

<論文>

硫酸還元反応モデルを付加した嫌気性消化モデルの評価

小原卓巳¹, 足利伸行¹, 山本勝也²

(株)東芝 社会システム開発部(〒183-8511 府中市東芝町1 E-mail:takumi.obara@toshiba.co.jp)¹

(株)東芝 公共ソリューション技術部(〒105-8001 港区芝浦1-1-1 E-mail:katsuya.yamamoto@toshiba.co.jp)²

概要

2002年にIWA(国際水学会)が嫌気性消化プロセスのスタンダードモデルとして提唱したADM1(Anaerobic Digestion Model No.1:嫌気性消化モデルNo.1)¹⁾に硫酸還元菌の反応を組み込んだモデルを開発した。このモデルの評価のために、糖質系の排水に硫酸塩を段階的に添加し、5LのUASB法(Uplow Anaerobic Sludge Blanket process:上向流式嫌気性汚泥ブランケット法)のリアクタで処理をし、ガス発生量、発生ガス中の硫化水素濃度および処理水中の酢酸、プロピオン酸、硫酸、硫化物濃度に関して、シミュレーション結果と実験結果の比較評価を行った。評価の結果、開発したモデルにより、実験結果のガス発生量、ガス濃度、処理水質を精度良く再現できた。

キーワード:嫌気性消化、メタン生成菌、硫酸還元菌、シミュレーション

1. はじめに

2002年にIWA(国際水学会)は嫌気性消化プロセスのスタンダードモデルとしてADM1(Anaerobic Digestion Model No.1:嫌気性消化モデルNo.1)¹⁾を公表した。ADM1は、嫌気性消化処理における生物・化学反応によるバイオマスの分解過程をモデル化したものであり、投入するバイオマスの性状から発生ガス量、発生ガスのメタン、二酸化炭素、水素のガス濃度及び処理水の酢酸、プロピオン酸等の有機酸濃度などの水質を演算することができる。

嫌気性消化プロセスでは、メタンや水素のようにエネルギーとして利用できる有用ガスと同時に有害性、腐食性をもつガスである硫化水素が発生する。この硫化水素は嫌気性菌の一種である硫酸還元菌が排水中の有機物を電子供与体として、硫酸塩を還元し、生じるものである。この硫酸還元菌は、①硫酸還元を行う際に有機物の分解・除去を行うと同時に、②酢酸、水素といった基質を巡って、メタン生成菌と競合し、メタン生成機能を低下させることが知られている。また、③硫酸濃度が高い排水の場合には、硫酸還元反応の促進に伴い、水中の硫化水素濃度が高くなると、嫌気性消化プロセス内で働く各種菌体の活性を低下させる、ということが知られている²⁾。ADM1では硫酸還元菌の働きを模擬していないため、硫化水素ガス濃度が予測できない、また、メタン生成にかかわる上記①～③の影響を解析することができないという課題があった。特に発生ガス中の硫化水素ガス濃度は、発生ガス中の硫化水素を除去する脱硫設備の設計、運転管理において重要な情報であり、この予測のためにはADM1では考慮されていない硫酸還元菌の反応モデルを追加する必要がある。

本報告では、ADM1に硫酸還元菌の反応モデルを追加し、

発生ガス中の硫化水素濃度及び硫黄分がメタン生成に与える影響を解析できるモデルを開発し、5LのUASB法(Uplow Anaerobic Sludge Blanket process:上向流式嫌気性汚泥ブランケット法)のリアクタにおける実験結果とシミュレーション結果を比較することにより、開発モデルの評価を実施する。

2. シミュレーションモデル

2.1 ADM1の概要

ADM1は活性汚泥による生物学的な有機物、窒素及びリン除去の反応を標準化したモデルであるASM_s(Activated Sludge Models:活性汚泥モデル)³⁾と同様に嫌気性消化処理における種々の生物・化学反応を標準化したモデルである。

Fig.1にADM1で考慮している反応を示す。Fig.1に示すようにADM1は、嫌気性消化プロセスへ投入されるバイオマスが(1)微細化、(2)加水分解反応、(3)酸生成菌による酸生成反応、(4)メタン生成菌によるメタン生成反応により分解される過程をモデル化したものである。また、酸-塩基平衡、電荷の収支式より、処理槽内のpHを計算できる。加えて、気相と液相の気液平衡モデルにより、液相とガス相のメタン、二酸化炭素、水素ガスの濃度とガス発生量を計算できる。Fig.1中の固形バイオマス(X_c)と記載されているものは特定のものに限定されず、下水汚泥、木質系バイオマス、畜産糞尿など様々なものに適用できるように構成されている。また、このような固形バイオマスに限らず、食品工場などから排出される有機性廃水にもADM1は適用できる。本報告で行ったUASB法によるメタン発酵実験では、固形バイオマスではなく、糖質系の有機性廃水の処理を行った。この場合には、入力としてFig.1中の単糖類(S_{su})として行うことで、ADM1の適用が可能である。

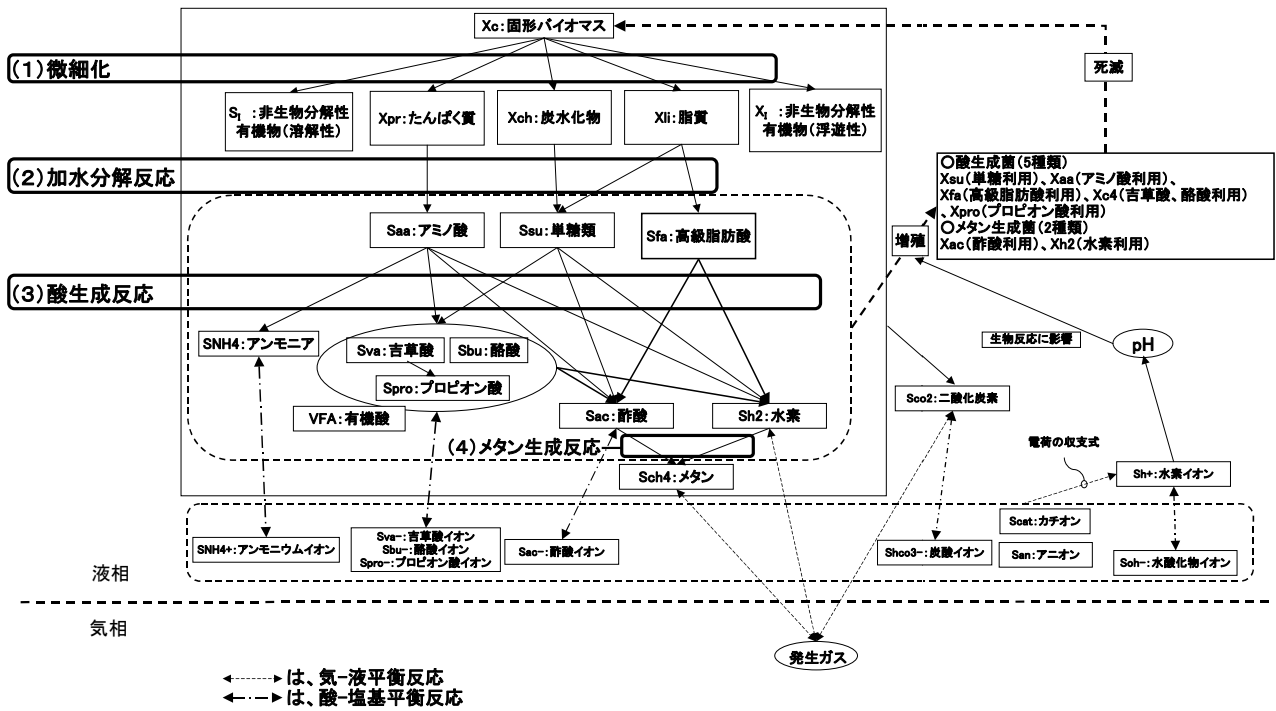


Fig.1 Conversion process in anaerobic digestion as used in Anaerobic Digestion Model No.1(ADM1)

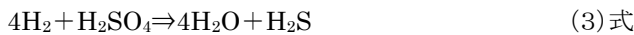
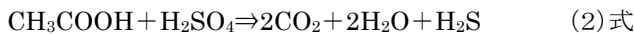
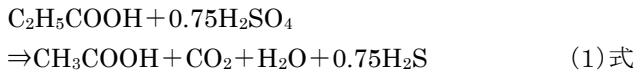
Table 1 Definition of variables used in development model

i	記号	名称	単位	i	記号	名称	単位
1	Ssu	単糖類	kgCOD/m ³	32	Sgas,h2	水素ガス濃度	kgCOD/m ³
2	Saa	アミノ酸	kgCOD/m ³	33	Sgas,ch4	メタンガス濃度	kgCOD/m ³
3	Sfa	高級脂肪酸(LFCA)	kgCOD/m ³	34	Sgas,co2	二酸化炭素ガス濃度	kmol/m ³
4	Sva	吉草酸	kgCOD/m ³	35	Sgas,h2s	硫化水素ガス濃度	kgS/m ³
5	Sbu	酪酸	kgCOD/m ³	36	Slcfa-	高級脂肪酸イオン	kgCOD/m ³
6	Spro	プロピオン酸	kgCOD/m ³	37	Sva-	吉草酸イオン	kgCOD/m ³
7	Sac	酢酸	kgCOD/m ³	38	Sbu-	酪酸イオン	kgCOD/m ³
8	Sh2	水素	kgCOD/m ³	39	Spr-	プロピオン酸イオン	kgCOD/m ³
9	Sch4	メタン	kgCOD/m ³	40	Sac-	酢酸イオン	kgCOD/m ³
10	Sic	無機炭素(CO ₂ (aq)+HCO ₃ ⁻)	kmol/m ³	41	Shco3-	炭酸水素イオン	kmol/m ³
11	Sin	無機窒素(NH ₄ (aq)+NH ₄ ⁺)	kmol/m ³	42	Snh4+	アンモニウムイオン	kmol/m ³
12	S ₁	溶解性非分解性有機物	kgCOD/m ³	43	Sh+	水素イオン	kmol/m ³
13	Xc	固形バイオマス	kgCOD/m ³	44	Soh-	水酸化物イオン	kmol/m ³
14	Xch	炭水化物	kgCOD/m ³	45	Shs-	硫化水素イオン	kmol/m ³
15	Xpr	たんぱく質	kgCOD/m ³	46	Sso4-	硫酸イオン	kmol/m ³
16	Xli	脂質	kgCOD/m ³	47	pgas,h2	水素ガス分圧	bar
17	Xsu	単糖類利用酸生成菌	kgCOD/m ³	48	pgas,ch4	メタンガス分圧	bar
18	Xaa	アミノ酸利用酸生成菌	kgCOD/m ³	49	pgas,co2	二酸化炭素ガス分圧	bar
19	Xfa	脂肪酸利用酸生成菌	kgCOD/m ³	50	pgas,h2s	硫化水素ガス分圧	bar
20	Xc4	酪酸、吉草酸利用酸生成菌	kgCOD/m ³	51	qgas	ガス発生量	m ³ /日
21	Xpro	プロピオン酸利用酸生成菌	kgCOD/m ³				
22	Xac	酢酸利用メタン生成菌	kgCOD/m ³				
23	Xh2	水素利用メタン生成菌	kgCOD/m ³				
24	X ₁	浮遊性非分解性有機物	kgCOD/m ³				
25	Sh2s	溶存硫化物(H ₂ S(aq)+HS ⁻)	kgS/m ³				
26	Sh2so4	硫酸	kgSO ₄ /m ³				
27	Xs,pro	プロピオン酸資化硫酸還元菌	kgCOD/m ³				
28	Xs,ac	酢酸資化硫酸還元菌	kgCOD/m ³				
29	Xs,h2	水素資化硫酸還元菌	kgCOD/m ³				
30	Scat	カチオン類	kmol/m ³				
31	San	アニオン類	kmol/m ³				

2.2 硫酸還元菌の反応モデル

本報告で開発したモデルで定義した変数を Table 1 に示す。Table 1 の網掛け部が硫酸還元菌の反応モデルの追加に伴い追加した変数で、残りの変数は ADM1 と同様である。

硫酸還元菌には乳酸、高級脂肪酸、プロピオン酸、酢酸、水素等さまざまな基質を水素供与体として利用する種類があることが報告されている⁴⁾が、今回開発したモデルでは、硫酸還元菌は、プロピオン酸、酢酸、水素の3種類の基質のみを水素供与体として利用するものと仮定した。これは、高級脂肪酸、乳酸等からの酸生成反応の反応速度は後段のメタン生成反応等に比べて十分早く、これらを利用する酸生成菌と硫酸還元菌の競合を表現することがプロセスの性能を評価する際にそれほど重要でないと判断したためである⁵⁾。文献5)では、上記のプロピオン酸、酢酸、水素を基質として利用する硫酸還元菌の反応を(1)～(3)式で定義しており、開発モデルでも同様の反応を考慮した。



(1) 液相における生物反応

ADM1 では、微細化、加水分解、酸生成、メタン生成、各種菌体の死滅等の19の反応を考慮している。この19の反応を縦方向に並べ、Table 1 の1～24の水質項目を横方向に並べた行列(以下、量論マトリックスと呼ぶ。)により、液相における反応の物質収支を表現している。本報告では、ADM1 の19×24の量論マトリックスに容易にモデル追加できるように硫酸還元菌の反応に関する物質収支を、Table 2 に示す量論マトリックスにより表現した。ADM1 にTable 2 に示した量論マトリックスを追加してできる量論マトリックスは、25×29の行列となる。

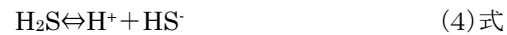
この量論マトリックスは以下のように解釈すればよい。(1)式の反応はTable 2の反応20の行に示され、プロピオン酸を使って増殖する硫酸還元菌(Xs,pro)がプロピオン酸1[kgCOD]と硫酸9/14(1-Y_{s,pro})[kgSO₄]を使って、酢酸4/7(1-Y_{s,pro})[kgCOD]と硫化水素3/14(1-Y_{s,pro})[kgS]を生

成し、Y_{s,pro}[kgCOD]硫酸還元菌の菌体量が増加することを示している。ここで、Y_{s,pro}は硫酸還元菌のプロピオン酸に対する収率(硫酸還元菌の菌体増加量[kgCOD]/プロピオン酸1[kgCOD]消費)である。(1)式の反応において、プロピオン酸、硫酸、酢酸、硫化水素の1[kmol]モル当りの重量は、モデルで定義した単位に換算するとそれぞれ、112[kgCOD]、96[kgSO₄]、64[kgCOD]、32[kgS]である。(1)式からプロピオン酸1[kgCOD]消費した場合の硫酸の消費量は、0.75×96/112=9/14[kgSO₄]、酢酸の生成量は64/112=4/7[kgCOD]、硫化水素の生成量は0.75×32/112=3/14[kgS]という計算で求められる。Table 1のマトリックスで各項目に(1-Y_{s,pro})が乗じられているのは、プロピオン酸1[kgCOD]消費する際に、硫酸還元菌の体内にY_{s,pro}分取り込む分を考慮すると、(1)式の反応に実質使われるプロピオン酸は(1-Y_{s,pro})[kgCOD]となるためである。なお、本報告のモデルでは、菌体に同化される硫黄は微量(菌体増分の2%程度)であることから考慮していない。

Table 1の21、22の反応も同様の考え方で、マトリックスを追加した。23～25の反応は硫酸還元菌の死滅に関するもので、ADM1で定義されている菌体と同様に死滅バイオマスは固形バイオマス(Xc)になるものとした。この量論マトリックスに反応速度式を掛け合わせるにより、各物質の生成、消費速度が計算できる。追加した20～25の反応の反応速度式をTable 3に示す。

(2) 液相におけるH₂Sの化学平衡反応

(1)式の反応で生じるH₂Sは水中では(4)、(5)式の反応により解離する。



(4)式、(5)式の反応の化学平衡定数(35℃)は、それぞれK_{s1}=1.49×10⁻⁷、K_{s2}=10⁻¹³であり、通常メタン発酵が行われるpH7付近では、S²⁻はほとんど無視できるほどとなり、溶液中の硫化水素は、非解離のH₂S(以下、H₂S(aq))とHS⁻の状態が存在する。硫化水素ガス濃度の予測のためにはH₂S(aq)の量を知る必要があるが、H₂Sの分率(総硫化物に対するH₂S(aq)の比率)は、(4)式の化学平衡式とpHと水素イオン濃度の関係から、(6)式を使って計算した。

$$H_2S \text{ 分率} = 1 / (1 + K_{s1} / 10^{-pH}) \quad (6)式$$

Table 2 Stoichiometric matrix for sulfate reducing bacteria

反応	水質成分→	6	7	8	10	13	25	26	27	28	29
		Spro kgCOD/m ³	Sac kgCOD/m ³	Sh2 kgCOD/m ³	Sic Kmol/m ³	Xc kgCOD/m ³	Sh2e kgS/m ³	Sh2ao4 kgSO ₄ /m ³	Xs,pro kgCOD/m ³	Xs,ac kgCOD/m ³	Xs,h2 kgCOD/m ³
	反応	プロピオン酸	酢酸	水素	無機炭素	固形バイオマス	溶解硫化物	硫酸	硫酸還元菌 (プロピオン酸利用)	硫酸還元菌 (酢酸利用)	硫酸還元菌 (水素利用)
20	硫酸還元菌(Xs,pro)の プロピオン酸による増殖	-1	4/7(1-Y _{s,pro})	0	$-\sum_{i=10}^{25} \nu_{i,20}$	0	3/14(1-Y _{s,pro})	-9/14(1-Y _{s,pro})	Y _{s,pro}	0	0
21	硫酸還元菌(Xs,ac)の 酢酸による増殖	0	-1	0	$-\sum_{i=10}^{25} \nu_{i,21}$	0	1/2(1-Y _{s,ac})	-3/2(1-Y _{s,ac})	0	Y _{s,ac}	0
22	硫酸還元菌(Xs,h2)の 水素による増殖	0	0	-1	$-\sum_{i=10}^{25} \nu_{i,22}$	0	1/2(1-Y _{s,h2})	-3/2(1-Y _{s,h2})	0	0	Y _{s,h2}
23	Xs,proの死滅	0	0	0	$-\sum_{i=10}^{25} \nu_{i,23}$	1	0	0	-1	0	0
24	Xs,acの死滅	0	0	0	$-\sum_{i=10}^{25} \nu_{i,24}$	1	0	0	0	-1	0
25	Xs,h2の死滅	0	0	0	$-\sum_{i=10}^{25} \nu_{i,25}$	1	0	0	0	0	-1

ν_{i,j}は、量論マトリックスの行、列の値、i_{Xc}は固形バイオマス中の炭素含有率を示す。
水質成分10の列方向に記載の式は、各反応における炭素の収支がゼロとなるように無機炭素を計算する式である。

(3) 硫化水素ガスの生成速度

液中の $H_2S(aq)$ 濃度から、気相への移動速度 (ρ_{h2s}) は (7) 式を使って計算した。

$$\rho_{h2s} = k_L a (S_{h2s(aq)} - 32 \cdot p_{h2s} / K_{H,h2s}) \quad (7) \text{式}$$

$k_L a$: 気体の総括移動容量係数[1/日]

$S_{h2s(aq)}$: 溶液中の非解離 H_2S 濃度[kgS/m³]

$K_{H,h2s}$: 硫化水素に関するヘンリー定数 (35°C) [kgS/m³·bar] (2.45[kgS/m³·bar] = 2650[mgH₂S/L·atm]⁶⁾)

p_{h2s} : 硫化水素ガス分圧[bar]

Table 3 Definition of Kinetic rate equation for sulfate reducing bacteria in development model

j	反応	反応速度 ρ_j
20	プロピオン酸の取り込み(硫酸還元菌) [kgCOD/(m ³ ・日)]	$k_{m,s,pro} * S_{pro} / (S_{pro} + K_{S,s,pro}) * S_{h2so4} / (S_{h2so4} + K_{h2so4,s,pro}) * I_{h2s,s,pro} * X_{s,pro}$
21	酢酸の取り込み(硫酸還元菌) [kgCOD/(m ³ ・日)]	$k_{m,s,ac} * S_{ac} / (S_{ac} + K_{S,s,ac}) * S_{h2so4} / (S_{h2so4} + K_{h2so4,s,ac}) * I_{h2s,s,ac} * X_{s,ac}$
22	水素の取り込み(硫酸還元菌) [kgCOD/日(m ³ ・日)]	$k_{m,s,h2} * S_{h2} / (S_{h2} + K_{S,s,h2}) * S_{h2so4} / (S_{h2so4} + K_{h2so4,s,h2}) * I_{h2s,s,h2} * X_{s,h2}$
23	$X_{s,pro}$ の死滅 [kgCOD/(m ³ ・日)]	$k_{dec} * X_{s,pro}$
24	$X_{s,ac}$ の死滅 [kgCOD/(m ³ ・日)]	$k_{dec} * X_{s,ac}$
25	$X_{s,h2}$ の死滅 [kgCOD/(m ³ ・日)]	$k_{dec} * X_{s,h2}$

* Table 3 中の記号は、Table 1 の記号と Table 4 の記号の定義に従う。

Table 4 Kinetic and stoichiometric parameters

記号	説明	単位	para1	ADM1 ¹⁾
K_{dis}	固形バイオマス(X_c)の分解速度定数	1/day	0.4	0.4
$k_{hyd,OH}$	炭水化物の加水分解速度定数	1/day	0.25	0.25
$k_{hyd,PR}$	たんぱく質の加水分解速度定数	1/day	0.2	0.2
$k_{hyd,LI}$	脂質の加水分解速度定数	1/day	0.1	0.1
$t_{res,X}$	浮遊成分の滞留時間	day	40	40
$K_{dec,all}$	菌体の死滅定数	1/day	0.02	0.02
$K_{S,NH3,all}$	アンモニアの半飽和定数	kmol/m ³	0.0001	0.0001
$\rho_{H,UL,acet/acid}$	pH阻害の上限值(酸生成菌)	-	5.5	5.5
$\rho_{H,LL,acet/acid}$	pH阻害の下限値(酸生成菌)	-	4	4
$K_{m,su}$	単糖利用酸生成菌の比最大基質取込速度定数	1/day	30	30
$K_{S,su}$	単糖利用酸生成菌の基質濃度に対する半飽和定数	kgCOD/m ³	0.5	0.5
Y_{su}	単糖利用酸生成菌の収率	-	0.07	0.1
$K_{m,aa}$	アミノ酸利用酸生成菌の比最大基質取込速度定数	1/day	50	50
$K_{S,aa}$	アミノ酸の半飽和定数	kgCOD/m ³	0.3	0.3
Y_{aa}	単糖利用酸生成菌の収率	-	0.08	0.08
$K_{m,fa}$	高級脂肪酸利用酸生成菌の比最大基質取込速度定数	1/day	6	6
$K_{S,fa}$	高級脂肪酸の基質濃度に対する半飽和定数	kgCOD/m ³	0.4	0.4
Y_{fa}	高級脂肪酸利用酸生成菌の収率	-	0.06	0.06
$K_{I,h2,fa}$	高級脂肪酸利用酸生成菌の水素に対する阻害定数	kgCOD/m ³	0.000005	0.000005
$K_{m,c4+}$	吉草酸、酪酸利用酸生成菌の比最大基質取込速度定数	1/day	20	20
$K_{S,c4+}$	吉草酸、酪酸の基質濃度に対する半飽和定数	kgCOD/m ³	0.3	0.3
Y_{c4+}	吉草酸、酪酸利用酸生成菌の収率	-	0.06	0.06
$K_{I,h2S,c4+}$	吉草酸利用酸生成菌の硫化水素に対する阻害定数	kgS/m ³	0.55	-
$K_{I,h2,c4+}$	吉草酸、酪酸利用酸生成菌の水素に対する阻害定数	kgCOD/m ³	0.00001	0.00001
$K_{m,pro}$	プロピオン酸利用酸生成菌の比最大基質取込速度定数	1/day	8.9	13
$K_{S,pro}$	プロピオン酸の基質濃度に対する半飽和定数	kgCOD/m ³	0.25	0.1
Y_{pro}	プロピオン酸利用酸生成菌の収率	-	0.02	0.04
$K_{I,h2S,pro}$	プロピオン酸利用酸生成菌の硫化水素に対する阻害定数	kgS/m ³	0.215	-
$K_{I,h2,pro}$	プロピオン酸利用酸生成菌の水素に対する阻害定数	kgCOD/m ³	0.0000035	0.0000035
$K_{m,ao}$	酢酸利用メタン生成菌の比最大基質取込速度定数	1/day	9.2	8
$K_{S,ao}$	酢酸の基質濃度に対する半飽和定数	kgCOD/m ³	0.06	0.15
Y_{ao}	酢酸利用メタン生成菌の収率	-	0.030	0.05
$\rho_{H,UL,ac}$	pH阻害の上限值(酢酸利用メタン生成菌)	-	7	7
$\rho_{H,LL,ac}$	pH阻害の下限値(酢酸利用メタン生成菌)	-	5.5	6
$K_{I,h2S,ao}$	酢酸利用メタン生成菌の硫化水素に対する阻害定数	kgS/m ³	0.285	-
$K_{I,nh3,ac}$	酢酸利用メタン生成菌のアンモニアに対する阻害定数	kmol/m ³	0.0018	0.0018
$K_{m,h2}$	水素利用メタン生成菌の比最大基質取込速度定数	1/day	55.6	35
$K_{S,h2}$	水素利用メタン生成菌の基質濃度に対する半飽和定数	kgCOD/m ³	0.000130	0.000025
Y_{h2}	水素利用メタン生成菌の収率	-	0.02	0.06
$\rho_{H,UL,h2}$	pH阻害の上限值(水素利用メタン生成菌)	-	6	6
$\rho_{H,LL,h2}$	pH阻害の下限値(水素利用メタン生成菌)	-	5	5
$K_{I,h2S,h2}$	水素利用メタン生成菌の硫化水素に対する阻害定数	kgS/m ³	0.215	-
$K_{m,s,pro}$	プロピオン利用硫酸還元菌の比最大基質取込速度定数	1/day	19	-
$K_{S,s,pro}$	プロピオン利用硫酸還元菌の基質濃度に対する半飽和定数	kgCOD/m ³	0.295	-
$K_{I,h2so4,s,pro}$	プロピオン利用硫酸還元菌の硫酸濃度に対する半飽和定数	kgSO ₄ /m ³	0.0074	-
$Y_{s,pro}$	プロピオン利用硫酸還元菌の収率	-	0.04	-
$K_{I,h2S,s,pro}$	プロピオン利用硫酸還元菌の硫化水素に対する阻害定数	kgS/m ³	0.285	-
$K_{m,s,ao}$	酢酸利用硫酸還元菌の比最大基質取込速度定数	1/day	10	-
$K_{S,s,ao}$	酢酸利用硫酸還元菌の基質濃度に対する半飽和定数	kgCOD/m ³	0.024	-
$K_{I,h2so4,s,ao}$	酢酸利用硫酸還元菌の硫酸濃度に対する半飽和定数	kgSO ₄ /m ³	0.0192	-
$Y_{s,ao}$	酢酸利用硫酸還元菌の収率	-	0.05	-
$K_{I,h2S,s,ao}$	酢酸利用硫酸還元菌の硫化水素に対する阻害定数	kgS/m ³	0.285	-
$K_{m,s,h2}$	水素利用硫酸還元菌の比最大基質取込速度定数	1/day	53	-
$K_{S,s,h2}$	水素利用硫酸還元菌の基質濃度に対する半飽和定数	kgCOD/m ³	0.00005	-
$K_{I,h2so4,s,h2}$	水素利用硫酸還元菌の硫酸濃度に対する半飽和定数	kgSO ₄ /m ³	0.0009	-
$Y_{s,h2}$	水素利用硫酸還元菌の収率	-	0.09	-
$K_{I,h2S,s,h2}$	水素利用メタン生成菌の硫化水素に対する阻害定数	kgS/m ³	0.55	-

(4)液中の硫化水素による菌体活性の阻害反応

硫化水素による活性阻害は非解離の H₂S が主に影響を与えることが報告されている⁵⁾。このため、文献5)と同様に非乖離の H₂S のみが寄与するものとして、(8)式、(9)式で定義した。(8)式、(9)式で定義される式は、非解離の H₂S 濃度が高くなるとともに反応速度が遅くなり、ある限界濃度に達すると反応速度がゼロとなる式である。

$$R_A = R_{A,s0} \cdot I_{h_{2s,A}} \quad (8) \text{式}$$

R_A : 菌体 A (メタン生成菌、酸生成菌、硫酸還元菌) の反応速度

R_{A,s0} : 硫化水素が水中にない場合の反応速度

I_{h_{2s,A}} : 菌体 A (メタン生成菌、酸生成菌、硫酸還元菌) の硫化水素に対する活性の減衰度

ただし、

$$\begin{cases} I_{h_{2s,A}} = 1 - S_{h_{2s}(aq)} / K_{I,h_{2s,A}} & (S_{h_{2s}(aq)} < K_{I,h_{2s,A}}) \\ I_{h_{2s,A}} = 0 & (S_{h_{2s}(aq)} \geq K_{I,h_{2s,A}}) \end{cases} \quad (9) \text{式}$$

K_{I,h_{2s,A}} : 菌体 A の硫化水素に対する阻害定数[kgS/m³]

モデルパラメータの一覧を Table 4 に示す。Table 4 の para1 で定義されるものが今回利用したパラメータ値で、Table 4 の網掛けの変数は文献5)で定義されているパラメータ値を ADM1 の単位系に換算したものである。また、Table 4 には、文献 1)で Mesophilic high-rate(中温菌(高速リアクタ))として定義されている値を ADM1 として記載している。

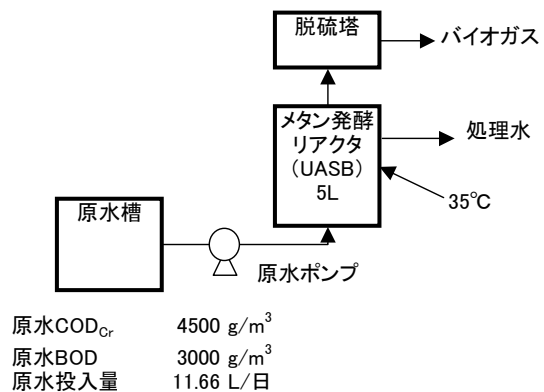
3. 実験方法

炭水化物・糖系の原水 (COD_{Cr} = 4.5[kg/m³], BOD = 3.0[kg/m³]) に硫酸ナトリウムを段階的に添加し、Fig.2 に示す 5L の UASB 法のメタン発酵リアクタで処理を行った。実験装置のグラニュール(粒状化汚泥)は、実験で用いた原水と同種の廃水を処理している UASB リアクタの実施設より採取したものを 20[kgVSS/m³]投入した。実験条件を Table 5 に示す。RUN0 の硫酸塩は原水中に元々含まれるものであり、RUN1~RUN3 では COD/SO₄比がそれぞれ、9、5、2 となるように原水槽に硫酸ナトリウムの添加を行った。各 RUN の期間は、1~3 週間とした。

収集したデータ項目、データの採取頻度と分析方法を Table 6 に示す。シミュレーションの際のモデル入力値は、Table 5 の条件と Table 6 の測定値から、Table 7 の条件とした。尚、シミュレーションにおけるリアクタ内の水質初期値は RUN0 と同様の廃水をシミュレーション上で 300 日(値が収束に十分な期間)処理した際の計算終了値を設定した。ただし、X 成分に関しては汚泥の総量をあわせるために、X 成分の比を計算終了値の比から計算し、X 成分の和が 24.4[kgCOD/m³](COD/VSS 比=1.22⁵⁾)となるように設定した。

シミュレーションにおけるモデルパラメータは Table 4 の para1 で示すパラメータを利用し、ガス発生量、発生ガス中の硫化水素濃度、処理水中の酢酸、プロピオン酸、硫酸、硫化

物濃度のシミュレーション結果と実験データを比較評価した。その後、実測値と計算値の乖離が小さくなるようモデルパラメータのキャリブレーションを行った。



原水COD_{Cr} 4500 g/m³
 原水BOD 3000 g/m³
 原水投入量 11.66 L/日

Fig.2 Process flow of experimental apparatus(UASB)

Table 5 Experimental condition

実験期間	単位	07/2/7	07/2/14	07/2/27	07/3/20
		07/2/13	07/2/26	07/3/19	07/4/13
項目		RUN0	RUN1	RUN2	RUN3
COD _{Cr}	g/m ³	4500	4500	4500	4500
SO ₄	g/m ³	40	500	900	2250
T-N	g/m ³	60	60	60	60
COD _{Cr} /SO ₄ 比	-	112.5	9.0	5.0	2.0

Table 6 Measurement condition

	単位	原水	処理水	ガス	方法
TOC(全有機炭素)	g/m ³	1回/日	1回/日	-	株式会社津製作所製TOC-V _{GSH}
TC(全炭素)	g/m ³	1回/日	1回/日	-	株式会社津製作所製TOC-V _{GSH}
IC(無機炭素)	g/m ³	1回/日	1回/日	-	株式会社津製作所製TOC-V _{GSH}
酢酸	g/m ³	1回/日	1回/日	-	高速液体クロマトグラフ法
プロピオン酸	g/m ³	1回/日	1回/日	-	高速液体クロマトグラフ法
硫酸濃度	g/m ³	2回/週	1回/日	-	Hach社製DR-2500 比濁法
溶存硫化物	g/m ³	1回/日	1回/日	1回/日	硫化物検知管法
硫化水素ガス濃度	ppm	-	-	1回/日	検知管法
炭酸ガス濃度	%	-	-	1回/週	検知管法
ガス流量	L/日	-	-	1回/日	湿式ガスメータ

Table 7 input condition to model

i	記号	単位	入力値	リアクタ内水質初期値
1	Ssu	kgCOD/m ³	COD _{Cr} -Spro-Sa	0.012
2	Saa	kgCOD/m ³	0	0.0036
3	Sfa	kgCOD/m ³	0	0.046
4	Sva	kgCOD/m ³	0	0.0017
5	Sbu	kgCOD/m ³	0	0.015
6	Spro	kgCOD/m ³	74/112*Spro_Measure/1000	0.037
7	Sac	kgCOD/m ³	64/60*Sa_Measure/1000	0.022
8	Sh2	kgCOD/m ³	0	0.0000056
9	Sch4	kgCOD/m ³	0	0.053
10	Sic	kmol/m ³	IC_Measure/12/1000	0.045
11	Sin	kmol/m ³	60/14/1000	0.0018
12	Si	kgCOD/m ³	0	0.024
13	Xe	kgCOD/m ³	0	0.87
14	Xch	kgCOD/m ³	0	0.32
15	Xpr	kgCOD/m ³	0	0.31
16	Xli	kgCOD/m ³	0	0.70
17	Xsu	kgCOD/m ³	0	9.10
18	Xaa	kgCOD/m ³	0	0.10
19	Xfa	kgCOD/m ³	0	0.002
20	Xc4	kgCOD/m ³	0	0.95
21	Xpro	kgCOD/m ³	0	1.32
22	Xac	kgCOD/m ³	0	4.68
23	Xh2	kgCOD/m ³	0	2.33
24	Xi	kgCOD/m ³	0	3.53
25	Sh2s	kgS/m ³	0	0.0079
26	Sh2so4	kgSO ₄ /m ³	SO4_input/1000	0.0036
27	Xs.pro	kgCOD/m ³	0	0.06
28	Xs.ac	kgCOD/m ³	0	0.06
29	Xs.h2	kgCOD/m ³	0	0.07
30	Scat	kmol/m ³	0.00865+Na ₂ SO ₄ _input/142/1000	0.011
31	San	kmol/m ³	0	0

*COD_{Cr}=4.5[kgCOD/m³], Spro_Measure: 原水プロピオン酸濃度計測値[gプロピオン酸/m³]
 Sa_Measure: 原水酢酸計測値[g酢酸/m³], IC_Measure: 原水IC計測値[gC/m³]
 Na₂SO₄_inputは硫酸ナトリウム添加量[gNa₂SO₄/m³], SO4_input: 原水硫酸濃度[gSO₄/m³]

4. 実験とシミュレーションの比較評価結果

処理水の酢酸、プロピオン酸、硫化物、硫酸濃度の実測値、計算値 (para1)、及び計算値 (calib) をそれぞれ、Fig.3 ~ Fig.6 に、ガス中の硫化物濃度、ガス発生量を Fig.7、Fig.8 に示す。「計算値 (para1)」は、Table 4 に記載の para1 のパラメータを使った場合の計算値で、「計算値 (calib)」は、パラメータキャリブレーション後の計算値を示している。

UASB リアクタの上相部で気液平衡が定常状態に達し、ヘンリーの法則が成立していると仮定すると、

$$S_{h2s(aq)} = 32 \cdot p_{h2s} / K_{H,h2s} \quad (10) \text{式}$$

となる。(6)式と(10)式より、硫化水素ガス分圧 (p_{h2s}) から溶存硫化物 (DS: Dissolved Sulfide) 濃度 (非解離の $H_2S + HS^-$ 濃度) の理論値を計算する (11) 式を導くことができる。Fig.5 の△印で示す理論値は (11) 式により求めた値を示している。

$$DS \text{ 理論値} = 32 \cdot p_{h2s} / K_{H,h2s} \cdot (1 + K_{s1} / 10^{-pH}) \quad (11) \text{式}$$

4.1 デフォルトパラメータによるシミュレーション結果と実験結果の比較評価結果

実験結果とデフォルトパラメータによるシミュレーション結果 (計算値 (para1)) を比較評価した結果、次の①~⑤に示す結果が得られた。

- ①酢酸に関して、Fig.3 に示すように計算値 (para1) は実測値に比べ、RUN0~RUN2 の期間、値が低い結果となった。
- ②プロピオン酸に関して、Fig.4 に示すように RUN2 以降の実測値が減少しているのに対し、計算値 (para1) は上昇しており、大きな乖離がある結果となった。この乖離の理由に関しては 4.2 節で考察する。
- ③硫化物に関して、Fig.5 に示すように計算値 (para1) は実測値より RUN0~RUN3 を通じて高い値となり、理論値に近い値となった。
- ④硫酸に関しては、Fig.6 に示すように RUN1、RUN2 の実測値と比較して、計算値 (para1) の値はほとんどゼロに近く、実際より硫酸還元菌の働きが過大評価される結果となった。計算値 (para1) の方が実測値と比較して、硫酸還元反応が速く進んでいることに伴い、硫化水素ガス濃度に関しては、Fig.7 に示すように、RUN1、RUN2 の硫化水素ガス濃度が実測値よりも早く高い濃度に達する結果となった。
- ⑤ガス発生量に関して、Fig.8 に示すように計算値 (para1) は実測値よりも特に RUN3 の部分で小さい結果であった。また、実測値はやや減少傾向にあるものの、COD/SO₄ 比=2 の硫酸負荷ではメタン生成菌の活性が大きく下がることは見られない結果となった。

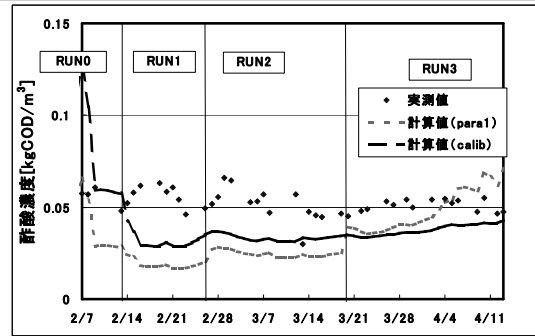


Fig.3 Comparison of measurement and simulation results in acetic acid

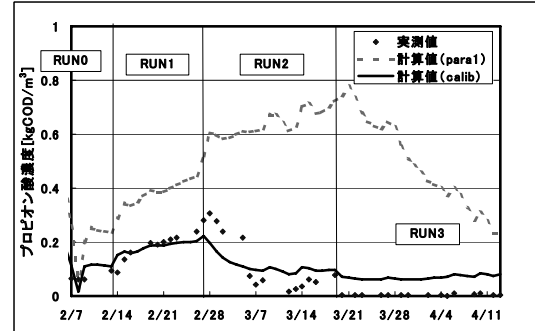


Fig.4 Comparison of measurement and simulation results in propionic acid

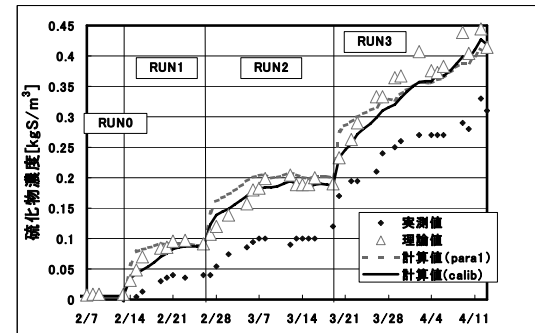


Fig.5 Comparison of measurement and simulation results in dissolved sulfide

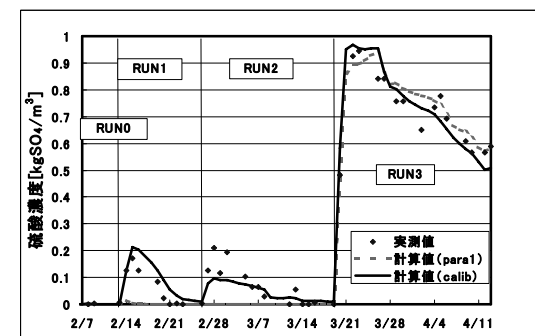


Fig.6 Comparison of measurement and simulation results in sulfate

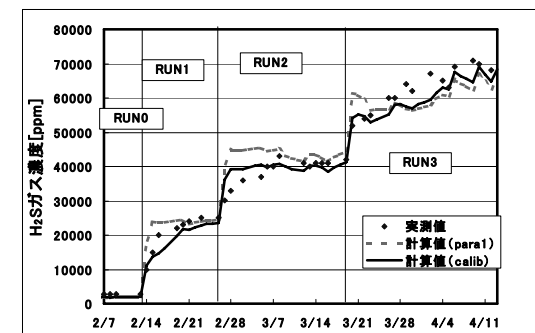


Fig.7 Comparison of measurement and simulation results in H₂S gas concentration

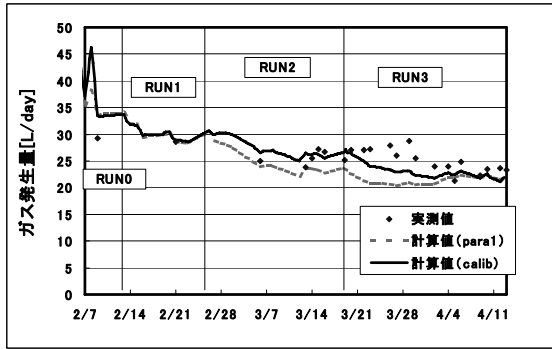


Fig.8 Comparison of measurement and simulation results in gas flow rate

4.2 モデルパラメータのキャリブレーション

デフォルトパラメータにおける計算値と実測値の差異を小さくするためにモデルパラメータのキャリブレーションを実施した。方法としては、実データの水质から推定されることを基に、各菌体の基質摂取速度を調整し、各水质濃度、ガス濃度及びガス発生量の計算値が実測値に近づくようにキャリブレーションを実施した。各菌体の基質摂取速度は、特に k_m 値と K_s 値が大きく影響を与える。 k_m 値を大きくすること、もしくは、 K_s 値を小さくすることにより、その菌体の基質摂取速度を大きくできる。これらは本来、生物学的試験等を行うことによりそれぞれ同定することが望ましいが、本報告では、より簡易なキャリブレーションで実測値の挙動を表現できるかを確認することを主目的とし、両方の値を調整するのではなく、 K_s 値のみにより菌体の基質摂取速度を調整した。 k_m 値ではなく K_s 値のみの調整としたのは、Table 8 に示す文献1)と文献5)の値を比較すると、 k_m 値の相対差と比べて K_s 値の相対差の方が大きく、 K_s 値の不確実性がより大きいと考えたためである。また、 K_s 値の調整範囲は文献 1)、5)、7) で定義されている値の範囲内とした。この他に、硫化水素に対する阻害定数 (K_{I,H_2S}) も既存の報告⁶⁾ でばらつきが大きいことが記載されており、不確実性の高いものであると考え、キャリブレーションの対象とした。キャリブレーションは以下の(1)～(4)の方針で実施した。

(1) RUN1、RUN2 における硫酸濃度の計算値(para1)が実測値と比較して低く、硫化水素ガス濃度が高い。計算値(para1)は、実際よりも硫酸還元菌の働きが強く、硫酸還元反応が進みすぎている。これを改善するために、水素利用メタン生成菌の K_s 値 (K_{S,H_2}) を小さくし、水素利用メタン生成菌が水素を使いやすくすることにより、水素利用の硫酸還元菌の働きを弱めるようにキャリブレーションを実行した。酢酸利用メタン生成菌の K_s 値 ($K_{S,ac}$) でなく、水素利用メタン生成菌の K_s 値 (K_{S,H_2}) で調整したのは、Fig.9 の para1 の RUN1～RUN3 部分に示すように、硫酸還元菌の中では、酢酸利用菌に比べ、水素利用菌の割合が多く、計算上、水素利用硫酸還元菌が主に硫酸を還元する働きをしていると考えられたためである。

(2) プロピオン酸の計算値(para1)が RUN2 以降も上昇し、RUN3 で下降しているのに対し、実測値では、RUN1 でプロピ

オン酸が上昇し、RUN2 以降プロピオン酸が下降している。これはプロピオン酸を分解する菌は硫酸のない RUN0 では酸生成菌が主体であったのが、硫酸負荷が増大するにつれ硫酸還元菌が増殖し、RUN2 以降はプロピオン酸利用硫酸還元菌が主体となり、プロピオン酸分解を始めたためと推測することができる。既存の報告^{6)、7)} においても、プロピオン酸利用酸生成菌は硫化水素に対する阻害を比較的受けやすいことが報告されている。この現象を表現するために、プロピオン酸利用酸生成菌の K_{I,H_2S} 値 ($K_{I,H_2S,pro}$) を小さくすることにより、硫化水素に対する阻害が生じる濃度を低くすることにより、キャリブレーションを実行した。

(3) 酢酸濃度の計算値(para1)が実測値よりも低い。これを改善するために低濃度まで酢酸を利用できなくするように、酢酸利用メタン生成菌、酢酸利用硫酸還元菌の K_s 値 ($K_{S,ac}$ 、 $K_{S,s,ac}$) を大きくし、キャリブレーションを実行した。

(4) 実測値において、ガス発生量の低下は認められず、メタン菌の活性低下は見られなかったため、メタン菌の硫化水素に対する阻害定数 ($K_{I,H_2S,ac}$ 、 K_{I,H_2S,H_2}) に関するパラメータに関しては、水素利用硫酸還元菌と同じ値である 0.55 とした。

キャリブレーション前のパラメータを para1、キャリブレーション後のパラメータを calib として調整したパラメータの一覧を Table 8 に示す。特に、キャリブレーションを行ったモデルパラメータの値を網掛けで示す。

Table 8 Parameter calibration results of kinetic parameters

		para1	calib	文献1)	文献5)	
Xpro	プロピオン酸利用酸生成菌	k_m	8.9	8.9	13	8.9
		K_s	0.247	0.247	0.3	0.247
		K_{I,H_2S}	0.215	0.09	0.014~0.102 ⁷⁾	0.215
Xs,pro	プロピオン酸利用硫酸還元菌	k_m	19	19	-	19
		K_s	0.295	0.295	-	0.295
		K_{I,H_2S}	0.285	0.285	0.15~0.275	0.285
Xac	酢酸利用メタン生成菌	k_m	9.2	9.2	8	9.2
		K_s	0.06	0.12	0.15	0.06
		K_{I,H_2S}	0.285	0.55	-	0.285
Xs,ac	酢酸利用硫酸還元菌	k_m	10	10	-	10
		K_s	0.024	0.05	0.05 ⁷⁾	0.024
		K_{I,H_2S}	0.285	0.285	-	0.285
Xh2	水素利用メタン生成菌	k_m	55.6	55.6	35	55.6
		K_s	0.00013	0.000035	0.000025	0.00013
		K_{I,H_2S}	0.285	0.55	-	0.285
Xs,h2	水素利用硫酸還元菌	k_m	53	53	-	53
		K_s	0.00005	0.00005	-	0.00005
		K_{I,H_2S}	0.55	0.55	-	0.55

実験結果とキャリブレーション後のシミュレーション結果 (Fig.3～Fig.8 の計算値(calib)) を比較評価した結果、次の①～⑤に示す結果が得られた。

① Fig.3 に示す酢酸に関して、計算値(para1)に比べ、RUN1、RUN2 部分に関しては、実測値に近づけることができたが RUN3 部分では実測値より小さい結果であった。更なる改善のためには、他のモデルパラメータの調整が必要であると考えられた。

② Fig.4 に示すプロピオン酸に関して、計算値(para1)と比較して実測値で見られる RUN2 以降のプロピオン酸の減少をよく表現することができた。

③Fig.5 に示す硫化物に関して、計算値(para1)と比較して、理論値に近い結果となった。理論値と実測値の乖離の理由は、実測値の硫黄回収率は70~90%であり、一部未回収の硫黄があったことが原因と推測する。実験装置のUASBの上相部に一部酸素が入りこんだことにより、一部の H_2S 分が酸化され、元素状硫黄(S^0)が生成している²⁾可能性がある。

④Fig.6 に示す硫酸に関して、計算値(para1)と比較すると硫酸還元反応の速度を遅くすることができ、精度を向上させることができた。それに伴い、Fig.7 に示す硫化水素ガス濃度の予測値の精度も計算値(para1)と比較すると向上している。

⑤Fig.8 に示すガス発生量に関しては、特にRUN3以降のガス発生量が計算値(para1)では値がやや小さく計算されていたが、計算値(calib)は実測値と近くなった。これは、キャリブレーション前のシミュレーションではプロピオン酸として残っていたCOD分が、キャリブレーション後はメタンまで転換されるよう計算されたため実測値に近づいたものと考えられる。

また、リアクタ内の汚泥濃度(X成分の濃度の和)は計算において、 $24.4[kgCOD/m^3] \rightarrow 30.4[kgCOD/m^3]$ に25%増大した。実験終了時のリアクタ内の汚泥濃度は今回計測していなかったため、正確な評価はできないが、汚泥界面は、 $25cm \rightarrow 30.5cm$ と22%上昇しており、計算上の汚泥濃度の上昇率と汚泥界面の上昇率はほぼ同様である。よって、総汚泥量が現実と大きく乖離していることはないと考えられた。

Fig.9 にキャリブレーション前後の菌体組成比(硫酸還元菌、メタン生成菌、プロピオン酸利用酸生成菌の比率)の計算値を示す。キャリブレーション後(calib)は、キャリブレーション前(para1)と比較して、プロピオン酸利用硫酸還元菌の比率がRUN1以降で増大しており、その分水素利用硫酸還元菌の比率が小さくなる結果となっている。これは、キャリブレーションにより、プロピオン酸利用酸生成菌の K_{1h2s} 値($K_{1h2s,pro}$)を $0.215[kgS/m^3] \rightarrow 0.09[kgS/m^3]$ としたためである。これにより、相対的にプロピオン酸利用酸生成菌の働きを抑え、プロピオン酸を硫酸還元菌が優先的に利用するようキャリブレーションにした。この0.09という値は既存の報告⁷⁾に記載の値0.014~0.102の範囲内であり、実際に取りうる値の範囲内である。

このように、キャリブレーションを行うことで菌体の組成比が変わるため、本モデルの利用にあたってはモデルパラメータの同定が非常に重要となる。今回は主に K_s 値の増減により菌体比を調整し、キャリブレーションを実施したが同様に k_m 値の増減によっても菌体比を調整すること可能であると考えられ、生物学的試験も含め、より効率的で実用的なキャリブレーション方法の確立が重要である。また、今回の実験系のCOD/ SO_4 比は最大で2であり、この負荷範囲内でメタン生成菌の活性が悪化することがなかったため、メタン生成菌の硫化水素に対する阻害濃度($K_{1h2s,ac}$ 、 $K_{1h2s,h2}$)に関するパラメータの決定に関しては、より硫酸の流入負荷を上昇させた実験を行う必要がある。

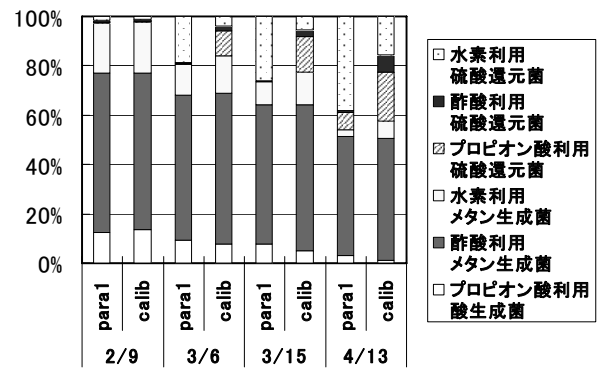


Fig.9 Composition ratio of bacteria in simulation

5. まとめ

本報告では、ADM1 に硫酸還元菌の反応モデルを付加することにより、硫化水素ガス濃度及び硫黄分がメタン生成に与える影響を解析できるモデルを開発し、そのモデル評価を行った。評価の結果、パラメータのキャリブレーションを行うことにより、開発モデルによるシミュレーションが、実験データを精度よく再現することができることがわかった。

開発したモデルはモデルパラメータにより生物の菌体組成比が変わるモデルであるため、モデルパラメータの同定が非常に重要となる。メタン生成菌の硫化水素に対する阻害濃度に関するパラメータ同定のために硫酸の流入負荷を上昇させた試験、及び生物学的試験も含めたより効率的で実用的なパラメータのキャリブレーション手法の検討、が今後の課題である。

【参考文献】

- 1) IWA task group, Anaerobic Digestion Model No.1, IWA publishing, Scientific and Technical Report No.13,(2002)
- 2) 水野 修、李 玉友、野池 達也、酪酸の嫌氣的分解によるメタン生成と硫酸塩還元との競合作用、水環境学会誌、16(2)、pp.99-109、(1993)
- 3) IWA task group, Activated Sludge Models ASM1, ASM2, ASM2d and ASM3, IWA publishing, Scientific and Technical Report No.9,(2000)
- 4) 松井三郎、立脇征弘、硫酸還元菌、環境技術、18(4)、(1989)
- 5) Kalyuzhnyi.S and Fedorovich.V, Mathematical Modeling of Competition between Sulfate Reduction and Methanogenesis in Anaerobic Reactors, *Bioresource Technology*, 65(3), pp.227-242,(1998)
- 6) R.E.Speece 原著、松井三郎、高島正信 監訳、産業排水処理のための嫌気性バイオテクノロジー、技報堂出版、(1999)
- 7) K.Y.Maillacheruvu,G.F.Parkin, Kinetics of Growth, Substrate Utilization and Sulfide Toxicity for Propionate, Acetate, and Hydrogen Utilizers in Anaerobic Systems, *Water Environment Research*, 68(7),pp.1099-1106,(1996)

(受付 2007. 4.27)

(受理 2007. 6.27)

Evaluation of Anaerobic Digestion Model Added Reaction of Sulfate Reducing Bacteria

Takumi Obara, Nobuyuki Ashikaga, Katsuya Yamamoto

TOSHIBA Corporation

Abstract

This paper presents the development model that includes the reaction of sulfate reduction bacteria into anaerobic digestion model No.1 (ADM1). To evaluate the model, the experiment with 5L apparatus of upflow anaerobic sludge blanket process (UASB) was performed. In the experiment, sulfate was gradually added to the influent composed of mainly saccharides. This paper reports the evaluation results by comparing the experimental results with the numerical simulation results by the development model in gas flow rate, H₂S gas concentration, and effluent concentrations of sulfate, sulfide, acetic acid, and propionate. The results indicated that the model was useful to predict gas flow rate, gas concentrations, and effluent concentrations in anaerobic digestion process.

KeyWords:

anaerobic digestion, methane producing bacteria, sulfate reducing bacteria, simulation