

(15) 多段槽型上昇流スラッジベッド反応器による高効率脱窒素プロセスの処理特性

HIGH RATE PERFORMANCE OF DENITRIFICATION BY A MULTI-STAGED UPFLOW SLUDGE BED REACTOR

原田秀樹^{*}, 荒木信夫^{**}, 四蔵茂雄^{***}, 桃井清至^{*}

Hideki HARADA^{*}, Nobuo ARAKI^{**}

Shigeo SHIKURA^{***}, Kiyoshi MOMONOI^{*}

ABSTRACT; A multi-staged upflow sludge bed reactor was applied to denitrification process with an aim to enhance the process performance for the treatment of wastewater containing high strength nitrate nitrogen. The denitrifying cells grown in the upflow environment had a tendency to form granular sludge, whose settlability was significantly superior, i.e., SVI of sludge was achieved less than 10 (ml/g). Therefore, the granulation of sludge caused the maximum attainable biomass hold-up in the reactor to be 110,000 mg/liter as MLVSS equivalence. The retainment of high concentration of biomass leads to increase allowable volumetric loading rate to an order of magnitude greater, compared with that in conventional suspended growth system. From the continuous flow runs varied the influent substrate in the range of 200 to 800 mg NO₃-N/liter, the consumptive ratio, the true growth yield and the maintenance coefficient in USB reactor were evaluated to be 0.82 (g TOC removed/g NO₃-N reduced), 0.334 (g VSS/g NO₃-N) and 0.017 (g NO₃-N/g VSS·day), respectively. The progress of granulation was observed to be associated with the accumulation of extracellular polymer content in the sludge. In addition, the secondary effect of precipitation of insoluble Ca-salts in the sludge granules caused more improvement of their settlability.

KEYWORDS; Multi-staged upflow sludge bed reactor, Denitrification, Sludge granulation, High biomass hold-up, extracellular polymer, Ca-salts precipitation.

1. はじめに

近年、廃水の生物学的処理に、従来の活性汚泥方式のような浮遊増殖型反応器一辺倒から、より高濃度の生物維持が可能な付着増殖型反応器を適用しようとする気運が高まりつつある。なかでも、上昇流スラッジベッド型 (Upflow Sludge Bed: USB) 反応器は、充填床・フィルター方式のような生物閉塞や、流動床方式のような担体の流出による返送の問題等がなく、発生汚泥の固液分離が容易で、操作性にすぐれた反応器形式として有効である。USB反応器は、いわゆる付着担体を用いない充填床型反応器であり、その最大のメリットは汚泥の自己クランプ化 (集塊化) により沈降性のすぐれたグラニューールを形成し、きわめて高濃度のバイオマス・ホールドアップが可能であり、その結果、飛躍的に高容積負荷を許容できることである。

本研究は、肥料、火薬、石油等の化学工場や火力・原子力発電所から排出される高濃度硝酸性窒素含有廃液の脱窒素プロセスを対象として、より高速・効率的な革新的バイオリアクターとして、多段槽型攪拌式上昇流スラッジベッド反応器を開発し、その処理特性を検討したものである。

既報¹⁾では、本実験と同一反応器、基負条件を用いた非定常実験系で 23.1 kg NO₃-N/(m³·day)の限界

* 長岡技術科学大学建設系 Dept. of Civil Eng., Technological Univ. of Nagaoka

** 三機工業株式会社技術研究所 Techni. Inst., Sanki Indus. Co. Ltd.

*** 横浜下水道局 Dept. of Sewage Works, Yokohama City Government

許容負荷を発揮したことを報告した。

ここでは、(1)流入基質濃度を4段階（200,400,600,800mg NO₃-N/ℓ）に変化させる連続実験によって、脱窒プロセスとしての本反応器内の窒素、炭素の形態変化を完全追跡し物収支を検討する。

また、(2)高濃度生物維持を支配する汚泥のグラニュール形成機構を2種類の上昇流スラッジベッド反応器で検討する。

2. 実験方法および条件

2-1. 実験装置

Fig-1に実験装置の概要を示す。反応器は内径10cm、塔高100cmのアクリル製カラムであり、反応容積は706ℓである。カラム底部から多孔板（直径10cm、孔径6mm×25個、開孔率9%）が8枚10cm間隔に設置されており、各段槽は攪拌羽根によって連続攪拌（8rpm）されている。高さ85cmの位置に逆ロート状の沈澱器が設置され、汚泥とガスの分離・沈降とガス捕集が行なわれている。

2-2. 実験条件

実験は2系列行なった。第1系列は、流入基質濃度を4段階（200, 400, 600, 800 mg NO₃-N/ℓ）に変化させて、連続実験を行なった。それぞれをRun C1, C2, C3, C4とする。第2系列は、流入NO₃-N濃度200 mg/ℓで一定とし、装置形状の異なる反応器を2基連続運転し、汚泥のグラニュール形成過程を検討した。Run D1は、Fig-1に示したものと同一形状の反応器を用い、Run D2では、多孔板と攪拌を取り除いた以外はRun D1と同一条件である。

流入基質の線速度は、両実験系とも同一で、1 cm/minすなわち水理学的滞留時間は90 minに設定した。また、第1実験系、第2実験系はそれぞれ20℃、25℃に制御した恒温室内で行なった。

2-3. 供試汚泥

第1実験系のRun C1に用いた種汚泥はFig-1の装置で、Table-1と同一基質組成（NO₃-N濃度200 mg/ℓ）で連続培養し、流出した汚泥を長期間無基質・嫌気的狀態におかれたものを用いた。その汚泥は自己分解によってグラニュールが微小化・崩壊傾向を示していた。種汚泥投入後、約1カ月間1.5 (kg NO₃-N/m²・day)（流入NO₃-N濃度100 mg/ℓ、水理学的滞留時間90分）で馴養した後、実験開始した。Run C2～C4はそれぞれ、前のRunの終了後流入基質濃度を変化させて引き継がれた。

第2実験系（Run D1, D2）では、長岡市下水処理場（合流式）の余剰活性汚泥を1mmメッシュスクリーン通過後、自然沈降によって16540 mg MLSS/ℓ（VSS/SS比：53.2%）に濃縮したものを、7ℓずつ植種した。

2-4. 基質組成

基質は窒素源として硝酸ナトリウム、水素供与体としてメタノールを用い、有機炭素源が制限とならぬよう（CH₃OH/NO₃-N）比を3.0に維持した。Table-1にそれぞれの実験系で用いた基質組成を示す。

2-5. 分析方法

流出水中の溶解性有機炭素、無機炭素はTOCアナライザーで、汚泥内炭素、窒素含量はCNコーダーで測

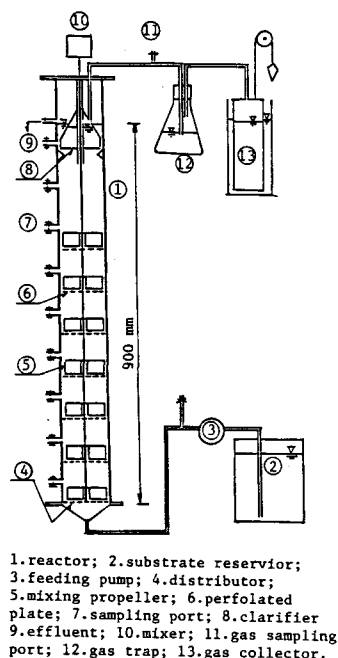


Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus.

Table-1 Substrate composition.

Component (mg liter ⁻¹ *)	Run C	Run D
NO ₃ -N (as NaNO ₃)	200, 400, 600, 800	200
CH ₃ OH	3 times of NO ₃ -N	232
KH ₂ PO ₄	125	6.0
MgSO ₄ ·7H ₂ O		3.0
CaCl ₂		0.4
CuSO ₄ ·5H ₂ O		0.08
MnSO ₄ ·H ₂ O		0.06
NaMoO ₄ ·2H ₂ O		0.2
ZnCl ₂		0.12
FeCl ₂		0.0095
CoCl ₂ ·6H ₂ O		

* diluted with tap water.

定した。発生ガス組成はTCDガスクロマトグラフィーで分析した。汚泥内無機成分 (Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn, Al, Cu) は硝酸-硫酸法 (下水試験方法) あるいは硝酸-過塩素酸法 (土壌養分分析法²⁾) による湿式分解後原子吸光度法で分析した。汚泥内全リンは 600 °C 灰化による乾式分解 (下水試験方法) 後、モリブデン青法によって定量した。シリカ (Si O₂) は塩酸・過塩素酸湿式分解後、白金るつぼ内でフッ化水素酸による揮散法 (JIS k0101) で定量した。汚泥グラニュールの粒径は実体顕微鏡写真より測定した。また、細胞外ポリマーの抽出は 0.1N Na OH による滝口法³⁾ により、還元糖の分析はアンスロン法で行なった。走査電顕用試料作成は、1 % グルタルアルデヒド固定後、エタノール・シリーズで脱水し臨界点乾燥後カーボン蒸着した⁴⁾。使用機器は JXA733 型走査電顕 (XMA 付, JOEL 長岡技科大・分析計測センター) である。

3. 結果と考察

3-1. 流入 NO₃-N 濃度変化連続実験

Run C1 から C4 の流入, 流出の NO₃-N, TOC 濃度の経時変化を Figs. - 2, 3 に示す。NO₃-N はいずれの RUN も流出水には残存せず, 除去率は 99% 以上であった。Run C4 では 12.9 kg N/(m²·day) の容積負荷を許容したことになる。実験期間中, 流出水中には NO₂-N は検出されなかった。また, 流出水中の NH₄-N は Run C1 ~ C4 で 0.2 mg/l ~ 0.7 mg/l, ケルダール性 N は 1.6 ~ 2.3 mg/l であった。流入の pH は 6.5 であるが, 流出 pH は脱窒反応によるアルカリ度生成のため Run C1 ~ C4 で 9.2 ~ 9.5 まで上昇している。

Fig-4 は, ガス生成速度と流出水と流入水の無機炭素濃度の差の経時変化である。GC による生成ガスの組成分析の結果, Run C4 で微量のメタンが検出されたものの 99% 以上は N₂ ガスであった。すなわち硝酸呼吸により生成した無機態炭素は pH の上昇によってイオン態として溶解し生成ガス中には存在しなかった。

Run C3 と C4 の終了時に測定したベッド高さ方向の NO₃-N, 生物濃度 (MLVSS) と水温の各プロファイルを Fig-5 に示す。流入基質約 600 mg NO₃-N/l, 800 mg NO₃-N/l はそれぞれ水理学的滞留時間 40 分, 50 分で完全に除去されているのがわかる。また, 高濃度生物による活発な硝酸呼吸による生成熱のため, 水温は約 20 °C からベッド上層へいくにしたがって上昇し, Run C4 の底部より

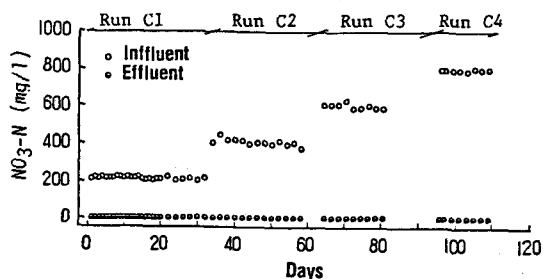


Fig.-2 Time course of NO₃-N in the influent and the effluent.

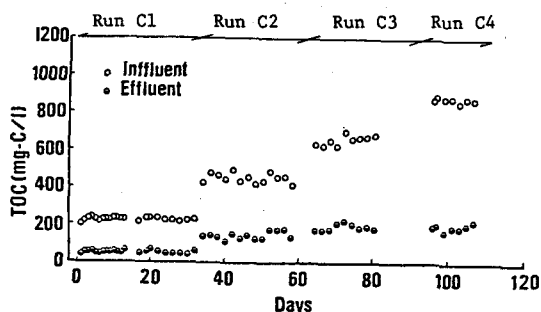


Fig.-3 Time course of TOC in the influent and the effluent.

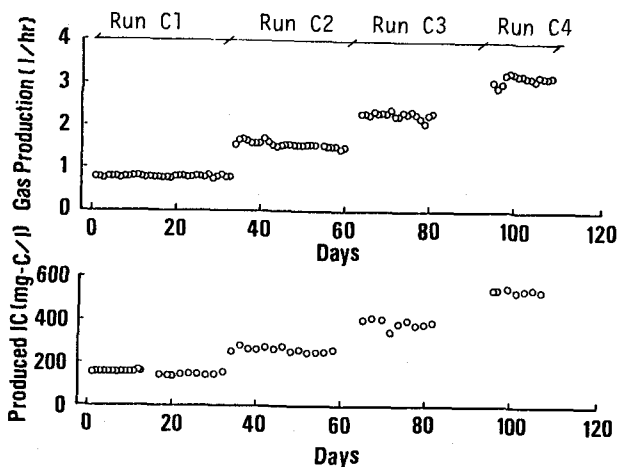


Fig.-4 Time course of gas production rate (upper) and inorganic carbon concentration in the effluent (lower).

45cmの位置では26.4℃に達している。温度上昇による脱窒比活性の増加を考慮したカラム縦方向の基質除去プロファイルのモデル化とその予測結果は既報¹⁾で報告したので、ここでは論じないが、Bosman⁵⁾も流動層型脱窒プロセスでの高濃度硝酸性廃水処理で14℃の温度上昇を報告している。

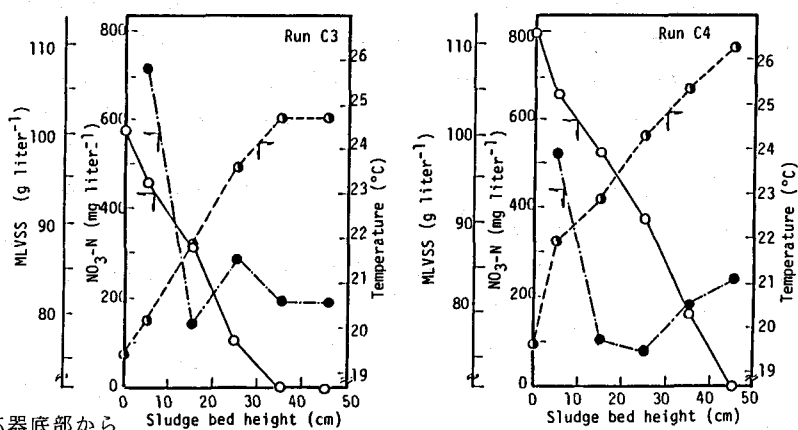


Fig. 5 Profiles of substrate, biomass hold-up and temperature along reactor height. (○): $\text{NO}_3\text{-N}$ (mg/L), (●): MLVSS (g/L)

各段槽内の汚泥濃度を反応器底部から10 cm ~ 50 cm 層としてMLSS, (MLVSS / MLSS) 比の経日変化を示したものが Figs. - 6, 7 である。MLSSはRun C1, C2の期間では増加し, C3, C4の期間では減少傾向を示している。一方, (MLVSS / MLSS) 比の経時変化はその逆の傾向に対応している。また, MLSSのプロフィールは反応器下段ほど高濃度に維持されているが, (MLVSS / MLSS) 比は下段にいくに従って低下している。Run C1~C2の (MLVSS / MLSS) 比の下降は、後で言及するように、グラニュール内の無機成分の蓄積速度が、汚泥の有機体合成速度を上まわるためと思われる。Run C3~C4では、流入基質濃度が高くなった為、逆に有機体合成速度が大きくなり汚泥の (VSS / SS) 比が上昇し、また活発な脱窒作用の結果、グラニュール内外の生成ガスホールドアップの増大によって、MLSSが減少するものと考えられる。最下段の10 cm 層では、MLSSの最大値は170,000 mg / l もの値に達している。これは、Klapwijk⁶⁾らの脱窒USB反応器で得られた生物濃度24,000 ~ 60,000 mg SS / l と比較すると、数倍大きな値となっている。

このことは、多孔板仕切りによる多段槽化と攪拌の効果によるものと考えられる。

Fig. - 8に各段槽の汚泥のC/N含量比の経時変化を示す。4.7から5.4の範囲で下段

の汚泥はほどC/N含量比は大きくなる傾向がみられる。下段の汚泥は基質が十分に供給され細胞外多糖類のような貯蔵物質が蓄積されやすくC/N含量比が高くなるものと思われる。逆に、上段の汚泥層は内生状態にあ

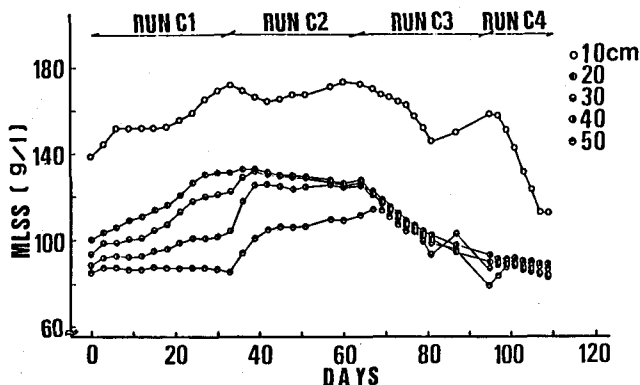


Fig. 6 Time course of biomass hold-up in sludge bed as MLSS equivalence.

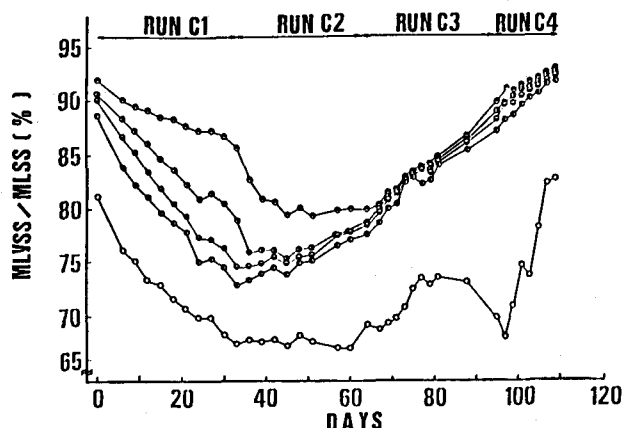


Fig. 7 Time course of (MLVSS/MLSS) ratio. Symbols are the same as in Fig. 6.

り C/N 含量比が低下するものと考えられる。

Fig. - 9 は、流出水中の SS 濃度の経時変化である。Run C1 では 30 mg/l まで徐々に増加し、C2 以降では $40 \sim 70 \text{ mg/l}$ の範囲にあった。流水 SS は懸濁性のものと、肥大化したグラニュールが内部にガス腔をかかえて浮上流出するものの 2 形態がある。Run C1 では、その大部分は懸濁性 SS であったが、Run を追うごとに減少し、逆にグラニュール状のものが増加し、Run C4 では懸濁性 SS はほとんど観察されなかった。

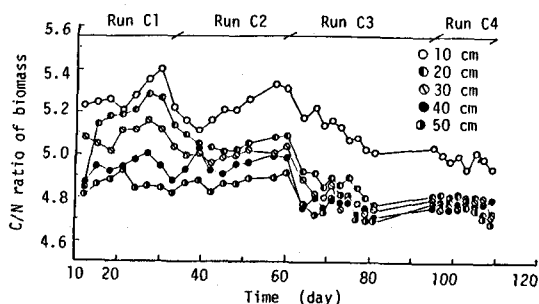


Fig.-8 Time course of sludge (C/N) ratio.

以上の連続流実験の結果を基に、本反応器システムの炭素と窒素の物質収支に関して考察を進めてみる。

Fig. - 10 は除去 $\text{NO}_3\text{-N}$ と消費された有機態炭素の量論的關係を示したものである。図より除去 $\text{NO}_3\text{-N}$ に対する除去 TOC は $0.82 (\text{g TOC/g NO}_3\text{-N})$ と評価される。

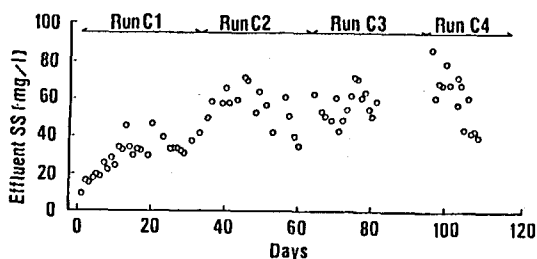


Fig.-9 Time course of SS in the effluent.

ちなみに、細胞合成成分を考慮しない硝酸呼吸のみに用いられる化学量論的要求量は $0.714 (\text{g TOC/g NO}_3\text{-N})$ である。COD 換算すると本実験系の Consumptive ratio は $3.28 (\text{g COD/g NO}_3\text{-N})$ となる。メタノールに関しての文献値 $3.72 (\text{Mc Cartty}^7)$ 、 $3.77 \sim 4.16 (\text{Engberg}^8)$ と比較するとかなり小さい値となっている。同様に、各 Run を通しての線形関係から (生成 N_2 / 除去 $\text{NO}_3\text{-N}$) 量比は $0.98 (\text{g/g})$ 、(生成 IC / 除去 TOC) 量比は $0.83 (\text{g/g})$ が得られた。

Fig. - 11 は、比増殖速度 μ と比基質消費速度 ν の關係を示したものである。比増殖速度は 1 日当たりの流出生物量とサンプリングの為に排出した生物量と反応器での増減した生物量の和を、反応器内全生物量で除したものである。比増殖速度の逆数である平均汚泥滞留時間 (汚泥令) は Run C1 ~ C4 でそれぞれ 54, 30, 19, 12 day 程度である。線形回帰の傾きと切片から真の収率と維持定数がそれぞれ $Y_G = 0.334 (\text{g VSS/g NO}_3\text{-N})$ 、 $m = 0.017 (\text{g NO}_3\text{-N/g VSS} \cdot \text{day})$ と評価される。

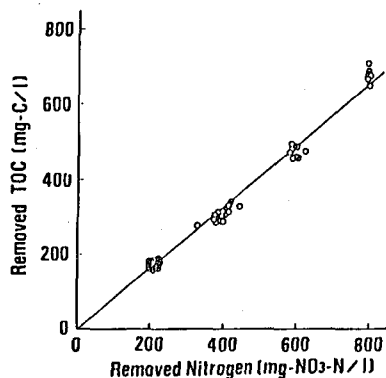


Fig.-10 Relation between removed nitrogen and removed TOC.

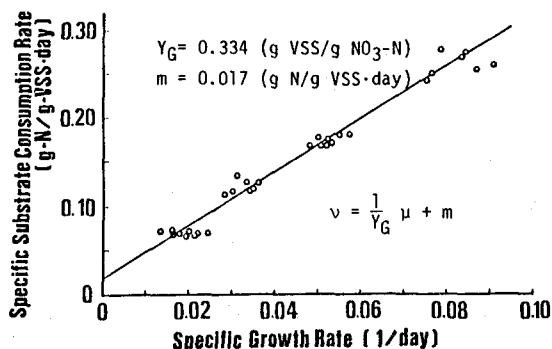


Fig.-11 Relation between specific growth rate and specific substrate consumption rate.

Fig.-12 に各Runの窒素と炭素の物資収支を示した。流出水中の(有機態+NH₄態)窒素は微量なので無視したが、いずれのRunも100%近い回収率を示している。窒素バランスではRun C1～C4で除去された窒素のうち2.7, 3.0, 3.2, 3.3%が菌体合成に組み込まれる。残りの除去窒素量はN₂ガスとして回収され、その結果前述の0.98(g N₂/g NO₃-N)とほぼ一致する。炭素バランスでは、消費炭素量のうち菌体構成成分として同化された割合は、Run C1～C4でそれぞれ16.2, 19.4, 19.6, 18.3%となった。すなわち、流入基質濃度が高くなるにつれて全基質消費量のうち内生維持に費いやされる割合が減少し、同化割合が上昇する。

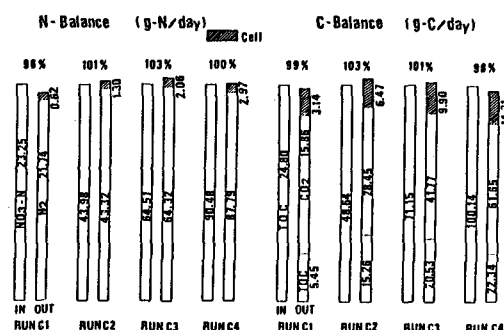


Fig.-12 Mass balances on nitrogen and carbon throughout Runs C1 to C4.

次に Fig.-7 にみられるように汚泥グラニュールの不揮発成分に興味深い傾向が示されたので、その内容

Table-2 Contents of carbon, nitrogen and inorganic elements in sludge.

Run	Run C1					Run C2					Run C3					Run C4				
Bed height (cm)	10	20	30	40	50	10	20	30	40	50	10	20	30	40	50	10	20	30	40	50
Carbon *	51.12	51.31	51.41	50.99	51.32	51.48	51.92	51.91	52.08	51.81	50.84	51.80	51.60	51.87	52.25	51.57	52.42	52.51	52.50	53.03
Nitrogen *	9.71	9.89	10.13	10.34	10.58	9.89	10.30	10.39	10.51	10.64	9.96	10.66	10.77	10.89	10.99	10.37	10.96	10.99	11.10	11.15
Ca**	ND	ND	ND	ND	ND	11.67	7.27	6.47	6.87	6.13	9.93	4.20	3.87	3.73	3.60	5.80	1.24	1.37	1.11	0.85
Total-P**	ND	ND	ND	ND	ND	5.02	3.89	2.32	2.79	3.16	4.53	2.33	1.93	2.16	1.92	3.94	2.47	2.20	2.19	1.85
Na**	ND	ND	ND	ND	ND	0.30	0.37	0.35	0.38	0.46	0.43	0.49	0.59	0.61	0.54	0.22	0.62	0.85	0.79	0.97
K**	ND	ND	ND	ND	ND	0.31	0.40	0.31	0.27	0.23	0.37	0.47	0.41	0.45	0.45	0.20	0.66	0.65	0.60	0.71
Mg**	ND	ND	ND	ND	ND	0.54	0.45	0.39	0.42	0.39	0.47	0.31	0.29	0.28	0.29	0.13	0.20	0.20	0.19	0.18

*: g/g MLVSS (%); **: g/g MLSS (%); ND: not determined.

を把握するため無機成分含量を分析した結果をTable-2に示す。表に載せた元素以外にCu, Fe, Al, Siも分析したが微量だったので省略する。Ca, Mg, T-Pは反応器底部から上層へと減少する傾向があり、さらに流入基質濃度が増加するにつれて減少し、Fig.-7の(VSS/SS)比と負の強い相関性を示している。特に、測定した無機物量に占めるCa量の割合は65%～18%まで変化しており汚泥不揮発成分の増減はCa塩に起因していると考えられる。この現象については、後述の3-2節の実験系でも考察する。

3-2. グラニュール形成におよぼす多段槽化効果

Fig.-2に示したような多孔板で多段槽化したUSB反応器と、いわゆるプロトタイプのUSB反応器(Fig.-1から多孔板と攪拌を取り除いたもの)を用いて、余剰活性汚泥を種汚泥としてグラニュールの形成過程を追跡した対照実験を行なった。

Fig.-13は、スタートアップからのNO₃-N除去率の経時変化である。20日程で除去はほぼ100%に達し、それに応じて流出水pH(流入pHは6.6)は9.2に達し一定となった。ガス生成速度の推移も同様の傾向を示し約800 ml/hrで平衡状態となった。

本実験は容積負荷3.2(kg NO₃-N/m³・day)と許容負荷よりもかなり低いところでの実験条件であり、処理成績の面からは、Run D1とD2には差が生じなかった。

Figs.-14, 15はRun D1, D2における反応器底部からの軸方向の汚泥濃度プロファイルの経時変化である。ベッド内の生物濃度は着実に増えつづけ、Run D1の最下段槽では75日目160,000mg/ℓ以上にも達した。Run D1では反応器軸方向

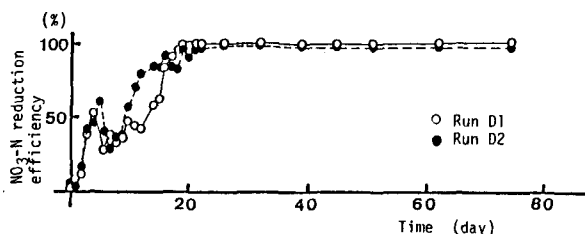


Fig.-13 Time course of nitrate nitrogen reduction efficiency.

に明確な汚泥濃度プロファイルが認められ、上段のベッドほど低くなる。一方、Run D2では汚泥濃度は反応器軸方向にほぼ均一に分布しており、80日目には約80,000 mg SS/ℓであった。実験終了時にRun D1の

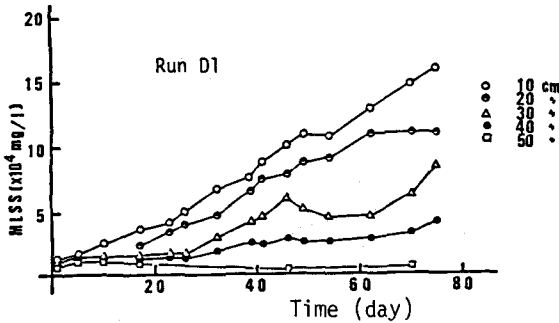


Fig.-14 Time course of biomass hold-up as MLSS equivalence in Run D1.

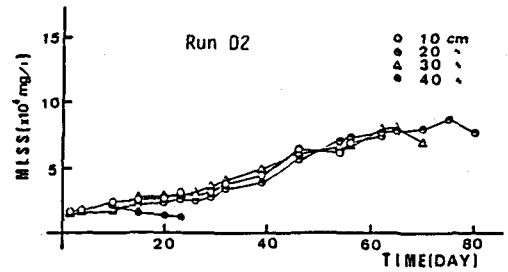


Fig.-15 Time course of biomass hold-up as MLSS equivalence in Run D2.

反応器内の全生物乾燥重量を測定したところ、340 gであり、その時のベッド高からベッド内の平均生物濃度を算出すると100,800 mg SS/ℓであった。

Fig.- 16に、スラッジベッド各層の汚泥の (VSS/SS) 比の経時変化を示す。Run D1の最下段の汚泥の (VSS/SS) 比は、初期20日間に急激に92%まで上昇した。この時点のベッドのMLSS濃度は約32,000 mg/ℓにすぎないが、その後 (VSS/SS) 比は下降し、最終的に64%に達し、MLSS濃度は160,000 mg/ℓと極めて高濃度にまで蓄積される。10 cm層よりも上段の汚泥も一度 (VSS/SS) 比が上昇し、やがて減少するという傾向をとった。Run D2では、反応器軸方向の相違は認められずD1の各段槽の平均値パターンをみせている。

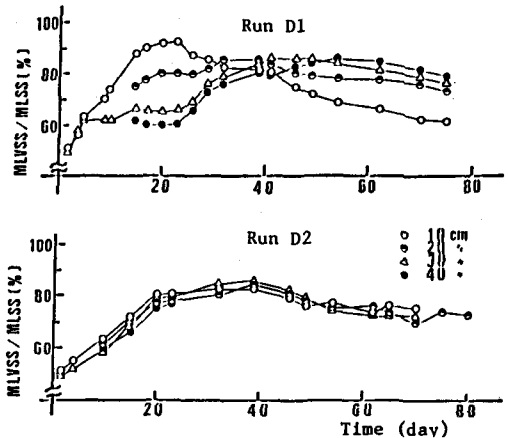


Fig.-16 Time course of (MLVSS/MLSS) ratio in Runs D1 and D2.

汚泥のグラニュール形成に伴う平均粒径の推移をFig.- 17に示す。Run D1の10 cm, 20 cm層の粒径は10日から30日の期間で増大し、グラニュール形成を示している。それ以後は、若干減少し、1.5 mm程度のほぼ一定の粒径で平衡に達している。Fig.- 16と照らし合わせると、ある程度グラニュールが形成されて、その後で不揮発成分の蓄積が進むことを示唆している。また、30 cm, 40 cm層の粒径は80日間ゆっくりと増加しつづけるが、これは基質が存在する下段で形成されたグラニュールが多孔板を通して上段槽へ交換されるためである。また、Run D1のグラニュールは、粒度分布の分散が小さく、均一化しているのに対し、Run D2ではグラニュール同志が合着して一部大型化してゆく傾向がみられ、多段槽化・攪拌の効果の差が顕われていた。

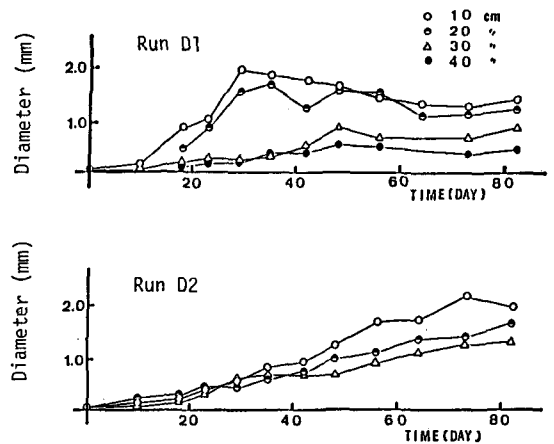


Fig.-17 Time course of mean diameter of granular sludge.

グラニュール形成に伴う沈降性改善効果は、Fig.- 18のSVIの経時変化から明瞭に観察される。Run D1

の最下段槽の最終SVI値は48 (ml/g)，Run D2でも8.6 (ml/g)であった。ここでSVIとともにPCV (Packed Cell Volume, ml/g)という汚泥の圧密性を表わす指標を用いて考察する。PCVは混合液をヘマトクリット管によって遠心分離し、その単位汚泥重量あたりの沈澱汚泥容積を求めたものである。本実験では2000rpm ($732 \times g$)で遠心操作した。初期投入汚泥のPCVは115 ml/g であり、(SVI/PCV)比は4.64であった。Run D1の75日目の10 cm, 20 cm, 30 cm, 40 cm層の(SVI/PCV)は、それぞれ、1.04, 1.19, 1.38, 1.40と変化した。すなわち、自然沈降状態の汚泥の容

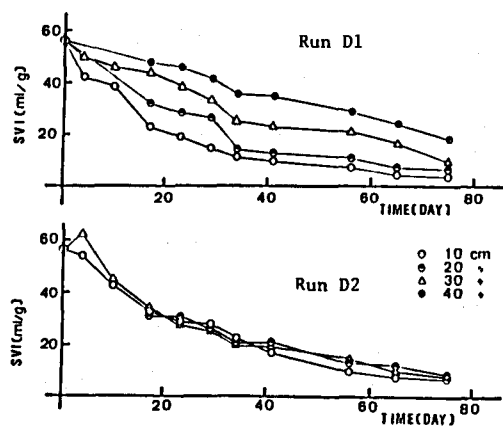


Fig.-18 Time course of Sludge Volume Index.

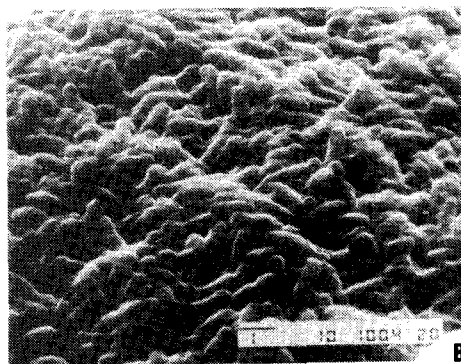
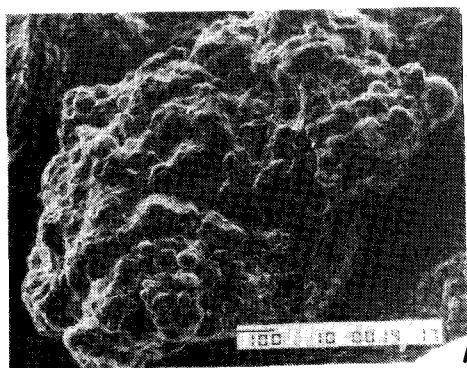


Photo.-1 Scanning electron micrographs of granular sludge. (A): 100x (bar represents 100 μm), (B): 10,000x (bar represents 1 μm).

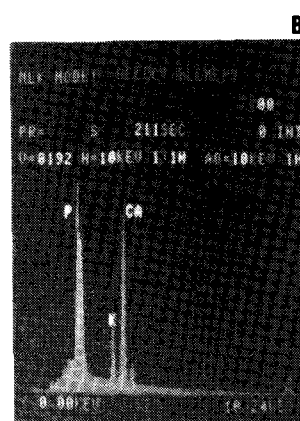
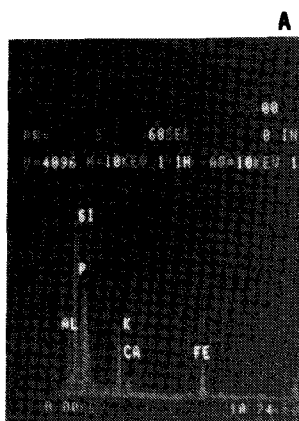


Photo.-2 Qualitative analysis of inorganic elements in sludge by XMA. (A): inoculum sludge, (B): granular sludge

積と遠心加速度で強制的に圧密状態とした汚泥の容積は、グラニュールが形成されるにつれてほとんど同程度になる。このことは、グラニュール汚泥がいかに緻密にクランプ化しているか、そして、何故本反応器がかくも高濃度の生物を維持できるのかを、よく説明している。

Photo.- 1 はRun D1 の20日後の最下段槽から採取したグラニュールの走査電顕写真である。(A)は低倍率でグラニュールの形態を観察したもので、小さな単位で成長したグラニュールが合体して拡大化してゆく過程が推察される。(B)の高倍率では1～2 μm 程度の桿菌表面がカプセル状の細胞外ポリマー・マトリックスによって覆われ細胞相互を接着している様相がよく観察される。

Photo.- 2 の(A), (B)は初期投入汚泥と上記グラニュール汚泥のX線マイクロアナライザー (XMA)による無機元素組成の定性分析結果である。投入汚泥の主要無機成分であるSi, Fe, Alは、グラニュール汚泥ではもはや消滅し、かわりにCaとPの含有量が増加しているのが観察される。

Fig.- 19に示すように、原子吸光度法によって測定した汚泥内主要無機成分の推移も、XMAの定性的結果と同様の傾向を示している。Run D1 の10 cm層の76日目には、Ca, Mg, Pは、初期の17 倍、3 倍、3 倍にそれぞれ増加している。上記3 元素で汚泥不揮発性成分の45 %を占め、特にCa は26 %をも占めている。

Klapwijk⁹⁾らも脱窒USB反応器で基質としてCa (NO₃)₂を供給して、汚泥内への多量のCa塩の沈積現象 (Ca含量としてTSの14～32%)を報告している。また、Arvin¹⁰⁾も硝酸呼吸している生物膜の内部のpHは、生成アルカリ度が外部へ拡散されにくい為、液相pHよりも上昇しリン酸カルシウムの沈積が生じることを指摘している。そこで、土壌分析法¹¹⁾に従って、実験終了時のRun D1, D2 の10 cm層のグラニュール汚泥の無機炭素含量を測定したところ、それぞれ94, 81.6 mg IC/g SSであった。グラニュール内の炭酸塩がすべてCa 態と仮定すると、汚泥灰分中に占めるCaCO₃の割合は22 %, 27 %であり、Total Caの34 %, 52 %がCaCO₃ - Ca に相当するということになる。また、P 含有量の増加からリン酸カルシウムのグラニュール内沈積も考えられる。

Fig.- 20は0.1N NaOHで抽出した細胞外ポリマーの炭水化物含量と汚泥性全炭水化物含量の比の経時変化である。グラニュールの形成に伴って増加し、Run D1, D2 の10 cm層では細胞外糖が全糖の7割前後を占めるまで蓄積している。このことは、写真1からも観察されるように、細胞同志の付着・自己クランプ化に細胞外多糖類の分泌が大きく関与してい

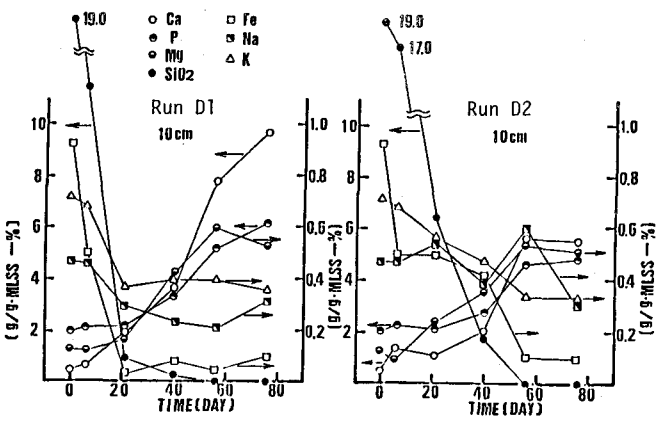


Fig.-19 Time course of inorganic elements contents in sludge.

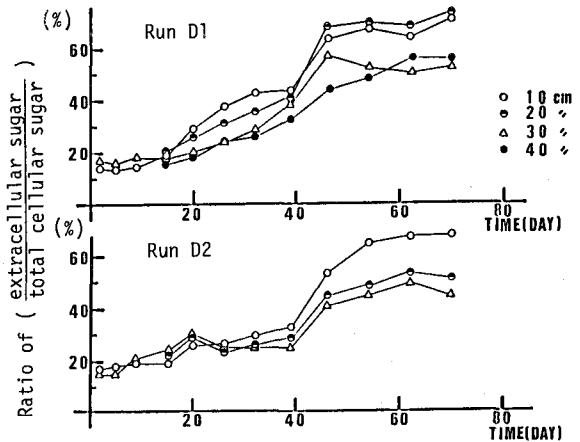


Fig.-20 Time course of ratio of extracellular sugar to total cellular sugar.

ることを示唆している。

しかしながら、どのような化学的構造と性質をもった細胞外ポリマーが、どのような条件下で分泌され、どのようにして細胞相互が付着させるのか、その詳細は今後の研究課題である。

以上を総合すると、グラニュールの形成メカニズムは次のように考えられる。まず初期の段階で、活発な細胞外ポリマーの分泌により細胞相互が付着しあいながら小さなクランプを形成し、それらが融合しあいながらしだいにより大きなグラニュールに成長してゆく。次に、二次的な効果として、増大したグラニュールの内部は脱窒反応により生成されるアルカリ度の蓄積の結果、pHが上昇し不溶性のCa塩の沈積を形成し、汚泥灰分含量の増加をもたらす、グラニュールの沈降性をさらに改善する。

4. 結 論

(1) 多段槽型上昇流スラッジベッド反応器を開発し、高濃度含窒素廃水の脱窒プロセスに適用し、その処理特性を検討した。汚泥は沈降性の著しくすぐれたグラニュールを形成し、ベッド容積当たり最大110,000 mg MLVSS/lの生物量保持が可能であった。その結果、従来の浮遊増殖型反応器の数十倍の高効率処理を許容できる。

(2) 本プロセスの(消費TOC/除去NO₃-N)比は0.82(g/g)、(生成N₂/除去NO₃-N)比は0.98(g/g)であり、窒素に対する真の増殖収率は0.334(g VSS/g NO₃-N)、維持定数は0.017(g NO₃-N/g VSS・day)と評価された。

(3) 汚泥のグラニュール形成には、細胞外分泌多糖類の蓄積が関与し、さらに二次的な効果としてグラニュール内に不溶性Ca塩を沈積し沈降性を改善する。

(4) 多孔板で多段槽化した攪拌型スラッジベッド反応器は、段槽化せずに発生ガスで混合されるスラッジベッド反応器と比較して、グラニュール径の均一化、極度のグラニュールの肥大化防止とより高濃度の生物保持が可能であるという点で有効である。

なお、本研究は文部省科学研究費(奨励研究(A))により一部補助を受けたことを付記する。

参 考 文 献

- 1) 桃井, 原田, 高橋: 土木学会第38回年次学術講演会概要集第2部 777 1983
- 2) 土壤養分測定法委員会編: 土壤養分分析法, 養賢堂 1980
- 3) 滝口洋: vol 13, No 3~6. 用水と廃水 1971
- 4) 鈴木, 永谷訳: 医学生物学のための走査電子顕微鏡入門, 丸善 1979
- 5) Bosman, J. et al: *Prog. Wat. Tech* vol 10 Nos. 5/6 297, 1978
- 6) Klapwijk, A. et al: *Wat. Res.* vol.15 1 1981
- 7) Mccarty, P. L. et al: *Proc 24th Indus Waste Conf, Purdue Univ.* 1969
- 8) Engberg, D. J. et al: *Wat Res* vol.9 1975
- 9) Klapwijk, A. et al: 205 chap.12 in *Biological Fluidized Bed Treatment of Water and Wastewater* (edi by P. F Cooper) Ellis Horwood Ltd., 1981
- 10) Arvin, E. et al: *Wat. Sci. Tech* vol.14 1505 1982
- 11) 京大農芸化学教室編: 農芸化学実験書第一巻, 産業図書, 1979