

鉄バクテリア法で形成される鉄・マンガン酸化物中のマンガン価数の変化

○橋口亜由未・菅原正孝・濱崎竜英・尾崎博明・杉本裕亮・岩崎元・田中裕佳（大阪産業大学）
藤川陽子（京都大学）、谷外司（東洋瀘水）
本間 徹生・平山 さやか（高輝度光科学）

はじめに 鉄バクテリア法とは、地下水中に自生している鉄・マンガン酸化細菌（以下、鉄バクと呼ぶ）をろ過塔内に繁殖させて地下水中の除鉄・除マンガンを行う方法である。しかし、鉄バク法のマンガン酸化においては除去機構が十分解明されておらず、またマンガンの生物酸化のためのろ材馴致にしばしば長期間を要するという問題がある。鉄バク法ではアンモニアの硝化を行うこともでき、浄水場内で最終的に消毒のために用いる次亜塩素酸ナトリウムの注入量を少なくすることが出来る。本研究では、鉄バク法におけるマンガン酸化の化学的機構の解明を目指している。鉄バク法におけるマンガン酸化の起こる場所としては生物を担持しているろ材上ならびに鉄バクが作る鉄マンガン酸化物（鉄バクフロック）上の二通りが考えられる。鉄バクフロックで薄く被覆され、鉄バクが生息するろ材について、マンガン酸化反応を観測した結果、反応は固液界面近傍で起こり、酸化されたマンガンは速やかに固相側に移行・付着して水中から除去される¹⁾ことが報告されている。今回はろ材を除いた鉄バクフロックについてマンガンの価数測定を行って、ろ材自体と鉄バクフロックのいずれがマンガン酸化反応において重要なのかについて検討することにした。

鉄バク法パイロット実験における硝化およびマンガン除去 直径 300mm, 高さ 3.6m の塩化ビニル製のろ過塔に生物接触ろ材として粒径 1mm の TY 社製軽石の軽石ろ材を充填, 落水曝気またはコンプレッサによる強制送気をしながら流速 LV500m/day で地下水を連続通水して鉄バクテリアを繁殖させた。ろ過塔に流入する前の地下水を原水, ろ過塔上部から採水した水の中の上, ろ過塔下部から採水した水の中の下, ろ過塔を通過後の水を処理水として各段階の除去率を測定した。アンモニア性窒素の測定方法としては, 採水後 pH を 2~3 に調整した試料を実験室に持ち帰り, 蒸留後インドフェノール青法で定量した。

鉄バクフロック中のマンガン価数の測定法 著者らのパイロット実験および大和郡山市の鉄バク法浄水場の逆洗排水よりろ別して採取した鉄バクフロック湿重 1g(乾重 0.25g 相当) にマンガン 40ppm を添加した地下水を固液比 1:1000 で 30 分間接触させた。これを再度ろ別して固相部を回収, 数通りの時間, 常温で静置したものをシンクロトン放射光施設 SPring8 (兵庫県佐用郡) において X 線吸収分光法によるマンガンの価数分布の測定に供した。並行して固液接触後の液相水を採取して ICP 発光分光法によるマンガン濃度測定を行い, マンガンの鉄バクフロック上での吸着もしくは酸化の程度を吸着分配係数 K_d (mL/g) で評価した。

結果と考察 図 1 に 2007 年以来実施している京都府向日市のパイロット試験におけるマンガンの除去率とアンモニアの硝化率を示す。2009 年度のパイロット試験の結果では, 曝気停止中を除くアンモニア性窒素の硝化は, 平均して 77.5% と高い除去率を維持している。通水開始 657 日目にろ層厚を 1m から 1.5m に変更後, 曝気停止中を除く平均の硝化率は 73.7% から 90.2% と向上した。また硝化はろ過塔内全体で行われていた。一方, マンガンについてはろ層厚 1m 時, 1.5m 時で曝気停止中を除く平均除去率は 19.2, 30.7% である。一見してろ層厚がマンガン除去の成否を左右するように見える。これはマンガン除去は鉄がろ過塔内の上部で除去された後のろ過塔下部で行われるが, ろ層厚を薄くすると鉄の除去がろ過塔の全体で起こりマンガン除去に好ましい状態のろ材が存在しなくなるためと考えた。800 日目ごろにろ層厚を 1.5m 下でマンガン除去率が低下しているがこの理由としてはポンプ周りの閉塞によりろ層の逆洗が不十分になったことが考えられる。鉄バク法では硝化が起こるとマンガン酸化が起こると言う説があるが, 通水 0 日目から 504 日目(ろ層変更前)までのデ

キーワード 鉄バクテリア, アンモニア, マンガン, 生物処理

連絡先 〒575-8530 大阪府中垣内 3-1-1 大阪産業大学新産業開発センター環境準備室 TEL 072-875-3001(7824)

ータでは、アンモニア性窒素の硝化は起きているにも関わらず、マンガン除去が起こっておらず、著者らのパイロット試験の場合、硝化が起こるとマンガン酸化が起こるとい説はあてはまらない。

以上のようなパイロット試験結果におけるろ層厚とマンガン除去率の関係、ならびに逆洗不全になるとマンガン除去率が低下しやすいことを考え合わせて、我々は鉄バクフロックの多量に付着したろ材上ではマンガン除去が起こり難い、すなわち鉄バクフロック

自体ではマンガン酸化は起こり難いと推定した。これに対し、マンガンを含む地下水と接触した時の鉄バクフロック中のマンガン価数の測定を2度にわたって行った結果を図2と図3に示す。ここでは2009年10月時の測定結果では、向日市の現場パイロット試験の鉄バクフロックにおいて10時間をかけて2価マンガンが減少して3価マンガン、さらに4価マンガンになっている。一方2010年2月の向日市の現場パイロット試験の鉄バクフロックの結果ではそのようなマンガンの酸化の起きている傾向は認められない(図中の0時間のデータはマンガン吸着前の状態を示す)。2010年2月時点での向日市の現場試験はマンガン酸化がろ層の逆洗不全などによって低下した後、まだ回復しきらない状態であったため、鉄バクフロックにおいてもその状態が反映されていたものとも解釈できる。

紙面の関係で図には示さないが、鉄バク法浄水場の鉄バクフロックにおいても、2009年10月時はマンガン酸化の進行が認められ、2010年2月時はマンガンの酸化が認められなかった。向日市と異なり浄水場でのマンガン除去率は安定している。このことから鉄バクフロック上でのマンガン酸化はその時々フロックの状態次第で起こらない可能性もある。

一方、表1に示すように鉄バクフロックに対するマンガン吸着(酸化)はKdにして百以上と比較的大きい。2価マンガンがフロック上に吸着された後、時間をかけて酸化されていくことが鉄バク法におけるマンガン除去に関与している可能性もある。

今後の研究について 鉄バク法におけるマンガン除去に鉄バクフロック中でのマンガン酸化がどの程度

貢献しているかについて、未だ確定的な結論は得られず、今後の課題である。引き続き、マンガン除去率の安定化に向けて、パイロット試験においてろ過塔への通水速度その他の運転管理条件による除去率の変化を確認し、実浄水場への導入に向け検討する。参考文献 1)藤川ら、第44回日本水環境学会年会講演集、310、2010

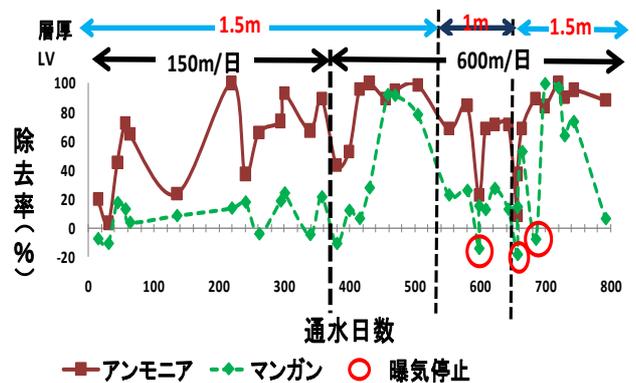


図1 アンモニア硝化率・マンガン除去率

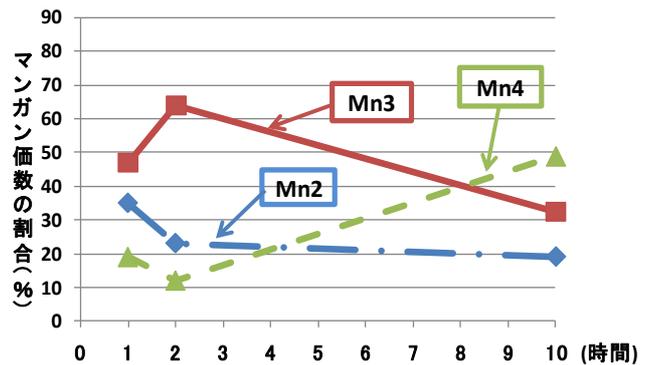


図2 向日市の鉄バクフロック中のマンガン酸化 2009年10月時点

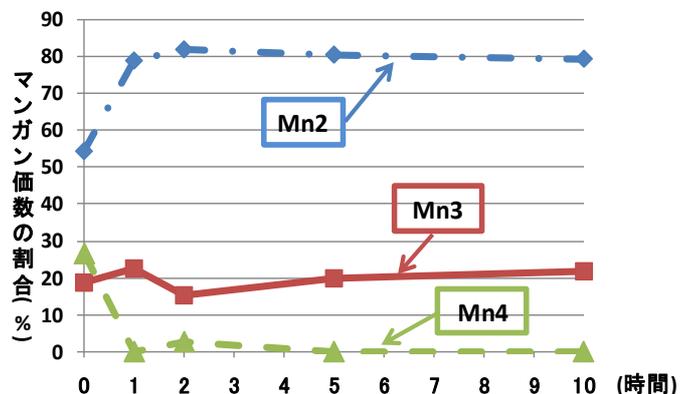


図3 向日市の鉄バクフロック中のマンガン酸化 2010年2月時点

表1 鉄バクフロック中のマンガン除去率とKd

試料名	鉄バクフロック種類	除去率(%)	Kd(mL/g)
MK0.5hr			
MK1	2009年10月 向日市鉄バクフロック	52.1	1088
MK2		48.6	944
MK10		33.4	501
MK0hr			
MK1hr	2010年2月 向日市鉄バクフロック	15.6	184.9
MK2hr		17.0	204.8
MK5hr		17.8	215.8
MK10hr		17.4	211.1