

流動床による強酸性含鉄排水の 処理に関する基礎的研究

岩手大学工学部 学 ○清水野豊 藤原司
正 海田輝之 Valentin Nenov 相沢治郎
正 大村達夫 大沼正郎

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、まず鉄バクテリアで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、その可能性、処理特性を検討し、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示し、定常時についてではあるが流出濃度に関してシミュレーションを行なったものである。

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の亚克力製樹脂の円筒でありカラムの上部には固液分離装置を有する。カラムも有効容量は2.2lである。カラム下部からエアー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できるようになっている。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、担体に鉄バクテリアを付着させるため、カラムにイオン交換樹脂(アンバーライト、IRA938)420ml(みかけ体積)、9K培地700ml、9K培地で鉄バクテリアの増殖の完了した溶液500mlを入れ、2-3日から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、DOを経時的に測定した。流入 Fe^{2+} 濃度は1g/l及び0.5g/lとし、栄養塩類も9K培地から 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、4.5l/hrとした。水温は20℃で一定に保った。カラム内の担体に付着した鉄バクテリアの酸化速度は2通りの場合について求めた。1つは担体20

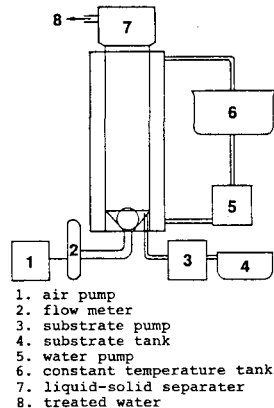


図-1 実験装置

または10mlをカラムから取り出し、3K培地200ml中にいれ Fe^{2+} 濃度を経時的に測定した。他は、担体5mlをスターラーで壊したものについて同様に測定し比較した。この時壊した担体については、位相差顕微鏡下でThomaの血球計算盤を用いて付着菌数を求めた。

3. 実験結果および考察 図-2、3に流出 Fe^{2+} 濃度の経日変化を示す。 $Q=4.5$ l/hrの場合には、バッチの期間と回数を長くした。これより、ほぼ10日間程度で定常状態になることが分る。この定常状態の後、水酸化第2鉄による樹脂表面のcloggingが起り、流出 Fe^{2+} 濃度が増加する傾向があった。そこで、流入量1.5l/hr、流入濃度0.5g/lの実験では流出 Fe^{2+} 濃度が増加した時点(図-3中の矢印)で流入水のpHを1.2

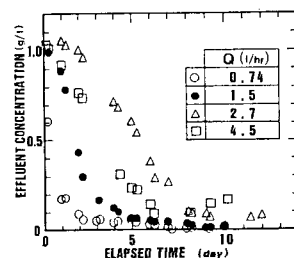


図-2 流出濃度の経日変化

にし、流出 Fe^{2+} 濃度が定常時の値になるまで(18時間)連続して流入させ、その後、元のpH2.0に戻した。この操作によりその後2週間以上定常状態を維持している。つぎに、図-4、5に担体1ml当りに付着した菌数の経日変化を示す。データにばらつきがあるものの付着菌数は連続実験開始後すみやかに増加することが分る。また、付着菌数は Fe^{2+} の負荷量が大きいくほど多くなっている。バッチ実験での最終菌濃度は 10^8 cell/ml程度であり、本実験の場合 10^{10} cell/ml-media程度菌が付着し、かなり高濃度の菌を保持できることが分

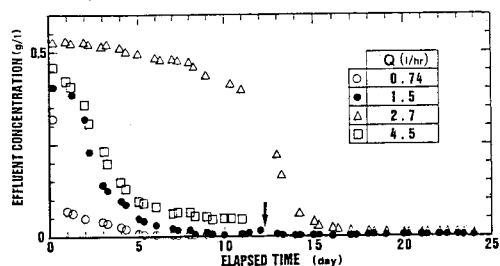


図-3 流出濃度の経日変化

る。図-6に担体1ml当りの Fe^{2+} 酸化速度を示す。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、破線は担体を壊した場合の経時変化を示している。これより Fe^{2+} 負荷量が多いほど付着菌数が多いため酸化速度も速くなっていることが分る。さらに、 $Q=0.75\text{l/hr}$ の場合を除いて担体を壊した方が壊さない場合より酸化速度が大きくなり担体の基質の拡散抵抗が影響していることが分る。

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。D0についてはMonod型で表現されるが、 K_{m0} 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に付着した菌数の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。

次に仮定として、

- ①担体は球であり一様の径を有する。
- ②菌は担体の細孔内に一様に分布する。
- 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、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、

担体内($0 < r \leq R$)では

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

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

$$\frac{dC_b}{dt} = \frac{F}{V\epsilon} (C_{in} - C_b) - 3 \left(\frac{\epsilon_s}{\epsilon} \right) \left(\frac{1}{R} \right) D_w \frac{\partial C_w}{\partial r} \Big|_{r=R+\delta} \quad (3)$$

となる。ここで、 C : Fe^{2+} 濃度、 ϵ :担体の空隙率、 ϵ_s (ϵ_0):カラム内の液体(担体)の全カラム体積に対する比、 τ :屈曲係数、 D :拡散係数、 N :担体の単位体積当りの付着菌数、 F :流入基質量、 V :カラム全体積、 ν :最大比基質消費速度、添字、 p, w, in, b は各々担体、境膜、流入、流出を示す。本論文では定常時についてのみ考える。 $C_p < K_m$ (飽和定数)とすれば式(1)~(3)は連立して式(4)のように解ける。ただし、境界条件は以下に示す通りである。 $r=0$ で $\partial C_p / \partial r = 0$ 、 $r=R$ で $C_p = C_w$ と $D_w(\epsilon/\tau)(\partial C_p / \partial r) = D_w(\partial C_w / \partial r)$ 、 $r=R+\delta$ で $C_w = C_b$ 、

$$C_b = \frac{C_{in}}{-1 + 3 \left(\frac{\tau}{F} \right) \frac{\epsilon_s D_w}{\delta(R+\delta)} \left\{ 1 - \left(\frac{\epsilon_s}{\tau} \right) \delta \left\{ \sqrt{A R} \coth(\sqrt{A R}) - 1 \right\} + (R+\delta) \right\}} \quad (4)$$

但し、 $A = (\tau/\epsilon)(N/D_w)(\nu_{\max}/K_m)$ であり、 $A R$ は0次反応のThiele's modulusである。式(4)より $\tau=3$ 、 $\delta=0.001\text{cm}$ 、 $D_w=8.53 \times 10^{-6}\text{cm}^2/\text{s}$ 、 $K_m=0.14\text{mg}/\text{cm}^3$ 、 $\nu_{\max}=10^{-12}\text{mg}/\text{s} \cdot \text{cell}$ 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図-7に示す。計算値は実験値を概ね表し得ているが、計算値の方が高くなる傾向がある。これは菌が担体内で一様に分布すると仮定した点に原因があると考えられ、この点と非定常時の挙動については今後の検討課題である。

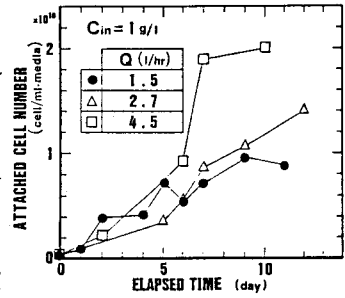


図-4 付着菌数の経日変化

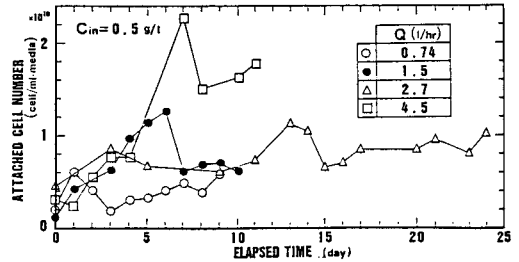


図-5 付着菌数の経日変化

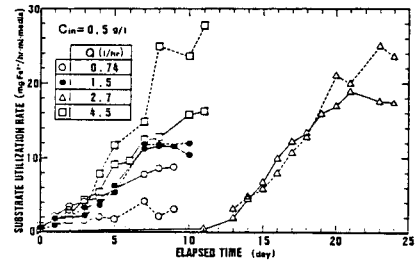


図-6 酸化速度の経日変化

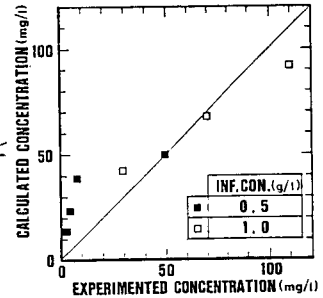


図-7 流出濃度の比較