

VII-14

バイオエレクトロ法を用いた硫酸酸性水の中和処理

群馬大学工学部 正会員 渡辺 智秀
 群馬大学大学院 今岡 英士
 群馬大学工学部 正会員 黒田 正和

1. はじめに

火山帯を多く有するわが国では、 SO_4^{2-} を多く含む酸性河川や酸性湖沼が少なくない。このような酸性水の中和処理に用いられている石灰石等の投入による化学的中和法は、堆積物の処分、周辺環境への影響に問題を有しており、永続的に行われることが好ましいとは言えない。著者らは、先に、電解による水素の生成と生成水素を電子供与体として硫酸塩還元菌の代謝反応を利用したバイオエレクトロ法による硫酸酸性水の中和および SO_4^{2-} 除去の可能性を示した^{1,2)}。本研究では、本法の中和および SO_4^{2-} 除去処理に対する操作条件の影響を実験的に検討するとともに、総括反応速度の向上に関して理論的な観点から検討を行うために、本反応系に対する生物膜反応モデルを用いて反応速度解析を行った。

2. 実験方法

実験装置は、液容積約6.8Lの完全混合型反応槽に8mmφの棒状炭素質材が陰および陽極として浸漬されており、陰極の総外表面積は、約1000cm²である。陰および陽極は、直流安定化電源と結線されている、また、反応槽に嫌気性消化汚泥を種汚泥として接種し、 SO_4^{2-} の存在下で有機物、栄養塩類を添加しながら培養を行うとともに陰極の表面に培養した微生物群を付着固定して固定化微生物電極とした。

実験は、培養液を引き抜いて、所定 SO_4^{2-} 濃度で、pHを3に調整し、微量無機塩類を添加した人工硫酸酸性水を反応槽に連続供給しながら、電極に付着固定した微生物群の馴養を充分に行った後、電流密度、HRT、模擬BOD成分として添加したグルコースの濃度を表1に示すように順次変化させて、反応槽流出入水のpH、ORP、 SO_4^{2-} 濃度、硫化物イオン濃度および生成ガス成分等の測定を行った。なお、反応槽は、恒温槽に浸漬して35±1℃に定温制御した。

3. 総括反応速度解析

本反応系における硫酸イオンの還元に対して、次の仮定をおいて基礎式ならびに境界条件を定めた。1.イオンの電気泳動は考慮しない。2.各基質は、生物膜厚の方向にのみ拡散する（1次元拡散）。3.液本体は、完全混合状態であり、生物膜表面と液本体中の各基質濃度は近似的に等しい。4.各基質の消費速度は、Double Monod型速度式で表される。5.グルコースは、見かけ上直接的に硫酸塩還元に作用する。6.生物膜の組成および厚さは一定であるとともに諸物性値も、膜内を通して一定である。なお、基礎式および境界条件を表2に示す。

4. 結果および考察

図1に反応槽流出入水のpH、 SO_4^{2-} および硫化物イオン濃度を示す。ここで、流入 SO_4^{2-} 濃度が3000mg/Lで、

表1 連続実験条件

Run No.	current [mA]	HRT [h]	SO_4^{2-} [mg·L ⁻¹]	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ [mg·C·L ⁻¹]
R1	290	24	3000	0
R2	0	24	3000	378
R3	290	24	3000	378
R4	190	24	3000	378
R5	190	48	3000	378
R6	190	48	630	62
R7	190	48	630	31
R8	190	48	630	16

表2 反応モデル式

収支式

$$\text{SO}_4^{2-}: D_s \frac{d^2 C_s}{dy^2} - \frac{V_{\max} \cdot X \cdot C_s}{K_s + C_s} \left(\frac{C_H}{K_H + C_H} + \frac{C_G}{K_G + C_G} \right) = 0$$

$$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6: D_G \frac{d^2 C_G}{dy^2} - \frac{1/3 V_{\max} \cdot X \cdot C_G}{K_G + C_G} \cdot \frac{C_s}{K_s + C_s} = 0$$

$$\text{H}_2: D_H \frac{d^2 C_H}{dy^2} - \frac{4 V_{\max} \cdot X \cdot C_H}{K_H + C_H} \cdot \frac{C_s}{K_s + C_s} = 0$$

境界条件（電極表面（y=0）、膜表面（y=L））

$$D_s \left. \frac{dC_s}{dy} \right|_{y=L} = \frac{C_{s0} - C_s}{a \cdot \theta} \quad \left. \frac{dC_s}{dy} \right|_{y=0} = 0$$

$$D_G \left. \frac{dC_G}{dy} \right|_{y=L} = \frac{C_{G0} - C_G}{a \cdot \theta} \quad \left. \frac{dC_G}{dy} \right|_{y=0} = 0$$

$$D_H \left. \frac{dC_H}{dy} \right|_{y=L} = \frac{-C_H}{a \cdot \theta} \quad D_H \left. \frac{dC_H}{dy} \right|_{y=0} = \frac{-i}{2F}$$

C_{s0}, C_{G0} : 流入濃度、 C_s^*, C_G^*, C_H^* : 膜表面濃度
 $V_{\max}$: SO_4^{2-} の最大基質消費速度、 X : 菌体濃度
 K : 飽和定数、 D : 有効拡散係数、 θ : HRT
 a : 比表面積、 F : ファラデー定数、 i : 電流密度

HRTが24hの操作条件で290mAの通電がされる場合（R1），流入 SO_4^{2-} の約15%を還元除去するのに化学量論的に必要な水素が生成される条件である（但し，電流効率が100%と仮定）．同様に，流入 SO_4^{2-} 濃度が630mg/L，HRTが48hの操作条件では，190mAの通電がされると（R6～R8），流入 SO_4^{2-} がすべて還元除去される水素が生成する実験条件である．本図から，電解生成水素のみ（R1），有機成分のみ（R2）でそれぞれ SO_4^{2-} 除去が可能であることがわかる．一方，電子供与体となる水素ガスおよびグルコースが共存する場合には，通電量を変化させると流出水中の SO_4^{2-} 濃度が対応して変化した（R3～R4）．このことから，両物質を利用した SO_4^{2-} 除去が進行していることがわかる． SO_4^{2-} 濃度を実際の硫酸酸性河川でも見られる630mg/L程度まで低下させた場合（R6～R8）には，十分な電子供与体が系内に存在しているに関わらず， SO_4^{2-} 除去率は，約30%程度であり，電子供与体の利用率は小さかった．

重要な知見は，本実験の範囲内において，pH3で流入する模擬硫酸酸性水が，操作条件によらず安定してpH6～7程度にまで変化していることであり， SO_4^{2-} の除去率に関して大きな影響を受けなかった．つまり，硫酸酸性水の中和を目的とした処理を行う場合には，必ずしも十分に SO_4^{2-} を除去する必要はなく，電子供与体となる電解生成水素や有機物添加を化学量論量以下とした操作条件でも安定した処理が可能であり，さらにHRTを短縮した高速処理も可能であることを示唆していると考えられる．

図2に，上述の生物膜反応モデルを用いて行った陰極の生物膜内における各基質濃度分布の数値計算結果の一例（R4）を示す．本条件下では，流入 SO_4^{2-} に対して50%の SO_4^{2-} を化学量論的に除去しうる水素供与体がグルコースとしてされているとともに，10%の SO_4^{2-} を除去しうる水素ガスが電解により供給されている．本図より，電解生成水素は，生物膜の深部で主に消費されており，水素ガス濃度が，飽和溶存濃度比べて充分に小さくことから，系外への放出が極めて小さいことが裏付けられた．また，グルコースは，供給量の約50%が硫酸塩還元に寄与していると推察されるとともに，膜内の濃度勾配は小さかった．同様に， SO_4^{2-} も膜内の濃度勾配は小さく，生物膜の深部でも充分に存在していると考えられた．現状では，数値計算から算出した総括反応速度（約280mg/h）は，実測値（図中のカッコ内）に比べて小さいが，反応槽内に懸濁している硫酸塩還元菌の作用によるものと考えられ，本解析は，大略，本反応系を表現していると考えられた．なお，本解析では，電場の影響を考慮していないが，電流密度が大きな操作条件では，イオンの泳動効果を考慮する必要もあると考えられる．

図2に，上述の生物膜反応モデルを用いて行った陰極の生物膜内における各基質濃度分布の数値計算結果の一例（R4）を示す．本条件下では，流入 SO_4^{2-} に対して50%の SO_4^{2-} を化学量論的に除去しうる水素供与体がグルコースとしてされているとともに，10%の SO_4^{2-} を除去しうる水素ガスが電解により供給されている．本図より，電解生成水素は，生物膜の深部で主に消費されており，水素ガス濃度が，飽和溶存濃度比べて充分に小さくことから，系外への放出が極めて小さいことが裏付けられた．また，グルコースは，供給量の約50%が硫酸塩還元に寄与していると推察されるとともに，膜内の濃度勾配は小さかった．同様に， SO_4^{2-} も膜内の濃度勾配は小さく，生物膜の深部でも充分に存在していると考えられた．現状では，数値計算から算出した総括反応速度（約280mg/h）は，実測値（図中のカッコ内）に比べて小さいが，反応槽内に懸濁している硫酸塩還元菌の作用によるものと考えられ，本解析は，大略，本反応系を表現していると考えられた．なお，本解析では，電場の影響を考慮していないが，電流密度が大きな操作条件では，イオンの泳動効果を考慮する必要もあると考えられる．

5. 参考文献

- 1) 黒田正和ら(1995)日本水環境学会年会講演集 422
- 2) 黒田正和ら(1996)日本水環境学会年会講演集 428

謝辞：本研究は，（財）河川環境管理財団平成6および7年度河川整備基金助成事業により行われた．記して謝意を表します．

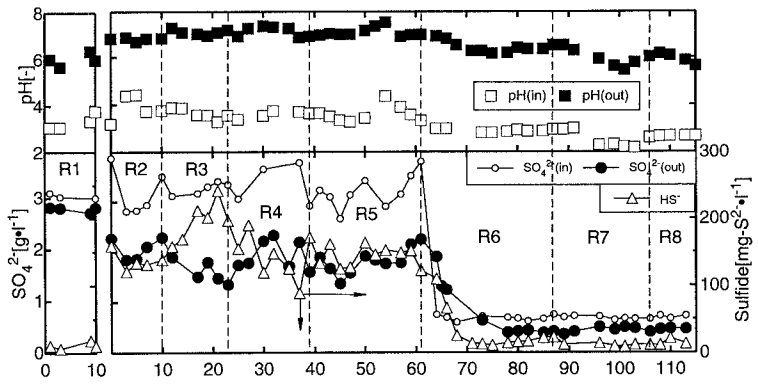


図1 硫酸酸性水の連続処理実験結果

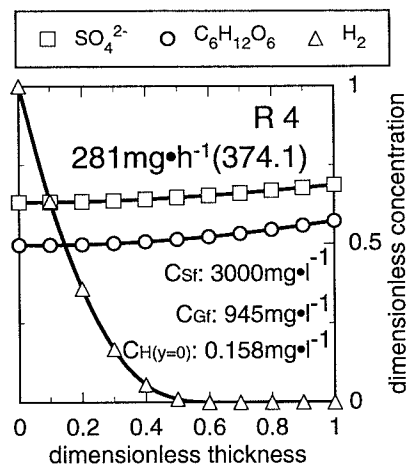


図2 陰極の生物膜内における各基質の濃度分布の数値計算例