

II-485

流動床による強酸性含鉄排水の
処理に関する研究（II）

岩手大学工学部 正 海田輝之 正 大村達夫
正 相沢治郎 正 大沼正郎 学 山下勝紀

1. はじめに

強酸性で2価鉄を大量に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、その後中和する方法が一般に行なわれている。本研究はこの第一段階での酸化を行なう際に3相流動床を用いた場合について、酸化特性に及ぼす水温とpHの影響について実験的に検討し、さらに、担体内での基質の拡散と消費を考慮した2価鉄の酸化モデルを導き、非定常時について流出2価鉄濃度と担体付着菌濃度に関してシミュレーションを行ったものである。

2. 実験装置および方法

実験に用いた流動床の概略を図-1に示す。カラムは内径5cm、高さ100cmのアクリル樹脂製の円筒であり、カラムの上部には固液分離装置を有し流出水の返送は行なっていない。カラムの有効容量は1.9 lである。また、カラム内の水温を一定に保つためにカラムの周りに恒温水を循環させた。まず、担体に鉄酸化細菌を付着させるため、カラムにイオン交換樹脂（アンバーライト、IRA938）250mlあるいは420ml（みかけ体積）、9 K培地、9 K培地で鉄酸化細菌の増殖の完了した溶液を入れ、1週間程度通気培養をした。その後、連続実験を開始し、流出水の Fe^{2+} 濃度、pH、流出菌数を経時的に測定した。流入 Fe^{2+} 濃度は1.5g/lとし、栄養塩類の濃度も9 K培地の1/6に減少させたものを用い、基質の流入量は1.5l/hrとした。水温の影響に関する実験ではpHを1.75、水温は8, 12, 18, 22, 27℃の各温度で定常になるまで行った。また、シミュレーションに関する実験では、pHを2.0、水温は24℃で一定に保った。

3. 酸化速度に及ぼす水温のpHの影響

2価鉄酸化速度に及ぼす水温の影響を、化学反応の速度と温度の関係式であるArrhenius式より検討する。1/Tに対して各温度での定常時の比酸化速度を示したのが図-2である。本実験(pH 1.75)では、12℃以下では活性化エネルギーEは4.1kcal/mol、12℃を越えると0.374 Kcal/molであった。回分実験ではEの値はpH1.75、6～15℃で25.1 Kcal/mol、15～30℃で5.7kcal/molと求められている。これと比較すると鉄酸化細菌が流動床による連続実験では温度変化に対してかなり強くなっていることがわかる。pHの影響に関する実験では、流入 Fe^{2+} 濃度1.5g/l、流入量1.5g/hrでpH1.75の定常状態から各設定pHに変更した。次に、図-3に流入水pHと流出 Fe^{2+} 濃度との関係を示す。但し、pHが1.5～2.0では定常状態時の値であり、pHが2.0以上ではpHを1.75から変更後2時間経過した値を示している。これよりpHが1.5～3.0までは流出 Fe^{2+} 濃度は、ほぼ一定でありpHの影響は見られない。また、pHが3.5ではpH変更後すぐに担体の閉塞が生じ、流出 Fe^{2+} 濃度が上昇した。

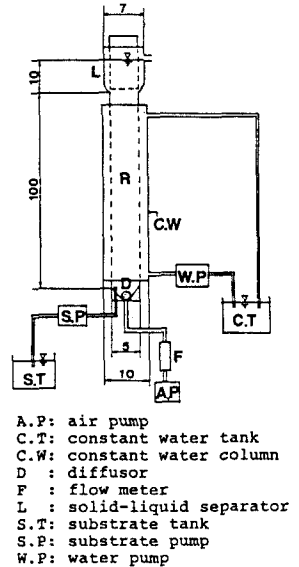


図-1 実験装置

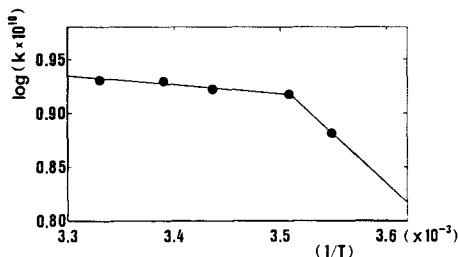


図-2 Fe^{2+} 酸化速度に及ぼす水温の影響

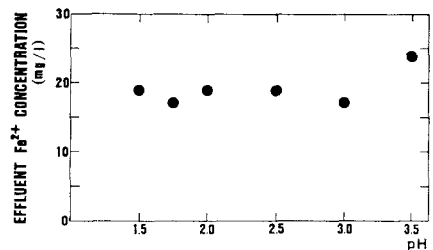


図-3 Fe^{2+} 酸化速度に及ぼすpHの影響

4. 流動床での Fe^{2+} 酸化に関するシミュレーション

- シミュレーションを行なうにあたり、以下に示す前提および仮定をおく。まず、前提として、
- ①酸化反応にかかわる物質は Fe^{2+} のみであり、栄養塩類は充分に存在し、制限とはならない。DOについてはMonod型で表現されるが、飽和定数 K_m が小さいため、0次反応と考えて良い。
 - ②カラム内で液体は完全混合である。（これはNaClをトレーサーとした実験により確かめられている）
 - ③カラム内の浮遊菌数は担体付着菌数の1/100以下であり、浮遊菌による Fe^{2+} の酸化は無視して良い。
 - ④実験時の希釈率は菌の比増殖速度より大きいため、浮遊状態では菌は増殖できない。

- 次に仮定として、
 ①担体は球であり一様の径を有する。
 ②カラム内で担体は一様に分布する。
 ③担体内での空隙は一様で時間的に変化しない。
 ④担体のある点から剝離した菌はすみやかにbulkへ移動する。
 ⑤死滅及び剝離は一次反応に従う。

担体の半径をR、中心からの距離をr、境膜の厚さをδとすると、物質収支より、

$$\frac{\partial C_p}{\partial t} = \frac{D_w}{r} \left(\frac{\partial^2 C_p}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) - \frac{N}{\varepsilon} \frac{\nu_{\max} C_p}{K_m + C_p} \quad (1)$$

境膜内 ($R \leq r \leq R + \delta$) では、

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

カラム内では、

$$\frac{dC_b}{dt} = \frac{F}{V \varepsilon_1} (C_{in} - C_b) - 3 \left(\frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_1} \right) \frac{(R + \delta)^2}{R^3} D_w \frac{\partial C_w}{\partial r} \Big|_{r=R+\delta} \quad (3)$$

担体内の付着菌については、

$$\frac{dN}{dt} = N Y \frac{\nu_{\max} C_p}{K_m + C_p} - N (k_s + k_n) \quad (4)$$

となる。ここで、C: Fe^{2+} 濃度、 ε : 担体の空隙率、 ε_1 (ε_s): カラム内の液体(担体)の全カラム体積Vに対する比、 τ : 屈曲係数、 D_w : 拡散係数、 k_s : 比死滅速度、 k_n : 比剝離速度、F: 流入基質量、N: 担体のrでの付着菌濃度、添字、p, w, in, bは各々担体、境膜、流入、流出、を示す。境界条件は、 $r=0$ で $C_p=C_w$ 、 $D_w(\varepsilon/\tau)(\partial C_p/\partial r) = D_w(\partial C_w/\partial r)$ 、 $r=R+\delta$ で $C_w=C_b$ である。さらに、カラム内での浮遊菌の収支をとると、

$$\frac{d}{dt} (V \varepsilon_1 N_{out}) = F N_{in} - F N_{out} + N_u \int_0^R 4 \pi r^2 N k_n dr \quad (5)$$

カラム内の付着菌の収支をとると、

$$\frac{d}{dt} (V \varepsilon_1 N_{out} + N_u \int_0^R 4 \pi r^2 N dr) = - F N_{out} + (C_{in} - C_b) F Y - N_u \int_0^R k_s 4 \pi r^2 N dr \quad (6)$$

ここで N_{out} (N_{in}): 流出(流入)菌濃度、 $N_u (=3 \varepsilon_s V / 4 \pi R^3)$: カラム内の担体数、 N_s : 担体での付着菌濃度。

式(5)、(6)を連立させ、定常時については次式が成立つ。

$$\frac{F N_{out}}{\varepsilon_s V N_s} = \frac{(C_{in} - C_b) F}{\varepsilon_s V N_s} Y - k_s \quad (7)$$

筆者らの以前の実験でのデータ²⁾を式(7)に代入した結果を図-4に示す。このグラフの傾きより収率Yが得られ、 2.61×10^7 (cell/mg Fe^{2+})、切片より比死滅速度 k_s が 3.27×10^{-7} (sec⁻¹)となった。また、式(5)より定常時では $k_n = F N_{out} / \varepsilon_s V N$ から、比剝離速度 $k_n = 6.38 \times 10^{-6}$ (sec⁻¹)となった。シミュレーションは式(1)~(4)を連立させ、 $\Delta t = 0.1$ sec、 $\Delta R = 0.002$ cm、 $\Delta \delta = 0.0017$ cmとする差分法を用い、また、 $\tau = 3$ 、 $\delta = 0.0068$ cm、 $D_w = 8.53 \times 10^{-6}$ cm²/s、 $K_m = 0.14$ mg/cm³、 $\nu_{\max} = 10^{-12}$ mg/s · cellとし、初期条件として担体及び境膜内の2価鉄濃度の分布は担体中心で0とする1次式で与え、付着菌濃度も1次式で与えて計算した。図-3に流出2価鉄濃度についてのシミュレーション結果を実線で、実験結果をプロットで示す。

ただし、 $C_{in} = 1.0$ g/lの実験ではlagが生じたので、それを省略している。これより計算値は実験値を概ね表し得ている。しかし、定常時の2価鉄濃度については計算値の方が高くなる傾向があり、付着菌濃度の変化についても更に検討が必要である。

参考文献 1)海田輝之修士論文、強酸性含鉄廃水の処理に関する研究、1976。

2)海田ら、流動床による強酸性含鉄排水の処理に関する研究、第43回年講II-493(1988)

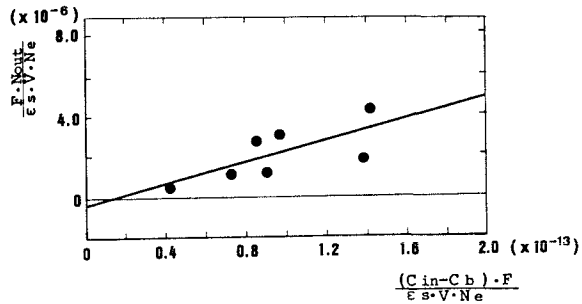


図-3 収率と比死滅速度の算出

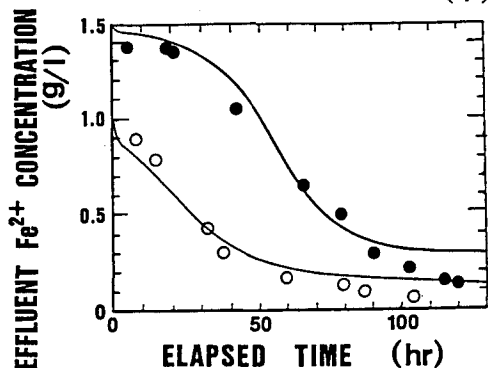


図-4 シミュレーションの結果