

嫌気性消化モデル(ADM1)を用いた バイオガス発電の最適化

Optimization of Biogas Power Generation using Anaerobic Digestion Model
No.1 (ADM1)

1. はじめに

メタン発酵を用いたバイオガス発電は100年以上前から実用化されている技術ではあるが、石油や天然ガスを用いた火力発電等と比較すると発電コストが高く、また設備運用が煩雑なこともあり、これまで日本ではあまり一般に普及してこなかった。しかし、1999年の「家畜排泄物の管理の適正化及び利用の促進に関する法律」や2000年の「食品リサイクル法」などの国の政策によりバイオマス利用が推奨され、バイオガス発電はバイオマスのエネルギー利用の有望な技術として注目されている⁽¹⁾。

メタン発酵は嫌気条件でメタンを合成する微生物であるメタン菌を用いてバイオマスからメタンを生成する。メタン菌は絶対嫌気性菌であるため、酸素が存在するとメタンを生成できない。また、メタン菌の種類によって活動できる温度、pHが限られており、アンモニアや水素濃度が高くなると活動が低下する。そのため、メタン発酵を行う場合は、これらの条件を適切に管理し運用する必要があるが、数多くの種類の菌が共生し、複雑な経路で反応が進むメタン発酵を制御するには豊富な経験が必要とする。そこで本研究では、国際水協会(International Water Association: IWA)によってまとめられた嫌気性消化モデル「ADM1(Anaerobic Digestion Model No.1)」を用いてメタン発酵シミュレーションを行い、メタン発酵を理解し、バイオガス発電の最適化を検討した。

2. 嫌気性消化モデル

嫌気性消化モデル「ADM1」は、三菌群関与説を基に二相四段階説でメタン発酵を計算するモデルである。実際には可溶性反応がさらに微細化と加水分解に区別されているために、反応は「微細化」「加水分解」「酸生成」「酢酸生成」「メタン生成」の五段階に区分されている。ここでは文献⁽²⁻⁵⁾を参考に各段階における反応速度や生成比率などの物性値を決定し、ADM1に基づいたシミュレーションプログラムを制作した。なお、ADM1の内容については原文⁽²⁾に概ね記載されているが、細部まで解説された和訳は見受けられなかったため本論文にて詳論した。

2.1 微細化反応

(1) 成分比率

微細化反応とは、バイオマスが分解菌により細分化さ

れ、溶解可能な成分へと分解する反応である。ADM1ではバイオマスは細菌が利用できる「炭水化物」「タンパク質」「脂質」と、細菌によって分解されない「固形性不活性成分」「溶解性不活性成分」に分解される。まずはこれらの各成分比を求める必要がある。メタン発酵などの生物学的反応では、酸化還元反応に着目するため、各成分の濃度単位にはCOD(Chemical Oxygen Demand: 化学的酸素要求量)を用いることが一般的である。ADM1では反応前後でCOD収支が一定になるよう計算しているため、各成分のCOD比を求める必要がある。

COD比はバイオマスの組成によって大きく異なるため、今回はバイオマスとして廃棄食パンを想定し、成分比率を計算した。文部科学省の食品成分データベース⁽⁶⁾の食パンの成分比率を用いて、炭水化物を $(C_6H_{10}O_5)_m$ 、タンパク質を $C_{16}H_{24}O_5N_4$ 、脂質を $C_{50}H_{90}O_6$ の分子式と仮定し、各成分のCOD比を求めた結果を表1に示す。

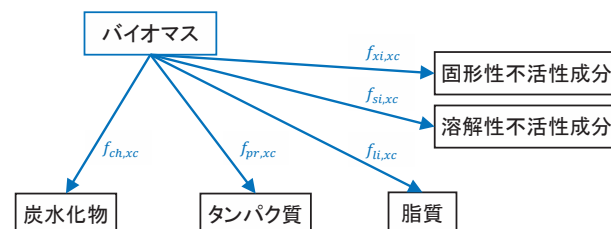


図1 微細化反応の概要

表1 食パン成分比率

	重量比 [%]	COD比 [COD/COD]
炭水化物	46.7	0.68
タンパク質	9.3	0.17
脂 質	4.4	0.15
灰 分	1.6	-
水 分	38.0	-

表2 廃棄食パンの微細化反応で生成する成分比率

成 分	成分比率
炭水化物	$f_{ch,xc} = 0.51$
タンパク質	$f_{pr,xc} = 0.13$
脂 質	$f_{li,xc} = 0.11$
固形性不活性成分	$f_{xi,xc} = 0.17$
溶解性不活性成分	$f_{si,xc} = 0.08$

※ 電力事業部 電力システム部 プラントG

表1のCOD比と、分解されない成分を実験結果からCOD全体の25%、「固形性不活性成分」と「溶解性不活性成分」のCOD比を2:1と仮定して、細分化反応で食パンから生成する成分比率を計算すると表2のようになる。表の記号は生成比率を表す f に、添字を生成物である炭水化物を ch 、タンパク質を pr 、脂質を li 、固形性不活性成分を xi 、溶解性不活性成分を si 、分解されるバイオマス xc として表記したものである。バイオマスは微細化反応によって図1のように表2の割合で分解される。なお、「固形性不活性成分」と「溶解性不活性成分」は分解菌で分解されない、または非常に反応速度が遅いためメタン発酵に寄与することはない。

(2) 反応速度

微細化反応の速度はバイオマスの性状により異なると考えられる。今回は式(1)のように濃度の一次反応として計算した。

$$r_i = k_i X_i \quad \dots (1)$$

r_i : 成分 i の反応速度 [g-COD/L/d]
 k_i : 成分 i の反応速度定数 [d⁻¹]
 X_i : 成分 i の濃度 [g-COD/L]

ここで、微細化を表す添字を dis 、バイオマス濃度を X_c と表記すると、微細化反応の分解速度は式(2)で表せられる。なお、反応速度を決定する反応速度定数はADM1の文献値である $k_{dis} = 0.5 \text{ d}^{-1}$ を使用した。

$$r_{dis} = k_{dis} X_c \quad \dots (2)$$

2.2 加水分解反応

(1) 成分比率

加水分解反応とは、分解菌によって炭水化物が「単糖」、タンパク質が「アミノ酸」、脂質が「高級脂肪酸」へ分解される反応である。加水分解反応の概要を図2に示す。実際にはこの他にも乳酸やアルコールなど様々な物質が生成されるが、ADM1では生成する物質をこの3種類に単純化している。また、ADM1では炭水化物はすべて単糖に、タンパク質はすべてアミノ酸に分解されるが、脂質の一部は単糖に分解されるとしている。これは脂質の一部がトリグリセロールに分解し、トリグリセロールは単糖と同じ反応形態としているためである。今回は脂質が高級脂肪酸になるCOD比をADM1の文献値を用いて、 $f_{fa,li} = 0.95$ とした。なお、 fa は高級脂肪酸を表す添字である。

(2) 反応速度

加水分解反応は微細化反応と同じように各濃度の一次反応であるとする、式(1)の i に成分比率の表記で用いた各成分の添字を代入して、炭水化物は $r_{ch} = k_{ch} X_{ch}$ 、タンパク質は $r_{pr} = k_{pr} X_{pr}$ 、脂質は $r_{li} = k_{li} X_{li}$ と記述できる。な

お、反応速度を決定する k_{ch} 、 k_{pr} 、 k_{li} の各反応速度定数は、ADM1の文献値である 10.0 d^{-1} を使用した。

2.3 酸生成反応

(1) 成分比率

酸生成反応とは、加水分解反応で生じた単糖、アミノ酸および高級脂肪酸が、「吉草酸」「酪酸」「プロピオン酸」の脂肪酸に分解される反応である。また、これら3種類の脂肪酸を経ずに直接「酢酸」と「水素」に分解される場合もある。酸生成反応のCOD収支に関係する成分の概要を図3に示す。ADM1では表3のような各生成比率が与えられている。表の記号は生成比率を表す f に、添字に分解される単糖は su 、アミノ酸は aa 、タンパク質は fa 、生成する吉草酸は va 、酪酸は bu 、プロピオン酸は pro 、酢酸は ac 、水素には $h2$ を用いて表記してある。

加えて酸生成反応では、分解された単糖、アミノ酸およびタンパク質の一部は各成分を分解する分解菌を生成することに使用される。分解された成分が、分解菌生成に使用された割合を菌体収率といい、今回はADM1の文献値を使用した。各成分の菌体収率を表4に示す。

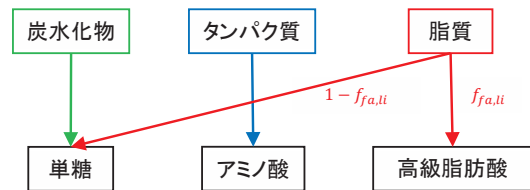


図2 加水分解反応の概要

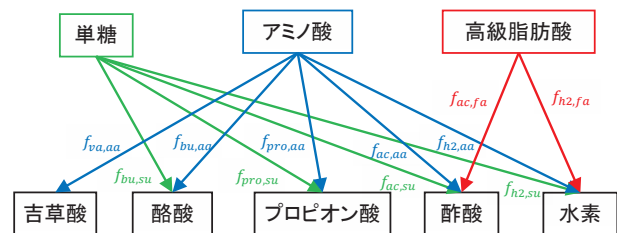


図3 酸生成反応の概要(分解菌を除く)

表3 酸生成反応で生成する成分比率

	単糖	アミノ酸	高級脂肪酸
吉草酸	—	$f_{va,aa} = 0.23$	—
酪酸	$f_{bu,su} = 0.13$	$f_{bu,aa} = 0.26$	—
プロピオン酸	$f_{pro,su} = 0.27$	$f_{pro,aa} = 0.05$	—
酢酸	$f_{ac,su} = 0.41$	$f_{ac,aa} = 0.40$	$f_{ac,fa} = 0.70$
水素	$f_{h2,su} = 0.19$	$f_{h2,aa} = 0.06$	$f_{h2,fa} = 0.30$

表4 酸生成反応の菌体収率

	単糖	アミノ酸	高級脂肪酸
菌体収率	$Y_{su} = 0.10$	$Y_{aa} = 0.08$	$Y_{fa} = 0.06$

(2) 反応速度

酸生成反応では分解菌の増殖を考慮した反応速度を用いる必要がある。ADM1では分解菌の濃度と分解される成分の濃度を考慮したMonod型の反応速度式が用いられている。Monod型の反応速度式は、分解される成分の濃度が低い範囲では成分濃度に反応速度が比例し、成分濃度が高くなると最大比反応速度に漸近する特徴がある。これは菌体の反応をよく表すことができるとされている。Monod型の反応速度式は式(3)で表される。ここで、 I_i はスイッチング関数と呼ばれるもので、後述するがpH、水素濃度、アンモニア濃度等による反応阻害を表すものである。

$$r_i = k_{m,i} \frac{S_i}{K_{s,i} + S_i} X_i I_i \quad \dots (3)$$

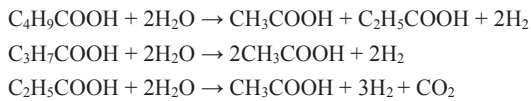
- r_i : 成分*i*の反応速度 [g-COD/L/d]
- $k_{m,i}$: 成分*i*の最大比反応速度 [d⁻¹]
- $K_{s,i}$: 成分*i*の速度定数 [g-COD/L]
- S_i : 成分*i*の濃度 [g-COD/L]
- X_i : 成分*i*を分解する分解菌濃度 [g-COD/L]
- I_i : 成分*i*の分解のスイッチング関数 [-]

酸生成反応の分解速度は式(3)の*i*に各成分の添字を代入して、単糖 r_{su} 、アミノ酸 r_{aa} 、タンパク質 r_{fa} と記述する。また、各反応速度式で使用する値はADM1の文献値を使用した。使用した値を表5に示す。

2.4 酢酸生成反応

(1) 成分比率

酢酸生成反応とは、酸生成反応で生じた吉草酸がプロピオン酸、酢酸および水素に、酪酸とプロピオン酸が酢酸と水素に分解される反応である。酢酸生成反応のCOD収支に関係する成分の概要を図4に示す。これを化学式で表すと次のようになる。



化学量論比から計算すると、各成分の生成比率は表6のようになる。また菌体収率はADM1の文献値を使用した。各成分の菌体収率を表7に示す。

(2) 反応速度

酢酸生成反応の反応速度式には酸生成反応と同じく式(3)のMonod型の反応速度式を用いる。分解速度は式(3)の*i*に各成分の添字を代入して、吉草酸 r_{va} 、酪酸 r_{bu} 、プロピオン酸 r_{pro} と記述する。また、各反応速度式で使用する値はADM1の文献値を使用した。使用した値を表8に示す。ADM1では吉草酸と酪酸は、同じ分解菌によって分解されるとしている。そこで、吉草酸と酪酸の分解菌濃度

を同一の X_{c4} とすると、分解速度式は式(4)と式(5)のようになる。吉草酸と酪酸の分解菌が吉草酸と酪酸を分解する割合は、吉草酸と酪酸の濃度比になるとして、後述するスイッチング関数に含めている。

$$r_{va} = k_{m,c4} \frac{S_{va}}{K_{s,c4} + S_{va}} X_{c4} I_{va} \quad \dots (4)$$

$$r_{bu} = k_{m,c4} \frac{S_{bu}}{K_{s,c4} + S_{bu}} X_{c4} I_{bu} \quad \dots (5)$$

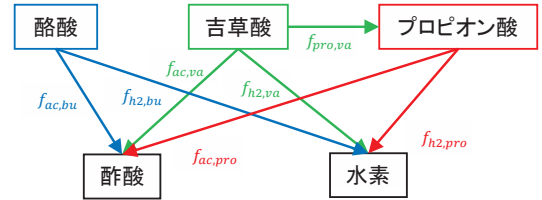


図4 酢酸生成反応の概要(分解菌を除く)

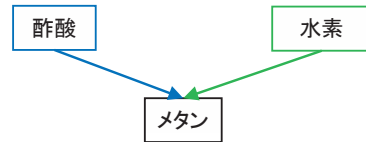


図5 メタン生成反応の概要(分解菌を除く)

表5 酸生成反応の最大比反応速度と速度定数

	単糖	アミノ酸	高級脂肪酸
最大比反応速度	$k_{m,su} = 30$	$k_{m,aa} = 50$	$k_{m,fa} = 6$
速度定数	$K_{s,su} = 0.5$	$K_{s,aa} = 0.3$	$K_{s,fa} = 0.4$

表6 酢酸生成反応で生成する成分比率

	吉草酸	酪酸	プロピオン酸
プロピオン酸	$f_{pro,va} = 0.54$	—	—
酢酸	$f_{ac,va} = 0.31$	$f_{ac,bu} = 0.80$	$f_{ac,pro} = 0.57$
水素	$f_{h2,va} = 0.15$	$f_{h2,bu} = 0.20$	$f_{h2,pro} = 0.43$

表7 酢酸生成反応の菌体収率

	吉草酸	酪酸	プロピオン酸
菌体収率	$Y_{va} = 0.06$	$Y_{bu} = 0.06$	$Y_{pro} = 0.04$

表8 酢酸生成反応の最大比反応速度と速度定数

	吉草酸、酪酸	プロピオン酸
最大比反応速度	$k_{m,c4} = 20.0$	$k_{m,pro} = 13.0$
速度定数	$K_{s,c4} = 0.2$	$K_{s,pro} = 0.1$

表9 メタン生成反応の菌体収率

	酢酸	水素
菌体収率	$Y_{ac} = 0.05$	$Y_{h2} = 0.06$

2.5 メタン生成反応

(1) 成分比率

酢酸生成反応で生成した酢酸と水素は、各分解菌になる菌体収率を除けば、COD計算上では全てメタンとなる。そのため、生成する成分比率は菌体収率のみ考慮すればよい。メタン生成反応のCOD収支に係る成分の概要を図5に、菌体収率を表9に示す。

(2) 反応速度

メタン生成反応の反応速度式には酸生成反応と同じく式(3)のMonod型の反応速度式を用いる。分解速度は式(3)の*i*に各成分の添字を代入して、酢酸 r_{ac} 、水素 r_{h2} と記述する。また、各反応速度式で使用する値はADM1の文献値を使用した。使用した値を表10に示す。

2.6 分解菌の自己消化

分解菌は自己消化反応によって分解する。分解した分解菌は再度バイオマスとなりメタン発酵に利用される。ADM1では、自己消化反応の反応速度式は式(1)のような一次反応で、その反応速度定数は $k_{dec} = 0.02$ となっている。*i*成分の分解菌の自己消化速度を $r_{dec,i}$ とすると自己消化速度は式(6)のようになる。各分解菌の自己消化速度は式(6)の*i*に各成分の添字を代入して、単糖 $r_{dec,su}$ 、アミノ酸 $r_{dec,aa}$ 、高級脂肪酸 $r_{dec,fa}$ 、吉草酸と酪酸 $r_{dec,c4}$ 、プロピオン酸 $r_{dec,pro}$ 、酢酸 $r_{dec,ac}$ 、水素 $r_{dec,h2}$ と記述する。

$$r_{dec,i} = k_{dec}X_i \quad \dots (6)$$

2.7 スイッチング関数

ADM1では各反応を阻害するpH、水素濃度などの影響を考慮するためにスイッチング関数を導入している。スイッチング関数は0から1までの値をとり、反応の最大速度に対してどの程度反応を阻害するかを示している。なお、吉草酸と酪酸分解菌の分解の割合は阻害に関するものではないが、一種のスイッチング関数とみなせるため、本項に加えてある。

(1) pHによる阻害

酸生成反応と酢酸生成反応はpHによって反応が阻害される。ADM1では酸性、アルカリ性の両側で反応阻害を考慮する場合と、酸性側のみ考慮する場合の2種類提案されている。メタン発酵は基本的に酸生成反応であり、無理な中和をしない限り強いアルカリ性にはならない。そこで今回は酸性側のみ阻害を考慮した。酸性側での阻害のスイッチング関数は式(7)のようになっている。ここで $pH_{UL,i}$

は阻害が起らない上限のpHを示し、 $pH_{LL,i}$ はpH阻害により反応速度の最大値が5%に低下する値を示している。ADM1で $pH_{UL,i}$ と $pH_{LL,i}$ の値は、酸生成および酢酸生成時の値、メタン生成時の酢酸分解時の値、水素分解時の値と3通りに分けて提案されている。酸生成および酢酸生成時を示す添字を $acid$ 、酢酸分解時を ac 、水素分解時を $h2$ とすると、 $pH_{UL,i}$ と $pH_{LL,i}$ は表11のようになる。また、pHが $pH_{UL,i}$ 以上の時は $I_{pH,i}$ を1として、阻害がないものとする。

$$I_{pH,i} = \exp \left\{ -3 \left(\frac{pH - pH_{UL,i}}{pH_{UL,i} - pH_{LL,i}} \right)^2 \right\} \quad \dots (7)$$

(2) 水素による阻害

高級脂肪酸、吉草酸、酪酸およびプロピオン酸からは酢酸と水素が生成されるが、生成される水素の濃度が高くなると反応が阻害される。ADM1では水素による阻害のスイッチング関数を、水素濃度 S_{h2} を用いて式(8)のように提案している。また、各成分によって阻害の割合が異なるため、表12のような値を提案している。

$$I_{h2,i} = \frac{1}{1 + \frac{S_{h2}}{K_{h2,i}}} \quad \dots (8)$$

(3) アンモニアによる阻害

酢酸からのメタン生成反応では、アンモニアが増加することで反応が阻害される。分解菌はアンモニウムイオンよりも遊離アンモニアの阻害を受けやすいため、ADM1ではアンモニアによる反応阻害を、遊離アンモニア濃度 S_{nh3} を用いて式(9)のように提案している。また、スイッチング関数の定数はADM1で提案されている $K_{nh3} = 0.0018$ を使用した。

$$I_{nh3} = \frac{1}{1 + \frac{S_{nh3}}{K_{nh3}}} \quad \dots (9)$$

表10 メタン生成反応の最大比反応速度と速度定数

	酢酸	水素
最大比反応速度	$k_{m,ac} = 8.0$	$k_{m,h2} = 35.0$
速度定数	$K_{s,ac} = 0.15$	$K_{s,h2} = 7.0 \times 10^{-6}$

表11 pH阻害のスイッチング関数の定数

	酸、酢酸生成	メタン生成	
		酢酸分解	水素分解
$pH_{UL,i}$	$pH_{UL,acid} = 5.5$	$pH_{UL,ac} = 7.0$	$pH_{UL,h2} = 6.0$
$pH_{LL,i}$	$pH_{LL,acid} = 4.0$	$pH_{LL,ac} = 6.0$	$pH_{LL,h2} = 5.0$

表12 水素阻害のスイッチング関数の定数 [g-COD/L]

	高級脂肪酸	吉草酸、酪酸	プロピオン酸
$K_{h2,i}$	$K_{h2,fa} = 5 \times 10^{-6}$	$K_{h2,c4} = 1 \times 10^{-5}$	$K_{h2,pro} = 3.5 \times 10^{-6}$

(4) 無機窒素不足による阻害

ADM1では栄養として無機窒素が不足した場合、反応が阻害されることを考慮してスイッチング関数を式(10)のように設定している。 K_{IN} は無機窒素濃度による阻害を表す定数で、 S_{IN} は無機窒素の濃度である。ADM1の文献値では $K_{IN} = 1.0 \times 10^{-4}$ となっている。

$$I_{IN,lim} = \frac{1}{1 + \frac{K_{IN}}{S_{IN}}} \quad \dots (10)$$

(5) 吉草酸と酪酸分解菌の分配

吉草酸と酪酸の分解菌は共通であるため、その成分濃度の比率に応じて分配する必要がある。吉草酸の濃度を S_{va} 、酪酸の濃度を S_{bu} とすると分配のスイッチング関数は式(11)と式(12)のようになる。

$$I_{va,c4} = \frac{S_{va}}{S_{va} + S_{bu}} \quad \dots (11)$$

$$I_{bu,c4} = \frac{S_{bu}}{S_{va} + S_{bu}} \quad \dots (12)$$

以上の阻害と分配のスイッチング関数をまとめると、各成分の分解のスイッチング関数は以下式(13)から式(19)のようになる。

$$I_{su} = I_{aa} = I_{pH,acid} I_{IN,lim} \quad \dots (13)$$

$$I_{fa} = I_{pH,acid} I_{IN,lim} I_{h2,fa} \quad \dots (14)$$

$$I_{va} = I_{pH,acid} I_{IN,lim} I_{h2,c4} I_{va,c4} \quad \dots (15)$$

$$I_{bu} = I_{pH,acid} I_{IN,lim} I_{h2,c4} I_{bu,c4} \quad \dots (16)$$

$$I_{pro} = I_{pH,acid} I_{IN,lim} I_{h2,pro} \quad \dots (17)$$

$$I_{ac} = I_{pH,ac} I_{IN,lim} I_{h3} \quad \dots (18)$$

$$I_{h2} = I_{pH,h2} I_{IN,lim} \quad \dots (19)$$

2.8 各分解成分の濃度変化

各生成物は元となる物質が分解することで増加し、自身が分解することで減少する。この反応速度を生成率、菌体収率、反応速度を考慮してまとめると以下のようになる。

(1) 細分化反応

嫌気消化モデルの初期物質であるバイオマス濃度 X_c は式(2)の速度で分解し、分解菌の自己消化反応によって増加する。よって濃度変化は式(20)のような微分方程式で表すことができる。

$$\begin{aligned} dX_c/dt = & -r_{dis} + r_{dec,su} + r_{dec,aa} + r_{dec,fa} \\ & + r_{dec,c4} + r_{dec,pro} + r_{dec,ac} \\ & + r_{dec,h2} \quad \dots (20) \end{aligned}$$

(2) 加水分解反応

炭水化物濃度 X_{ch} 、タンパク質濃度 X_{pr} 、脂質濃度 X_{li} 、不溶性不活性成分 X_i 、溶解性不活性成分 S_i の濃度変化は式(21)から式(25)で表すことができる。

$$dX_{ch}/dt = f_{ch,xc} r_{dis} - r_{ch} \quad \dots (21)$$

$$dX_{pr}/dt = f_{pr,xc} r_{dis} - r_{pr} \quad \dots (22)$$

$$dX_{li}/dt = f_{li,xc} r_{dis} - r_{li} \quad \dots (23)$$

$$dX_i/dt = f_{xi,xc} r_{dis} \quad \dots (24)$$

$$dS_i/dt = f_{si,xc} r_{dis} \quad \dots (25)$$

(3) 酸生成反応

単糖濃度 S_{su} 、アミノ酸濃度 S_{aa} 、高級脂肪酸濃度 S_{fa} の濃度変化は式(26)から式(28)で表すことができる。

$$dS_{su}/dt = r_{ch} + (1 - f_{fa,li}) r_{li} - r_{su} \quad \dots (26)$$

$$dS_{aa}/dt = r_{pr} - r_{aa} \quad \dots (27)$$

$$dS_{fa}/dt = f_{fa,li} r_{li} - r_{fa} \quad \dots (28)$$

(4) 酢酸生成反応

吉草酸濃度 S_{va} 、酪酸濃度 S_{bu} 、プロピオン酸濃度 S_{pro} の濃度変化は式(29)から式(31)で表すことができる。

$$dS_{va}/dt = (1 - Y_{aa}) f_{va,aa} r_{aa} - r_{va} \quad \dots (29)$$

$$dS_{bu}/dt = (1 - Y_{su}) f_{bu,su} r_{su} \quad \dots (30)$$

$$+ (1 - Y_{aa}) f_{bu,aa} r_{aa} - r_{bu}$$

$$dS_{pro}/dt = (1 - Y_{su}) f_{pro,su} r_{su} \quad \dots (31)$$

$$+ (1 - Y_{aa}) f_{pro,aa} r_{aa}$$

$$+ (1 - Y_{va}) f_{pro,va} r_{va} - r_{pro}$$

(5) メタン生成反応

酢酸濃度、水素濃度および生成するメタン濃度の変化は式(32)から式(34)で表すことができる。なお、メタンを表す添字は $ch4$ とする。また、後述するが、 r_{Th2} と r_{Tch4} は液相の水素とメタンが気体になって気相に移り液相の濃度が増加する速度である。

$$dS_{ac}/dt = (1 - Y_{su}) f_{ac,su} r_{su} \quad \dots (32)$$

$$+ (1 - Y_{aa}) f_{ac,aa} r_{aa}$$

$$+ (1 - Y_{fa}) f_{ac,fa} r_{fa}$$

$$+ (1 - Y_{va}) f_{ac,va} r_{va}$$

$$+ (1 - Y_{bu}) f_{ac,bu} r_{bu}$$

$$+ (1 - Y_{pro}) f_{ac,pro} r_{pro}$$

$$- r_{ac}$$

$$dS_{h2}/dt = (1 - Y_{su}) f_{h2,su} r_{su} \quad \dots (33)$$

$$+ (1 - Y_{aa}) f_{h2,aa} r_{aa}$$

$$+ (1 - Y_{fa}) f_{h2,fa} r_{fa}$$

$$+ (1 - Y_{va}) f_{h2,va} r_{va}$$

$$+ (1 - Y_{bu}) f_{h2,bu} r_{bu}$$

$$+ (1 - Y_{pro}) f_{h2,pro} r_{pro}$$

$$- r_{h2} - r_{Th2}$$

$$dS_{ch4}/dt = (1 - Y_{ac}) r_{ac} + (1 - Y_{h2}) r_{h2} \quad \dots (34)$$

$$- r_{Tch4}$$

(6) 分解菌濃度

各成分を分解する分解菌濃度は、菌体収率に応じて増加し、自己消化反応で減少する。分解菌濃度の変化を式(35)から式(41)に示す。

$$dX_{su}/dt = Y_{su}r_{su} - r_{dec,su} \quad \dots (35)$$

$$dX_{aa}/dt = Y_{aa}r_{aa} - r_{dec,aa} \quad \dots (36)$$

$$dX_{fa}/dt = Y_{fa}r_{fa} - r_{dec,fa} \quad \dots (37)$$

$$dX_{c4}/dt = Y_{va}r_{va} + Y_{bu}r_{bu} - r_{dec,c4} \quad \dots (38)$$

$$dX_{pro}/dt = Y_{pro}r_{pro} - r_{dec,pro} \quad \dots (39)$$

$$dX_{ac}/dt = Y_{ac}r_{ac} - r_{dec,ac} \quad \dots (40)$$

$$dX_{h2}/dt = Y_{h2}r_{h2} - r_{dec,h2} \quad \dots (41)$$

2.9 無機物の濃度変化

メタン発酵で分解可能な有機物は最終的にメタンと無機物となる。メタンは式(34)によって計算できるが、無機物は各成分組成と反応速度から計算する必要がある。

ADM1で計算が必要な無機物はアンモニアと二酸化炭素である。アンモニアはアミノ酸に含まれる窒素から生成され、液相で NH_4^+ (アンモニウムイオン)や遊離アンモニアとなり、pHの変化やアンモニア阻害として反応に影響を与える。二酸化炭素はメタンとともにバイオガスとして排出される一方、液相では HCO_3^- (重炭酸イオン)として、pHに影響を与える。ここではアンモニアと二酸化炭素の濃度変化を計算する。なお、硫黄の収支から H_2S などの硫黄化合物についても計算している研究⁽⁷⁾もあり、今後計算に加えていく予定である。

(1) アンモニア

アミノ酸が分解するとアンモニアが生成し、分解菌は分解菌生成時にアンモニアを使用する。まず、アミノ酸と分解菌にどれだけ窒素が含まれるか計算する。タンパク質を構成するアミノ酸は20種類あるとされているが、今回バイオマスに想定した食パンでは、文部科学省の食品成分データベース⁽⁶⁾によると17種類のアミノ酸が含まれている。データベースのアミノ酸の重量比を元に食パンに含まれるアミノ酸の見かけの分子式を求めると $C_{3.8}H_{7.8}O_{2.2}N_{1.1}$ となる。また分解菌の組成はいくつか提案されているが今回は $C_5H_7O_2N$ を使用した。これらの分子式から1 g-CODから生成する窒素のモル数を N とするとアミノ酸中に含まれる窒素量 N_{aa} は0.0089 mol/g-COD、分解菌中の窒素量は添字を $biom$ とすると $N_{biom} = 0.0063$ mol/g-CODとなる。窒素収支から計算すると窒素濃度の変化は式(42)で計算できる。

$$dS_{IN}/dt = N_{aa}Y_{aa}r_{aa} - N_{biom}(Y_{su}r_{su} + Y_{aa}r_{aa} + Y_{fa}r_{fa} + Y_{va}r_{va} + Y_{bu}r_{bu} + Y_{pro}r_{pro} + Y_{ac}r_{ac} + Y_{h2}r_{h2}) \quad \dots (42)$$

なお S_{IN} は窒素の濃度変化であり、窒素は NH_4^+ または遊離アンモニアの状態であるとする、 NH_4^+ の濃度を S_{NH4+} 、遊離アンモニアの濃度を S_{NH3} として式(43)のようになる。

$$S_{IN} = S_{NH4+} + S_{NH3} \quad \dots (43)$$

(2) 二酸化炭素

二酸化炭素は各成分の炭素量と反応速度から計算できる。計算に必要な各成分の炭素量を表13に示す。表の記号は生成比率を表す C に各成分の添字を加えたものである。なお、単糖の分子式は $C_6H_{10}O_6$ 、アミノ酸と分解菌の分子式は前項で計算したものを用いた。

単糖が分解すると、炭素を含むものとしては酪酸、プロピオン酸、酢酸、酪酸分解菌が生成する。炭素収支から、単糖1g-CODから生成する二酸化炭素のモル数を M とすると式(44)から計算することができる。アミノ酸、プロピオン酸、酢酸、水素についても同様に式(45)から式(48)のように表すことができる。式(44)から式(48)の計算結果を表14に示す。なお水素はメタン生成時に二酸化炭素を消費するので負の値となる。

$$M_{su} = C_{su} - (1 - Y_{su})(f_{bu,su}C_{bu} + f_{pro,su}C_{pro} + f_{ac,su}C_{ac}) - Y_{su}C_{biom} \quad \dots (44)$$

$$M_{aa} = C_{aa} - (1 - Y_{aa})(f_{va,aa}C_{va} + f_{bu,aa}C_{bu} + f_{pro,aa}C_{pro} + f_{ac,aa}C_{ac}) - Y_{aa}C_{biom} \quad \dots (45)$$

$$M_{pro} = C_{pro} - (1 - Y_{pro})f_{ac,pro}C_{ac} - Y_{pro}C_{biom} \quad \dots (46)$$

$$M_{ac} = C_{ac} - (1 - Y_{ac})C_{ac} - Y_{ac}C_{biom} \quad \dots (47)$$

$$M_{h2} = -(1 - Y_{h2})C_{h2} - Y_{h2}C_{biom} \quad \dots (48)$$

表14の値は各成分1 g-CODあたりの二酸化炭素発生量を示しているため、各成分の反応速度にこれらに乗ずれば、二酸化炭素の濃度変化を求めることができる。各成分からの二酸化炭素発生速度を合計し二酸化炭素の濃度変化を求める式を、式(49)に示す。なお、二酸化炭素を示す添字は CO_2 とする。また、この値は液相での二酸化炭素の濃度変化であり、後述する気相への移動量 r_{T,CO_2} を引いた式となっている。式(49)を使用すれば液相の二酸化炭素濃度変化を求めることができる。

$$dS_{CO_2}/dt = M_{su}r_{su} + M_{aa}r_{aa} + M_{pro}r_{pro} + M_{ac}r_{ac} + M_{h2}r_{h2} - r_{T,CO_2} \quad \dots (49)$$

表13 各成分の炭素量 [mol/g-COD]

C_{su}	C_{aa}	C_{va}	C_{bu}	C_{pro}	C_{ac}	C_{ch4}	C_{biom}
0.031	0.031	0.024	0.025	0.027	0.031	0.016	0.031

表14 各成分の二酸化炭素発生量 [mol/g-COD]

M_{su}	M_{aa}	M_{pro}	M_{ac}	M_{h2}
0.0072	0.0042	0.0084	0.015	-0.017

2.10 気液平衡計算

メタン発酵は水中で行われるが、生成したメタン、水素、二酸化炭素は、その溶解度に応じて気相へ移動する。ADM1では、水への溶解度の低いこれらの物質はヘンリーの法則と総括物質移動定数によって定義される移動速度に従い濃度変化が計算される。なお、アンモニアは水への溶解度が非常に高いため、気相へ移動しないものとした。

(1) ヘンリー定数

ヘンリー定数は温度によって変化する。後述するが、今回はメタン発酵の温度を、発酵に適した38℃としたため、38℃でのヘンリー定数 K_H を求める。ヘンリー定数は平衡定数なのでファンツホッフの式に従うとすると、25℃でのヘンリー定数 K_{H0} と標準状態におけるエンタルピーの変化量などから求める θ から式(50)を用いて表15のように求めることができる⁽³⁾。 ΔT は温度差で今回の場合は13℃である。

$$K_H = K_{H0} \exp(\theta \Delta T) \quad \dots (50)$$

(2) 総括物質移動定数

水処理などの酸素移動容量係数を参考にすると、総括物質移動定数 $K_L a$ は数百から数千 d^{-1} 程度である⁽⁸⁻¹⁰⁾。今回想定したバイオマスは食パンを水と混合し、ミキサーで粉碎しスラリーにしたものであり、総括物質移動定数は比較的小さくなるものとして酸素の総括物質移動定数 $K_L a_{O_2}$ を200 d^{-1} と仮定し、その他の成分の総括物質移動定数を計算した。

総括物質移動定数 $K_L a$ は液相拡散定数 D_L の平方根に比例すると仮定すると⁽³⁾、酸素の38℃での液相拡散定数 $D_L = 3.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ を基準として各成分の総括物質移動定数は表16のようになる。なお、酸素を含め各成分の液相拡散定数 D_L は文献値⁽³⁾より38℃の値を近似して求めた。 i 成分の総括物質移動定数は二酸化炭素 $K_L a_{CO_2}$ 、水素 $K_L a_{H_2}$ 、メタン $K_L a_{CH_4}$ と記述する。

総括物質移動定数 $K_L a$ は攪拌状態、温度およびバイオマスの性状などに大きく依存する。今回は文献値より総括物質移動定数を想定したが、実際に測定することを今後の課題としたい。

(3) 気液平衡計算

式(33)、式(34)および式(49)で使用した液相から気相への物質の移動速度 $r_{T,i}$ を計算する。物質の移動速度 $r_{T,i}$ は、総括物質移動定数 $K_L a$ 、ヘンリー定数 K_H を用いて、式(51)で求めることができる。なお、メタンおよび水素の濃度の単位はこれまでg-COD/Lで計算しているため、mol/Lに変換して計算する。 i 成分の移動速度 $r_{T,i}$ は式(51)に各成分の添字を代入して、二酸化炭素 r_{T,CO_2} 、水素 r_{T,H_2} 、メタン r_{T,CH_4} と記述する。

$$r_{T,i} = K_L a_i (S_i - K_{H,i} P_{gas,i}) \quad \dots (51)$$

ここで $P_{gas,i}$ は成分 i の分圧を示し、次の式(52)で求められる。 $S_{gas,i}$ は成分 i の気相での濃度mol/L、 R はガス定数0.082 atm・L/(mol・K)、 T は温度Kである。 i 成分の分圧は式(52)に各成分の添字を代入して、二酸化炭素 P_{gas,CO_2} 、水素 P_{gas,H_2} 、メタン P_{gas,CH_4} と記述する。

$$P_{gas,i} = S_{gas,i} RT \quad \dots (52)$$

2.11 pH計算

pHを求めるには、各成分が液相でどの程度電離しているかを求める必要がある。そこで、各成分のイオン平衡定数を求めてイオン生成速度を計算し、pHを求めた。

(1) イオン平衡定数

イオン平衡定数は温度によって変化する。ヘンリー定数と同様にファンツホッフの式に従うとして、25℃の値から、発酵温度である38℃のイオン平衡定数を計算した。計算結果を表17に示す。なお、有機酸はファンツホッフの式が適用できないので、25℃の値を用いることとした。計算で使用した値を表18にまとめる。 $pK_{a,i}$ は成分 i のイオン平衡定数を表す。なお、水のイオン平衡定数はイオン積なので、表記を pK_w とした。

(2) イオン生成速度

イオン生成速度はイオン平衡定数、各成分濃度と動的パラメータ $k_{A/B}$ を用いて文献⁽⁵⁾を参考に計算した。

表15 各成分のヘンリー定数 [mol/(L・atm)]

	二酸化炭素	水素	メタン
K_{H0} (25℃)	27×10^{-3}	0.74×10^{-3}	1.12×10^{-3}
θ	-0.02629	-0.00566	-0.01929
K_H (38℃)	19×10^{-3}	0.69×10^{-3}	0.87×10^{-3}

表16 各成分の液相拡散定数と総括物質移動定数

	二酸化炭素	水素	メタン
D_L	2.7×10^{-5}	6.7×10^{-5}	2.5×10^{-5}
$K_L a$	185	294	180

表17 38℃でのイオン平衡定数

	水	アンモニア	二酸化炭素
pK_a (25℃)	14.00	9.25	6.35
θ	0.076	0.070	0.010
pK_a (38℃)	13.57	8.85	6.29

表18 計算で使用したイオン平衡定数

pK_w	pK_{a,NH_3}	pK_{a,CO_2}	pK_{a,CH_3COOH}	pK_{a,H_2CO_3}	$pK_{a,propionic}$	$pK_{a,acetic}$
13.57	8.85	6.29	4.86	4.82	4.88	4.76

式(53)にアンモニアの生成速度式を示す。なお S_{H^+} は水素イオン濃度を示す。また、動的パラメータ $k_{A/B}$ にはADM1の文献値 $10^8 \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{d})$ を用いた。

$$dS_{\text{NH}_3}/dt = -k_{A/B}\{S_{\text{NH}_3}(K_{a,\text{NH}_3} + S_{H^+}) - K_{a,\text{NH}_3}S_{\text{IN}}\} \quad \dots (53)$$

同様に二酸化炭素から生成する重炭酸イオンの生成速度式は式(54)のようになる。なお、重炭酸イオンを示す添字は HCO_3^- で、 $S_{\text{HCO}_3^-}$ は重炭酸イオン濃度を示す。

$$dS_{\text{HCO}_3^-}/dt = -k_{A/B}\{S_{\text{HCO}_3^-}(K_{a,\text{CO}_2} + S_{H^+}) - K_{a,\text{CO}_2}S_{\text{CO}_2}\} \quad \dots (54)$$

また、各有機酸の電離は式(55)から求めることができる。各有機酸イオンの濃度は式(55)の i にそれぞれの添字を代入して、吉草酸イオンは $S_{\text{va-}}$ 、酪酸イオンは $S_{\text{bu-}}$ 、プロピオン酸イオンは $S_{\text{pro-}}$ 、酢酸イオンは $S_{\text{ac-}}$ と記述する。

$$dS_{i-}/dt = -k_{A/B}\{S_{i-}(K_{a,i} + S_{H^+}) - K_{a,i}S_i\} \quad \dots (55)$$

(3) pH計算

様々な物質が溶解している水溶液のpH計算方法は、数多く提案されているが、ここでは文献⁽⁵⁾を参考に計算した。計算方法の詳細については各文献を参照されたい。

2.12 気相および液相の物質収支

今回の研究ではメタン発酵槽に1日1回、規定量のバイオマス投入する半バッチ式を想定した。メタン発酵槽の内部には規定量の発酵液が投入されている。また、バイオマス投入する前には投入量と同量の発酵液をメタン発酵槽から排出し、メタン発酵槽の液量に変化しないようにした。発生したバイオガスは連続的にメタン発酵槽から排出されるものとした。

物質収支の計算に必要な数値はメタン発酵槽内の発酵液の体積 V_{liq} 、気相体積 V_{gas} 、投入するバイオマスの濃度 X_{in} 、HRT(水理的滞留時間)である。HRTは投入したバイオマスが排出されるまでの時間で、今回の場合はHRTを H 、投入量を V_{in} とすると $H=V_{\text{liq}}/V_{\text{in}}$ である。

計算方法としては、バイオマス投入と発酵液排出による各成分の変化をまず計算し、次に1日分のメタン発酵の反応の計算をする。これを所定の日数繰り返すこととした。

(1) 液相収支

1日1回行われるバイオマス投入と発酵液排出操作時の液相の濃度変化を計算する。バイオマス濃度 X_c は、バイオマス投入時に濃度が増加し、バイオマス投入後のバイオマス濃度を X_c' とすると、その変化は式(56)で表される。

$$X_c' = X_c + (X_{\text{in}} - X_c) / H \quad \dots (56)$$

水素イオン濃度は投入するバイオマスのpHが中性であるとして、式(57)から計算できる。なお、水相がアルカリ性の場合は水酸化物イオン OH^- の濃度を、水のイオン積 K_w を用いて水素イオン濃度を計算し、式(57)から計算する。

$$S_{H^+}' = S_{H^+} + (\sqrt{K_w} - S_{H^+}) / H \quad \dots (57)$$

その他の成分は排出されるのみなので、発酵液排出後の濃度 X_i' は単純にHRTを用いて式(58)のように計算できる。

$$X_i' = X_i(1 - 1/H) \quad \dots (58)$$

(2) 気相収支

気相のバイオガスはメタン発酵槽から連続的に排出される。バイオマスに含まれる成分はメタンと二酸化炭素で、条件によっては水素も含まれる。

気相のガス成分の濃度変化は物質収支から計算すると式(59)で計算することができる。各ガス成分の濃度は各成分の添字を式(59)の i に代入して、メタンは $S_{\text{gas,CH}_4}$ 、二酸化炭素は $S_{\text{gas,CO}_2}$ 、水素は $S_{\text{gas,H}_2}$ である。

$$dS_{\text{gas},i}/dt = -\frac{S_{\text{gas},i}q_{\text{gas}}}{V_{\text{gas}}} + r_{T,i}\frac{V_{\text{liq}}}{V_{\text{gas}}} \quad \dots (59)$$

ここで、 q_{gas} はメタン発酵槽からのバイオガス流出速度で式(60)から計算できる。また、式(60)中の P_{gas} はメタン発酵槽内の圧力で今回想定した設備構成では大気圧となるので $P_{\text{gas}} = 1.0 \text{ atm}$ 、 $P_{\text{gas,H}_2\text{O}}$ は水の蒸気圧で38℃の場合は文献値より $P_{\text{gas,H}_2\text{O}} = 0.065 \text{ atm}$ を用いた。

$$q_{\text{gas}} = \frac{RT}{P_{\text{gas}} - P_{\text{gas,H}_2\text{O}}} V_{\text{liq}}(r_{T,\text{CH}_4} + r_{T,\text{CO}_2} + r_{T,\text{H}_2}) \quad \dots (60)$$

2.13 計算方法

ここまで各成分の濃度変化を、各成分濃度の反応速度式として示した。各成分の濃度および物質の流れの概略を図6に示す。

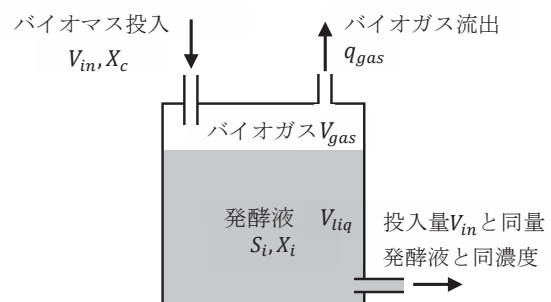


図6 濃度と物質フローの概略図

これらの式を連立させた連立微分方程式を解くことで各成分濃度の時間変化が計算できる。式(1)のような反応速度が濃度に比例する場合は解析的に微分方程式を解けるが、式(3)のMonod型の反応速度式は解析的に解くことはできない。そこでプログラムに微分方程式を解く関数を導入して計算を行った。また、今回は科学技術計算向けのライブラリが豊富なpythonをプログラミング言語に用いた。Monod型の反応速度式は陽解法を用いて微分方程式を解くと条件によっては発散してしまうので、陰解法に対応した関数odeintを選択した。

3. シミュレーション結果

今回制作したADM1によるメタン発酵の計算が、実際のメタン発酵をどの程度再現できているか実験と比較した。

3.1 実験装置

メタン発酵槽を想定し、小型の実験装置を製作した。実験装置の概略を図7に示す。反応容器内部には豚糞メタン発酵施設から採取した種菌から培養した発酵液が4.0 L入れられている。反応容器は二重構造になっており、外部に温水を流し反応容器内部を一定の温度に保てる構造になっている。バイオマスを反応容器に投入すると、バイオガスを発生させることができる。発酵液はマグネチックスターラを使用し常時均一になるよう攪拌した。また、発酵液の温度とpHを測定できるように、熱電対とpH計を設置した。

メタン発酵において温度は反応速度に大きな影響を与える。メタン発酵は中温(20～40℃)と高温(45～70℃)の2つの温度範囲で行われるのが一般的である。高温発酵は反応速度が速いが反応の安定化が難しく、逆に中温発酵は、反応速度は高温発酵に劣るが、高温発酵と比較して反応を安定化させることが容易である。実用化されているプラントの8割程度は中温発酵の設備である。今回は反応器内部の発酵液が中温メタン発酵に適している38℃になるように発酵の温度を調整した。

今回はバイオマスとして廃棄食パンを想定し実験を行った。水分を除いた固形分濃度が重量比で10%となるように、食パンを発酵に必要な栄養塩入りの水と混合し、ミキサーで粉碎してスラリーにした。前述した食品成分データベースの成分から計算すると、食パンの重量比10%のバイオマスは150 g-COD/Lの濃度となる。

実験の手順としては、まず投入する予定のバイオマスと同量の発酵液を容器下部から排出する。次に排出した発酵液と同量のバイオマスを反応容器上部から投入し、発酵液の量を一定にする。発生したバイオガスは反応容器上部から排出され、後段に設置したガスバックに捕集される。これを毎日繰り返しバイオガスの発生量と濃度を調査した。

今回はバイオマス投入量を100 g/dと200 g/dの2通り設定した。反応容器内の発酵液量が4.0 Lのため100 g/dの投入量の場合はHRTが40、200 g/dの場合はHRTが20となる。

3.2 実験とシミュレーションの比較

実験結果とADM1を用いたシミュレーションの計算結果を比較した。結果を表19に示す。実験値のメタンと二酸化炭素の発生量は日々の変動が大きいため毎日の測定値の平均値、アンモニア濃度とpHは実験経過とともに徐々に一定値に漸近する傾向があるので、最新の実験値とした。また、シミュレーションの計算値は、繰り返し計算を行い、ガス発生量などの計算値が一定になった時の値で、今回は計算上で365日経過後とした。

メタンと二酸化炭素の発生量はHRTが40の場合は良く一致した。HRTが20の場合は計算値が実験値より小さい結果となったが概ね一致している。現在の実験では同じ量のバイオマス投入しても日々のバイオガス発生量の変動が大きいことから、何かバイオガス発生に与えている要因がないか調査する必要がある。

バイオガス中のメタンガス濃度は、計算値が実験値に近い値となっている。食品成分データベースが実際の値に近く、各成分が計算に近い化学反応をしたと考えられる。

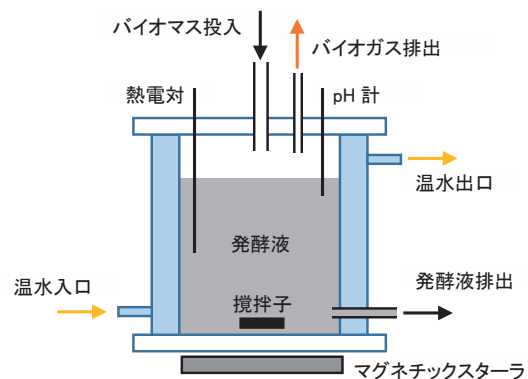


図7 実験装置概略図

表19 実験とシミュレーションの比較

	実験値		計算値	
	20	40	20	40
HRT				
メタン発生量 [L/日]	7.3	3.4	6.3	3.4
二酸化炭素発生量 [L/日]	6.5	2.6	5.4	2.9
メタン濃度 [%]	52.8	56.4	53.8	53.8
アンモニア濃度 [ppm]	790	1200	1010	1070
pH	7.21	7.48	7.06	7.09

アンモニア濃度は実験値と計算値が同程度の値となったが、計算値はHRTが20の場合と40の場合で濃度差が少ない結果となった。アンモニアはバイオマスに含まれるタンパク質中の窒素から生成すると考えられるため、食品成分データベースからのタンパク質量の推定は妥当であったと考えられる。実験値はHRTの違いによりアンモニア濃度の差が大きくなっている原因として、シミュレーションではタンパク質中の窒素はすべてアンモニアになる想定であるが、実際にはその他の物質にもなっていること、タンパク質の分解速度がシミュレーションより遅いことなどが考えられる。

pHについては、実験値は計算値よりもアルカリ性になっていた。数種類のイオンからなる水溶液のpHの計算はいくつか提案されているため、実験値に近くなるモデルを調査する予定である。

3.3 実機予測

実験値とシミュレーションの計算値が概ね一致していたことから、今回制作したADM1を用いたシミュレーションプログラムはメタン発酵をある程度予測できるものと判断した。ここでは、実際のプラントを設計する場合に、重要なパラメータであるHRTを変化させて、プラントに与える影響を調査した。

(1) バイオガス発生量

メタン発酵槽の発酵液の量を一定にして、HRTを変化させた場合に発生するバイオガスがどのように変化するかを、ADM1を用いたシミュレーションによって計算した。結果を図8に示す。発酵液量を一定と仮定しているため、HRTが減少するほどバイオマス投入量が増加し、バイオガス発生量は増加する。HRTが7以上であれば、メタンが生成する通常のメタン発酵であるが、HRTが6以下では水素が発生している。HRTを減少させると投入したバイオマスの排出速度が菌の増殖速度を上回って結果的に分解菌がなくなってしまう。これはウォッシュアウトと呼ばれる。メタン生成菌より、水素生成菌の方が増殖速度は速いためウォッシュアウトしにくい。そのため、HRTが6以下ではメタン生成菌がいなくなり、水素生成菌が増殖したことから水素が生成していると考えられる。HRTやpHを適切に操作し、水素を発生させる試みは行われているが⁽¹¹⁾、発酵の制御が難しいこと、エネルギー回収率が低いことなどから実用化には至っていない。そのため、実機ではメタンが生成する7以上にHRTを設定する必要があると考えられる。このようにシミュレーションによって最小のHRTを求めることができれば、バイオマス投入量などのバイオガス発電設備運用条件の設定や、設備の仕様決定に役立てることができる。

(2) メタン収率

投入したバイオマスが、どの程度メタンに変換されたかをメタン収率で評価した。メタン収率は発生したメタンのCODの、投入したバイオマスのCODに対する割合である。結果を図9に示す。今回は、分解されない成分をCOD全体の25%としているので、HRTを増加させると分解できるCOD量である75%程度に漸近していく。HRTを減少させると、メタン発酵が進む前に反応器から排出される割合が大きくなるので、メタン収率は低下する。HRTが40であれば投入したCOD量の71%をメタンガスに変換できるが、HRTが10では10%程度収率が低下する。投入するバイオマス量を一定とした場合は、HRTを大きくすると設備が大きくなり、初期投資の費用が高くなる。実際のバイオガス発電設備では発生したメタンから発電し、電力会社に売電することで設備の初期投資を回収するが、メタン収率が低下すると発電できる電力量は減少し、初期投資回収期間は長くなる。HRTからメタン収率をシミュレーションによって予想できれば、初期投資回収期間の予測や設備規模の決定など、設備を設計する上で非常に有用である。

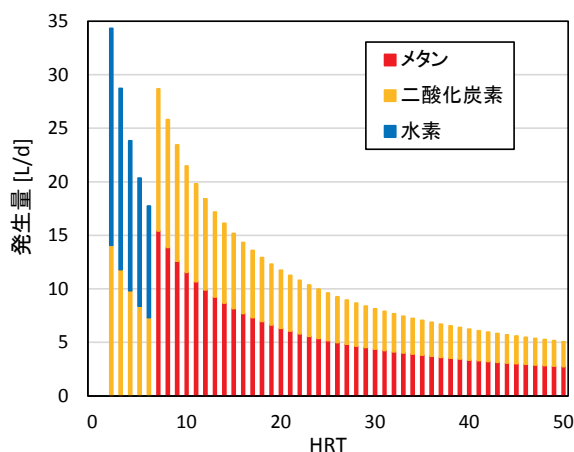


図8 バイオガス発生量のHRT依存性計算結果

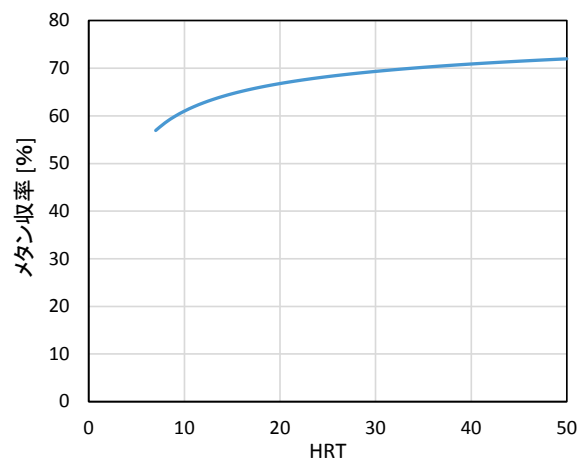


図9 メタン収率のHRT依存性計算結果

4. まとめ

嫌気性消化モデルADM1を用いてメタン発酵シミュレーションプログラムを制作し、バイオガス発生量、メタン濃度などを実験値と比較した結果、概ね一致させることができた。また、制作したシミュレーションからHRTを基準とした設備設計の指針となるバイオガス発生量およびメタン収率を計算することができた。今後の設備設計の最適化に利用できると考えられる。

加えて、シミュレーションではメタン発酵の反応過程で生成する酢酸などの有機酸や窒素の濃度、pHなどを逐次計算で求めることができる。これらの値はメタン発酵が順調に行われているか設備を管理する項目として非常に重要である。実際の設備のメタン発酵槽内部の状況を確認する手段としても今回のシミュレーションは有効である。

今回は反応速度定数をADM1の文献値の値をそのまま使用した。しかし、実際にはバイオマスおよびその形状によって変化する。今後は回分式の実験により利用するバイオマスに適した反応速度定数を求め、より現実に近いシミュレーションを行えるようにプログラムを改善していく予定である。

参考文献

- (1) 李：「メタン発酵技術の概要とその応用展望」JEFMA No.53 (2005)
- (2) Batstone, Keller, Angelidaki, Kalyuzhnyi, Pavlostathis, Rozzi, Sanders, Siegrist, Vavilin：「Anaerobic Digestion Model No.1」IWA Publishing (2002)
- (3) 野池、佐藤、安井、李、落、河野、渋谷、松本：「メタン発酵」技報堂出版株式会社(2009)
- (4) 「バイオマス廃棄物のメタン発酵(Vol.3)―反応解析によるプロセス合理化の検討―」国立研究開発法人科学技術振興機構低炭素社会戦略センター (2016)
- (5) Nguyen：「Modelling of Food Waste Digestion Using ADM1 Integrated with Aspen Plus」University of Southampton, Ph.D. Thesis. (2014)
- (6) 「食品成分データベース」文部科学省
<https://fooddb.mext.go.jp/>
- (7) 小原、足利、山本：「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」EICA No.12 (2007)
- (8) 牧内、松永、永田、末永、濱田、和佐野、森：「麦焼酎蒸留残渣からの醸造酢製造技術の実証」第21回熊本県産学官技術交流会講演論文集 (2007)
- (9) 江原：「実稼働浄化槽の総括酸素移動容量係数(酸素供給速度)及び酸素消費速度の測定方法の考案と水質悪化浄化槽の原因究明への利用」月刊浄化槽 No.465 (2015)
- (10) 本間：「散気装置の効率化に関する調査」東京都下水道局技術調査年報 (2002)
- (11) 三治、小沢、永井：「水素・メタン連続発酵プロセスによる紙混合生ゴミからの高効率エネルギー回収」日本エネルギー学会大会講演要旨集 vol.22 (2013)