

九州大学工学部 正 日 海田 輝三
東北大学工学部 正 松本 恒一郎
東北大学工学部 正 野地 達也

1. はじめに 鉱山排水(特に硫化鉱や遷青炭鉱山排水)は、硫酸酸性でpHが非常に低く多量の第一鉄イオンを含んでおり、重金属及び酸性水の汚染が問題となっている。また鉱山活動が続く限りこの排水は排出され続けるため、休廃止鉱山の場合には問題が多い。この排水中には $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ に酸化することにより菌のエネルギーを得る。化学合成栄養独立栄養細菌鉄バクテリア(*Thiobacillus ferrooxidans*)が棲息している。この排水処理の第一段階として、低pHで鉄バクテリアにより Fe^{2+} を酸化すれば、溶存鉄の沈殿除去は非常に容易になり、pHを徐々に上昇させることにより、排水中に含まれる有害金属の回収も可能となる。本研究は、回分実験により鉄バクテリアの Fe^{2+} 酸化活性に及ぼす水温とpHの影響を検討し、さらに Fe^{2+} の連続酸化を行なうのに回転円板法への応用を試みたものである。連続実験は生成物 $Fe(OH)_3$ に菌が付着することを利用し、 $Fe(OH)_3$ を円板に付着させることにより菌のwash outを防ぎ、かつ菌濃度を高め、さらに菌と菌体栄養源である CO_2 の供給を円板の回転により行なうものである。

2. 実験装置及び実験方法 鉄バクテリアは岩手県赤川より採取し9K培地で通気培養し、これを種菌とした。

(1) 回分実験 表1に示す基質組成で振とう培養(振とう幅3.5cm, 速度80rpm)し、経時的に Fe^{2+} 濃度を測定した。水温は6℃~40℃の範囲で8段階とし、各水温につき初期pHを1.3~3.0の範囲で6段階にして実験を行なった。接種菌は各水温で一週間以上馴養し、その増殖相を一定にするため培地の残存 Fe^{2+} 濃度が50mg/l以下になったものを用いた。

(2) 連続実験 回転円板装置の装置諸元を表2に示す。流入 Fe^{2+} 濃度は500mg/l、無機塩類量は表1の1/20、流入水pHは2.7である。滞留時間を24~300分の範囲で9段階とし、各滞留時間において定常(酸化率より判断)になるまで運転した。鉄濃度はJIS K 0102、浮遊菌数はTfomeの血球計算盤で600倍位相差顕微鏡により/100μlりの全菌数を求めた。円板付着菌数は円板から付着物をかきとり硫酸で溶解し、付着面積を測り、上述の方法により/1cm²当りの菌数を求めた。

3. 実験結果及び考察

(1) 回分実験 図1に初期比基質利用速度 V_0 と水温との関係を示す。これは鉄バクテリアの Fe^{2+} 酸化活性は低温ではpHよりも水温の影響が大きく、高温では酸素の熱安定性による活性低下よりもpHの方が影響することがわかる。また至適水温はpHに依存し、低pHでは低くpHの上昇に伴って高くなっている。図2に各pHでの V_{max} (pH1.3の時のみ1/20)と5℃高い水温での V_0 の比を示す。これは熱安定性による活性低下がpHに依存しており、pH2.0が最も低いことがわかる。また最大比利用速度は、30℃、pH2.0の時 $3.6 \times 10^{-2} g Fe^{2+}/g cell \cdot h$

表1. 基質組成 (1ℓ中)

FeSO ₄ ·7H ₂ O	150g
(NH ₄) ₂ SO ₄	3.0g
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0.5g
K ₂ HPO ₄	0.5g
KCl	0.1g
Ca(NO ₃) ₂	0.01g
10N H ₂ SO ₄	適宜

表2. 装置諸元

槽容容積	24ℓ
円板直径	20cm
枚数	6枚
材質	塩化ビニル
間隔	2cm
浸漬率	39.2%
回転数	15rpm
処理量	1
水温	20±2℃

表3. 活性化エネルギーと温度係数

初期pH	温度範囲	E kcal/mol	θ	Q ₁₀
1.3	6~15	28.6	1.21	6.73
	15~28	4.6	1.03	1.34
	28~40	27.0		
1.5	6~15	27.8	1.20	6.19
	15~30	3.9	1.02	1.22
	30~40	24.7		
1.75	6~15	25.1	1.18	5.23
	15~30	5.7	1.04	1.48
	30~40	13.3		
2.0	6~15	21.5	1.15	4.05
	15~33	5.4	1.03	1.34
	32~40	9.1		
2.5	6~12	29.7	1.22	7.30
	12~33	5.7	1.03	1.34
	33~40	6.9		
3.0	6~11	42.5	1.32	16.06
	11~33	6.1	1.04	1.48
	33~40	9.6		

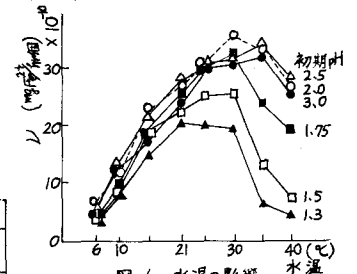


図1. 水温の影響

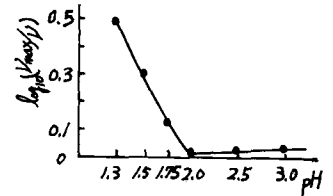


図2. pHによる活性低下

であつた。表3に活性化エネルギーE、温度係数 θ 、

及び Q_{10} を示す。これより鉄バクテリアは中温性微生物であり、15~30℃が最適水温であることがわかる。

(2)連続実験 図3に一例として滞留時間200分の時の運転開始から定常時までの経日変化を示す。表4に各滞留時間での定常時での平均値及び解析値を示す。脱酸率は5日程のlagの後上昇し始め10日以降は一定で安定している。また脱酸率の上昇と円板付着菌数の増加は対応しており、円板付着菌数(cells/板)/浮遊菌数(cells/槽)は

$10 \sim 10^6$ であり酸化が付着菌によりなされていることがわかる。また酸化槽を完全混合連続攪拌槽と考えれば、定常時では、 $\mu = D$ である。 μ :比増殖速度(h^{-1})、 D :希釈率(h^{-1})、本研究での $D_{min} = 0.2$ は、報告されている $\mu_{max} = 0.16$ より大きく、鉄バクテリアは浮遊状態では増殖できず付着菌は付着増殖した後、はく離したと考えられる。以上より脱の連続酸化を行なうのに付着生物方式の有効性は明らかである。図4に脱負荷量と付着菌数、脱酸化量、付着菌当りの酸化量との関係を示す。付着菌数は脱負荷量の増加とともに増えるが、脱酸化量は負荷量100g脱/日以上では65g脱/日で一定である。また付着菌当りの酸化量は脱負荷量100g脱/日まででは、 $1.2 \times 10^6 g脱/g脱 \cdot 日$ 程度で、それ以上では低下している。これより負荷量100g脱/日まででは負荷量の増加に伴い付着菌数も増加し従って酸化量も増加する。そしてこの間は菌の酸化活性も一定である。100g脱/日以上では、付着菌は増加するが付着物厚(μm)も多くなり付着物内部にある菌による酸化が少なくなると考えられる。図5に滞留時間と脱酸率との関係を示す。滞留時間200分までは、

脱酸化速度を一次反応とした次式で表わされた。脱酸率(%) = $(1 - 10^{-0.43t}) \times 100$ 、 t :脱、また $t > 200$ 分では脱酸率は一定で85~87%である。これは、本研究では流入濃度が一定であるため、滞留時間が長いと脱負荷量が小さく、従って付着菌の数が制限されるためと考えられる。

4. まとめ (1)鉄バクテリアは中温細菌で15~30℃、pH2~3が至適である。また至適水温はpHに依存し、低pHでは低くpHの上昇に伴い高くなる。(2)付着生物方式で鉄バクテリアによる脱の連続酸化が可能である。最大脱酸化量は65g脱/日であつた。脱酸率と滞留時間との関係は、 $(1 - 10^{-0.43t}) \times 100$ (%)により表わされた。

〈おわりに〉 本研究は近藤一夫君(東北大学大学院)との共同研究である。今後は基質に有機炭素源を加え、硫酸還元細菌による生物膜に鉄バクテリアを付着させて脱の連続酸化を行なう予定である。

〈参考文献〉 1) 松本、海田、近藤、鉄バクテリアによる強酸性含鉄排水処理に関する基礎的研究、52年度東北支部、2) H. P. Iverson, Studies of the chemototrophic iron bacterium F.F. J. Bact. 77 (1959) 3) R. G. McDonald, The oxidation of aqueous ferrous sulfate by F.F. F.F. Canadian J. of Chemical Eng. 48 (1970)

表4 各滞留時間での定常時における平均値及び解析値

RUN NO	1	2	3	4	5	6	7	8	9
滞留時間(min)	300	200	120	96	60	48	40	36.3	24
流入脱濃度(mg/l)	499.5	489.7	484.5	485.2	488.0	497.2	501.0	479.8	513.2
流出脱濃度(mg/l)	65.5	73.3	60.0	117.2	189.8	185.4	220.4	321.5	398.8
脱酸率(%)	86.4	85.0	87.6	75.8	61.1	62.7	56.0	33.0	32.0
流出脱濃度(mg/l)	378.7	389.0	401.0	378.0	438.0	452.0	430.7	448.3	486.7
円板付着菌数($\times 10^6$)	8.20	1.72	2.54	3.48	3.21	5.36	1.11	1.00	1.65
槽内浮遊菌数($\times 10^6$)	1.75	2.52	1.89	1.36	1.40	1.15	1.10	1.62	3.76
付着菌数/浮遊菌数	4.7×10^5	0.68×10^5	1.35×10^5	2.55×10^5	2.31×10^5	4.75×10^5	0.91×10^5	0.62×10^5	0.47×10^5
脱負荷量(g脱/日)	15.7	23.1	38.1	47.7	76.8	97.8	118.3	132.1	201.9
脱酸化量(g脱/日)	13.7	19.7	33.4	36.2	46.9	61.3	66.2	63.6	66.7
付着菌当りの酸化量($10^6 g脱/g脱 \cdot 日$)	1.5×10^6	1.1×10^6	1.3×10^6	1.0×10^6	0.5×10^6	1.2×10^6	0.6×10^6	0.44×10^6	0.39×10^6

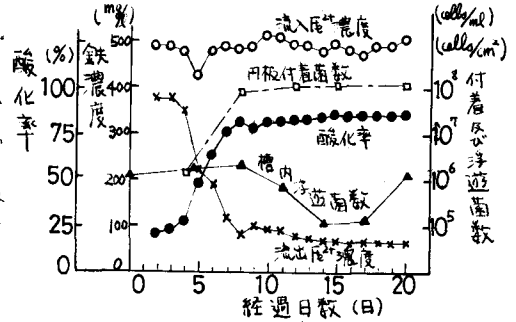


図3 経日変化

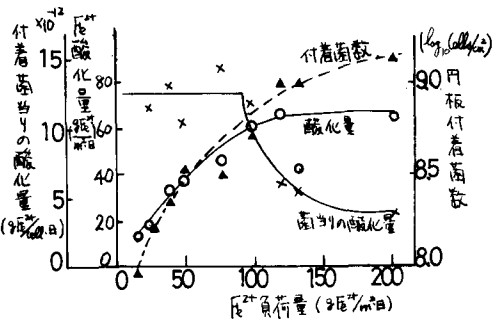


図4

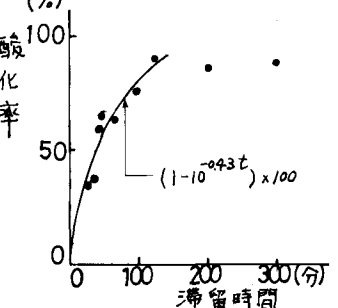


図5 滞留時間と脱酸率