

(20) 上昇流スラッジブランケット反応器 (UASB) による高速メタン発酵特性

HIGH RATE PERFORMANCE OF METHANE FERMENTATION BY
UPFLOW ANAEROBIC SLUDGE BLANKET REACTOR (UASB).

原田秀樹*, 桃井清至*, 藤井伸夫**, 帆秋利洋***

Hideki HARADA*, Kiyoshi MOMONOI*

Nobuo FUJII**, Toshihiro HOAKI***

ABSTRACT; Two continuous flow experiments were conducted using a multi-staged upflow sludge blanket reactor applied to a methane fermentation process for the treatment of a medium strength industrial wastewater. The first experiment was made to investigate the temperature dependence of the UASB process performance in the range of 25°C to 15°C with a mixture of starch and sucrose as a substrate at four fixed loading rates, 3.0, 4.5, 6.0 and 9.0 KgCOD/m³·day. At the higher loading rate and/or the lower temperature, i.e., at temperatures lower than 19°C for a loading rate of 6.0 KgCOD/m³·day and at lower than 21°C for 9.0 KgCOD/m³·day the process performance of methanogenesis remarkably deteriorates due to the accumulation of undegraded starch grains into the granular sludge. This phenomenon results in the failure of methane fermentation process because the liquefaction of solid substrate may be a limiting step of the overall process.

The second experiment was performed to examine the sludge granulation process during a start-up period of UASB system using two types of reactor configuration fed on a mixture of volatile fatty acids. The filamentous growth of *Methanothrix* genus is a deterministic factor of the sludge granulation, causing high biomass retainment in the reactor as well as enrichment of high activity methanogenic bacteria. Furthermore, crystallization of Calcium-Phosphate (CaHPO₄·2H₂O) is valid for an artificial enhancement of sludge granulation, leading a shortening of start-up period of UASB reactor.

KEYWORDS; Upflow sludge blanket reactor (UASB), Methane fermentation, Sludge granulation, High biomass retainment, *Methanothrix* genus, Calcium-Phosphate crystallization.

1. はじめに

一般に、有機性汚濁物質 CODcr 1ton を除去するのに、好気性処理 (活性汚泥法) では、エアレーションに 1100kwh を費やし、400-600kg の余剰汚泥を生成するといわれている。これに対し、嫌気性処理では 1.1×10^7 Btu のメタンエネルギーが回収でき、余剰汚泥も 20-150kg 程度にまで低減でき、基本的にはきわめて経済的な処理といえる。¹⁾

しかし、従来は CODcr 3000mg/l 以下の中、低濃度廃液に対しては、メタン生成菌の増殖速度が遅く、菌体収率も小さく、増殖菌体のウォッシュアウトが生じることから、嫌気性処理法の実用化は困難視されていた。しかし、最近、液滞留時間 (HRT) とは独立に汚泥滞留時間 (SRT) をコントロールし、高濃度の生物量を保持しようとする嫌気性処理プロセスがいくつか開発されてきている。

これらの新プロセスの基本的概念は、嫌気性微生物を担体表面に付着させたり、充填材間隙に捕捉させたり、包括固定化するなど、何らかの方法による固定化保持することにより、(SRT/HRT) 比をいかに高くとりうるかという点にある。

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

** 新菱冷熱(株) 技術研究所 Techni. Res. Inst., Shinryo Reinetsu Co. Ltd.

*** 大成建設(株) 技術研究所 Techni. Res. Inst., Taisei Corp. Eng. & Constr.

上昇流嫌気性スラッジブランケット (Upflow Anaerobic Sludge Blanket : UASB) 反応器は、原廃水を反応器底部より上昇モードで流入させ、附着担体を用いないで、汚泥のペレット化、もしくは、グラニュール化によって、スラッジベッドを形成し、高濃度の生物保持を確保して高容積負荷・高効率処理を達成しようとするメタン発酵リアクターである。

既報²⁾では、本反応器形式を脱窒プロセスに適用し、その高速処理特性と脱窒菌グラニュールの形成メカニズムを検討した。

本報では、本反応器をメタン発酵プロセスに適用し、

- (1) 炭水化物（スターチ、シュクロース混合基質）を用いて、容積負荷を $3 \sim 9 \text{ kg COD}/\text{m}^3\text{day}$ で4段階に設定して、処理特性の温度依存性を検討した。
- (2) 都市下水処理場の中温消化汚泥を種汚泥として、スタートアップ期間の嫌気性細菌のグラニュール形成機構と、その人為的促進法について検討した。

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 10 cm、塔高 100 cm のアクリル製カラムであり、反応容積は 7.06 l である。カラム底部から多孔板が（直径 10 cm、孔径 6 mm × 25 個、開孔率 9%）6 枚（後述第 1 実験系）もしくは 7 枚（後述第 2 実験系の反応器 B）用いられ、10 cm 間隔に設置され多段化されている。各段槽は搅拌羽根によって間欠搅拌（第 1 実験系 4 rpm 30 秒 / 10 分間隔、第 2 実験系反応器 B のみ 8 rpm 30 秒 / 10 分間隔）されている。

高さ 85 cm の位置に逆ロート状の沈殿器が設置され、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

2-2-1. 温度依存性実験

実験は、2 系列行なった。第 1 実験系列は Fig-1 に示す同一形状反応器を 4 基用いて、スターチ、シュクロースを主体とする混合基質で流入 COD ($1500 \text{ mg}/\text{l}$ と $3000 \text{ mg}/\text{l}$) と水理学的滞留時間 HRT (8 時間と 12 時間) を 2 通りずつ設定することによって容積負荷を 3.0, 4.5, 6.0, 9.0 $\text{kg COD}/\text{m}^3 \cdot \text{day}$ で連続運転した。

反応器は恒温室内に設置し、25℃ の温度条件から実験を開始し 1℃ / 2 週間間隔で温度を下げていき、各負荷での処理特性におよぼす温度効果を検討した。実験温度範囲は 25℃ ~ 15℃ である。Table-1 に負荷、流入 COD、HRT を示す。

2-2-2. スタートアップ期間における

グラニュール形成実験

第 2 実験系は、同一反応容積で装置形状の異なる反応器を 2 基用いて連続運転し、汚泥のグラニュール形成過程を検討した。用いた反応器は、Fig-1 に示すものより多孔板と搅拌を除いたプロトタイプ UASB 反応器（以降反応器 A と称す）と、Fig-1 と同一型の多孔板仕切多段槽型 UASB（反応器 B と称す）である。反応器はカラム部をウォータージャケットで覆い 35℃ に制御した。流入 COD は $2900 \text{ mg}/\text{l}$ 一定で、線速度を増大させることによって、容積負荷を増大させていった。

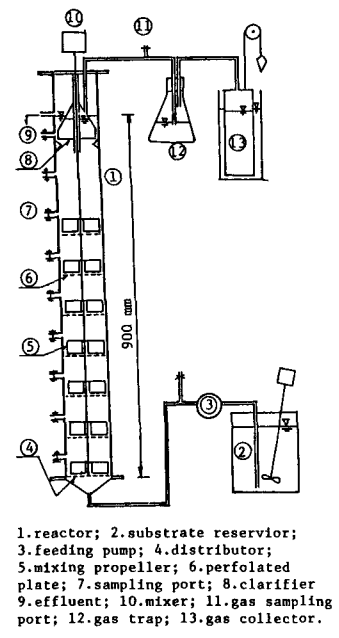


Fig.1 Schematics of experimental apparatus.

Table-1. Operational condition of the first experiment.

System No.	Loading Rate (kg-COD/m ³ day)	Substrate Conc. (mg/l)	HRT (hr)
1	3.0	1,500	12
2	4.5	1,500	8
3	6.0	3,000	12
4	9.0	3,000	8

2-3. 基質組成

第1実験系（温度依存性実験）に用いた基質組成をTable-2に示す。流入pHは6.8～7.0である。

第2実験系（グラニュール形成実験）に用いた基質組成をTable-3に示す。酢酸、乳酸を主体に、酵母エキスを添加し、流入COD2900mg/ℓに調整した。流入pHは6.3～6.4である。

2-4. 供試汚泥

第1実験系の種汚泥はTable-2の流入濃度3000kgCOD/ℓで有機物負荷1.5～6kgCOD/mℓ.day（HRT2.0～0.5day）、25℃で約6ヵ月馴養したグラニュール汚泥を4ℓずつ使用した。

第2実験系では、柏崎市下水処理場の中温消化汚泥を1mm

メッシュスクリーン通過後、自然沈降によって18060mgMLSS/ℓ（VSS/SS比68.4%，SVI88ml/g）に濃縮したものを両反応器に7ℓずつ植種した。

2-5. 分析方法

揮発性脂肪酸（VFA）組成、ガス組成はそれぞれFID、TCDガスクロマトグラフィーで測定した。汚泥内炭素、窒素含量はCNコーダーで測定した。汚泥内無機成分（Ca, Mg, Na, K, Fe, Zn, Mn）は硝酸-過塩素酸による湿式分解後、原子吸光光度法で分析した。

汚泥内シリカ含量は塩酸-過塩素酸湿式分解後、白金ろつば内でフッ

化水素酸による揮散法（JIS0101）で定量した。汚泥内全リンは、600℃灰化による乾式分解後ケイ酸を分離し、モリブデン青法により定量した。汚泥内リンは、さらにPerson法³¹により、有機リン、無機リンを、また関谷の方法³¹によってカルシウム型リンに分画定量した。

汚泥グラニュールの粒径は実体顕微鏡写真から測定し、1測定あたりの標本数は100以上とした。

走査電顕用試料作成は2%グルタルアルデヒド固定（2時間）後エタノール・シリーズで脱水し臨界点乾燥後金で蒸着した。⁴¹

透過電顕用試料は2%グルタルアルデヒド固定後、1%オスミウム酸で二重固定し、Spurr法⁵¹によりエポキシ樹脂包埋し、ミクロトームで切片を作成し、酢酸ウランとクエン酸鉛で電子染色した。

なお、CODは重クロム酸カリ法によった。

3. 実験結果と考察

3-1. 温度依存性実験

25℃から15℃までの温度範囲で連続実験し、その期間は154日である。Fig.-2にガス生成量、COD除去率、流出水中VFA濃度の経時変化を示す。温度低下に従って負荷の高い連続実験系程、ガス生成量、COD除去率、が低下し、流出水中残存VFA濃度が増加する傾向が顕著にみとめられる。

Fig.-3は各温度区間でのガス生成量、ガス組成、COD除去率の平均値を負荷ごとに整理したものである。負荷9.0kgCOD/mℓ.dayでは21℃から負荷6.0kgCOD/mℓ.dayでは19℃以下で、ガス生成量、COD除去率とも温度の影響を顕著に受けて低下している。しかしながら負荷4.5kgCOD/mℓ.day、3.0kgCOD/mℓ.dayでは、ほぼ25℃～15℃の全域で90%以上の安定した処理性能を示している。メタン含有率は各負荷共25℃～20℃で70～80%であったが、19℃以下では負荷9と6kgCOD/mℓ.dayで低下が顕著になり、15℃では、

Table-2. Substrate composition of the first experiment.

	No.1 & 2 (mg/l)	No.3 & 4 (mg/l)
Peptone	100	200
Sucrose	700	1,400
Starch	700	1,400
NaHCO ₃	1,250	2,500
KH ₂ PO ₄	62.5	125
(NH ₄) ₂ HPO ₄	350	700
CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.6	1.2
NaMoO ₄ ·2H ₂ O	0.5	1.0
FeCl ₂	2.5	5.0
CuSO ₄ ·5H ₂ O	2.5	5.0
MgCl ₂ ·6H ₂ O	50.0	100.0
MnSO ₄ ·4H ₂ O	7.5	15.0
CaCl ₂	68.5	137.0

Table-3 Substrate composition of the second experiment.

Sodium acetate	1,300 (mg-COD/l)
Lactic acid	1,500 (mg-COD/l)
Yeast extract	100 (mg-COD/l)
NaHCO ₃	800 (mg/l)
KH ₂ PO ₄	125 (mg/l)
(NH ₄) ₂ HPO ₄	700 (mg/l)
CoCl ₂ ·6H ₂ O	1.2 (mg/l)
NaMoO ₄ ·2H ₂ O	1.0 (mg/l)
FeCl ₂	5.0 (mg/l)
CuSO ₄ ·5H ₂ O	5.0 (mg/l)
MgCl ₂ ·6H ₂ O	100.0 (mg/l)
MnSO ₄ ·4H ₂ O	15.0 (mg/l)
CaCl ₂	137.0 (mg/l)

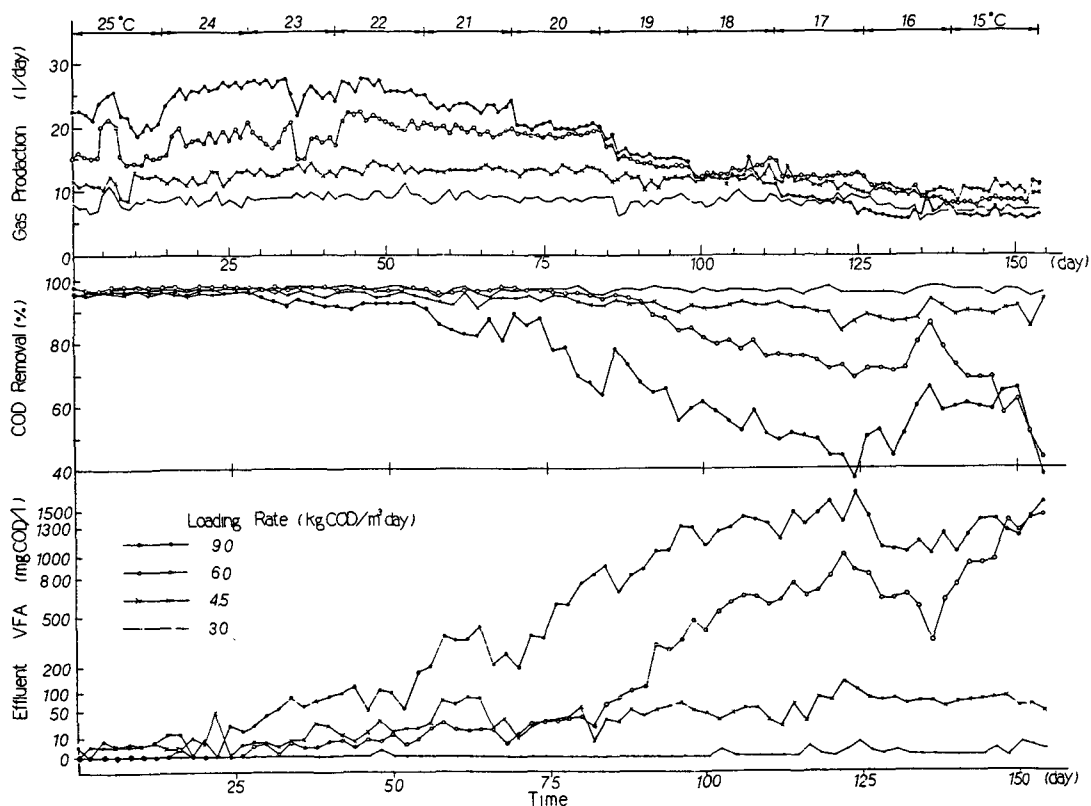


Fig.2 Time course of gas production, COD removal efficiency and total-VFA in the effluent (Experiment I).

それぞれ約 50%, 60% ま
で低下する。これは残存
VFA による pH 低下により
重炭酸アルカリ度が低下す
るためである。

Fig-4 に流出水のアル
カリ度, Total VFA と温度
の関係を示す。

負荷 3.0, 4.5 kg COD/m² day
では 25℃ ~ 15℃ 温度域で
VFA は残存せず, 重炭酸アル
カリ度も 860 ~ 820
mg/l as CaCO₃ ではほぼ一定
である。一方, 負荷 6.0,
9.0 kg COD/m² day では低
温域での VFA の残存に
伴い, 重炭酸アルカリ度も

減少し, 25℃ で, 約 1660 mg/l であったものが 15℃ で, それぞれ 1240 mg/l, 1170 mg/l 程度まで減少し
ている。残存 VFA 組成は, いずれの負荷, いずれの温度域でも酢酸 > プロピオン酸 > n-酪酸の順で蓄積し,

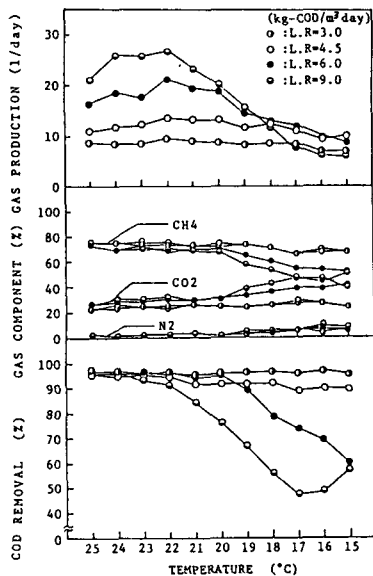


Fig.3 Effect of temperature on gas production, gas composition and COD removal efficiency.

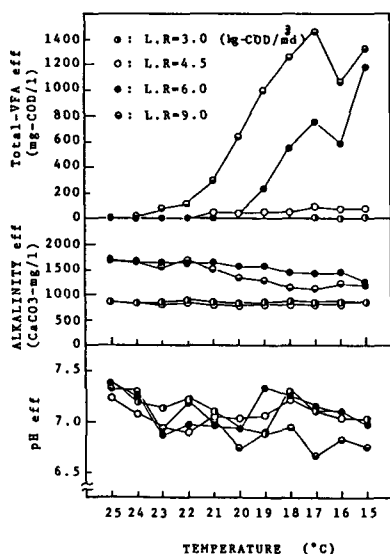


Fig.4 Effect of temperature on total-VFA, alkalinity and pH in the effluent.

負荷 6, $9\text{ kgCOD}/\text{m}^3\cdot\text{day}$ の低温域 ($19^\circ\text{C}\sim 15^\circ\text{C}$) では n -吉草酸, n -カプロン酸も数十 ppmCOD のオーダーで検出された。

25°C , 20°C , 15°C 実験終了時に反応器軸方向の MLSS, MLVSS, COD, VFA, 糖濃度のプロファイルを測定した。

Fig.-5.6 に負荷 $3.0, 6.0\text{ kgCOD}/\text{m}^3\cdot\text{day}$ の場合について示す。 25°C では両負荷ともベッド内で COD, VFA はすみやかに分解されているが, 負荷 6.0 の 15°C では COD, VFA が残存流出している。MLSS, MLVSS (g/ℓ bed) プロフィールは, 両負荷とも $25^\circ\text{C}, 20^\circ\text{C}$ 時では, $20\text{ g}/\ell\sim 50\text{ g}/\ell$ 程度の MLVSS でスラッジベッドを形成している。 15°C では, 負荷 $3, 6\text{ kgCOD}/\text{m}^3\cdot\text{day}$ の反応器底部で MLVSS はそれぞれ $140\text{ g}/\ell$, $85\text{ g}/\ell$ にまで蓄積し, その MLVSS/MLSS 比も 95% 程度と増大している。負荷 $4.5, 9\text{ kgCOD}/\text{m}^3\cdot\text{day}$ でも同様の現象が観察されている。この意味は Table-4 に示す反応器底部の汚泥の C/N 比の推移を比較するとよくわかる。すなわち 25°C 時では C/N 比は $5.1\sim 5.3$ であるのに対し, 20°C 時の負荷 4.5 と $9\text{ kgCOD}/\text{m}^3\cdot\text{day}$ ではそれぞれ 7.2 と 11.4 まで増加している。さらに 15°C では, それぞれ 10.9 , 17.9 まで増加している。これは固形性基質 (スターチ) がグラニュール表面に付着捕捉され, 未分解のまま蓄積した事に因る。

すなわち, 高容積負荷, 低温時の処理性能の悪化は, 固形性基質の可溶化, 低分子化反応がメタン発酵全体の律速となっている。さらに, グラニュール内の未分解固形性基質の蓄積はメタン菌の棲み家 (habitat) を奪うことになり, 結果的にメタン菌が駆逐され, VFA の蓄積をひき起こし, プロセスの破綻につながると考えられる。

Photo.-1, 2 に, グラニュール全体像と, グラニュール内に蓄積したスターチ粒子の走査電顕写真を示す。大手⁶⁾らは同一基質で 25°C 培養 UASB 反応器でも, $30\text{ kgCOD}/\text{m}^3\cdot\text{day}$ の高負荷運転時には, 同様の現象を観察している。

Fig.-7 に COD バランスにおよぼす温度と負荷の影響を示す。図中の SS は, 流出水の ($\text{COD}_{\text{total}} - \text{COD}_{\text{fil}}$) である。また a は, 流出水の ($\text{COD}_{\text{fil}} - \text{VFA}$ (COD 換算)) である。

VFA 以外の COD 物質としては低温時にベッド内にエタノール, 乳酸, ギ酸が若干蓄積したが流出水中には全く検出されなかったもので, これら中間産物ではない。 $25^\circ\text{C}\sim 22^\circ\text{C}$ では各負荷とも 90~110% の COD バランスを示しているが, それ以下の低温域では高負荷実験系ほど収支が合致しなくなる傾向がみられた。また, 流出 SS の増加, 残存 VFA の増加, メタン回収率の低下が顕著に観察され, メタン発酵プロセスの破

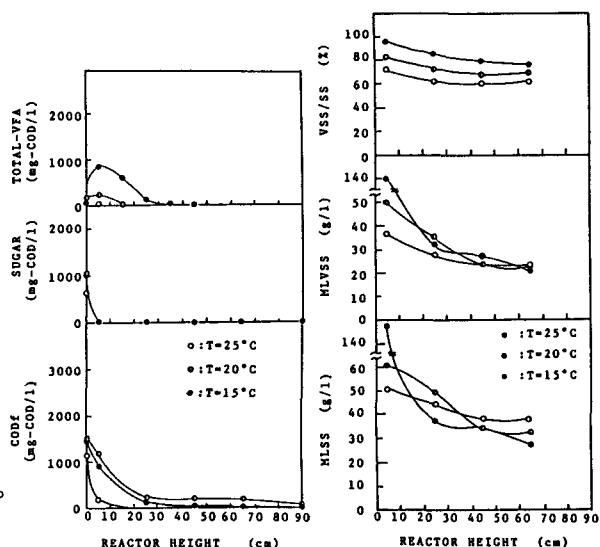


Fig.5 Profiles of total-VFA, sugar, COD(filtrate), sludge (VSS/SS) ratio, MLVSS and MLSS at loading rate $3.0\text{ kgCOD}/\text{m}^3\cdot\text{day}$.

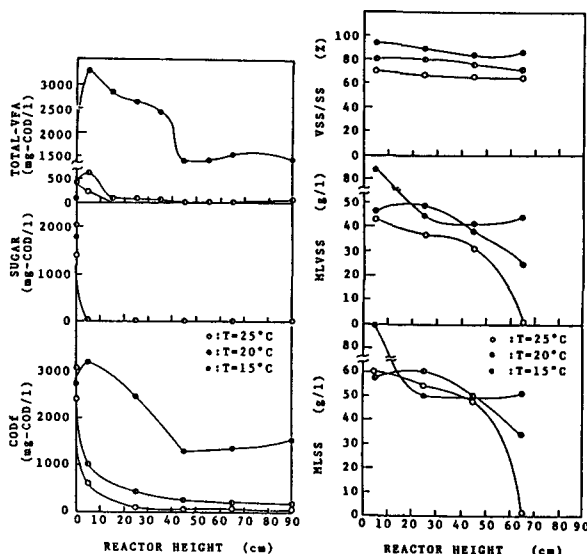


Fig.6 Profiles of total-VFA, sugar, COD(filtrate), sludge (VSS/SS) ratio, MLVSS and MLSS at loading rate $6.0\text{ KgCOD}/\text{m}^3\cdot\text{day}$.

綻が生じていることがわかる。

3-2. グラニュール形成実験

UASB反応器は、汚泥のグラニュール状増殖によって、反応器内に十分量の生物量が保持されれば、3-1の結果からもわかるように通常の操作温度域よりも低温側でもかなりの容積負荷を許容することができる。すなわちUASB法の成否は、沈降性がよく、活性の高い生物をいかに高濃度に保持するかに依っている。しかしながら、同時にUASB法の最大の弱点のひとつは、グラニュール形成に要するスタートアップ期間が長く、その期間プロセスは不安定な状態にあり破綻を生じやすい点にある。また、スタートアップ期間の信頼性ある運転方法も十分には確立されていない。

そこで、本実験系では、以下の2点について着目し、中温消化下水汚泥を種汚泥として、グラニュールの形成過程を検討した。

1) グラニュール内に、リン酸カルシウムを晶析させて、汚泥の沈降性を改善することによって、グラニュール状増殖を人為的に促進させてスタートアップ期間を短縮化させる試みを実験的に検討する。

2) スタートアップ期間のグラニュール状増殖におよぼす装置形状の効果(多孔板による多段槽化と補助攪拌の効果)を2種類の反応器で対照比較する。

実験は、流入COD 2900mg/l で一定し、HRTを短縮化させることによって、負荷を増大させながら180日間にわたって行なわれた。Fig-8に、両反応器の容積負荷、COD除去率と流出水CODの経時変化を示す。容積負荷はCOD除去率が80%以上に安定して維持されるよう徐々に増大させた。実験期間の初期は両反応器とも1.5kgCOD/m².dayから同時に負荷の増加を行なったが、約50日後から反応器AのCOD除去率が75%から80%近くまで悪化したため容積負荷を5kgCOD/m².dayから4kgCOD/m².dayに下げて除去率の回復を待った(59日~70日)。なお、汚泥成分のサンプリング損失により反応器内生物保持量の変動が、処理特性およびグラニューレションに影響をおよぼさぬようベッド高は、実験期間を通じて15cmになるよう一定に制御した。また流出水pHは両反応器とも7.2~7.4ではば一定であった。

Table-4. Sludge carbon and nitrogen contents and (C/N) ratio.

Sample	C-Content (%)	N-Content (%)	C/N Ratio
Seed Sludge	35.4	6.9	5.1
25°C, L.R=3.0	36.7	7.2	5.1
L.R=4.5	37.2	7.0	5.3
L.R=6.0	43.3	8.5	5.1
L.R=9.0	42.0	8.3	5.1
20°C, L.R=3.0	39.5	7.7	5.1
L.R=4.5	39.0	5.4	7.2
L.R=6.0	34.6	7.0	4.9
L.R=9.0	38.7	3.4	11.4
15°C, L.R=3.0	42.3	7.3	5.8
L.R=4.5	40.5	3.7	10.9
L.R=6.0	42.8	5.3	8.1
L.R=9.0	41.2	2.3	17.9

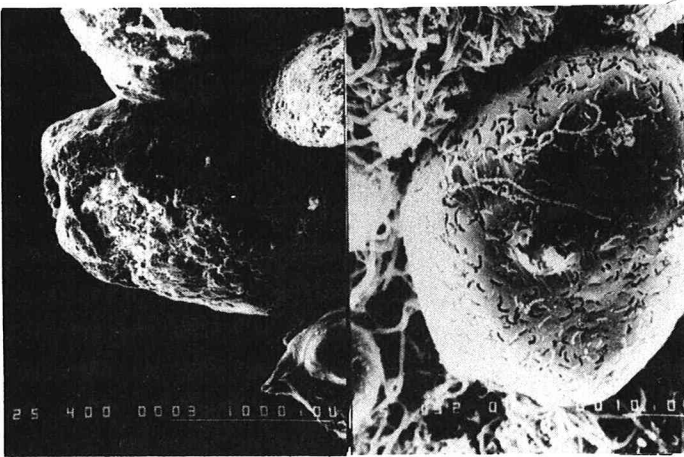
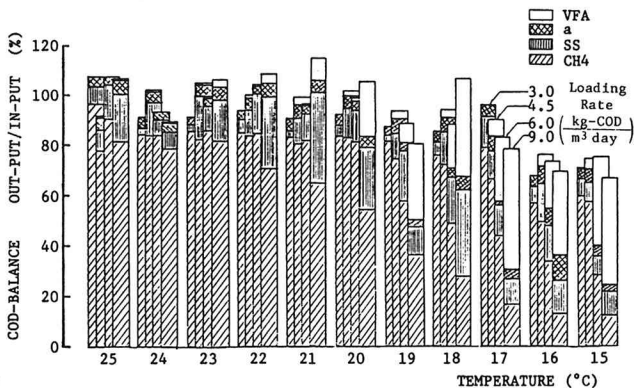


Photo.1

Scanning electron micrograph of granular sludge (bar:1000µm).

Photo.2

Scanning electron micrograph of entrapped starch grain in the granular sludge (bar:10µm).



* a=CODeff,sol-CODEff,VFA

Fig.7 Effects of temperature and loading rate on COD balance.

Fig.-9 にガス生成量（全体ガス）の経時変化を示す。負荷の増大に対応して増大し、両反応器とも実験終了始（180日目）には、容積負荷 $15 \text{ kgCOD}/\text{m}^3\text{day}$ （HRT 4.6 hr）でCOD除去率80%程度の良好な処理性能を示した。

Fig.-10に、反応器A（プロトタイプ型）からの流出水VFAの組成を示す。反応器Bもほぼ同様の傾向を示し、流出水CODの増大は、ほぼ残存VFA に対応している。また、その組成は実験期間を通じて、酢酸>プロピオン酸でC₄以上のVFAはほとんど蓄積せず、分解速度の遅いプロピオン酸が酢酸濃度を越えていないことからメタン生成プロセスが良好な状態に保たれていると考えられる。

Fig.-11に、反応器B（多段槽型）の生成ガス組成を示す。反応器Aもほぼ同様の傾向であり、培養後期の高負荷時ではCH₄ 75%, CO₂ 20%, N₂ 5%程度の比率となっている。N₂は流入水中から溶存供給されたものに起因すると考えられる。

ガス生成量とメタン含率から、除去COD当たりのメタン生成量を計算すると反応器Aでは $0.318 (\text{Nl}/\text{gCOD})$ 、反応器Bでは $0.312 (\text{Nl}/\text{gCOD})$ である。理論的量子論比は $0.35 (\text{Nl}/\text{gCOD})$ であるから、反応器A、Bでそれぞれ除去CODの約9%, 11%が菌体合成に利用されたことになる。

Fig.-12に、スラッジベッド内の生物濃度(MLSS, MLVSS g/lbed)の経時変化を示す。スタートアップ後の初期20日間は汚泥の流出によりMLSS, MLVSSとも一時的に減少するが、その後グラニュー汚泥の形成とともに急激に増加する傾向がみられる。160日後には、MLSSで反応器A、Bそれぞれ約 $8,200.0 \text{ mg}/\text{l}$ 、 $12,000.0 \text{ mg}/\text{l}$ と極めて高濃度の生物保持を示している。

Fig.-13は、汚泥の平均粒径の経時変化を示す。反応器Bでは40日後から、反応器Aでは60日後からグラニューの形成が観察され、160日目には、反応器A、Bでそれぞれ1.13 mm、1.36 mmの平均粒径に達している。

Fig.-14に、両反応器の汚泥のMLVSS/MLSS比とSVIの経時変化を示す。植種汚泥のSVIは $88 \text{ ml}/\text{g}$ であったが、160日には反応器A、Bでそれぞれ $14.3 \text{ ml}/\text{g}$ 、 $9.1 \text{ ml}/\text{g}$ ときわめて沈降性の良いグラニュー

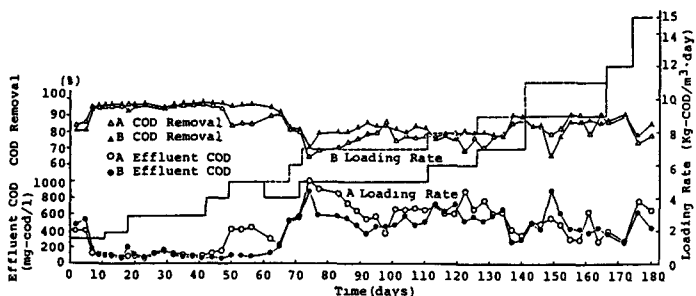


Fig.8 Time course of COD removal efficiency and COD in the effluent (Experiment II).

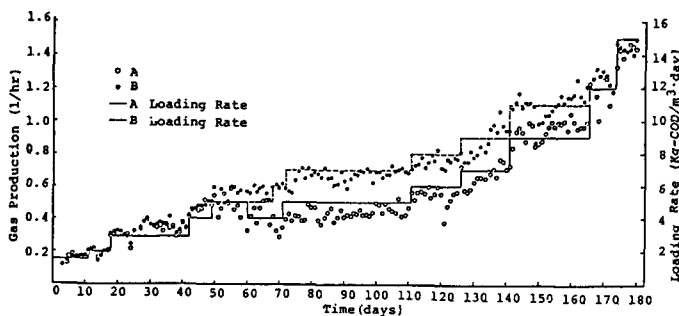


Fig.9 Time course of gas production rate.

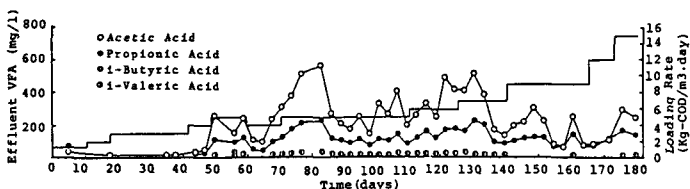


Fig.10 Time course of VFA in the effluent.

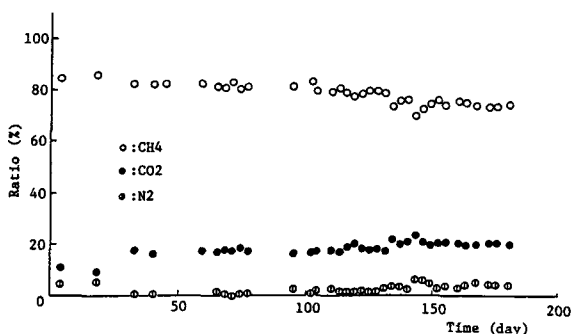


Fig.11 Time course of gas composition.

ルを形成している。一方、MLVSS/MLSS 比は初期に68.4%であったものが、160日目には反応器A、Bでそれぞれ61.7%、53.7%と、かなりの割合で無機物含量が増加しており、グラニユールの沈降性改善に關与していることが推察される。

Fig.-14の汚泥内無機物含量の挙動を把握する為、その組成を分析した結果をTable-5に示す。グラニユールが観察されはじめた40日から60日後にかけてCaとPの含量が急激に増加している。160日目にはCaは種汚泥に対して反応器A、Bでそれぞれ約8.0、9.5倍にまで増加している。Pも同様に3.5倍、4.5倍にまで増加している。他の無機元素に関しては、ほぼ一定ないし減少傾向がみられ、特に種汚泥に多量に含まれていたSiは160日後には、大部分が消失している。両反応器とも160日目の全無機物量（灰分）に占めるCaとPの割合は約45%にも達している。

汚泥内のPの存在形態を把握するため、土壤分析法に従い有機P、無機P、無機P中に占めるCa型Pについて分画定量した結果をFig.-15に示す。種汚泥のtotal-P含量は20mg/g SSであり、そのうち有機態P、Ca態-P、その他の無機態-Pはそれぞれ14%、15%、71%であった。グラニユール汚泥ではCa態-P含量が種汚泥と比較して20倍近く増加しており、total-P含量の60%程度を占めている。このことからグラニユール内に蓄積した無機物はかなりの割合でリン酸カルシウム化合物が含まれていると推察される。

本実験では、汚泥の走査電顕観察を経時的に行なったが、培養60日以降、Photo.-3にみられるような結晶物に糸状増殖細菌がからまってグラニユールを形成している様相がよく観察された。Photo.-4に、この結晶物のエネルギー分散型X線アナライザによる定性分析結果を示す。結晶物は、リン酸カルシウムであると確認される。

更に、このリン酸カルシウム化合物の同定をX線回折で行なった結果をFig.-16に示す。試料は細胞有機物による妨害を抑制するために、高速回転刃ホモジナイザー（ヒストロコン）によりグラニユールを破壊し、細胞浮遊物と晶析物の沈降速度差を利用して晶析物を選択的に回収した。X線回折パターンは試料中に残存する有機物妨害の影響をかなり受けているが、ASTMカードおよび標準試料の回折角ピーク（11.6℃、21.0℃、23.4℃、29.4℃）より第2リン酸カルシウム $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と同定した。Hulshoff & Lettinga⁷⁾は、UASB反応器におけるグラニユレーション機構を一種の微生物生態学的選択作用として扱っている。すなわち、原廃水の上昇流速が選択圧になって、分散性生物やバルキ

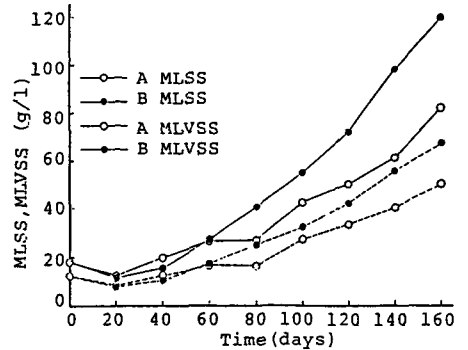


Fig.12 Time course of MLSS and MLVSS in sludge bed.

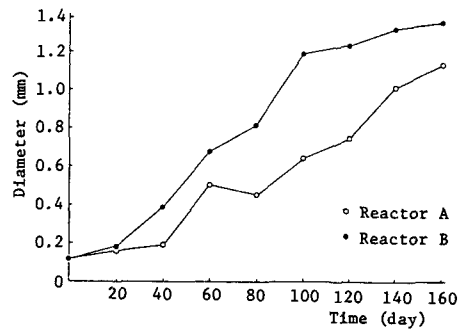


Fig.13 Time course of mean diameter of granular sludge.

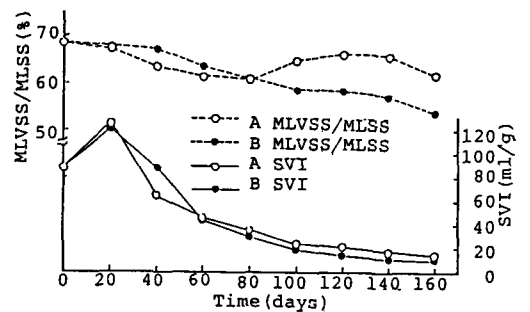


Fig.14 Time course of (MLVSS/MLSS) ratio and Sludge Volume Index.

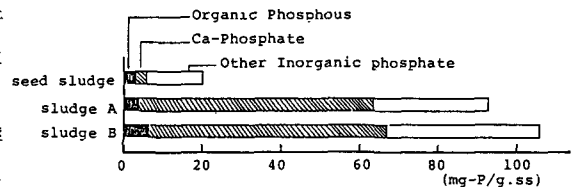


Fig.15 Fractional contents of phosphorus in sludge.

ーなフロックがまず反応器よりウォッシュアウトし、沈降性のよいフロック汚泥がスラッジベッドに蓄積されていく。さらにベッド内の汚泥は生成ガスによるローリング運動によってしだいに緻密なグラニューールに成長してゆくものと考えられている。

本実験系では、反応器Bの方がより早くグラニューールが形成され、沈降性もすぐれていた。このことは、多孔板による多段槽化と間欠緩速攪拌効果によるものと思われる。すなわち、スタートアップ初期の低負荷時には生成ガスによる攪拌効果があまり期待できず、間欠緩速攪拌により流入基質のバイパス流を防止する

とともに、多孔板により汚泥に付着したガスの分離効果と汚泥ウォッシュアウト抑制効果が有効に作用したものと推察される。しかし、生物量がある程度保持され、負荷の増大に伴って、ガス攪拌効果に十分なガス生成量が達成されれば、もはや、多段槽化・機械攪拌は不必要であると思われる。

また、本実験系では、汚泥の沈降性を改善し、グラニューール形成に要するスタートアップ期間の短縮化を図る目的で、グラニューール内にリン酸カルシウムを晶析させた。160日目のグラニューールの平均沈降速度 Fig.16 X-ray diffraction pattern of precipitated material.

(標本数100以上)は反応器A, Bでそれぞれ1.4cm/sec, 1.7cm/secにまで達している。この値はHulshoff⁷⁾らがVFA系基質で形成したグラニューールの沈降速度0.8cm/secの約2倍の値になっている。また、原田⁸⁾らが糖系基質、VFA基質で形成させたリン酸カルシウムの晶析物を含まないグラニューールのSVIは18~34ml/gの範囲であった。これらのデータから比較すると、リン酸カルシウムの晶析現象を利用することは、汚泥無機含量が増大するにもかかわらず、活発なグラニューール状増殖に必要とされる汚泥負荷(一般的には、0.6kgCOD/kgVSS.day程度以上とされている)⁹⁾に達するまでのスタートアップ期間を短縮化する人為的補助手段として有効であると思われる。

Fig.-17に、汚泥内ATPプールの経時変化を示す。160日目には両反応器汚泥とも植種汚泥の約4倍に増加している。本実験系のような酸生成菌とメタン生成菌が共存する混合培養系ではATPプールという指標は必ずしも明確に意義づけられないが、培養系全体の菌体活性をある程度表し得ると考えら

Table-5. Time course of inorganic elements in sludge.

TIME (day)		0	20	40	60	80	100	120	140	160
ELEMENT (mg/g-ss)										
Ca	A	12.7	16.8	26.6	55.3	68.0	68.0	73.3	90.0	101
	B	12.7	17.2	31.1	66.7	89.0	103	114	120	121
P	A	20.0	21.4	28.8	47.3	57.1	54.5	58.0	67.2	69.8
	B	20.0	22.3	28.0	56.5	69.8	79.3	80.9	83.5	89.4
Mg	A	4.0	3.2	2.8	2.3	1.9	1.8	1.9	1.7	1.3
	B	4.0	3.2	2.8	2.1	1.6	1.4	1.4	1.4	1.0
Fe	A	17.2	17.1	13.5	10.6	9.2	6.9	6.7	5.3	3.9
	B	17.2	17.0	14.9	8.1	6.3	4.8	4.7	3.0	2.6
K	A	1.8	2.2	3.2	2.8	3.0	3.0	3.2	3.0	2.1
	B	1.8	2.2	2.9	3.2	3.2	2.8	3.1	2.6	1.9
Zn	A	1.7	1.7	1.3	1.6	1.3	0.8	0.4	0.3	0.2
	B	1.7	1.6	1.6	1.1	0.6	0.4	0.2	0.1	0.1
Mn	A	1.2	2.0	3.4	3.1	2.8	2.2	2.0	1.7	1.4
	B	1.2	2.4	3.2	2.8	2.1	1.8	1.7	1.4	1.0
Na	A	0.9	10.3	10.3	6.2	3.7	3.7	4.1	2.6	2.3
	B	0.9	13.0	9.3	5.8	3.2	3.3	2.6	1.4	2.5
Si	A	55.2	--	--	--	--	--	--	--	7.0
	B	55.2	--	--	--	--	--	--	--	4.2

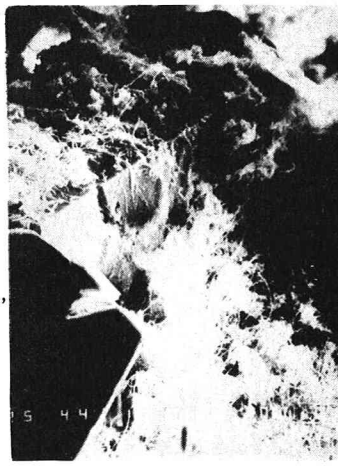
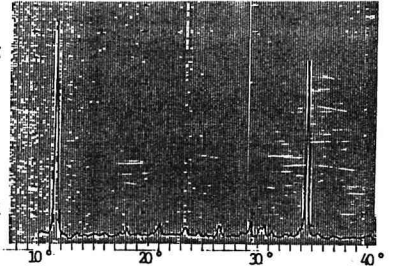


Photo.-3
Scanning electron micrograph of the precipitated material (bar: 100μm).

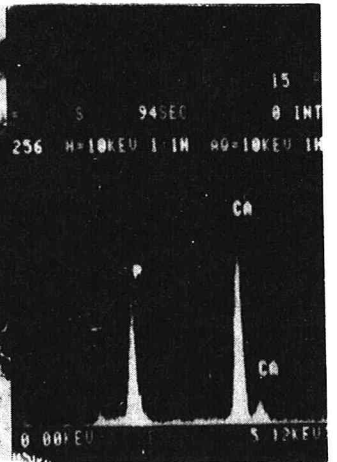


Photo.-4
Energy dispersed XMA of the precipitations.

れる。原田⁸⁾らは、種々の基質（炭水化物，VFA 混合液）を用いてのグラニュール形成実験により，種汚泥（消化下水汚泥）のメタン生成活性が $0.07 \sim 0.09 \text{ kgCOD} / \text{kgVSS} \cdot \text{day}$ なのに対し，グラニュール汚泥のそれは $5 \sim 20$ 倍程度増加することを見出ししている。すなわちグラニュール化によって，単に汚泥の沈降性改善による生物保持量の増加のみならず，同時に，メタン生成菌の高密度の集積化によるメタン生成活性の質的増加もなされている。

このことは経時的に行なわれた電顕観察からもよく裏付けられた。酢酸資化性（acetoclastic）メタン生成菌は，現在 Methanothrix 属と Methanosarcina 属が知られている。両者は形態学上，比較的容易に識別できる。

Photo.-5 は，160 日目のグラニュール内部の超薄切片の透過電顕写真である。両端が平端な細胞隔壁を有し，竹の節状に糸状増殖した Methanothrix 属が絡み合いながらグラニュールを形成する様相が Photo.-3 とともに観察される。一方 Photo.-6 は実験終了後容積負荷を $25 \text{ kgCOD} / \text{m}^3 \cdot \text{day}$ に急激に増加させ，酢酸濃度が $400 \text{ mg} / \ell$ 以上残存する条件下で培養したグラニュール表面の走査電顕写真である。小包状の 8 連球菌である Methanosarcina 属が多く出現している。Methanothrix 属と Methanosarcina 属の優占遷移条件は増殖動力学パラメーターの差異によるものと考えられている。

すなわち，Gujer & Zehnder⁹ によれば Methanosarcina 属の $\mu_{\max} = 0.3 \text{ day}^{-1}$ ， $K_s = 200 \text{ mg} / \ell$ （酢酸 COD）に対し，Methanothrix 属は $\mu_{\max} = 0.1 \text{ day}^{-1}$ ， $K_s = 30 \text{ mg} / \ell$ 程度とされている。

通常の安定に維持管理されている UASB 反応器のグラニュールは，Lettinga¹⁰⁾ が糸状性タイプグラニュールと称する Methanothrix 属が糸状増殖して優占となったもので，本実験系でも観察された。糸状性タイプグラニュールは，グラニュール構造上からも処理性能の面からも Sarcina タイプグラニュールより優利である。

4. 結 論

1. 多段槽型上昇流スラッジブラケット反応器によるスターチ+シュクロース混合基質の処理性能におよぼす温度依存性を検討した。その結果，容積負荷 $4.5 \text{ kg COD} / \text{m}^3 \cdot \text{day}$ 以下では，処理温度 15°C ではほぼ 90% 以上の安定した処理性能を示した。しかしながら，負荷 $6 \text{ kg COD} / \text{m}^3 \cdot \text{day}$ では 19°C 以下で，負荷 $9 \text{ kg COD} / \text{m}^3 \cdot \text{day}$ では 21°C 以下で急激に処理性能が悪化する。
2. 高容積負荷，低温処理時の除去率低下はグラニュール内への未分解固形性基質（スターチ）の蓄積によるため，固形性基質の可溶化，低分子化反応が本反応器のメタン発酵プロセスの律速となっている。また，固形性基質のグラニュール内蓄積は，メタン生成菌の駆逐を促し，VFA の蓄積を引き起こし，メタン発酵プロセスの破綻に通じる。

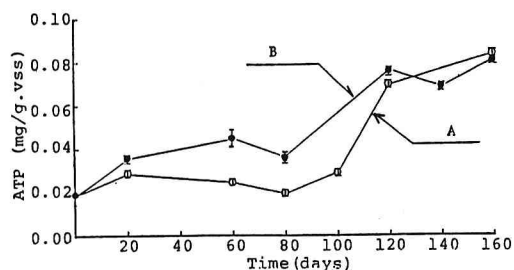


Fig.17 Time course of ATP pools in sludge.

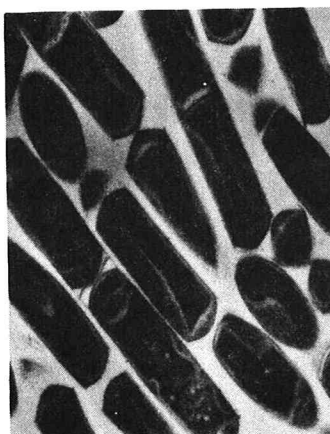


Photo.-5
Transmission electron micrograph of granular sludge (bar: $1 \mu\text{m}$).

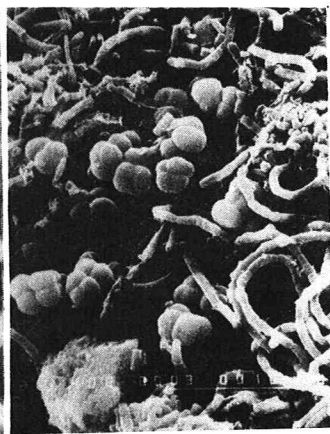


Photo.-6
Scanning electron micrograph of granular sludge (bar: $10 \mu\text{m}$).

3. VFA基質を用いて、グラニューール形成過程を検討した結果、*Methanothrix*属の糸状増殖体が絡み合いながら粒径 1.1 ~ 1.4 mm 程度のグラニューールを形成し、高濃度の生物が保持される。
4. 生成ガスによる攪拌効果が不足するスタートアップ初期の低負荷時には、多孔板による多段槽化と間欠緩速機械攪拌がグラニューール形成に有効である。
5. リン酸第2カルシウムの晶析現象を利用し、人為的にグラニューールの沈降性を改善することによって、スタートアップ期間を短縮化できる。

なお、本研究は文部省科研費 (No60850105) によって補助を受けたことを記して感謝の意を表す。

参 考 文 献

1. Speece, E. R., "Anaerobic Biotechnology for Wastewater Treatment," *Environ. Sci. and Technol.*, 17, 416 A ~ 427 A, 1983
2. 原田秀樹, 荒木信夫, 四蔵茂雄, 桃井清至
"多段槽型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"
衛生工学研究論文集, 第21巻, 153 - 162, 1985
3. 土壤養分分析法, 土壤養分測定法委員会, 養賢堂出版 1970
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. A. R. Spurr, "A Low-Viscosity Epoxy Resin Embedding Medium for Electron Microscopy"
J. Ultrastruct. Res., 26, 31 - 43. 1969
6. 大手一信, 原田秀樹, 桃井清至
"上昇流スラッジベッド (UASB) 反応器による高速メタン発酵特性 (I) 許容負荷と処理性能"
土木学会第41回年次講演会概要集 II, 1986
7. Hulshoff Pol, L. W, de Zeew, W. J. and Lettinga, G, "Granulation in UASB Reactor",
Water Sci. and Technol. 15. 291 ~ 304. 1983
8. 原田秀樹, 桃井清至, 種市尚仁
"上昇流スラッジベッド (UASB) 反応器による高速メタン発酵特性 (II) 汚泥グラニューール性状"
土木学会第41回年次講演会概要集 II, 1986
9. W. Gujer and A. J. B. Zehnder, "Conversion Processes in Anaerobic Digestion"
Wat. Sci. Tech. 15, Copenhagen, pp. 127 ~ 167 1983
10. Lettinga, G. et al., "Upflow Sludge Blanket Process," *Proc 3rd Int'l Symp. on Anaerobic Digestion*, 139 ~ 158, 1983