

II-83 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（II）

岩手大学工学部 学 〇鶴岡房治郎 山下勝紀
正 海田輝之 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、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。さらに、流動床での酸化特性に及ぼす水温の影響について実験的に検討したものである。

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する。カラムの有効容量は2.2lである。カラム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、I R A 938）250mlあるいは420ml（みかけ体積）、9 K 培地870ml、9 K 培地で鉄酸化細菌の増殖の完了した溶液500ml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。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。ま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。付着菌数は、位相差顕微鏡下でThomaの血球計算盤を用いて求めた。

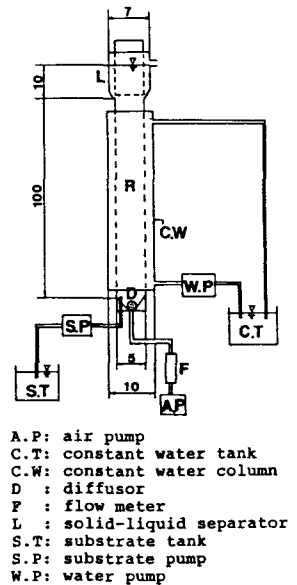


図-1 実験装置

3. 酸化速度に及ぼす水温の影響

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 k 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pH 1.75, 6~15℃で25.1kcal/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。

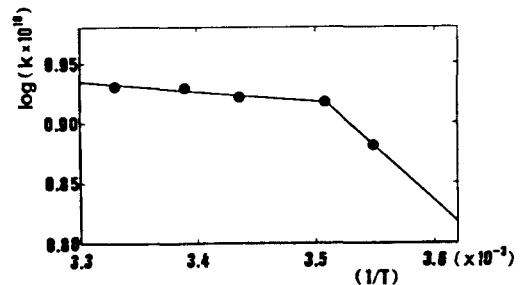


図-2 2価鉄酸化速度に及ぼす水温の影響

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、栄養塩類は十分に存在し、制限とはならない。②カラム内では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。

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樣に分布する。
 ③担体内での空隙は一樣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、

担体内 ($0 < r \leq R$) では

$$\frac{\partial C_p}{\partial t} = \frac{D_w}{r} \left(\frac{\partial^2 C_p}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) - \frac{N}{\varepsilon} \frac{\nu_{\max} C_p}{K_m + C_p} - \frac{(C_{in} - C_b) \cdot F}{\varepsilon_s \cdot V \cdot N_s} \quad (1) \quad \text{図-3 収率と比死滅速度の算出}$$

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、

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

担体内の付着菌については、

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

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_h : 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、

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

カラム内の菌の収支をとると、

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

式(5)、(6)を連立させ、定常時については次式が成立つ。

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

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である。

筆者らの以前の実験でのデータを式(7)に代入した結果を図-3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 $k_h = F N_{out} / \varepsilon_s V N_s$ から、比剝離速度 $k_h = 6.38 \times 10^{-6}$ (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、 $\tau = 3$ 、 $\delta = 0.0068$ cm、 $D_w = 8.53 \times 10^{-6}$ 、 $K_m = 0.14$ mg/cm 3 、 $\nu_{\max} = 10^{-12}$ mg/s $\cdot$ 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-4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、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。しかしながら、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。

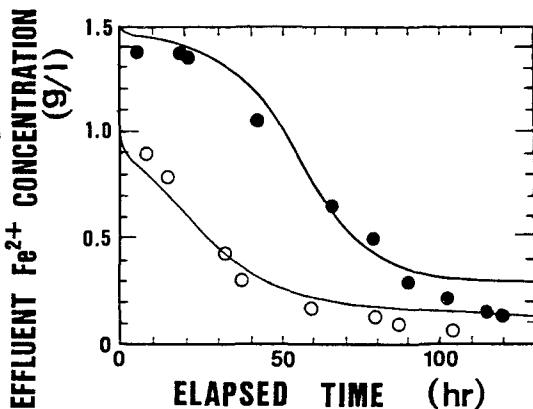
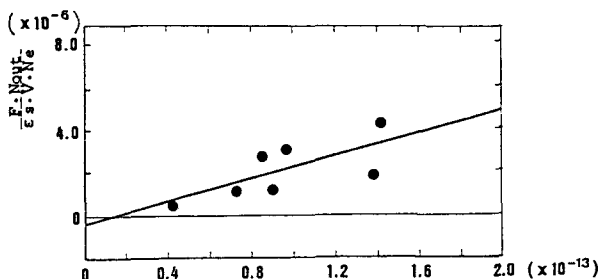


図-4 シミュレーションの結果