

嫌気性スラッジのグラニュール化

Granulation of Anaerobic Sludge



技術開発本部 研究開発部
堀 口 真
Makoto Horiguchi

The effects of substrate, metal ion, liquid upflow velocity and others on granulation of anaerobic sludge were studied by using laboratory-scale UASB reactors. Granulation was accelerated by lactate, whose loading rate was 0.03 kg/kg dry sludge·d when granules were observed in the whole sludge bed. Granulation was accelerated by calcium at the first stage of granule formation. But after that granulation proceeded independent of the calcium content. Also it was made clear that shearing stress caused by produced gas to the sludge bed deeply affected the granulation.

はじめに

10数年前にオランダの Lettinga 教授らによって開発された上向流嫌気性スラッジブランケット法 (Upflow Anaerobic Sludge Blanket 法, 略してUASB法) とは, メタン生成細菌である糸状性の *Methanotrix* sp. を主体としたグラニュール状のスラッジを, 微生物を付着させる砂や活性炭等の担体を使用せずに自己造粒現象を利用して形成させてリアクター内に保持し, リアクターの下部より上向流で供給された有機性廃水を高効率でメタン発酵処理する方法である。

このグラニュール化した嫌気性スラッジは優れた沈降性を持つために, 廃水のリアクター内滞留時間をメタン生成細菌の世代時間の約10日間以下としても, メタン生成細菌を含むグラニュールのウォッシュアウト現象を生じない。また同時に高密度性も持つため, リアクター内のスラッジベッド部では 30~100 g dry sludge/l という高濃度の嫌気性スラッジが保持され, 高有機物負荷処理を可能とする。

優れた特長を持つ嫌気性グラニュールではあるが, その

形成機構は基質, 塩類, 流体力学等の他に多くの因子が関与した複雑なものであり, またその形成には2, 3カ月から半年を要するといわれている。UASBリアクターの安定な運転を行うにはこの複雑な形成機構を明らかにする必要があるが, 本報では基質となる有機物の種類, 有機物の負荷, 無機塩類の種類, リアクター内の液の上昇流速, 発生したガスの上昇流速等がグラニュール化に与える影響の検討結果を報告する。

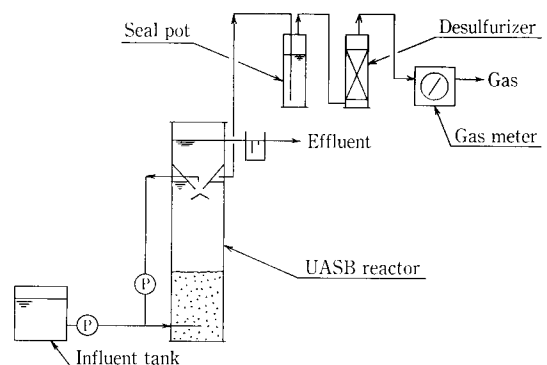
1. 実験方法

1.1 実験装置

実験には有効容量が約5.7ℓ容量のUASBリアクターを3基使用したが, その概略の仕様を第1表に, またそのフローを第1図に示した。リアクターは, その上部にガスと懸濁物質 (SS と略す) を分離する GSS (Gas-solid separator) を有する円筒型リアクターである。リアクター内の液温はジャケットに恒温水を供給することにより $37 \pm 1^\circ\text{C}$ に維持した。またリアクター内の pH は合成原水中に含まれるアルカリ及びリアクターに添加する水酸化ナトリウムにより約7に制御した。

第1表 UASB式リアクターの仕様
Table 1 Specification of laboratory-scale UASB type reactor

Item	Specification
Type	UASB type
Material	Transparent PVC
Shape	Cylindrical
Dimension	100 ϕ × 1100 TH
Reactor volume (except settling part volume)	5.7 ℓ
Water temp. of reactor	Controlled at $37 \pm 1^\circ\text{C}$ with temp.-controlled water
Recycling of eff. water	Recycled for keeping of LV; 0-0.3m/h



第1図 UASB式実験装置
Fig. 1 Flow diagram of UASB reactor

1.2 合成原水

実験に使用した合成原水の組成を第2表に示した(水質は後述する)。この合成原水を基本原水(原水-1)として、必要に応じて組成を変化させて実験に供した。

1.3 種汚泥

実験に使用した種汚泥には、当社が長田産業(株)殿(兵庫県宍粟郡山崎町)に納入した固定床式嫌気性リアクター「PANBIC-F」からの余剰汚泥を使用し、リアクターの有効容量(リアクターの沈澱部を除いた容量)当たり、約5g/lとなるように投入した。種汚泥の光学顕微鏡観察では *Methanotrix* sp. と思われる糸状性細菌が優占であった。またSS濃度は35g/lであり、VS(揮発性懸濁物質)濃度は86%であった。

1.4 分析方法

pH, TOC, Ca, P等はJIS K0102に準拠して分析した。グラニュールの形成時期はリアクター外からの目視観察により決定した。グラニュールの粒径は直径10cmの篩を用いて湿式にて測定した。また0.25mm以上の粒径のスラッジをグラニュールと定義し、全スラッジに対するグラニュールの比率をグラニュール化率とした。

2. 実験結果及び考察

2.1 基質のグラニュール化に与える影響

基本原水を用いて行ったグラニュール化実験(Run-1)の結果を第2図に示した。TOC負荷は約0.1kg/kg dry sludge·d(容量負荷では約0.5kg/m³リアクター容量·d)

で開始し、TOC除去率が90%以下とならないように徐々に負荷を増大させた。TOC負荷が約0.4kg/kg·dに達した運転開始後18日目に、スラッジベッド部の大部分のスラッジがグラニュール化しているのが目視観察によって確認された。通常いわれているグラニュール形成時間より大幅に短い期間でグラニュール形成を実現した。このときのグラニュール径はおおよそ2~5mm程度と観察された。形成されたグラニュールの走査型電子顕微鏡写真を写真1に示したが、*Methanotrix* sp. と思われる糸状性細菌が絡み合っているのが明瞭に確認できる(グラニュールの状態: 湿潤状態, 真空度: 20 Pa)。

グラニュール化に関与しているといわれている細胞外高分子物質(Extracellular Polymeric Substances, EPSと略す)の近辺に、乳酸分解菌が存在するという報告¹⁾があるが、乳酸が嫌気性スラッジのグラニュール化に深く関わっているようである。本実験に用いた基本原水は酢酸、プロピオン酸を主体として調整されているが、これらの他に1000mg/lを越えるコーンステープリカー(CSLと略す)が添加されている。このCSLには約11%の乳酸が含まれており、基本原水中には約140mg/l存在していることになる。この乳酸を基質とする乳酸分解菌がEPSを生産し、グラニュール化を促進していることが考えられる。

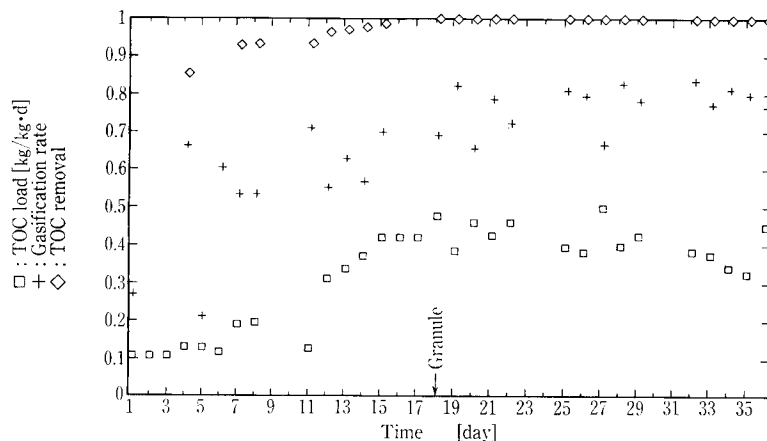
そこで乳酸が嫌気性スラッジのグラニュール化に与える影響を検討するために、基本原水からCSLを除いた原水(原水-2)、及び基本原水からCSLを除き乳酸を添加した原水(原水-3)をそれぞれ調整し実験に供した。

原水-2を供給したRun-2、及び原水-3を供給したRun-3のグラニュール化実験の有機物負荷、有機物除去率等の経時変化はRun-1とほぼ同様であった。第3表にRun-1から3におけるグラニュール形成時での原水及び処理水の水質、またリアクターの操作条件さらにはグラニュール形成時間等を示した。

Run-2ではRun-1でのグラニュール形成時間の18日にほぼ等しい21日間でグラニュールが形成されたが、Run-3ではグラニュール形成に55日間を要した。グラニュール形成時のRun-1及び2での乳酸負荷はともに0.03kg/kg·d

第2表 合成原水の組成(基本原水-1)
Table 2 Composition of synthetic wastewater (Raw water-1)

Substance	Content (mg/l)
CH ₃ COONa·3H ₂ O	5 950
CH ₃ CH ₂ COOH	2 120
CSL	1 260
NH ₃ CONH ₂	173
CoCl ₂ ·6H ₂ O	3
NaOH	79
Ca(OH) ₂	110



第2図 グラニュール化実験結果(R-1)
Fig. 2 Result of the granulation experiment (R-1)

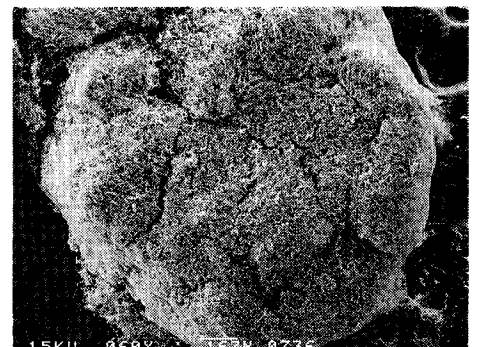


写真1 グラニュールの走査型電子顕微鏡写真(60倍)
Photo. 1 Scanning electron-micrographs of granule (×60)

であった。

本実験によって乳酸が嫌気性スラッジのグラニュール化を促進する基質であることが明らかとなったが、乳酸が乳酸分解菌の基質となり、この乳酸分解菌がEPSを生産しグラニュール化を促進するところまでは把握できなかった。乳酸は嫌気性分解経路での炭水化物、タンパク質等の中間分解物質であり、通常のメタン発酵系にも存在しており、グラニュール化の促進物質となっていることは十分に考えられる。しかし Run-1 と 2 におけるグラニュール形成時間の差異（4日間）を有意差とみるならば、グラニュール化を促進する物質は乳酸以外にも存在し、これが CSL に含まれていたともいえる。

2.2 CSLの添加濃度の検討

乳酸が嫌気性スラッジのグラニュール化を促進することが明らかとなったが、乳酸の供給源としては乳酸を約11%含むCSLのほうが純品の乳酸よりも経済的であり、また

第3表 基質のグラニュール化に与える影響
(グラニュール形成時の処理状況)
Table 3 Effect of substance on granulation
(Treating condition at granulation)

Run No.		Run-1 (CSL added)	Run-2 (Lact. added)	Run-3 (Blank)
Added	Lactate (mg/ℓ)	—	140	—
	CSL (/)	1260	—	—
Influent	Feeding rate (ℓ/d)	4.4	4.0	4.2
	pH (—)	5.0	5.0	5.0
	SS (mg/ℓ)	0	0	30
	TOC (/)	2000	2150	2050
	BOD (/)	4070	5780	4250
	Lactate (/)	140	140	—
	T-N (/)	97	75	75
	C/N (/)	21	29	27
	Ca (/)	60	64	60
	Mg (/)	3	3	3
	Fe (/)	0.8	<0.5	<0.5
P (/)	10	<0.2	<0.2	
Reactor operating condition	Water temp. (°C)	37	37	37
	pH (—)	7.3	7.1	7.1
	HRT (h)	31	34	33
	TOC loading (kg/m ³ ·d)	1.5	1.5	1.5
	/ (kg/kg·d)	0.4	0.5	0.4
	Lact. loading (/)	0.03	0.03	—
	SS _{Bed} (mg/ℓ)	7940	8500	9750
	SS _{Blanket} (/)	2260	1140	1420
	SS _{Total} (/)	3800	3200	3700
	Recycle water (ℓ/h)	1.4	1.2	1.6
	LV _{LQD} (m/h)	0.18	0.15	0.2
Gas product. (Nℓ/d)	7.4	6.1	6.0	
LV _{Gas} (m/h)	0.04	0.03	0.03	
Effluent	pH (—)	8.1	8.1	8.2
	SS (mg/ℓ)	82	70	60
	TOC (/)	23	159	262
	IC (/)	563	523	495
Efficiency	Gasific. rate (%)	73	62	62
	TOC removal (%)	99	93	87
	Granulation time (day)	18	22	55
	Granule size (mm ^φ)	0.3~5	←	←

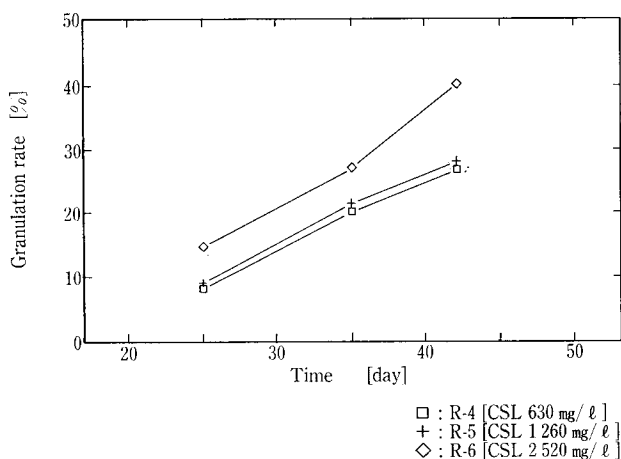
乳酸以外のグラニュール化促進物質も利用できるために、これ以降は乳酸の供給源としてCSLを使用することとした。

CSLの濃度がグラニュール化に与える影響を検討するために、CSL濃度として630, 1260, 2520 mg/ℓ (乳酸として70, 140, 280 mg/ℓ)の3水準となるようにCSLをそれぞれ添加した原水を調整し、実験に供した。CSL以外の組成は第2表に示した通りである。各リアクター (Run-4~6) でのグラニュール化率の経時変化を第3図に示した。

このRun-4~6においても約20日間でグラニュールは形成されたが、その中でもCSLとして2520 mg/ℓを含む原水を供給したRun-6でのグラニュール形成速度が他よりも約1.2倍大きく、すくなくともCSLの濃度が約2500 mg/ℓ (乳酸で約300 mg/ℓ) まではグラニュール形成はCSL (または乳酸) の濃度に依存していることが明らかとなった。

2.3 金属イオンのグラニュール化促進効果の検討

カルシウム (Ca) イオン等の2価の金属イオンが嫌気性スラッジの沈降性を増大させ、またグラニュール化を促進する^{2,3)}といわれており、またリン (P) イオンはリン酸カルシウム塩としてグラニュール化に深く関与している⁴⁾との報告もある。これらの塩類が本研究において形成されたグラニュール中でどのような挙動をしているかを検討するために、Run-4~6の実験において形成されたグラニュールに含まれるCaとPを分析した。



第3図 CSLがグラニュール化に及ぼす影響
Fig. 3 Effect of CSL on granulation

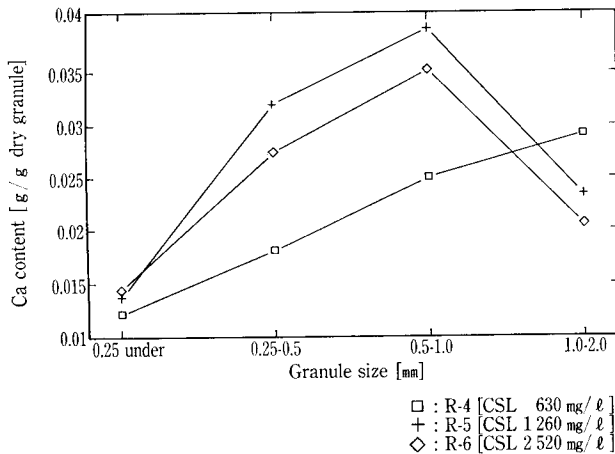
Run-4~6の実験の35日目のグラニューール中のCaの含有率(乾燥グラニューール当りの重量比率)をグラニューールの粒径毎に示したのが第4図である。原水中のCSL(または乳酸)の濃度に関わりなく、グラニューール化していないスラッジよりもグラニューールの方がCa含有率が高く、さらにグラニューールの中でも粒径の大きいものの方がCaの含有率が高いという傾向がみられた。スラッジのグラニューール化にはCaが深く関与していることが推察された。

そこでCaのグラニューール化促進効果をさらに高められるか含かを検討するために、上記のRun-4~6の実験の46日目に原水中のCa濃度をそれまでの60 mg/lから120 mg/lに増大させてリアクターに供給した。なおCa濃度の増加はCa(OH)₂を原水に添加する方法により行った。第5図にはRun-4~6の実験開始から94日間のグラニューール化率の経日変化を示した。

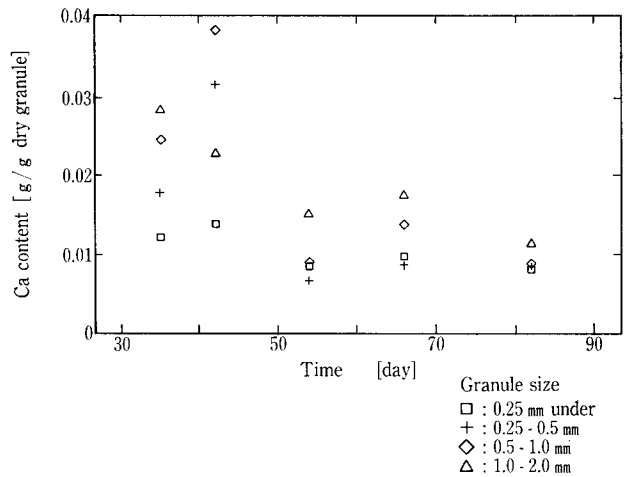
原水中のCSL濃度が高いRun-5, 6ではCa濃度の増加後約20日間は、グラニューール化率は現状維持かあるいはやや減少している。これは一時的に発生したCaの阻害に

よるものではないかと推定される。一方他よりはCSL濃度が低いRun-4ではCa濃度の増大の影響は受けてはいるが、他の場合よりも少なかった。いずれの場合においてもCa濃度の増加20日以後は、Ca濃度の増加以前のグラニューール化速度にほぼ回復してはいるが、Caのグラニューール化促進効果を確認するには至らなかった。60 mg/lのCaを含む原水を供給したときのスラッジ当りのCa負荷は約0.01 kg/kg·dであり、グラニューール化を促進するために必要なCa量はこの値を越えることはないと考えられる。

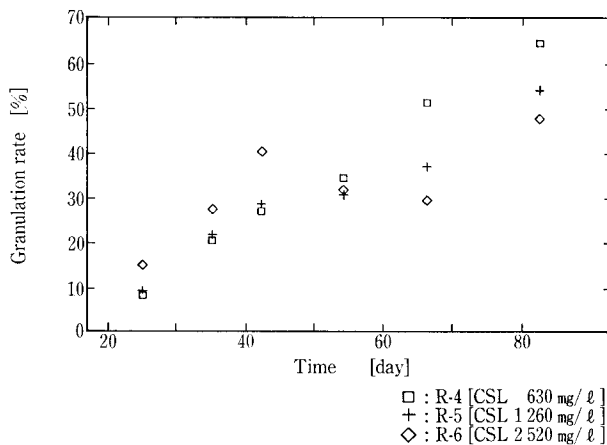
次にCaとPとの関係を検討する。第6図に、Run-4でのグラニューールに含まれるCa含有率を粒径毎に示した。すべての粒径のCaの含有率がメタン発酵の経過とともに低下しはじめ、実験開始当初の約0.03が実験開始後80日前後では約0.01に収束するのが認められる。この傾向はRun-5, 6にもみられた。一方Run-4のPの含有率の経時変化を示したのが第7図であるが、Pの含有率はおおよそ0.006から0.012の範囲内での変動で推移した。CaとPの含有率の比(Ca/P)で上記のデータを整理したものが第



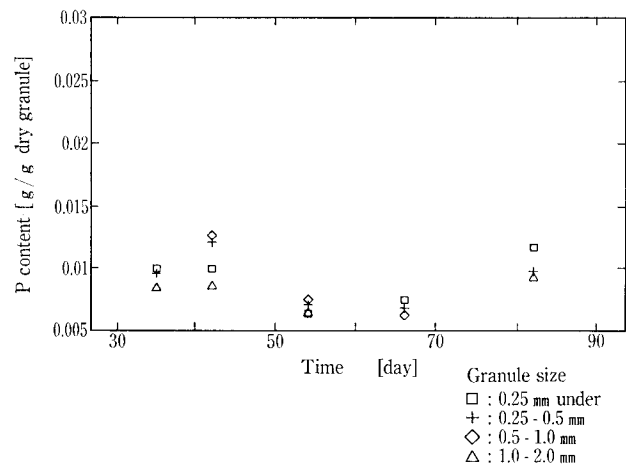
第4図 グラニューール中のCa (35日目)
Fig. 4 Ca content in granule (35th day)



第6図 グラニューール中のCa含有率 (R-4)
Fig. 6 Ca content in granule (R-4)



第5図 Caによるグラニューール化効果
Fig. 5 Effect of Ca on granulation



第7図 グラニューール中のP含有率 (R-4)
Fig. 7 P content in granule (R-4)

8 図である。Ca/P 比は実験開始当初の 3.5 から80日経過後ではほぼ 1 に低下した。

以上のことより、Ca のグラニュール化促進効果はグラニュール形成初期には大きい、グラニュール形成後は Ca に依存せずにグラニュール形成が進行し、その結果 Ca の含有率が低下するといえる。また Ca/P 比の経時変化から、実験開始当初は $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Ca/P=1.9) のような Ca/P 比の大きい第三リン酸塩やあるいは P を含まない Ca 塩が主に形成されていたが、80日経過後は $\text{CaHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Ca/P=1.3) のような第一リン酸塩に変化したのではないかと推定される。しかし P はこの他に MgNH_4PO_4 のような塩を形成することがあるため、Ca, P の比率だけでは塩の形態を決定することはできない。グラニュール化を促進するに最適な Ca, P 量の把握が今後の重要な検討課題である。

2. 4 液, ガスの上昇流速

グラニュールスラッジを形成させるにはリアクター内の液の上昇流速は 0.2 m/h 以下とし、約 10~30 g/l の高濃度の嫌気性スラッジからなるスラッジベッドを保持する必要があることが一連の実験から把握できた。また発生したガスが上昇する“ガス上昇路”の周辺からグラニュールが形成されるのが目視により観察されたことにより、ガスの上昇による剪断応力がグラニュール化を促進することがうかがえた。ガスの上昇流速は、Run-1~3 におけるリアクターの平断面当りでは 0.03 m/h であるが、目視観察により求めたスラッジベッド部のガス上昇路でのガス流速はおおよそ 30~100 m/h であった。最適なガスの上昇流速の把握も今後の重要な課題である。

む す び

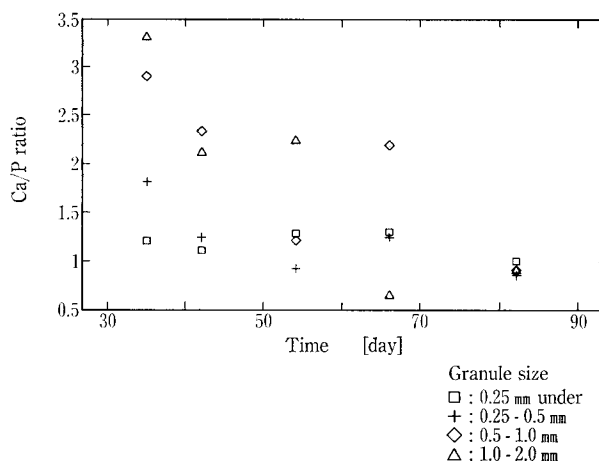
酢酸、プロピオン酸を主成分とする合成原水を用い、基質、液及びガスの上昇流速等が嫌気性スラッジのグラニュール化に与える影響を検討した。実験によって得られたグラニュール化を促進すると思われる条件を次に列挙する。

1) 乳酸または乳酸を含む物質を UASB リアクターに供給する。

乳酸負荷は 0.03 kg/kg·d 程度とし、他の有機炭素源とともに UASB リアクターに供給する。

2) Ca を添加する。

Ca はグラニュール形成初期にはグラニュール化



第 8 図 グラニュール中の Ca と P の含有率の比 (R-4)

Fig. 8 Ca/P ratio in granule (R-4)

を促進するために、0.01 kg/kg·d 前後の負荷となるようにリアクターに添加する。

3) 高濃度スラッジのベッドを保持する。

MLSS で約 10~30 g/l の高濃度スラッジからなるスラッジベッドを保持する。

4) 液の上昇流速は低めに調整する。

グラニュールが形成されるまでは上記のベッドを保持するために可能な限り液の上昇流速は抑える。大きくても 0.2 m/h を越えない。

5) 発生ガスによる剪断応力をスラッジベッドにかける。

スラッジのグラニュール化には発生したガスの上昇流による剪断応力が関与しており、リアクターの平断面当り 0.03 m/h 前後の上昇流速のガスを発生させるような有機物負荷をかける。

【参考文献】

- 1) Satoshi Fukuzaki et al. : J. Ferment. Bioeng., Vol. 71, No. 6 (1991), p. 472
- 2) G. Lettinga et al. : Biotechnol. Bioeng., Vol. 22 (1980), p. 699
- 3) E. M. Mahoney et al. : Wat. Sci. Tech., Vol. 19 (1987), p. 249
- 4) 種市尚仁ほか : 土木学会第40回年次学術講演会講演概要集 (1985), p. 993