

DHS 法による酸性鉱山廃水の連続処理実験

木更津工業高等専門学校 正会員 ○倉部 美彩子
正会員 大久保 努
正会員 上村 繁樹

1. はじめに

酸性鉱山廃水は鉱山や鉱滓堆積場から排出され、鉄分や硫黄分を含み強い酸性を有している。その処理には中和剤（酸化剤）による物理化学的処理法を用いるのが一般的である。しかし、半永久的に排出される鉱山廃水に対し、大量の中和剤や処理施設の運転にかかる費用、中和澱物の処理などの問題から、新たな処理方法が求められている。近年では、生物学的処理法が注目され、中和剤の削減が進みつつあるものの、エネルギーコストの大きな曝気処理や制御の難しい湿地処理などに留まっているのが現状である。そこで本研究では、より効率的でエネルギーコストの低い酸化手法として DHS（Downflow Hanging Sponge）法に着目した。DHS 法は、ポリウレタンスポンジを担体とする曝気不要の散水ろ床法で、下水などの様々な廃水において実績のある手法である¹⁾。本研究では、DHS 法による酸性鉱山廃水の連続処理実験を行い、その処理性能を検討した。

2. 実験方法

2.1. 実験装置

図1にリアクター概要を示す。スポンジ担体には DHS G3.4 を用い、流下方向に9つ連結した（スポンジ体積：0.458L）。植種汚泥には下水処理活性汚泥を用いた。馴養は9K培地²⁾を10倍希釈し、pH2.4程度に調整したものを、HRT 5hにて通水した。

2.2. 連続通水試験

馴養後、連続通水試験を行った。試験に用いた模擬廃水は表1に示す通りで、 Fe^{2+} 濃度 200mg/L、 SO_4^{2-} 濃度 2400mg/L、pH2.4程度である。試験は室内で行った（平均室温 $22.5 \pm 1.4^\circ\text{C}$ ）。HRT は表2に示す通り段階的に短縮させた。

2.3. 菌叢解析

試験開始82日目にスポンジ担体表面より汚泥を採

取し、細菌を標的とする菌叢解析を行った。

2.4. 鉄酸化物の解析

試験開始82日目に、スポンジ担体表面に蓄積した鉄酸化物とみられる褐色の物質を採取し、X線回折を行った。

2.5. 金属吸着能の検討

鉱山廃水に含まれる金属としてマンガンおよび銅を選定し、スポンジ担体に生成した鉄酸化物による吸着能を検討した。リアクターよりスポンジ担体2個を採取し連結させ、表1に示す模擬廃水にマンガンまたは銅を20mg/L添加したものを通水した。試験はHRT 1hにて行い、30minごとに処理水の分析を行った。なお、マンガン、銅は異なるスポンジ担体を用いて別系統にて試験を行った。

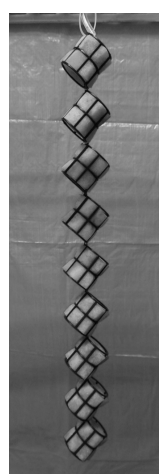


図1
リアクター概要

表1 模擬酸性鉱山廃水

組成	濃度
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1000 mg/L
Na_2SO_4	1240 mg/L
K_2SO_4	200 mg/L
$\text{Mg}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1780 mg/L
10N H_2SO_4	1 mL/L

表2 試験期間と HRT

試験期間	HRT (h)
0 ~ 25	5
26 ~ 40	4
41 ~ 56	3
57 ~ 73	2
74 ~ 93	1
94 ~ 154	0.5

3. 実験結果

3.1. 連続通水試験

連続通水試験中、処理水の pH は 2.4 ± 0.2 、溶存酸素濃度は $6.1 \pm 1.0 \text{ mg/L}$ 、酸化還元電位は $568 \pm 24 \text{ mV}$ と酸化の生じうる好氣的環境を安定して得ることができた。図2に Fe^{2+} 濃度および溶解性鉄濃度の経日変化を示す。全ての HRT において良好な Fe^{2+} 酸化性能

キーワード 酸性鉱山廃水, DHS 法, 鉄酸化細菌, ジャロサイト

連絡先 〒292-0041 千葉県木更津市清見台東 2-11-1 木更津工業高等専門学校 教育研究支援センター

TEL. 0438-30-4000 (内線 4160) E-mail : kurabe@c.kisarazu.ac.jp

を得ることができた。全期間における Fe^{2+} 除去率は、 $98.4 \pm 2.5\%$ であった。一方、溶解性鉄濃度は模擬廃水と処理水で大きな変化は見られなかった。以上より、 Fe^{2+} の酸化は良好に進んでいるものの、酸化されて生じた Fe^{3+} の多くは、強酸性であることから沈殿せず処理水中に残存していることが確認された。

3.2. 菌叢解析

表3に菌叢解析結果を示す。このうち95%の細菌群が耐酸性および好酸性であった。また、鉄酸化能を有する細菌は全体の86%であり、*Acidithiobacillus ferrooxidans* や、*Acidithiobacillus ferrivorans* などの優占が確認された。以上より、スポンジ担体表面においては、効率的に鉄酸化細菌を増殖および保持可能であるといえる。一方、鉄還元能を有する細菌である *Acidibacter ferrireducens* が5%存在することも確認された。本研究ではスポンジ表面の菌叢解析を行ったが、スポンジ内部は嫌気化するおそれがあるため、スポンジ内部の菌叢についても把握する必要があるだろう。また、好気的な環境を得やすいスポンジ形状についても検討の余地があるといえる。

3.3. 鉄酸化物の解析

褐色物質は、ジャロサイト $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ であることが確認された。ジャロサイトは Fe^{3+} を含む化合物で、鉄酸化細菌などの存在により生成速度が増すことが知られている³⁾。

3.4. 金属吸着能の検討

図3に Mn^{2+} 濃度および Cu^{2+} 濃度の経時変化を示す。吸着効果が認められたが、 Mn^{2+} は120min、 Cu^{2+} は90minで飽和した。一方、 Fe^{2+} 除去率は Mn^{2+} 含有廃水で $99.2 \pm 1.1\%$ 、 Cu^{2+} 含有廃水で $99.5 \pm 0.7\%$ と良好で、酸化が阻害されることはなかった。連続的に吸着処理を行うには、より多くの鉄酸化物（ジャロサイト等）が必要であると考えられる。

4. まとめ

- (1) DHS法を用いて酸性鉱山廃水の連続通水試験を行った結果、全期間の Fe^{2+} 除去率は $98.4 \pm 2.5\%$ と良好で安定した酸化性能を得ることができた。しかし、 Fe^{3+} が処理水中に残存したことから、何らかの前段もしくは後段処理が必要である。
- (2) 菌叢解析の結果、鉄酸化細菌が全体の84%を占めた。DHS法および植種である活性汚泥が鉄酸化細菌の培養に適していることが確認された。

- (3) スポンジ表面にジャロサイトが形成され、 Mn^{2+} および Cu^{2+} の吸着効果が確認された。

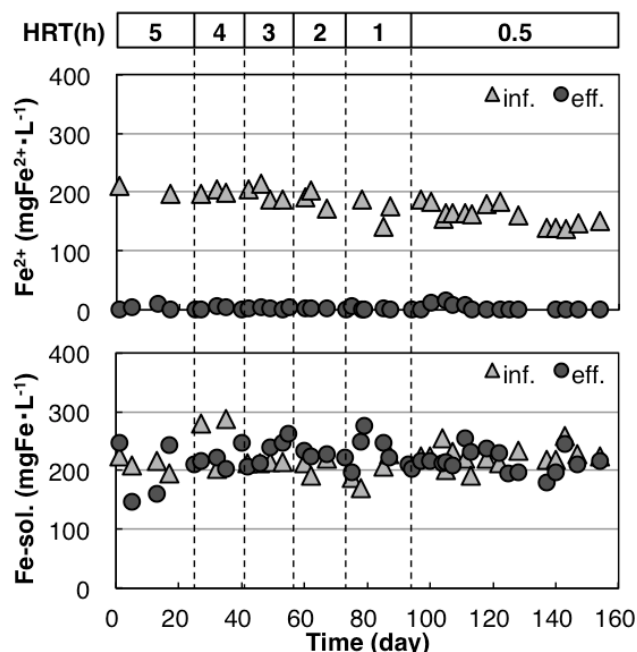


図2 Fe^{2+} 濃度および溶解性鉄濃度の経日変化

表3 菌叢解析結果

系統的分類 (属)	割合 (%)
<i>Acidithiobacillus</i>	76
<i>Acidiphilium</i>	9
<i>Acidibacter</i>	5
<i>Alicyclobacillus</i>	3
<i>Acidisphaera</i>	2
<i>Mycobacterium</i>	1
Uncultured Bacteria	4

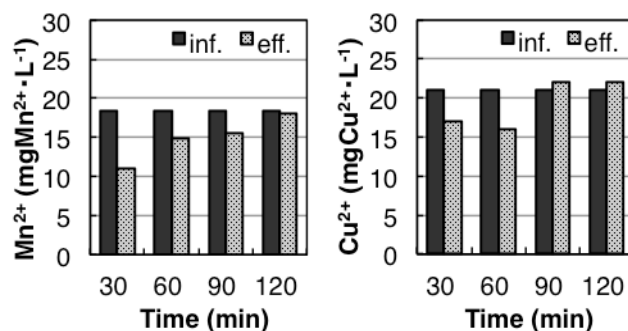


図3 Mn^{2+} 濃度および Cu^{2+} 濃度の経時変化

5. 謝辞

本研究は JSPS 科研費 26922008 の助成を受けたものです。

6. 参考文献

- 1) 大橋晶良, 井町寛之 (2012) Downflow Hanging Sponge (DHS) バイオリアクターによるレアメタル吸着マンガン酸化物の生成. 化学工学, 76, 685-688.
- 2) Silverman M. P., D. G. Lundgren (1959) Studies on the chemoautotrophic iron bacterium *Ferrobacillus Ferrooxidans*. Journal of Bacteriology, 77, 642-647.
- 3) 小岩崎浩一, 本坊好正, 田崎和江, 森忠洋 (1993) *Thiobacillus ferrooxidans* によるジャロサイトおよびアンモニオジャロサイトの生成実験. 地球科学, 47, 493-506.