

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

東北大学 正 松本 順一郎
 " 学 o 海田 輝之
 " 学 近藤 一夫

1. はじめに

東北地方は 酸性河川が多く(赤川, 須川, 酢川等)また 高濃度の還元型鉄イオンを多量に含んでいる。即ち

$$\text{FeS}_2 + \frac{7}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$$
 等のためである。酸性水の処理法としては 炭酸カルシウムによる中和法が一般に行なわれている。しかし酸性水は炭カルとは反応するが Fe^{2+} とは低 pH で反応しないため pH は 4~5 以上にはならない。 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ に酸化できれば炭カルと反応し、

$$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{CaCO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{CaCO}_3 + 3\text{CO}_2$$
 となるため pH は上昇し 鉄は水酸化鉄として沈殿除去できる。第1鉄の酸化は、中性以上では空気酸化により進行するが、低 pH では進行しない。従って この酸化を行なうのに低 pH 下 (pH 2~3) で生息している鉄バクテリア (Thiobacillus-ferrooxidans) を利用すれば 非常に有利になる。本研究は 鉄バクテリアの鉄酸化活性に及ぼす水温と pH および基質濃度の影響を回分実験により検討したものである。

2. 実験方法

鉄バクテリアは 赤川より採取し 9K 培地で通気培養しこれを種菌とし、実験は 下表に示す基質組成で 温度制御つき振とう培養装置を用いて行ない 水温を 0℃, 10℃, 15℃, 21℃, 25℃, 30℃, 35℃, 40℃ の 8 段階とし 各水温に対して初期の pH が 1.3, 1.5, 1.75, 2.0, 2.5, 3.0 の 6 段階になるよう H_2SO_4 と NaOH で調整した。菌は各温度に対して一週間以上馴まし、その増殖相を一定に保つために Fe^{2+} が 50mg/l 以下になった時点で回分実験を開始した。菌数は F_0 法の血球計算盤を用いた 600 倍位相顕微鏡で計数した。鉄は JIS 0102 に準拠した。

3. 実験結果と考察

図 1, 2, 3 に 10℃, 21℃, 30℃ での回分実験の経過時間に対する Fe^{2+} 濃度の変化と pH をパラメーターにして示す。ここで縦軸の Fe^{2+} 濃度は $(\text{Fe}^{2+} \text{の減少}) = (\text{Fe}^{2+} \text{の生成})$ として求めた。図 4 に pH の経時変化を示す。pH は回分培養中に変動し 初期 pH 3.0 では低下し 2.0 以下では上昇する。同じ傾向が実験したすべての温度に対して見られた。これは次式で説明できる。

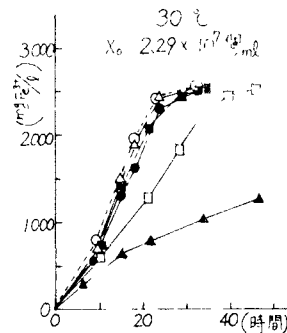
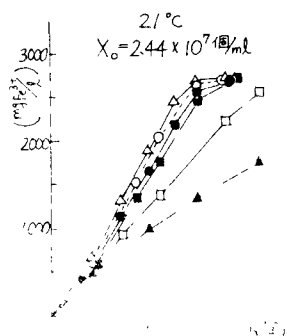


図-3 経時変化

表1 基質組成	
Component	Amount (g)
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	15.0 ($\text{Fe}^{2+} = 3000 \text{ mg/l}$)
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	3.0
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.5
K_2HPO_4	0.5
KCl	0.1
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0.01
10N H_2SO_4	適宜
養留水で全量 1 l	

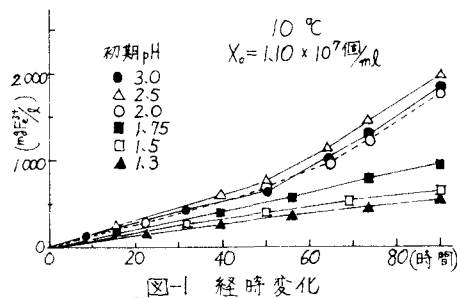


図-1 経時変化

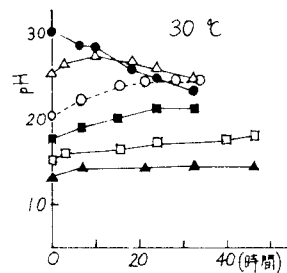
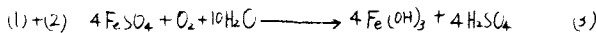
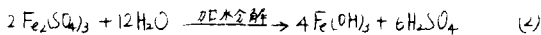
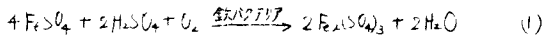


図-4 経時変化



(2)式は pH2.3以上で進行する。よって初期pH 2.0以下では(1)式のみしか反応は進行せず pHは上昇し、初期pH 3.0では(3)式まで進み pHが低下すると考えられる。

図5に初期10時間での比基質消費速度と水温との関係を pHとパラメーターとして示す。これによれば鉄酸化活性は低温の場合には pHによる影響よりも水温による影響の方が大きく、高温では熱変性による活性低下よりも pHによる低下の方が大きいことがわかる。一般に微生物は最適温度より少し高い温度では熱による変性失活により活性度は急激に低下し、低温では活性度が徐々に低下すると言われており、図5はこの現象をよく表わしている。図8に活性が低下した水温における ν と、活性低下前(初期 pH1.3 以外は最適水温)の水温での ν との関係を示す。これによれば熱失活割合が pHに依存しており、鉄バクテリアでは pH2.0が最小であることがわかる。最大比基質消費速度は 30℃, pH2.0で $3.6 \times 10^{-9} \text{ mol Fe}^{2+} / \text{hr 個}$ であった。30℃は他の研究とはほぼ同じであるが pH2.0は 2.5~3.5が最適であるという報告に比べ低い値であった。これは菌が赤川(pH1.6~2.0)より採取したものであるためと考えられる。最適水温は pHに依存し、低 pHでは最適水温が低く pHが高くなるにつれて高い水温になることが図5より知られる。

図6に比基質消費速度の水温による影響と Arrhenius プロットを示す。表2に各 pHにおける活性化エネルギー および実用式である、Streeter-Phelps 式により温度係数 θ 、 Q_{10} を示す。

図7は基質(Fe^{2+})濃度による鉄酸化活性の影響を検討して得たものである。これよりプロットは Michaelis-Menten の式に従うことがわかり比基質消費速度は次式によって表現できた。

$$\nu = \frac{3.6 \times 10^{-9}}{140 + S} S \quad \text{mol Fe}^{2+} / \text{hr 個}$$

参考文献 1) J. bacteriology vol 77, 78 (1959) "Studies on The chemotrophic Iron Bacterium *Ferrobacillus ferrooxidans*" 2) Canadian Journal of Chemical Engineering vol 48 (1970) "The Oxidation of Aqueous Ferrous Sulfate by *Ferrobacillus ferrooxidans*"

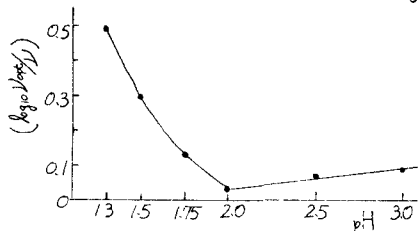


図-8 pHと失活比

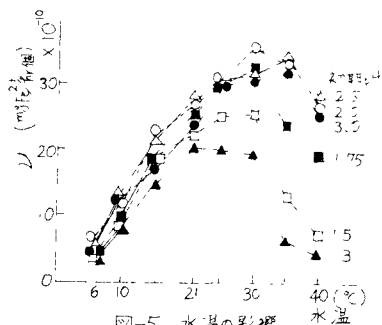


図-5 水温の影響

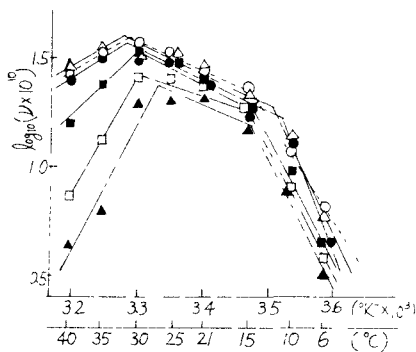


図-6 Arrhenius プロット

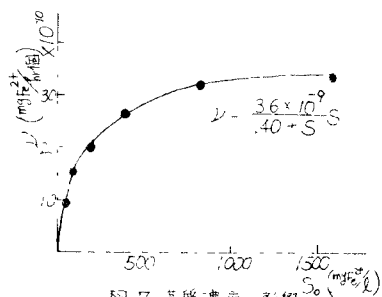


図-7 基質濃度の影響

表2 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	2.1	6.73
	15~28	4.6	0.3	34
	28~40	27.0		
1.5	6~15	27.8		
	15~30	3.9	0.2	22
	30~40	24.7		
1.75	6~15	25.1	1.8	3.23
	15~30	5.7	0.4	28
	30~40	13.3		
2.0	6~15	21.5	1.5	4.05
	15~32	5.4	0.3	34
	32~40	7.1		
2.5	6~12	29.7	2.2	7.30
	12~33	5.7	0.3	34
	33~40	5.9		
3.0	6~11	42.5	3.2	6.66
	11~33	6.1	0.4	28
	33~40	7.6		