件(消化温度と消化日数)をもとに析出物と消化液溶解性P, Ca, Mg濃度を関連づけ、実測値と比較することでモデルの精度を確認した。

(2) 無機物溶解析出モデルの構築手順

図2に模式的に示すように、モデル構築において、固液平衡に関与しない成分として、Al(OH)₃吸着P成分、VSS含有P成分と第2固体種を考えた。

第2に、PのVSS含有成分($C_{P,VSS}$)とAl(OH)₃吸着成分($C_{P,AlOH3}$)を定義した。これらは固液平衡に寄与しない「不活性な」Pの濃度であり、それぞれ式(1)と(2)で表される。溶解性Al濃度が検出限界以下なので消化液全体Alの全量をAl(OH)₃とみなした:

$$C_{P,VSS} = f_{P,VSS} \times TVS \quad (1)$$

$$C_{P,AlOH3} = f_{P,AlOH3} \times [Al(OH)_3] \quad (2)$$

ここで、

$f_{P,VSS}$ (mg-P-L⁻¹/mg-TVSL⁻¹): VSSのP含有率

$f_{P,AlOH3}$ (mol-P-L⁻¹/mol-Al(OH)₃-L⁻¹): Al(OH)₃吸着率

次に、Ca, Mg, Feに関して消化液中の溶解種と主体の

表2 平衡濃度計算に用いた溶解化学種、平衡式と平衡定数

i	化学種 (i)	ΔG_f° (kJ/mol)	ΔH_f° (kJ/mol)	j	平衡反応 (j)	K°	K° ($I=0.1M$)
1	H ₂ O	-237	-286	[1]	H ₂ O ↔ H ⁺ + OH ⁻	9.9E-15	1.4E-14
2	H ⁺	0	0				
3	OH ⁻	-157	-230				
4	NH ₄ ⁺	-79	-133	[2]	NH ₃ + H ₂ O ↔ NH ₄ ⁺ + OH ⁻	1.7E-05	2.5E-05
5	NH ₃	-27	-81				
6	CO ₂	-386	-414	[3]	CO ₂ + H ₂ O ↔ H ⁺ + HCO ₃ ⁻	4.5E-07	6.3E-07
7	HCO ₃ ⁻	-587	-690				
8	CO ₃ ²⁻	-528	-675	[4]	HCO ₃ ⁻ ↔ H ⁺ + CO ₃ ²⁻	4.6E-11	9.2E-11
9	NH ₂ CO ₂ ⁻	-378	-506	[5]	NH ₂ CO ₂ ⁻ + H ₂ O + H ⁺ ↔ NH ₄ ⁺ + HCO ₃ ⁻	8.3E+08	8.3E+08
10	H ₃ PO ₄	-1143	-1288	[6]	H ₃ PO ₄ ↔ H ⁺ + H ₂ PO ₄ ⁻	4.1E-10	6.8E-10
11	H ₂ PO ₄ ⁻	-1130	-1296	[7]	H ₂ PO ₄ ⁻ ↔ H ⁺ + HPO ₄ ²⁻	6.2E-08	1.2E-07
12	HPO ₄ ²⁻	-1089	-1292	[8]	HPO ₄ ²⁻ ↔ H ⁺ + PO ₄ ³⁻	4.7E-13	1.3E-12
13	PO ₄ ³⁻	-1019	-1277				
14	Ca ²⁺	-553	-543	[9]	CaHCO ₃ ↔ Ca ²⁺ + HCO ₃ ⁻	8.9E-02	1.8E-01
15	CaHCO ₃ ⁺	-1146	-1232				
16	CaCO ₃	-1100	-1202	[10]	CaCO ₃ + H ⁺ ↔ Ca ²⁺ + HCO ₃ ⁻	1.0E+07	2.0E+07
17	CaHPO ₄	-1656	-1837	[11]	CaHPO ₄ ↔ Ca ²⁺ + HPO ₄ ²⁻	3.1E-03	1.2E-02
18	CaPO ₄ ⁻	-1609	-1807	[12]	CaPO ₄ ⁻ + H ⁺ ↔ Ca ²⁺ + HPO ₄ ²⁻	5.5E+05	1.5E+06
19	Mg ²⁺	-454	-466	[13]	MgHCO ₃ ↔ Mg ²⁺ + HCO ₃ ⁻	2.6E-02	5.2E-02
20	MgHCO ₃ ⁺	-1050	-1164				
21	MgCO ₃	-999	-1132	[14]	MgCO ₃ + H ⁺ ↔ Mg ²⁺ + HCO ₃ ⁻	2.2E+07	4.4E+07
22	MgHPO ₄	-1559	-1738	[15]	MgHPO ₄ ↔ Mg ²⁺ + HPO ₄ ²⁻	1.4E-03	5.5E-03
23	MgPO ₄ ⁻	-1510	-1732	[16]	MgPO ₄ ⁻ ↔ Mg ²⁺ + PO ₄ ³⁻	5.4E+05	1.5E+06
24	Na ⁺	-262	-240				
25	K ⁺	-282	-252				
26	Cl ⁻	-131	-167				
固液平衡 固体種	1 CaHPO ₄	-1680	-1820	[17]	CaHPO ₄ ↔ Ca ²⁺ + HPO ₄ ²⁻	1.6E-07	7.7E-07
	2 Mg(NH ₄)PO ₄ ·6H ₂ O	-3048	-3615	[18]	Mg(NH ₄)PO ₄ ·6H ₂ O ↔ Mg ²⁺ + NH ₄ ⁺ + PO ₄ ³⁻ + 6H ₂ O	4.6E-01	1.6E+00

平衡関係にある固体種(固液平衡固体種)の推定を進めた。これは各固体種が固有の平衡反応と溶解度積を持つことに着目したものである。例えばCaの固体種は、熱力学的に不安定なもの(最初に析出)から安定なもの(最初に析出した物質からの転換)の順に $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CaHPO_4 , CaCO_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})$ の少なくとも6種が知られている。これらはアニオンが PO_4^{3-} か CO_3^{2-} に関わらず、熱力学的に安定なものほど溶解度積が低く、溶解性Ca濃度が低くなる。各元素における固体種それぞれを用いた際の溶解成分濃度の計算値を実測値と比較することで固液平衡固体種を推定できる。

また、固液平衡固体種の選定後、Pの析出に関連する他のCa, Mg, Fe固体種をモデルに組み込むために、固液平衡固体種から熱力学的に1段階安定で溶解種と固液平衡していない固体種(以下、第2固体種と称する)への転換を消化日数と関連づけた。この反応の適切な速度式は明らかではないが、本研究では固体濃度に従う1次反応と仮定し、Ca, Mg, Fe第2固体種の存在比率を式(3)によって算出した。

$$\frac{C_{i,\text{Sol1}}}{C_{i,\text{Sol1}} + C_{i,\text{Sol2}}} = \exp(-k_{i,\text{Sol}} \times \text{HRT}) \quad (3)$$

ここで、

$C_{i,\text{Sol1}}$ (mol/L): 固液平衡固体種の濃度

$C_{i,\text{Sol2}}$ (mol/L): 第2固体種(溶解種との平衡なし)の濃度

$k_{i,\text{Sol}}$ (day^{-1}): 1次反応速度係数

第2固体種の選定後、化学量論パラメータ($f_{\text{P,VSS}}$, $f_{\text{P,AORB}}$)と動力学パラメータ(k_{CaSol} , k_{MgSol} , k_{FeSol})を試行錯誤的に校正し、熱力学シミュレーションソフトウェア(OLI Analyzer 3.1, OLI Systems, Inc)を用いて平衡時の固体画分、液体画分の濃度計算値を実測値に近づけた。

(3) 熱力学を用いた平衡温度計算

平衡濃度計算には、消化液の主な無機物の11元素(C, H, O, N, P, Ca, Mg, Na, K, Cl)で構成される26個の溶解種と固液平衡固体種を用いた(表2)。これら化学種の種類ならびに熱力学定数(ΔG° や ΔH°)⁹⁾を表2にまとめた。

これら化学種の平衡反応における平衡定数(K)を ΔG° と ΔH° から算出し、平衡濃度計算に用いた。例えば表2の平衡反応[6] ($j=6$; $\text{H}_3\text{PO}_4 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$)における標準状態(25°C, 1atm)における平衡定数(K°)は式(4)と式(5)で表され、また任意の温度での平衡定数(K^T)は式(6)と式(7)で算出される。

$$\Delta G^\circ_{\text{rxn}} = \Delta G^\circ_{\text{H}^+} + \Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} - \Delta G^\circ_{\text{H}_3\text{PO}_4} \quad (4)$$

$$K^\circ_{\text{H}_2\text{PO}_4} = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ_{\text{rxn}}}{RT^\circ}\right) \quad (5)$$

$$\Delta H^\circ_{\text{rxn}} = \Delta H^\circ_{\text{H}^+} + \Delta H^\circ_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} - \Delta H^\circ_{\text{H}_3\text{PO}_4} \quad (6)$$

$$K^T_{\text{H}_2\text{PO}_4} = K^\circ_{\text{H}_2\text{PO}_4} \times \exp\left(\frac{\Delta H^\circ_{\text{rxn}}}{R} \left(\frac{1}{T^\circ} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad (7)$$

ここで、

$\Delta G^\circ_{\text{rxn}}$ (J/mol): 標準状態反応ギブス自由エネルギー

$\Delta G^\circ_{\text{H}_i}$ (J/mol): i種の標準生成ギブス自由エネルギー

$\Delta H^\circ_{\text{rxn}}$ (J/mol): 標準状態エンタルピー

$\Delta H^\circ_{\text{H}_i}$ (J/mol): i種の標準生成エンタルピー

R (8.314 J·K⁻¹·mol⁻¹): 理想気体定数

T[°] (298.14 K): 標準状態(25°C)の絶対温度

T: 任意の絶対温度

平衡定数(K)の値は化学種の“濃度(ii)”ではなく“活量(ii)”で決まる。モデルにおける実務的観点を考慮して、濃度から平衡定数を計算できるよう活量係数(γ)を用いて式(8a)と式(8b)を導き、使用した。

$$K^T_{\text{H}_2\text{PO}_4} = \frac{\{\text{H}^+\} \{\text{H}_2\text{PO}_4^-\}}{\{\text{H}_3\text{PO}_4\}} = \frac{\gamma_1 \gamma_2}{\gamma_0} \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} \quad (8a)$$

$$K^T_{\text{H}_2\text{PO}_4} = K^T_{\text{H}_3\text{PO}_4} \frac{\gamma_1 \gamma_2}{\gamma_0} = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} \quad (8b)$$

活量係数(γ)は溶解種のイオン価数(z)と溶液全体のイオン強度(I)に依存することが知られる。Iには式(9)を、 γ にはデバイ-ヒュッケル式(Debye-Huckel law)を拡張した式(10)のDavies式を用いた¹⁰⁾。

$$\log \gamma_a = -0.51 z_a^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3I \right) \quad (9)$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_{\text{all}} ([a] z_a^2) \quad (10)$$

ここで、

I (mol·L⁻¹): 消化液のイオン強度理想気体定数

γ_a : 溶解種 a の活量係数

z_a : 溶解種 a の価数

15サンプルの平衡濃度計算における I と γ を付録の表に示した。これらサンプルで、1価、2価、3価のイオンの活量係数はそれぞれ、 $\gamma_1 = 0.84 \sim 0.87$, $\gamma_2 = 0.51 \sim 0.56$, $\gamma_3 = 0.21 \sim 0.28$ で消化施設毎の差は少なかった。

表2の化学種のうちH₂Oを除く27種の化学種濃度と無機炭素総量(C_{TOT})の合計28個が未知数となる。一方、表2の18個の平衡反応から得られる18個の反応式に、8元素の元素収支(N, C, P, Ca, Mg, Na, K, Cl)、溶液全体の電荷収支とpHを加えて28式になるので、これらの濃度は連立

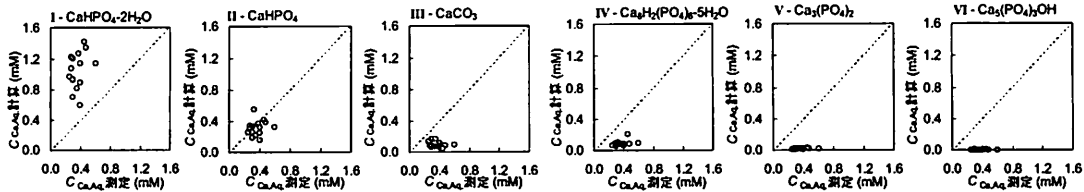


図3 Ca固体各種を用いた際の溶解性Ca濃度の計算値と実測値の比較

方程式で解析的に解を得ることができる。この解は表計算ソフトの連立方程式を解くソルバー機能を用いることで簡単に得ることができる。

4. 解析結果と考察

(1) 固液平衡固体種と第2固体種の推定

Caの固液平衡固体種を $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CaHPO_4 , CaCO_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})$ の6種の候補から推定する為に、それぞれの種でCa溶解種濃度の計算値と実測値を比較した(図3)。6種の候補固体種のうち実測値に最も近かった種は CaHPO_4 であったため、これを固液平衡固体種と見なした。これは中温消化液を対象とした小松ら(2008)⁹⁾の結果と同じであった。MgとFeの固液平衡固体種は、上と同じ手法に従い、それぞれ $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (MAP)と FeCO_3 と考えた(図示せず)。また、AlとSの無機成分は、それぞれ全量が固体種である $\text{Al}(\text{OH})_3$ と FeS として消化液中に存在するとみなした。

熱力学的な安定性は化学反応における $(\Delta G_{\text{m}}^\circ)$ で決定される。固体種間の反応式と熱力学的安定性を表3にまと

表3 固体種の化学反応と熱力学的安定性

	固体種反応式	$\Delta G_{\text{m}}^\circ$ (kJ/mol)
Ca	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\rightarrow \text{CaHPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.8
	CaHPO_4 (固液平衡固体種) + CO_3^{2-} $\rightarrow \text{CaCO}_3$ (第2固体種) + HPO_4^{2-}	-10.4
	$\text{CaCO}_3 + 2\text{Ca}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}$ $\rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CO}_3^{2-}$	-117
	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{Ca}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} + 2.5\text{H}_2\text{O}$ $\rightarrow \text{Ca}_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-32.4
	$\text{Ca}_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}^{2+} + \text{OH}^-$ $\rightarrow \text{Ca}_3\text{OH}(\text{PO}_4)_3 + 2.5\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	-49.7
	$\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (固液平衡固体種) + $2\text{Mg}^{2+} + \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{NH}_4^+ + 6\text{H}_2\text{O}$	-55.9
Mg	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 + 22\text{H}_2\text{O}$ $\rightarrow \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$	-6.8
	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ $\rightarrow \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + 14\text{H}_2\text{O}$	-8.5
	FeCO_3 (固液平衡固体種) + $2\text{Fe}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}$ $\rightarrow \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ (第2固体種) + CO_3^{2-}	-73.3
Fe	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ $\rightarrow \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	-34.9

めた。Ca, Mg, Feにおいて固液平衡固体種の次に熱力学的安定な第2固体種はそれぞれ CaCO_3 , $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ であった。つまり、各物質は長いタイムスケールでは $\text{CaHPO}_4 \rightarrow \text{CaCO}_3$, $\text{MAP} \rightarrow \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{FeCO}_3 \rightarrow \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ と移行する。

(2) 平衡濃度の計算

平衡濃度は表2の平衡反応から導かれる18平衡式(j = 1~18)に加え、以下の式(11)~(18)の元素収支8式ならびに式(19)の電荷収支と式(20)のpH式を用いて表計算ソフトMSエクセル上で、濃度分析時点の25℃の条件で解いた:

$$N_{\text{Ta}} = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] + [\text{NH}_2\text{CO}_2^-] \quad (11)$$

$$C_{\text{Ta}} = [\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{NH}_2\text{CO}_2^-] + [\text{CaHCO}_3^+] + [\text{CaCO}_3] + [\text{MgHCO}_3^+] + [\text{MgCO}_3] \quad (12)$$

$$P_{\text{Ta}} = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{PO}_4^{3-}] + [\text{CaHPO}_4] + [\text{CaPO}_4] + [\text{MgHPO}_4] + [\text{MgPO}_4] + [\text{CaHPO}_4] + [\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] \quad (13)$$

$$Ca_{\text{Ta}} = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaHCO}_3^+] + [\text{CaCO}_3] + [\text{CaHPO}_4] + [\text{CaPO}_4] + [\text{CaHPO}_4] \quad (14)$$

$$Mg_{\text{Ta}} = [\text{Mg}^{2+}] + [\text{MgHCO}_3^+] + [\text{MgCO}_3] + [\text{MgHPO}_4] + [\text{MgPO}_4] + [\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] \quad (15)$$

$$Na_{\text{Ta}} = [\text{Na}^+] \quad (16)$$

$$K_{\text{Ta}} = [\text{K}^+] \quad (17)$$

$$Cl_{\text{Ta}} = [\text{Cl}^-] \quad (18)$$

$$[\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+] + 2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaHCO}_3^+] + 2[\text{Mg}^{2+}] + [\text{MgHCO}_3^+] + [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{NH}_2\text{CO}_2^-] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{CaPO}_4] + [\text{MgPO}_4] + [\text{Cl}^-] \quad (19)$$

$$\text{pH} = \log([\text{H}^+]) \quad (20)$$

ただし、 $\{\text{H}_2\text{O}\}$, $\{\text{CaHPO}_4\}$, $\{\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}$ は1とする。

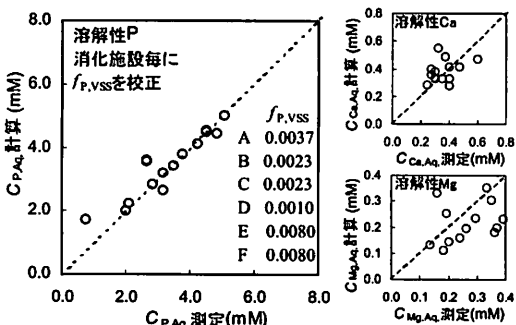


図4 溶解性P, Ca, Mg濃度の計算値と実測値の比較

(f_{VSS} は消化施設毎に校正)

(3) モデルパラメータの校正

各元素のVSS含有成分の割合(f_{VSS})、 $Al(OH)_3$ への吸着成分の割合(f_{AlOH})と固液平衡固体種から第2固体種への反応速度係数(k_{SS})の3つがモデルパラメータとなる。P, Ca, Mg液体画分の実測値に近くなるよう、パラメータの値を校正した。この結果、Pについて $f_{VSS} = 0.0042$, $f_{AlOH} = 0.1$, Ca, Mg, Fe固体種についてそれぞれ $k_{CaSS} = 0.03 \text{ day}^{-1}$, $k_{MgSS} = 0 \text{ day}^{-1}$ ($Mg_3(PO_4)_2$ への転換は無視可能), $k_{FeSS} = 0.04 \text{ day}^{-1}$ を得た。ここで、試料の元素分析における典型的な操作誤差として2%を仮定し、測定元素データの表1の値を98~102%の範囲でわずかに変えてキャリブレーションし、PのVSS含有成分を $f_{VSS} = 0.001 \sim 0.008$ の範囲で下水処理場毎に校正すれば、溶解性P濃度の再現精度が更に改善された。この結果を図4に示した。この校正により溶解性Ca, Mg濃度も実測値に近い計算値が得られた。

5. 結論

消化液の液-固成分に着目して、嫌気性消化における無機物の溶解析出を消化液組成から計算するモデルを作成した。これは、消化液中N, P, Ca, Mg, Fe, Na, K, Cl, Alの元素濃度、VSSと消化日数を入力値とし、固液平衡に関与しない成分(C_{PISS} , C_{PAOH} , C_{CaCO_3} , $C_{Fe_3(PO_4)_2}$)の除去後、未知数28、式数28のイオン強度(I)と活量係数(γ)を含む熱力学的平衡計算(表計算ソフトで再現可能)で固液平衡状態の全溶解種と固体種の濃度を得るものである。パラメータ校正では特にP, Ca, Mgの溶解性濃度が最も敏感であった。このモデル化の手順と結果は以下の通りである：

1. 不活性P: 消化液のVSS成分に含まれるPと $Al(OH)_3$ に吸着するPに f_{PISS} と f_{PAOH} を設定した。
2. 固液平衡固体種: 消化液中の溶解種と平衡関係にある固液種を固液平衡固体種と定義し、数々の固体種について熱力学平衡計算を行うことでCa, Mg, Feについて $CaHPO_4$, $Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6H_2O$ と $FeCO_3$ に決定した。
3. 第2固体種: 固液平衡固体種から第2析出固体種への化学反応について、熱力学的安定性の観点から $CaCO_3$, $Mg_3(PO_4)_2$, $Fe_3(PO_4)_2$ と決定し、各々の反応速度を消化日数と関連するモデルパラメータに設定した(k_{CaSS} , k_{MgSS} , k_{FeSS})。
4. P, Ca, Mgの溶解成分実測値を熱力学的平衡計算で精度良く再現するパラメータを試行錯誤し、 $f_{PISS} = 0.001 \sim 0.008 \text{ g-P/g-TVS}$, $f_{PAOH} = 0.1 \text{ mol-P/mol-AlOH}_3$, $k_{CaSS} = 0.03 \text{ day}^{-1}$ ($CaHPO_4 \rightarrow CaCO_3$ の1次反応), $k_{MgSS} = 0 \text{ day}^{-1}$ ($MAP \rightarrow Mg_3(PO_4)_2$ の反応は遅く、無視可能), $k_{FeSS} = 0.04 \text{ day}^{-1}$ ($FeCO_3 \rightarrow Fe_3(PO_4)_2$ の1次反応)で最良の溶解性P, Ca, Mg濃度を得た。

本モデルは51~55℃の高温消化施設の消化液を用い、かつ固液平衡固体から第2固体種への変化も化学熱力学的に含めたため、小松ら(2008)⁹⁾の中温消化液から得て固体変化を考慮しないモデルに更に汎用性を与えたと言える。また、本モデルのフレームワークは下水汚泥に原理的に限らないので、いったん消化液の組成を得ることができれば、生ごみや産業廃棄物が原料の嫌気性消化プロセスにも適応可能であり、投入物の組成に関わらず、消化液組成の実測値から溶解析出を計算することができる。

一方で、本研究で得た動力学パラメータ(k_{CaSS} , k_{FeSS})は高温消化液から得たので、中温に拡張するためには中温のデータセットから別途求めることが必要である。これを次の研究ステップとし、固体変化の速度論を含めたモデルを完成させていく。

謝辞：本研究の一部は大阪市との共同研究と科研費(22810016)において実施された。

参考文献

- 1) (社)日本下水道協会(2007)平成17年度版下水道統計定量
- 2) P. van Rensburg *et al.* (2003) Modeling multiple mineral precipitation in anaerobic digester liquor. *Wat. Res.* Vol.37 pp.3087-3097
- 3) J. Borgending, (1972). Phosphate deposits in digestion systems. *Journal of the Water Pollution Control Federation.* Vol.44 pp.813-819
- 4) R. E. Loewenthal, U. R. C. Kommüller, E. P. van Heerden (1994) Modelling struvite precipitation in anaerobic treatment systems. *Water Science and Technology* Vol.30 pp.107-116
- 5) IWA Task Group of Mathematical Modelling of Anaerobic Digestion Processes (2002) *Anaerobic digestion model No.1 (ADM1)*, IWA Publishing, UK
- 6) 小松和也, 安井英奇, 李玉友, 野池達也 (2008) 下水汚泥の嫌気性消化における無機物の溶解析出挙動の熱力学的解析, 環境工学研究論文集 Vol.45 pp.341-348
- 7) 下水試験方法 (社団法人日本下水道協会編, 上下巻 1997 年版)
- 8) E. V. Musvoto, M. C. Wentzel, G. A. Ekama, 2000. Integrated chemical-physical processes modelling - II. Simulating aeration treatment of anaerobic digester supernatants. *Wat. Res.* Vol.34 pp.1868-1880
- 9) D. R. Lide and H. V. Kehiaian: *CRC Handbook of thermophysical and thermochemical data*, CRC Press, 1994.
- 10) M. M. Benjamin: *Water chemistry 1st ed.*, McGraw-Hill Companies, Inc, 2002.

(2011.5.30 受付)

付録 平衡濃度計算に用いた固液平衡中の元素濃度と計算結果

サンプル	消化施設 A			消化施設 B			消化施設 C		消化施設 D			消化施設 E		消化施設 F	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
消化液 固液平衡 元素濃度 (mmol/L)	pH	8.5	8.3	8.5	8.5	8.4	8.5	8.3	8.4	8.6	8.3	8.6	8.3	8.4	
	NH ₄	93	79	79	86	69	70	79	79	107	107	86	48	69	66 59
	P	13.4	14.9	17.7	12.4	14.6	15.1	13.6	10.9	15.3	17.0	17.2	11.5	11.7	9.7 9.8
	Ca	5.2	4.8	4.9	4.5	4.8	5.0	5.6	4.4	5.9	6.3	6.1	3.6	5.1	4.0 4.3
	Mg	5.8	7.4	7.4	4.9	6.2	6.2	6.6	5.8	7.4	7.4	7.0	4.1	5.8	3.3 3.7
	Na	7.4	7.0	6.5	10.9	9.6	10.9	11.7	12.2	7.0	8.3	9.1	3.5	3.8	2.9 3.0
	K	3.6	3.1	3.3	4.1	3.6	3.6	3.6	3.3	4.9	4.6	4.3	1.9	2.5	1.0 1.7
	Cl	5.1	5.1	5.1	7.9	8.5	9.9	12.7	13.5	8.7	10.7	11.5	2.5	2.1	4.5 3.9
化学種 濃度 (mmol/L)	H ⁺	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	OH ⁻	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	NH ₄ ⁺	74.3	64.7	61.3	69.2	55.4	54.6	65.5	64.6	81.7	89.7	65.1	39.8	52.1	56.7 48.9
	NH ₃	11.3	6.3	9.4	10.5	6.8	8.4	6.3	7.8	15.6	8.5	12.5	3.9	10.2	5.5 6.0
	CO ₂	0.4	0.6	0.3	0.4	0.4	0.3	0.6	0.5	0.3	0.8	0.3	0.3	0.2	0.5 0.3
	HCO ₃ ⁻	69.7	61.3	51.5	65.2	50.1	48.0	62.0	60.9	73.0	81.0	53.7	33.8	49.7	49.0 43.5
	CO ₃ ²⁻	1.7	0.9	1.2	1.6	0.9	1.1	0.9	1.2	2.2	1.3	1.6	0.5	1.4	0.7 0.8
	NH ₂ CO ₂ ⁻	1.7	0.8	1.0	1.4	0.7	0.9	0.8	1.0	2.4	1.5	1.4	0.3	1.1	0.6 0.6
	H ₃ PO ₄	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0 0.0
	H ₂ PO ₄ ⁻	0.1	0.2	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	0.0	0.1 0.1
	HPO ₄ ²⁻	3.0	3.1	5.5	3.4	3.8	4.1	2.1	1.7	2.7	3.7	4.4	3.9	1.7	2.8 2.3
	PO ₄ ³⁻	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0 0.0
	Ca ²⁺	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.3	0.4	0.3	0.2	0.2	0.1	0.4	0.2 0.3
	CaHCO ₃ ⁺	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1	0.0	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1 0.1
	CaCO ₃	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2	0.3	0.3	0.1	0.2	0.1	0.4	0.1 0.1
	CaHPO ₄	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1 0.1
	CaPO ₄ ⁻	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1 0.1
	Mg ²⁺	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0 0.1
	MgHCO ₃ ⁺	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1 0.0
	MgCO ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0 0.0
	MgHPO ₄	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0 0.0
	MgPO ₄ ⁻	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0 0.0
	Na ⁺	7.4	7.0	6.5	10.9	9.6	10.9	11.7	12.2	7.0	8.3	9.1	3.5	3.8	2.9 3.0
	K ⁺	3.6	3.1	3.3	4.1	3.6	3.6	3.6	3.3	4.9	4.6	4.3	1.9	2.5	1.0 1.7
	Cl ⁻	5.1	5.1	5.1	7.9	8.5	9.9	12.7	13.5	8.7	10.7	11.5	2.5	2.1	4.5 3.9
	CaHPO ₄ (solid)	4.4	4.2	4.4	3.8	4.3	4.5	4.8	3.4	4.9	5.7	5.5	3.2	4.0	3.4 3.6
	Mg(NH ₄)PO ₄ ·6H ₂ O (solid)	5.7	7.3	7.3	4.8	6.1	6.1	6.4	5.6	7.3	7.3	6.9	3.9	5.7	3.1 3.5
	イオン強度(I, mol/L)	0.09	0.08	0.08	0.09	0.07	0.08	0.09	0.08	0.10	0.11	0.09	0.05	0.06	0.07 0.06
	1価イオンの活量係数(γ_1)	0.85	0.85	0.85	0.85	0.86	0.86	0.85	0.85	0.84	0.84	0.85	0.87	0.86	0.86 0.87
	2価イオンの活量係数(γ_2)	0.52	0.53	0.53	0.52	0.54	0.54	0.52	0.52	0.51	0.50	0.52	0.58	0.56	0.55 0.56
	3価イオンの活量係数(γ_3)	0.22	0.24	0.24	0.23	0.25	0.25	0.23	0.23	0.22	0.21	0.23	0.29	0.27	0.26 0.28

Thermodynamic-kinetic Approach to Simulation on Inorganic Solid Precipitation in Thermophillic Anaerobic Digestion

Daisuke NAKA¹, Rajeev GOEL² and Hidenari YASUI¹

¹Faculty of Environmental Engineering, the University of Kitakyushu

²Hydromantis Environmental Software Solutions, Inc.

Anaerobic digestion process gains attentions as an energy-producing and waste-reducing technology in which methane fermentation bacteria degrade organic waste to produce methane gas. As the technology and its operation methods advance, organics digestion rate is improved, and non-degradable inorganics accumulate to reach saturation and precipitate as inorganic solids. Solid-aqueous composition should be monitored for good operation practice because solid and aqueous portions of digestion effluent are treated separately. A prediction model for complex inorganic solid precipitation in anaerobic digestion was developed by thermodynamic and chemical kinetic approach. This model successfully reproduced aqueous P, Ca and Mg concentrations of 15 samples from 6 different thermophillic anaerobic digesters, and this manuscript described how to conduct activity coefficient incorporated thermodynamic computation on a spreadsheet program (*e.g.*, MS Excel) to predict equilibrium concentrations in anaerobic digestion liquor.