

〈論 文〉

## 流動床による強酸性含鉄排水の処理に関する研究

海田輝之\* Valentin Nenov\*\* 大村達夫\*  
相沢治郎\* 大沼正郎\*

## Treatment of Acid Drainage Containing High Concentration of Ferrous Iron with Fluidized Bed Reactor

Teruyuki UMITA\*, Valentin NENOV\*\*, Tatsuo OMURA\*,  
Jiro AIZAWA\* and Masao ONUMA\*

\* Department of Civil Engineering, Faculty of Engineering, Iwate University, Ueda 4-3-5, Morioka 020

\*\* University of Chemical Technology, Burgas 8010, Bulgaria

## Abstract

Biological oxidation of ferrous iron is useful for the treatment of acid drainage containing high concentration of ferrous iron, since a hydroxide of ferric iron easily precipitates at pH 4 by adding  $\text{CaCO}_3$ .

The kinetics of ferrous iron oxidation was studied in batch experiments. The effects of dissolved oxygen and initial ferrous iron concentration on the rate of ferrous iron oxidation by *Thiobacillus ferrooxidans* were expressed by Monod-type equations. The best support medium for the attachment of iron oxidizing bacteria was macroporous ion exchange resin IRA938. Then, the possibility of continuous oxidation of ferrous iron was tested with a fluidized bed reactor. By use of this resin as a support medium, the continuous experiments in the fluidized bed reactor with a retention time of 20 minutes showed that more than 90 % oxidation of ferrous iron had been maintained in the duration of two months.

Based on these experimental results, a mathematical model which describes the behaviour of ferrous iron in the fluidized bed reactor was developed. This model well expressed the effluent ferrous iron concentration at a steady state.

**Key words:** *Thiobacillus ferrooxidans*, acid drainage, ferrous iron, fluidized bed reactor, biological oxidation

## 1. はじめに

強酸性で高濃度の2価鉄を含む排水を処理する場合、まず鉄酸化細菌で2価鉄を3価鉄に酸化し、その後安価な炭酸カルシウムで中和し、水酸化第2鉄として沈殿除去する方法が行われている<sup>1),2)</sup>。この過程で主要な役割をはたす鉄酸化細菌 (*Thiobacillus ferrooxidans*)<sup>3)-5)</sup>は2価鉄を3価鉄に変換してエネル

ギーを得、二酸化炭素を炭素源とする化学合成独立栄養細菌であり、グラム陰性の桿菌である。この細菌はバクテリアリーチングに利用され<sup>3)</sup>、また、硫黄鉱山からの強酸性含鉄排水の生成にも関係している<sup>6)</sup>。強酸性排水中の2価鉄の生物学的酸化には、岩手県旧松尾鉱山や岡山県柵原鉱山の排水処理施設で見られるように、生成物である水酸化第二鉄に鉄酸化細菌を付着させて排水中で曝気して2価鉄を酸化し、その後沈殿槽

\* 岩手大学工学部土木工学科 〒020 盛岡市上田4-3-5

で沈降させ、鉄酸化細菌を含む沈殿物を曝気槽に返送する方法がとられている。

本研究は低 pH 下で鉄酸化細菌により 2 価鉄の酸化を行う際に、近年各種有機物等の処理に利用され始めた流動床を適用したものであり、種々の水理的滞留時間のもとで 2 価鉄の酸化特性や担体への付着菌数の変化を定常状態になるまで検討した。さらに担体内での基質の拡散と消費を考慮して流動床での 2 価鉄の酸化モデルを導き、定常時について流出濃度に関して実験値と解析値との比較を行った。

## 2. 実験試料, 装置および方法

### 2.1 鉄酸化細菌の採取と維持

本実験に用いた鉄酸化細菌は、岩手県田松尾鉱山跡新中和処理施設酸化槽より採取したものである。菌を維持するために Table 1 に示す 9 K 培地<sup>(1)</sup>(この培地は  $\text{Fe}^{2+}$  を  $9 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$  含む。以下では例えば  $\text{Fe}^{2+}$  濃度を  $3 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$  に低下させた場合、3 K 培地として表す)で通気培養し、 $\text{Fe}^{2+}$  濃度がほとんど 0 になった時点で、その液から 0.5 l 採取し、新しい 9 K 培地 1.5 l に加えるという操作を繰り返した。9 K 培地の  $\text{Fe}^{2+}$  濃度が  $100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  になった時点、即ち、対数増殖期の後半部に相当する菌を回分実験のための接種菌とした。

### 2.2 回分実験

#### (1) $\text{Fe}^{2+}$ 酸化速度に及ぼす初期 $\text{Fe}^{2+}$ 濃度の影響

接種菌溶液 25 ml を 0.05 K から 1.6 K まで 6 段階に変化させた培地 475 ml に加え、この溶液 400 ml を振とう培養し、経時的に  $\text{Fe}^{2+}$  濃度を測定した。

#### (2) $\text{Fe}^{2+}$ 酸化速度に及ぼす DO の影響

接種菌溶液量は 400 ml とし、これに 3.5 K となるように培地 100 ml を加えた。まず、窒素ガスで曝気して DO を下げた。その後、DO メータに接続した記録計をモニターとして、一定の DO 濃度を維持するようにマグネチックスターラーの回転数とエアポンプによる曝気量を適宜調節し、 $\text{Fe}^{2+}$  濃度を経時的に測定した。

Table 1 9K medium

Energy Source	
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	300ml of a 14.47 % (W/V) solution
Basal Salts (g)	
$(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{SO}_4$	3.0
KCl	0.1
$\text{K}_2\text{HPO}_4$	0.5
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.5
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0.01
Distilled Water (ml)	700
10N $\text{H}_2\text{SO}_4$ (ml)	1.0

### (3) 種々の担体への鉄酸化細菌の付着実験

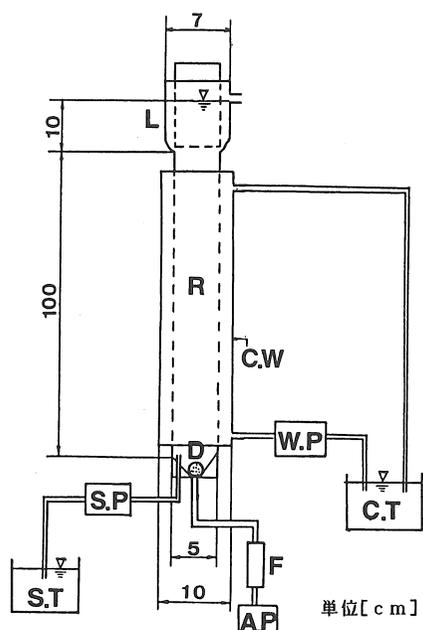
接種菌溶液 30 ml を 6 K 培地 120 ml に加え、担体としてイオン交換樹脂(アンバーライト, IRA938), ガラスビーズ(粒径 0.35~0.5 mm), シリカサンド(関東化学製), 活性炭(呉羽化学工業製, SP(平均径 0.35 mm), MP (0.5 mm)), 砂 (0.35~0.5 mm) の 6 種類について、これらの 20 ml (スピッチグラスで測定したみかけ体積) を加えて振とう培養した。そして  $\text{Fe}^{2+}$  が消費された時点で上澄み液をすべて取り除き、9 K 培地の無機塩類のみを含む溶液で洗浄した。これが初期操作である。次に、担体が入ったフラスコに 6 K 培地 150 ml のみを加え、振とう培養し、前述の操作を繰り返し、 $\text{Fe}^{2+}$  濃度を経時的に測定した。

なお、すべての実験は 24°C で行い、菌数は 600 倍の位相差顕微鏡で Thoma の血球計算板を用いて測定した。振とう培養については振とう幅 2 cm, 振とう速度 80 rpm で行った。 $\text{Fe}^{2+}$  濃度の測定は JIS K 0102  $\text{KMnO}_4$  法を用いた。

### 2.3 三相流動床による $\text{Fe}^{2+}$ の連続酸化実験

#### (1) 流動床

実験に用いた流動床の概略を Fig. 1 に示す。カラムは内径 5 cm, 外径 10 cm, 高さ 100 cm のアクリル樹脂製の二重円筒であり、内筒は反応槽、外筒は反応槽内の水温を一定に保つための槽で、この筒内に恒温水を循環させた。内筒の上部には固液分離装置を有する。この装置も二重円筒になっており、内筒は外筒に固定され、内筒最下部と反応槽最上部とは 2~3 mm 程度のすきまを有する。空気は内筒から放出され、外筒へ入ってきた担体は流速が遅くなるため、沈降して反応槽に戻り、担体が流出できない構造になっている。反応槽の有効容量は 1.9 l, 固液分離装置を含めて 2.2 l である。内筒下部からエアポンプでディフューザーを通して空気を、定量ポンプで基質を連続的に供給した。なお、流出水の循環は行っていない。実験は、まず、担体に鉄酸化細菌を付着させるため、内筒に前述のイオン交換樹脂 420 ml (みかけ体積), 9 K 培地 700 ml, 9 K 培地で鉄酸化細菌の増殖の終了した溶液 500 ml を入れ、2~3 日から 1 週間程度通気培養した。その後、連続実験を開始し、流出水  $\text{Fe}^{2+}$  濃度, pH, 流出菌数, DO を経時的に測定した。流入  $\text{Fe}^{2+}$  濃度は 0.5 および  $1.0 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$  とし、栄養塩類の濃度も 9 K 培地から  $\text{Fe}^{2+}$  濃度に準じて減少させたものを用い、pH は 2.0 とした。また、基質の流入量は 0.75, 1.5, 2.7,  $4.5 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$  とした。水温は  $22 \pm 2^\circ\text{C}$  で一定に保った。担体に付着した鉄酸化細菌の  $\text{Fe}^{2+}$  酸化速度は 2 通りの場合について求めた。1 つは担体をカラムから取り出し、スピッチグラスに担体を 10 あるいは 20 ml 分 (みかけ体積) と



- A.P: air pump
- C.T: constant water tank
- C.W: constant water column
- D : diffuser
- F : flow meter
- L : solid-liquid separator
- S.T: substrate tank
- S.P: substrate pump
- W.P: water pump

Fig. 1 Fluidized bed reactor

り、3 K 培地200ml 中に入れ振とう培養し、 $Fe^{2+}$ 濃度を経時的に測定した。他は、担体 5 ml をスターラーで壊したものについて同様に測定した。この時の DO は  $6 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  以上存在していた。また、壊した担体については、位相差顕微鏡で懸濁液中の菌数を測定し、担体単位体積当りに付着している菌数に換算した。

(2) 混合特性<sup>9)</sup>

カラム内の流体の混合特性はパルス応答性により求めた。即ち、トレーサーとして飽和食塩水を注射器で流入口に瞬間的に投入し、その後流出水を経時的に採水し、電導度を測定し、 $Cl^-$ 濃度に換算して出口寿命分布曲線から求めた。

(3) 担体に付着した鉄酸化細菌の電子顕微鏡写真

試料の作製は以下に示すようにして行った。まず、カラムから担体を取り出し、2.5%グルタルアルデヒドで固定した。次に、エタノールで脱水を行った。この時エタノール濃度を50%から10%ずつ順次増加させた。その後酢酸イソアミルで2回洗浄し、臨界点乾燥後、金を蒸着させた。試料の観察は走査型電子顕微鏡

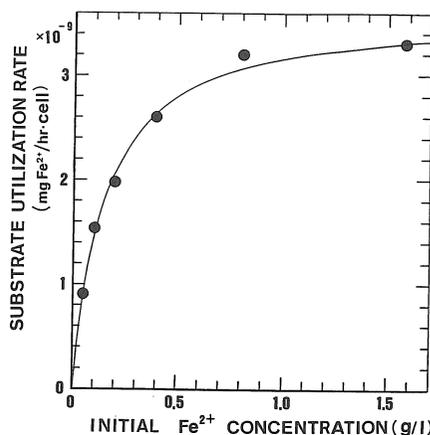


Fig. 2 Effect of ferrous iron concentration on the rate of ferrous iron oxidation by *T. ferrooxidans*

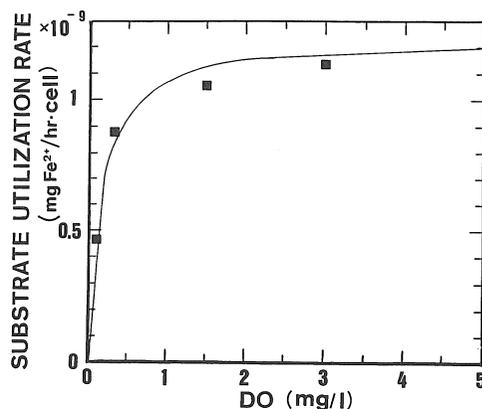


Fig. 3 Effect of dissolved oxygen concentration on the rate of ferrous iron oxidation by *T. ferrooxidans*

(日立製 S-450型) で行った。

3. 実験結果および考察

3.1 回分実験

初期  $Fe^{2+}$ 濃度  $C$  [ $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ] と比  $Fe^{2+}$ 酸化速度  $\nu$  との関係を示す。これより  $Fe^{2+}$ 酸化活性は Monod 型で表され、Lineweaver-Burk プロットより、

$$\nu \text{ [mg } Fe^{2+} \cdot \text{hr}^{-1} \cdot \text{cell}^{-1}] = \frac{3.6 \times 10^{-9} C}{0.140 + C} \quad (1)$$

として表し得た。

Fig. 3 は DO [ $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ] と  $Fe^{2+}$ 酸化速度  $\nu_{b0}$  との関係を示したものである。各実験において DO の変動は  $\pm 0.1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  以下であった。初期  $Fe^{2+}$ 濃度が  $3.5 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$  であるので  $Fe^{2+}$ 濃度に関しては式(1)より 0 次として扱える。これより

$$\nu_{\text{DO}} [\text{mgFe}^{2+} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cell}^{-1}] = \frac{1.2 \times 10^{-9} \text{DO}}{\text{DO} + 0.162} \quad (2)$$

として表せた。したがって DO が  $3 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  以上存在すれば DO に関しては 0 次反応と考えて十分である。また、式(1)と(2)で最大比酸化速度の相違は実験時の植種菌の状態の違いに関係していると考えられる。

Fig. 4 はイオン交換樹脂(アンバーライト, IRA938)を用いた場合の担体への付着実験の結果を示したものである。Fe<sup>2+</sup>が消費された後、新しい培地を加えるという操作を繰り返すにしたがって、Fe<sup>2+</sup>酸化速度が大きくなっていることが分かる。これは繰り返すたびに担体に菌が付着し、増殖することを示すものである。また、IRA938の場合、3回以上繰り返せば十分に菌が担体に付着することが分かる。この実験における最終付着菌数は  $3 \times 10^9 \text{ cell} \cdot \text{m}^{-1}$ -support media 程度であった。次に、種々の担体について、菌が担体に十分に付着した状態(例えば樹脂では Fig. 4 の3回目以降に相当する)における経過時間と Fe<sup>2+</sup>濃度の関係を Fig. 5 に示す。ここでは流動床に使用するのに適当な担体を検討するため、担体のみかけ体積を同一にして

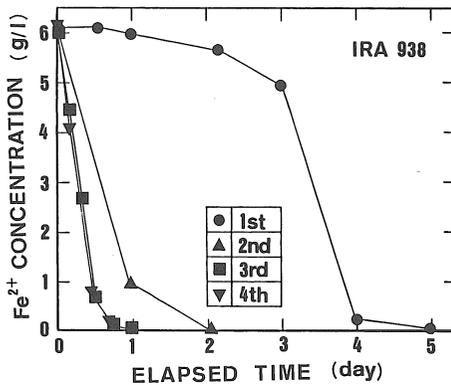


Fig. 4 Oxidation of ferrous iron by *T. ferrooxidans* with IRA938

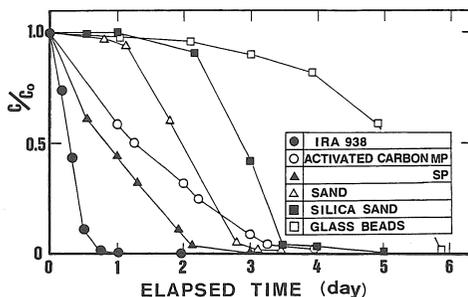


Fig. 5 Oxidation of ferrous iron by *T. ferrooxidans* with various support media

比較した。IRA938では細孔の平均径が $10 \mu\text{m}$ 程度であり、鉄酸化細菌の長径よりかなり大きいので菌が細孔内部に容易に侵入でき、細孔内部に多数保持できるため、酸化速度は最大となっている。また、この樹脂が陰イオン交換樹脂であり、菌が通常負に帯電しているため、付着しやすいことも影響していると考えられる<sup>9)</sup>。活性炭は $1 \mu\text{m}$ 以下の細孔が全細孔容積の90%以上を占めるため、樹脂より細孔の平均径が小さく比表面積は大きくなるが、菌より大きな細孔の占める割合が少ないため、活性炭を用いた場合、酸化速度は樹脂の場合より小さくなっている。一方、グラスビーズや砂、シリカサンドのように内部に空隙を有しない担体の場合には、担体表面に付着した水酸化第2鉄中に鉄酸化細菌が含まれていた。実際には振とう時に担体間の衝突や摩擦により、担体表面に付着した水酸化第2鉄が部分的に脱離するのが観察された。従って、この水酸化第2鉄の脱離と脱離によって菌が培養液中へ移行し、基質の菌表面への拡散抵抗が低下するまでの時間が lag になって表れたと考えられる。以上より、鉄酸化細菌の付着担体としては本実験の範囲内では IRA938が最も適するといえ、以後の流動床による連続実験ではこの樹脂を用いることにした。

### 3.2 連続実験

#### (1) 流動床内の流体の混合特性

流動床出口での Cl<sup>-</sup>濃度を全投入 Cl<sup>-</sup>量と平均滞留時間で無次元化して出口寿命分布関数 *E* とし、ト

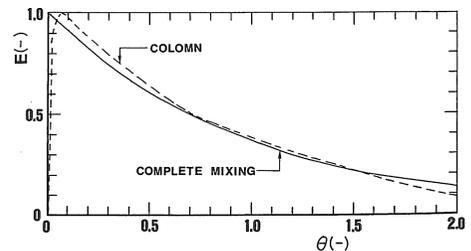


Fig. 6 Mixing properties of fluidized bed reactor

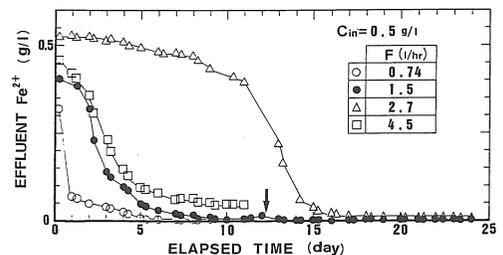


Fig. 7 Variation of effluent ferrous iron concentration with time (Influent ferrous iron concentration is  $0.5 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ )

レーザー投入時からの経過時間を平均滞留時間で無次元化して  $\theta$  とした場合の  $E$  と  $\theta$  との関係を図 6 に示す。ただし、空気量は  $2.1 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{l}^{-1}$ -column volume であり、流入量は  $2.0 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{l}^{-1}$ -column volume である。これより、本実験で用いた流動床内の流体は完全混合に近いことが分かる。これは本装置では主に空気によって流体の流動が生じていることに起因している。

## (2) 流動床での $\text{Fe}^{2+}$ の酸化

流入  $\text{Fe}^{2+}$  濃度を  $0.5$  および  $1.0 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$  とし、種々の流入量の場合の連続実験開始後からの流出  $\text{Fe}^{2+}$  濃度の経日変化を図 7 および 8 に示す。ただし、流入量が大きいほど図 7, 8 に見られるように、酸化率が增加するまでの期間が長くなったので、流入量  $4.5 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$  の場合には、連続実験を開始する前の回分状態において、 $\text{Fe}^{2+}$  の酸化終了後新たな 9 K 培地と入れかえ、さらに回分培養を行った。また、全実験を通じて流出水の DO は  $6 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  以上存在していた。これより、ほぼ 10 日間程度経過すれば定常状態になり、酸化率も 90% 以上となることが分かる。図 9 および 10 に走査型電子顕微鏡で撮影した樹脂のみと、流出  $\text{Fe}^{2+}$  濃度が定常となっている場合の樹脂内部に鉄酸化細菌が付着、保持されている状況を各々示す。鉄酸化細菌は単独では付着せず、細菌群体として保持されている。また、流入水の pH が低くかつ有機物を加えていないため、他の細菌等も観察されず、代謝産物も比較的少ないことが分かる。定常状態になってからほぼ 1 週間後に水酸化第 2 鉄による樹脂表面の閉塞が起り、流出  $\text{Fe}^{2+}$  濃度が徐々に増加し酸化効率が低下する傾向があった。さらに実験を継続すると図 11 に示すように樹脂表面が完全に水酸化第 2 鉄で覆われてしまい、酸化率が 50% 以下になった。そこで、流入量  $1.5 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$ 、流入  $\text{Fe}^{2+}$  濃度  $0.5 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$  の実験では、流出  $\text{Fe}^{2+}$  濃度が増加した時点(図 7 中の矢印)で、付着した水酸化第 2 鉄を溶解さ

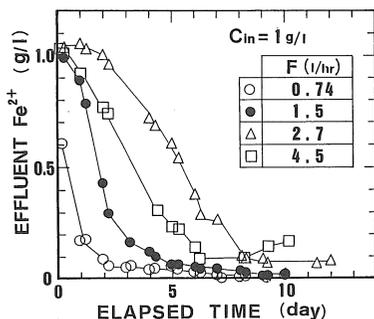


Fig. 8 Variation of effluent ferrous iron concentration with time (Influent ferrous iron concentration is  $1.0 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ )

せるため流入水の pH を 1.2 に低下させ、流出  $\text{Fe}^{2+}$  濃度が定常時の値になるまで連続して (18 時間) 流入させ、その後、元の流入水の pH 値である 2.0 に戻した。この操作によりその後 2 カ月以上定常状態を維持できた。従って、流動床で  $\text{Fe}^{2+}$  の連続酸化を長期間行うためには、流出水の  $\text{Fe}^{2+}$  濃度の増加に注意を払い、酸化率の低下がみられる場合は流入水の pH を調整する必要がある。また、実験開始当初空気量は  $2 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{l}^{-1}$ -column で担体を流動させることができたが、前述し

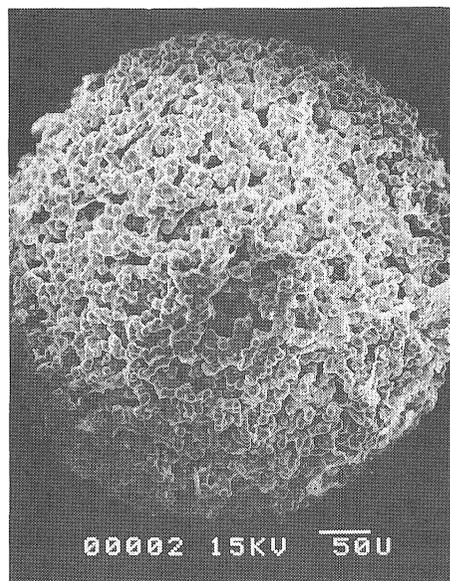


Fig. 9 SEM of Ion Exchange Resin IRA938



Fig. 10 SEM of *T. ferrooxidans* in IRA938

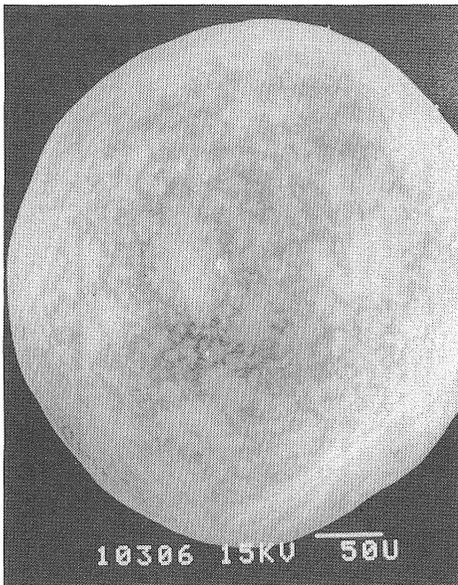


Fig. 11 SEM of IRA938 covered with ferric hydroxide

たように実験を継続するにしたがって水酸化第2鉄の付着により担体重量が増加し、担体を保持するためには  $3 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{l}^{-1}$ -column まで増加させる必要があった。

次に、Fig. 12と13に担体  $1 \text{ ml}$  当りに付着する細菌数の経日変化を示す。付着菌数は連続実験開始後速やかに増加し、 $\text{Fe}^{2+}$ の負荷量が大いほど多くなっている。また、この菌数の増加が酸化率の上昇をもたらしていると考えられる。回分実験で9 K培地を用いた場合の最終菌濃度は  $10^8 \text{ cell} \cdot \text{ml}^{-1}$ -liquid 程度であり、本実験の場合  $10^{10} \text{ cell} \cdot \text{ml}^{-1}$ -support media 以上菌が付着し、かなり高濃度の菌を保持できることが分かる。また、流出水中の菌濃度は流入基質が大きくなるにしたがって高くなる傾向にあったが、その値は概ね  $10^7 \text{ cell} \cdot \text{ml}^{-1}$ 程度であり、カラム内の付着菌数と浮遊菌数の比は100倍以上になり、 $\text{Fe}^{2+}$ の酸化は主に付着菌によってなされていると考えられる。さらに、鉄酸化細菌の比増殖速度は  $0.13 \sim 0.16 \text{ h}^{-1}$ と報告されている<sup>7,10</sup>。カラムを完全混合槽とすれば、希釈率は本実験条件の下では  $0.46 \sim 2.76 \text{ h}^{-1}$ となり、菌は wash out されてしまうことになる。したがって、浮遊菌は担体に付着状態で増殖し、それが脱離したと考えられる。

担体  $1 \text{ ml}$  当りの  $\text{Fe}^{2+}$ 酸化速度の経日変化を Fig. 14に示す。図中の実線はカラムから担体を取り出し、直接測定した場合、破線は担体を壊して測定した場合の経日変化を示している。これより  $\text{Fe}^{2+}$ 負荷量が大いほど付着菌数が多いため酸化速度も大きくなり、担

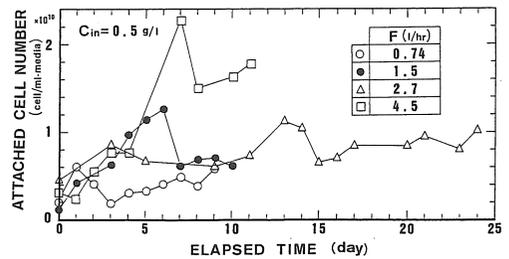


Fig. 12 Variation of attached cell number with time (Influent ferrous iron concentration in  $0.5 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ )

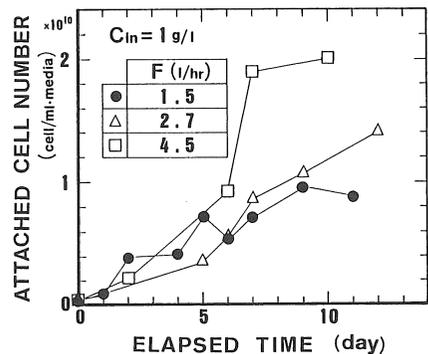


Fig. 13 Variation of attached cell number with time (Influent ferrous iron concentration is  $1.0 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ )

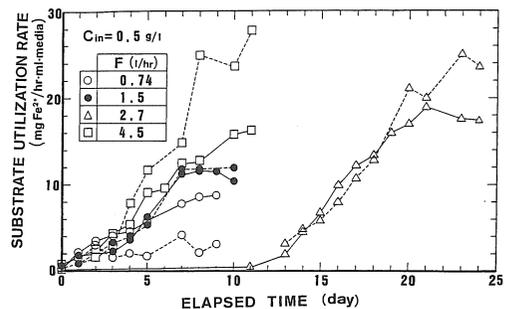


Fig. 14 Variation of the rate of ferrous iron oxidation with time

体を壊した場合、最大で  $28 \text{ mg Fe}^{2+} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{ml}^{-1}$ -support media、担体に付着した状態で  $20 \text{ mg Fe}^{2+} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{ml}^{-1}$ -support media となった。Fig. 12に示した担体単位体積当りの付着菌数で Fig. 14の酸化速度を割って菌1個当りに換算すると、菌が分散した状態では式(1)に示した最大比酸化速度にほぼ等しい値となった。また、この担体を壊して測定した場合と直接測定した場合の酸化速度の比が有効係数の値となる。有効係数は連続実験開始直後はほぼ1であるが、日数の経過にしたがって小さくなり、流入量の変化に伴う傾向は顕著で

はないが、定常時ではその値は0.6~0.8程度となり、基質の担体内部への拡散抵抗が影響していることが分かる。

4. 流動床での Fe<sup>2+</sup>酸化に関するシミュレーション

流動床内での Fe<sup>2+</sup>の挙動に関してモデル化を行うに当たり、以下に示す前提および仮定をおく。まず、前提として、3. で示した実験結果より、

- ①酸化反応にかかわる物質は Fe<sup>2+</sup>のみであり、栄養塩類は十分に存在し、制限とはならない。また、Fe<sup>2+</sup>濃度に関しては比酸化速度は Monod 型で表せる。DO についても Monod 型で表現されるが、飽和定数  $K_{mo}$  が小さいため、0 次反応と考えてよい。
- ②カラム内で液体は完全混合とみなして差し支えない。
- ③カラム内の浮遊菌数は担体に付着した菌数の1/100 以下であり、浮遊菌による Fe<sup>2+</sup>の酸化は無視してよい。

次に仮定として、

- ①担体は球であり一様の径を有する。
- ②菌濃度は担体の中心で 0 で、表層にいくにしたがって直線的に増加する。
- ③カラム内で担体は一様に分布する。
- ④担体内での空隙は一様である。

以上より、Fig. 15 に示したように、担体の半径を  $R$ 、中心からの距離を  $r$ 、境膜の厚さを  $\delta$  とすると、物質収支より、

担体内 ( $0 < r \leq R$ ) では、

$$\frac{\partial C_p}{\partial t} = \frac{D_w}{\tau} \left( \frac{\partial^2 C_p}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) - \frac{N_r}{\epsilon} \frac{\nu_{\max} C_p}{K_m + C_p} \quad (3)$$

境膜内 ( $R \leq r \leq R + \delta$ ) では、 $r$  と鉛直方向の流れがないとすると、

$$\frac{\partial C_w}{\partial t} = D_w \left( \frac{\partial^2 C_w}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_w}{\partial r} \right) \quad (4)$$

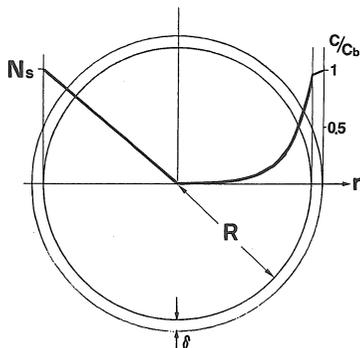


Fig. 15 Schematic of a support medium

となる。ここで、 $C$  : Fe<sup>2+</sup>濃度、 $D_w$  : 拡散係数、 $\tau$  : 屈曲係数、 $\epsilon$  : 担体の空隙率、 $\nu_{\max}$  : 最大比酸化速度、 $K_m$  : 飽和定数、 $N_r$  :  $r$  での担体単位体積当りの付着菌数、また、 $C$  の添字  $p, w$  は担体と境膜を示す。1 個の担体に付着する単位体積当りの菌数を  $N_i$  とすると、

$$N_r = (4/3)(r/R)N_i \quad (5)$$

である。

また、カラムでの物質収支をとると、

$$V \epsilon_l \frac{dC_b}{dt} = F(C_{in} - C_b) - N_u A J \quad (6)$$

ここで、 $V$  : カラム容積、 $\epsilon_l$  :  $V$  に対するカラム内の液体の体積比、 $N_u$  : カラム内の担体数、 $A$  : 1 個の担体の表面積(境膜も含む)、即ち、 $4\pi(R + \delta)^2$ 、 $J$  : bulk から境膜への基質の拡散フラックス、 $C$  の添字  $in, b$  は流入と流出を示す。 $V$  に対する担体の体積比を  $\epsilon_s$  とすると、

$$N_u = 3 \epsilon_s V / 4 \pi R^3 \quad (7)$$

また、 $J$  は方向を考慮し、

$$J = D_w \frac{\partial C_w}{\partial r} \Big|_{r=R+\delta} \quad (8)$$

となる。以上より、式(6)は

$$\frac{dC_b}{dt} = \frac{F}{V \epsilon_l} (C_{in} - C_b) - 3 \left( \frac{\epsilon_s}{\epsilon_l} \right) \frac{(R + \delta)^2}{R^3} D_w \frac{\partial C_w}{\partial r} \Big|_{r=R+\delta} \quad (9)$$

となる。

境界条件は以下に示す通りである。

$r = 0$  で

$$\frac{\partial C_p}{\partial r} = 0 \quad (10)$$

$r = R$  で

$$C_p = C_w, \quad D_w \left( \frac{\epsilon}{\tau} \right) \left( \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) = D_w \left( \frac{\partial C_w}{\partial r} \right) \quad (11)$$

$r = R + \delta$  で

$$C_w = C_b \quad (12)$$

本論文では定常時についてのみ考える。定常時における流出 Fe<sup>2+</sup>濃度が飽和定数 (式(1)より  $0.14g \cdot l^{-1}$ ) より小さいので、 $C_p < K_m$ 、即ち、1 次反応とすれば、式(3)、(4)、(9)は境界条件(10)~(12)のもとで連立して解け、流出 Fe<sup>2+</sup>濃度  $C_b$  は式(13)で与えられる。

$C_b =$

$$\frac{C_{in}}{1 + 3 \epsilon_s D_w \left( \frac{V}{F} \right) \left\{ 1 - \frac{R + \delta}{\left( \frac{\epsilon}{\tau} \right) X R^2 \delta + R + \delta} \right\} \frac{(R + \delta)}{R^2 \delta}} \quad (13)$$

ここで、 $R \gg \delta$  とすれば、

$$C_b = \frac{C_{in}}{1 + 3\varepsilon_s D_w \left( \frac{V}{F} \right) \left\{ 1 - \left( \frac{\varepsilon}{\tau} \right) X R \delta + 1 \right\} \frac{1}{R \delta}} \quad (14)$$

となる。ただし、

$$X = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} \frac{3nR^{3n-1} B^n}{3 \cdot 4 \cdot 6 \cdot 7 \cdots 3n(3n+1)}}{R + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{R^{3n+1} B^n}{3 \cdot 4 \cdot 6 \cdot 7 \cdots 3n(3n+1)}} \quad (15)$$

$$B = \left( \frac{4}{3} \right) \left( \frac{\tau}{\varepsilon D_w} \right) \left( \frac{v_{max}}{K_m} \right) N_t \quad (16)$$

であり、 $BR^3$ は1次反応のThiele's modulusに相当する。式(13)および(14)で各係数の値は以下に示す通りである。 $D_w = 8.53 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ <sup>11)</sup>、回分実験の結果より  $K_m = 0.14 \text{mg} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、 $v_{max} = 10^{-12} \text{mg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cell}^{-1}$ 、 $R = 0.03 \text{cm}$  (この値は実体顕微鏡で200個の担体について測定した平均値であり、Runの相違によってもほとんど変化しなかった)、 $\varepsilon = 0.59$ 、 $\varepsilon_s = 0.142$ 。 $\delta$ の値は流動床内の流動条件により異なるので、ここではChuとKalilらの物質移動係数の相関式<sup>12)</sup>から各実験条件での $\delta$ の値を求めた。また、付着菌数 $N_t$ は、流出 $\text{Fe}^{2+}$ 濃度が定常状態に達してからのFig. 12および13における値の平均値から、充填時の空隙率を0.35として換算して求めた。以上の値を用い、trial and error法で計算値と実験値が合うように $\tau$ の値を求め、 $\tau = 4$ として計算した結果と実験時における定常時の流出濃度との関係をFig. 16に示す。ただし、式(13)および式(14)での計算結果の差異はほとんどなかった。これより計算値は実験値を概ね表し得ている。また、この $\tau$

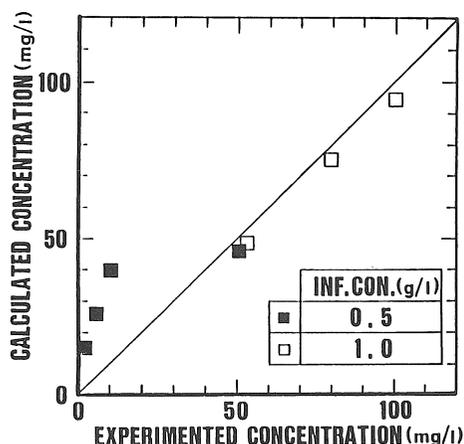


Fig. 16 Comparison of analytical and experimental effluent ferrous iron concentrations

の値は十分合理的な値であり<sup>13)</sup>、式(14)で流出 $\text{Fe}^{2+}$ 濃度が予測できる。

#### 4. 実験酸化施設との酸化効率の比較

本研究は小規模の流動床を用いた室内実験であり、ここで得られた結果を実施設備での処理結果と比較するにはスケールアップの問題もあり一概にはできないが、ここでは反応槽単位容積当りの $\text{Fe}^{2+}$ 酸化速度の点から若干検討する。比較対象としては旧松尾鉱山排水処理酸化槽とする<sup>14)</sup>。本実験では最大流入速度 $4.5 \text{l} \cdot \text{h}^{-1}$ 、流入 $\text{Fe}^{2+}$ 濃度 $0.5 \text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ で $1.9 \text{l}$ の酸化槽で90%以上の酸化率を得た。従って、酸化速度は $1.1 \text{g} \text{Fe}^{2+} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ となる。一方、松尾の酸化槽では流入速度 $340 \text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 、流入 $\text{Fe}^{2+}$ 濃度はほぼ $0.4 \text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ であり、 $580 \text{m}^3$ の酸化槽で十分な酸化が得られており、酸化速度は $0.23 \text{g} \text{Fe}^{2+} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ となる。以上より、本装置では5倍程度速い酸化速度が得られることが分かる。

#### 5. 結論

本研究で得られた知見をまとめると以下のようになる。

- (1) 鉄酸化細菌の $\text{Fe}^{2+}$ 酸化速度に及ぼす初期 $\text{Fe}^{2+}$ 濃度の影響はMonod型で表され、最大比酸化速度は $3.6 \times 10^{-9} \text{mg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cell}^{-1}$ 、飽和定数は $140 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ であった。
- (2) 鉄酸化細菌の $\text{Fe}^{2+}$ 酸化速度に及ぼすDOの影響もMonod型で表され、飽和定数は $0.16 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ であった。
- (3) 鉄酸化細菌の付着担体としては、本実験での範囲内ではイオン交換樹脂IRA938が最適であった。
- (4) 流出水の返送を行わない流動床を用いて $\text{Fe}^{2+}$ の連続酸化が可能である。ただし、担体表面の水酸化第2鉄による閉塞を防ぐため、酸化効率が悪化した時点で流入水のpHを低下させる必要がある。
- (5) 鉄酸化細菌は担体内に $10^{10} \text{cell} \cdot \text{m}^{-1}$ 以上保持できた。この値は付着担体がなく菌が懸濁状態にある場合に比べ $10^2$ 程度大きく、付着型反応器が有効であることが分かった。
- (6) 担体内への $\text{Fe}^{2+}$ の拡散と担体内での $\text{Fe}^{2+}$ の消費を考慮して、流動床での $\text{Fe}^{2+}$ の挙動を示すモデルを求め、定常時についてではあるが、流出 $\text{Fe}^{2+}$ を表す式を誘導した。次に、回分実験で得られた速度係数の値を用いて流出 $\text{Fe}^{2+}$ 濃度を計算した結果、実験値を比較的良く表し得た。

<謝辞>

本研究を行うにあたり、岩手大学卒論生、清水野豊君(現在、建設省東北地建)、藤原司君(現在、盛岡市

役所)の多大な協力を得た。また、鉄酸化細菌の採取には金属鉱業事業団松尾管理事務所および同和工営株式会社松尾事業所の皆様に便宜をはかっていただきました。ここに記して謝意を表します。

(原稿受理 昭和63年12月30日)

#### 参 考 文 献

- 1) 東北地方建設局岩手工事事務所(1976) 赤川酸性水の恒久対策と水質管理。
- 2) 福田勉丈(1976) 棚原鉱水処理の合理化について, 産業用水技術全国会議, (社)日本能率協会環境技術センター, 3 A 1-1~19.
- 3) 伊藤一郎(1976) バクテリアリーチング, 講談社サイエンティフィック。
- 4) 弓本聖志, 宇佐美昭次(1970) 鉄酸化細菌の分離とその培養, 分析条件の検討, 水処理技術, 11(7), 17-21.
- 5) 飯田高三, 宇佐美昭次(1975) 酸性抗内水中に棲息する化学無機栄養細菌の性質, 水処理技術, 16(9), 1-21.
- 6) Dugan, P.R. (1987) Prevention of formation of acid drainage from high-sulfur coal refuse by inhibition of iron- and sulfur-oxidizing microorganisms, *Biotechnology and Bioengineering*, 29(1), 41-48.
- 7) Silverman, D.G. and Lundgren, D.G. (1959) Studies of the chemoautotrophic iron bacterium *Ferrobacillus ferrooxidans*, *J. of Bacteriology*, 77, 642-647.
- 8) Levenspiel, O. (1972) *Chemical Reaction Engineering*, Chapter 9, Second Edition, Wiley International Edition.
- 9) Flemming, H. (1987) Microbial growth on ion exchangers, *Water Research*, 21, 745-756.
- 10) Macdonald, D.G. and Clark, R.H. (1970) The oxidation of aqueous ferrous sulphate by *Thiobacillus ferrooxidans*, *The Canadian J. of Chemical Engineering*, 48, 669-676.
- 11) Perry, R.H. and Chilton, C.H. (1974) *Chemical Engineers' Handbook*, Section 16, McGRAW-HILL International Student Edition.
- 12) 山根恒夫(1980) 生物反応工学, 89pp, 産業図書。
- 13) 触媒学会編(1985) 触媒と反応速度, 272pp, 講談社サイエンティフィック。
- 14) 金属鉱業事業団(1988) 旧松尾鉱山廃水処理事業の概要。

## 論 文 要 旨

### 流動床による強酸性含鉄排水の処理に関する研究

海田 輝之\* Valentin Nenov\*\* 大村 達夫\* 相沢 治郎\* 大沼 正郎\*

\* 岩手大学工学部土木工学科 \*\* University of Chemical Technology, Burgus, Bulgaria

〈水質汚濁研究 Vol.12 No.5 (1989) pp.297~305〉

強酸性で高濃度の 2 価鉄を含む排水を処理する場合、鉄酸化細菌で 2 価鉄を酸化し、その後中和する方法が行われている。本研究ではこの第 1 段階の酸化を行う際、流動床を用いた場合についてその処理特性を検討した。

まず、回分実験で 2 価鉄酸化活性に及ぼす DO、初期 2 価鉄濃度の影響について検討し、共に Monod 型で表されることが分かった。また、鉄酸化細菌の付着担体としては、本実験の範囲内ではイオン交換樹脂が最適であった。次に流動床を用いて 2 価鉄の連続酸化実験を行った。その結果、HRT が 20 分程度で 90% 以上の酸化率を得ることができた。さらに、2 価鉄の担体への拡散と担体内での消費を考慮して流動床内での 2 価鉄濃度の変化をモデル化し、定常時について流出 2 価鉄濃度を表す式を誘導した。この式により回分実験で得られた速度式を用いれば、実験時の流出濃度を概ね表し得た。

### 新潟平野中央部における低沸点有機塩素化合物による地下水汚染

川田 邦明\* 横山ひろみ\* 尾崎 邦雄\*

\* 新潟県衛生公害研究所

〈水質汚濁研究 Vol.12 No.5 (1989) pp.306~312〉

新潟平野中央部の金属製品工場が多数立地する地域でトリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタン、*cis*-1,2-ジクロロエチレンおよび 1,1-ジクロロエタンによる地下水汚染を確認した。

*cis*-1,2-ジクロロエチレンと 1,1-ジクロロエタンは、各々、トリクロロエチレンと 1,1,1-トリクロロエタンの分解生成物と考えられた。また、この地域の地下水の水質は、沖積層では大部分がアルカリ土類炭酸塩型であり、洪積層では地域により異なっていた。そして、低沸点有機塩素化合物による汚染は沖積層のうち最も浅い層を中心に進行したが、洪積層には達していないと考えられた。

さらに、金属製品工場にある深さ 10m の井戸における地下水の通年調査から、低沸点有機塩素化合物の濃度は地下水位や、調査井戸またはその周辺にある井戸の使用状況の変化による影響を受けると考えられた。