



Espacenet

Bibliographic data: JPH0938694 (A) — 1997-02-10

TREATMENT OF WASTE WATER OF FLUE GAS DESULFURIZATION

Inventor(s): FUKASE TETSURO ± (FUKASE TETSURO)

Applicant(s): KURITA WATER IND LTD ± (KURITA WATER IND LTD)

Classification: - **international:** **C02F1/62; C02F3/34;** (IPC1-7): C02F1/62;
C02F3/34;
- **cooperative:**

Application number: JP19950195196 19950731 [Global Dossier](#)

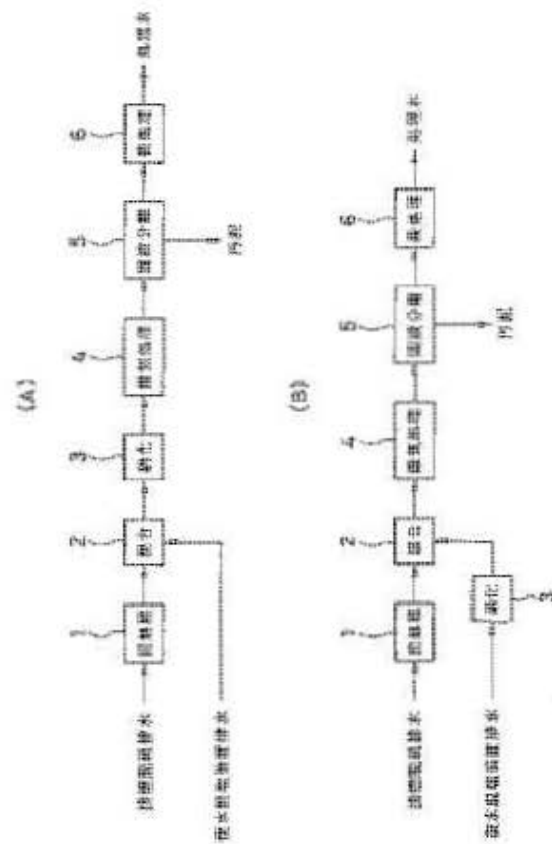
Priority number(s): JP19950195196 19950731

Also published as: [JP3837760 \(B2\)](#)

Abstract of JPH0938694 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To make it possible to efficiently remove the selenium in waste water of flue gas desulfurization and to efficiently remove the ammonia nitrogen in the waste water of a condensate desalting device by combining the waste water of flue gas desulfurization and the waste water of the condensate desalting device and subjecting the waste water to biological digestion and anaerobic treatments.

SOLUTION: The waste water of the flue gas desulfurization is subjected to a pretreatment, such as settling and/or flocculating and settling, etc., and is mixed with the waste water of the condensate desalting device in a mixing stage 2. The waste water mixture is subjected to nitrification of the ammonia nitrogen to nitric (nitrous) acid nitrogen in a nitrifying stage 3.; The waste water mixture is subjected to denitrification and reduction insolubilization of selenium in an anaerobic treatment stage 4. The anaerobically treated liquid is subjected to a sepn. of solid from the liquid in a stage 5 for separating the solid from the liquid. The sludge on which the selenium compd. is adsorbed is discharged and the separated liquid is post treated in a post treating stage 6, by which the treated water is obtd. The waste water of the condensate desalting device is otherwise nitrified in the nitrifying stage 3 and is then mixed with the waste water of the flue gas desulfurization pretreated in the pretreating stage 1 in the mixing stage 2; thereafter, the waste water is subjected to the anaerobic treatment in the anaerobic treatment stage 4, the solid-liquid sepn. in the stage 5 for separating the solid from the liquid and the post treatment in the post treating stage 6.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-38694

(43)公開日 平成9年(1997)2月10日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 2 F 3/34	1 0 1		C 0 2 F 3/34	1 0 1 A
	Z A B			Z A B
1/62	Z A B		1/62	Z A B Z

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平7-195196

(22)出願日 平成7年(1995)7月31日

(71)出願人 000001063

栗田工業株式会社

東京都新宿区西新宿3丁目4番7号

(72)発明者 深瀬 哲朗

東京都新宿区西新宿3丁目4番7号 栗田

工業株式会社内

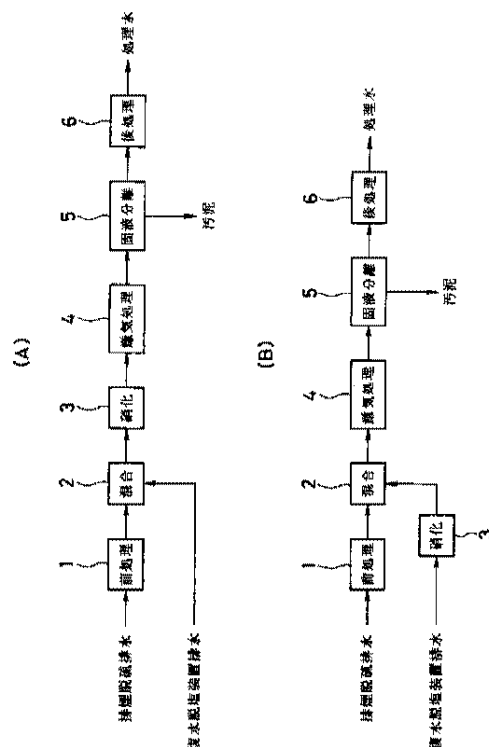
(74)代理人 弁理士 柳原 成

(54)【発明の名称】 排煙脱硫排水の処理方法

(57)【要約】

【課題】 排煙脱硫排水中のセレンを効率よく除去できるとともに、復水脱塩装置排水中のアンモニア性窒素も効率よく除去することができる排煙脱硫排水の処理方法を提案する。

【解決手段】 前処理工程1において、セレンを含有する排煙脱硫排水から生物阻害物質を除去し、硝化工程3において、復水脱塩装置排水に含まれるアンモニア性窒素を前記排煙脱硫排水との混合前または混合後に、硫化菌を含む生物汚泥と好気状態で接触させて生物学的に硝化し、混合工程2において、前処理後の排煙脱硫排水と、硝化前または硝化後の復水脱塩装置排水とを混合し、嫌気処理工程4において、混合および硝化を終った混合排水を脱窒菌を含む生物汚泥と嫌気状態で接触させて脱窒を行うとともに、セレン化合物を還元し、固液分離工程5において、不溶化したセレン化合物を吸着した汚泥を固液分離する排煙脱硫排水の処理方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 セレンを含有する排煙脱硫排水から生物阻害物質を除去する前処理工程と、
復水脱塩装置排水に含まれるアンモニア性窒素を、前記排煙脱硫排水との混合前または混合後に、硝化菌を含む生物汚泥と好気状態で接触させて生物学的に硝化する硝化工程と、
前処理後の排煙脱硫排水と、硝化前または硝化後の復水脱塩装置排水とを混合する混合工程と、
混合および硝化を終わった混合排水を、脱窒菌を含む生物汚泥と嫌気状態で接触させて脱窒を行うとともに、セレン化合物を還元する嫌気処理工程と、
還元により不溶化したセレン化合物を吸着した汚泥を固液分離する固液分離工程と、
を含む排煙脱硫排水の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はセレンを含有する排煙脱硫排水を、アンモニア性窒素を含有する復水脱塩装置排水と混合処理する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】火力発電所などにおいて、石炭、石油等の燃料の燃焼により発生する排煙を脱硫装置において湿式脱硫する際、脱硫装置から排出される排煙脱硫排水にはセレンを含有するものがある。このような排煙脱硫排水には、セレンのほかにCOD成分を含むため、活性炭やCOD吸着樹脂による吸着処理が行われている。このような吸着工程はこの排水に特有の処理であるため、排煙脱硫排水は火力発電所で発生する他の復水脱塩装置排水や集塵排水とは独立して処理されていた。

【0003】一方、復水脱塩装置はコンデンサで発生する復水をボイラ給水として使用するために脱塩を行うイオン交換装置であるが、イオン交換樹脂がアンモニア形となっている場合は、これを硫酸で再生すると硫酸アンモニウムを含む排水が生じる。従来このようなアンモニア性窒素を含む排水は、脱塩装置で発生する他の排水とともに、中和その他の化学的処理が行われていた。

【0004】ところで Se^{6+} 、 Se^{4+} 等のセレン化合物を含有する排水を無害化する処理方法として、セレン含有水を生物汚泥と嫌気状態で接触させてセレン化合物を還元する生物処理方法がある。例えば、セレン化合物の生物反応として、水環境学会年会講演集、1995、P176には、(亜)セレン酸還元菌によりラクトースの存在下に Se^{6+} および Se^{4+} が還元されることが報告されている。この方法はセレン化合物に汚染された場所から、(亜)セレン酸還元菌を分離してセレン化合物の還元を利用するものであるが、特殊な菌を用いるため、処理が困難である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、排煙

脱硫排水と復水脱塩装置排水を組合せて処理することにより、排煙脱硫排水中のセレンを効率よく除去できるとともに、復水脱塩装置排水中のアンモニア性窒素も効率よく除去することができる排煙脱硫排水の処理方法を提案することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、セレンを含有する排煙脱硫排水から生物阻害物質を除去する前処理工程と、復水脱塩装置排水に含まれるアンモニア性窒素を、前記排煙脱硫排水との混合前または混合後に、硝化菌を含む生物汚泥と好気状態で接触させて生物学的に硝化する硝化工程と、前処理後の排煙脱硫排水と、硝化前または硝化後の復水脱塩装置排水とを混合する混合工程と、混合および硝化を終わった混合排水を、脱窒菌を含む生物汚泥と嫌気状態で接触させて脱窒を行うとともに、セレン化合物を還元する嫌気処理工程と、還元により不溶化したセレン化合物を吸着した汚泥を固液分離する固液分離工程と、を含む排煙脱硫排水の処理方法である。

【0007】本発明において、「(亜)セレン酸」は「セレン酸および/または亜セレン酸」を意味する。また「 Se^{6+} 」、「 Se^{4+} 」、「 Se^0 」または「 Se^{2-} 」は、それぞれの酸化数+VI、+IV、ゼロまたは-IIのセレンを意味する。これらを単にSeと記述する場合がある。また本発明において、「(亜)硝酸」は「硝酸および/または亜硝酸」を意味する。

【0008】本発明において処理の対象となる排煙脱硫排水は、石炭、石油等の燃料の燃焼により生成する排煙を、湿式脱硫する装置から排出される排水であって、(亜)セレン酸等のセレン化合物を含む排水であり、通常セレン化合物のほかに硫酸イオンおよびCOD成分等を含んでいる。

【0009】本発明で処理の対象となる復水脱塩装置排水は、コンデンサで発生する復水を脱塩する脱塩装置のイオン交換樹脂を再生する再生排水を含む排水である。復水脱塩装置から排出される排水のうち、アンモニア形カチオン交換樹脂からアンモニウムイオンを脱離した再生排水およびその洗浄排水を含むアンモニア性窒素含有排水が本発明の処理に適しているが、他の排水との混合排水であってもよい。

【0010】本発明ではまず前処理工程において、上記排煙脱硫排水から生物阻害物質を除去する前処理を行う。排煙脱硫排水には重金属イオンやフッ化物イオン等の阻害物質が含まれているので、これらを除去するために沈澱および/または凝集沈澱等の前処理を行う。沈澱はすでに析出している固形分を、静置により重力分離するものである。凝集沈澱はアルカリ、凝集剤等を添加して阻害性物質を析出させ、これを沈澱分離するものである。なお、その他の前処理を組合せて行うことも可能である。

【0011】一方、復水脱塩装置排水は硝化工程とし

て、排煙脱硫排水との混合前または混合後に硝化を行って、アンモニア性窒素を（亜）硝酸性窒素に酸化する。硝化は硝化菌を含む生物汚泥の存在下、過剰に曝気することにより生物学的に硝化する。この工程には、水処理において広く行われている生物学的硝化脱窒法における硝化工程における操作がそのまま適用できる。

【0012】硝化菌を含む生物汚泥としては、生物学的硝化脱窒処理を行う系から硝化汚泥を採取して、そのまま使用することもできるが、後述の嫌気処理工程から生物汚泥を返送し、アンモニア性窒素を含む復水脱塩装置排水または混合排水を混合して、過剰曝気することにより発生させることもできる。このような生物汚泥の存在下に過剰曝気を行うと、アンモニア性窒素は酸化されて（亜）硝酸性窒素になる。

【0013】硝化を行った復水脱塩装置排水は混合工程において、前処理を終った排煙脱硫排水と混合する。硝化を行う前に混合する場合は、混合後に硝化を行う。どちらが先でもよいが、混合状態においてアンモニア性窒素はすべて（亜）硝酸性窒素に酸化されているようにする。排煙脱硫排水は連続的にほぼ一定量ずつ排出されるが、復水脱塩装置排水は10～20日に1回の割合で排出されるので、復水脱塩装置排水は貯留槽に貯留し、流量を平均化するように排出して、排煙脱硫排水と混合するのが好ましい。

【0014】このようにして混合および硝化を終った混合排水は、嫌気処理工程において、脱窒菌を含む生物汚泥と嫌気状態で接触させて脱窒を行うとともに、セレン化合物を還元する。

【0015】嫌気処理工程で使用する生物汚泥は脱窒菌を含む汚泥であり、前記混合排水を嫌気状態に維持することにより生成する生物汚泥であり、活性汚泥処理法のような排水の好気性処理法における生物汚泥（活性汚泥）を採取し、これを混合排水に加えて嫌気状態に維持することにより自然発生的に生成させることもできる。このような生物汚泥には脱窒菌が優勢となり、この脱窒菌により混合排水中の（亜）セレン酸が還元される。

【0016】嫌気処理工程で利用できる脱窒菌は、硝酸呼吸により（亜）硝酸イオンの酸素を利用して有機物を分離する細菌であり、シェードモナス等の通性嫌気性菌の中に見られる。このような脱窒菌は、アンモニア性窒素含有排水の生物反応を利用した硝化脱窒による脱窒方法における脱窒工程に利用されている。上記の脱窒菌としては、このような生物脱窒法における脱窒菌をそのまま利用できるほか、活性汚泥処理法のような排水の好気性処理における好気性汚泥（活性汚泥）を採取し、これを有機物および（亜）硝酸イオンの存在下に嫌気状態に維持することにより、自然発生的に生成させることもできる。

【0017】このような脱窒菌を含む生物汚泥は通常フロック状の生物汚泥となっており、本発明ではフロック

状の生物汚泥をそのまま懸濁状態で用いることもできるが、粒状、繊維状、その他の空隙率の大きい担体に担持させて用いることもできる。担体としては生物汚泥を担持できるものであれば制限はないが、砂、活性炭、アルミナゲル、発泡プラスチックなどがあげられる。担体に生物汚泥を担持させるには、担体の存在下に馴養ないし処理を行うことにより、担持させることができる。またポリビニルアルコールやポリエチレングリコールなどのゲル中にセレン酸を還元する菌を固定してもよい。

【0018】嫌気処理工程では、混合排水を上記のような生物汚泥と嫌気状態で接触させることにより、混合排水中の（亜）硝酸性窒素は窒素ガスに還元されて脱窒され、（亜）セレン酸すなわち Se^{6+} および／または Se^{4+} は還元されて不溶化する。このとき Se^{6+} は Se^{4+} を経て Se^0 および／または Se^{2-} に還元されるものと推定される。嫌気処理工程における嫌気状態とは酸素を遮断する状態を意味するが、セレン化合物の還元を阻害しない程度の若干の酸素の混入は許容される。

【0019】上記の嫌気処理工程では、生物汚泥の呼吸のための酸素源および栄養源が必要になる。酸素源としては嫌気状態であるため分子状酸素ではなく、硝化により生成した（亜）硝酸が利用される。栄養源としては混合排水液に含まれる有機物や生物汚泥に含まれる有機物などが基質として利用できるが、含まれていない場合には、メタノール等が別途添加される。これにより生物汚泥は高い活性に維持され、これらの分解に伴って（亜）セレン酸が還元される。

【0020】前記混合排水の場合、（亜）硝酸性窒素が還元された後セレン化合物が還元されるので、これらの還元に必要な量の有機物を添加する必要がある。このような混合排水には（亜）硝酸イオンが存在しているため、生物汚泥中に脱窒菌が出現してセレン還元の活性が高く維持され、これにより（亜）セレン酸が効率よく還元される。

【0021】上記の嫌気処理工程は嫌気処理槽に原水、有機物を導入して行われる。混合排水と生物汚泥との接触には嫌気処理槽を用い、浮遊法、生物膜法など、任意の方法が採用できる。浮遊法は脱窒細菌を含むフロック状の生物汚泥を浮遊状態で攪拌して接触させる方法であり、生物脱窒法における脱窒工程と同様に行われる。生物膜法は生物汚泥を担体に支持させて生物膜を形成し、これを混合排水と接触させる方法であり、固定床式、流動床式など、また上向流式、下向流式など脱窒工程で採用されているのと同様の方式が採用できる。

【0022】嫌気処理槽における滞留時間は（亜）セレン酸イオンが還元されるのに必要な時間であるが、これは系内に存在する有機物の分解に必要な時間としてとらえることもでき、系内で脱窒等を行う場合は脱窒等に必要な時間の1.1倍以上とすることができる。嫌気処理は上記の滞留時間となるように所定の汚泥濃度（500

～50000mg/l、好ましくは2000～20000mg/l)に維持して反応を行う。

【0023】上記の嫌気処理工程においてセレン化合物が還元されると、不溶性のセレン化合物が生成し、生物汚泥に吸着される。生物汚泥に吸着されたセレン化合物は、固液分離工程において生物汚泥を固液分離して排出することにより系外に除去される。

【0024】上記の嫌気処理工程から取出される嫌気性処理液中には、過剰に添加された有機物その他の被酸化性物質が含まれているので、これらを酸化、分解するために、嫌気処理工程の後に、後処理として好気処理工程を設けることができる。このような好気処理工程としては、嫌気処理工程で基質として利用された余剰の有機物を分解するための活性汚泥処理工程等があげられる。また難生物分解性のCODを除去するためにCOD吸着樹脂等による吸着工程を設けることもできる。

【0025】排煙脱硫排水は単独で処理すると、酸素源として(亜)硝酸性窒素を添加する必要があるが、復水脱塩装置排水と組合せて処理を行うと、これに含まれる(亜)硝酸性窒素を利用してセレンの除去活性を高く維持することができる。これらの排水はいずれも火力発電所において発生するので、組合せ処理は容易である。

【0026】また生物汚泥中に吸着されたSe含有量がMLSSに対して20重量%を超えると、生物汚泥に対して阻害性を示すようになるが、通常の火力発電所で発生する排煙脱硫排水と復水脱塩装置排水を組合せて処理する場合は生物汚泥中のSe含有量は5～15重量%となり、生物阻害性は示さない。

【0027】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図面により説明する。図1(A)、(B)はそれぞれ別の実施の形態を示す系統図である。図1(A)において、排煙脱硫排水は前処理工程1において沈澱および/または凝集沈澱等の前処理を行い、混合工程2において復水脱塩装置排水を混合する。混合排水は硝化工程3においてアンモニア性窒素を(亜)硝酸性窒素に硝化し、嫌気処理工程4において脱窒およびセレンの還元不溶化を行う。嫌気処理液は固液分離工程5において固液分離を行い、セレン化合物を吸着した汚泥を排出するとともに、分離液は後処理工程6において後処理し、処理水を得る。

【0028】図1(B)では、復水脱塩装置排水を硝化工程3で硝化した後、前処理工程1で前処理した排煙脱硫排水と混合工程2で混合し、その後嫌気処理工程4における嫌気処理、固液分離工程5における固液分離および後処理工程6における後処理を行っている。

【0029】上記いずれの場合も、後処理として有機物除去のための好気性処理を行う場合は、この好気性処理工程において固液分離を行い、前段の固液分離工程5を

省略する場合もある。これらの固液分離工程で分離した汚泥は硝化工程、嫌気処理工程、好気処理工程の任意の工程に返送することができるが、セレンの溶解を避けるために、各工程ごとに固液分離工程を設けることも可能である。

【0030】

【実施例】

実施例1

石炭を燃料とする火力発電所から排出される排煙脱硫排水(pH6.9、全Se 2.76mg/l、 S_2O_6 109mg/l、Fe 212mg/l、COD_{cr} 203mg/l、 SO_4^{2-} 5800mg/l、F 55mg/l)を、前処理工程として沈澱処理し、その上澄水に Na_2CO_3 mg/lを添加して軟化処理した後、硫酸バンド250mg/lを添加してpH7.0で凝集沈澱処理した。その結果、Feは0.9mg/l、Fは8.4mg/lに低下したが、COD_{cr}、Seはほとんど除去されなかった。

【0031】次いで復水脱塩装置排水(NH_4-N 800mg/l)を1/30量添加し、2 literの曝気槽(3 literの沈澱池付)で滞留時間6時間曝気して硝化させた。この工程ではpHコントロールによりpH7.0に調節した。この処理水を2 literの嫌気槽(3 literの沈澱池付)に導入し、メタノールを NO_3-N の4倍量添加して滞留時間12時間で嫌気処理し、脱窒とセレンの還元を行った。後処理としての再曝気槽は30分の滞留とした。嫌気槽のMLSSは3500～4000mg/lに維持した。その結果、処理水Seは0.1mg/l以下となった。

【0032】

【発明の効果】本発明によれば、排煙脱硫排水と復水脱塩装置排水を組合せて、生物学的硝化および嫌気処理を行うようにしたので、復水脱塩装置排水中のアンモニア性窒素を利用して生物汚泥のセレン除去活性を高く維持することができ、これにより排煙脱硫排水中のセレンを効率よく除去できるとともに、復水脱塩装置排水のアンモニア性窒素も効率よく除去でき、低コストで効率的に両排水を処理することが可能である。

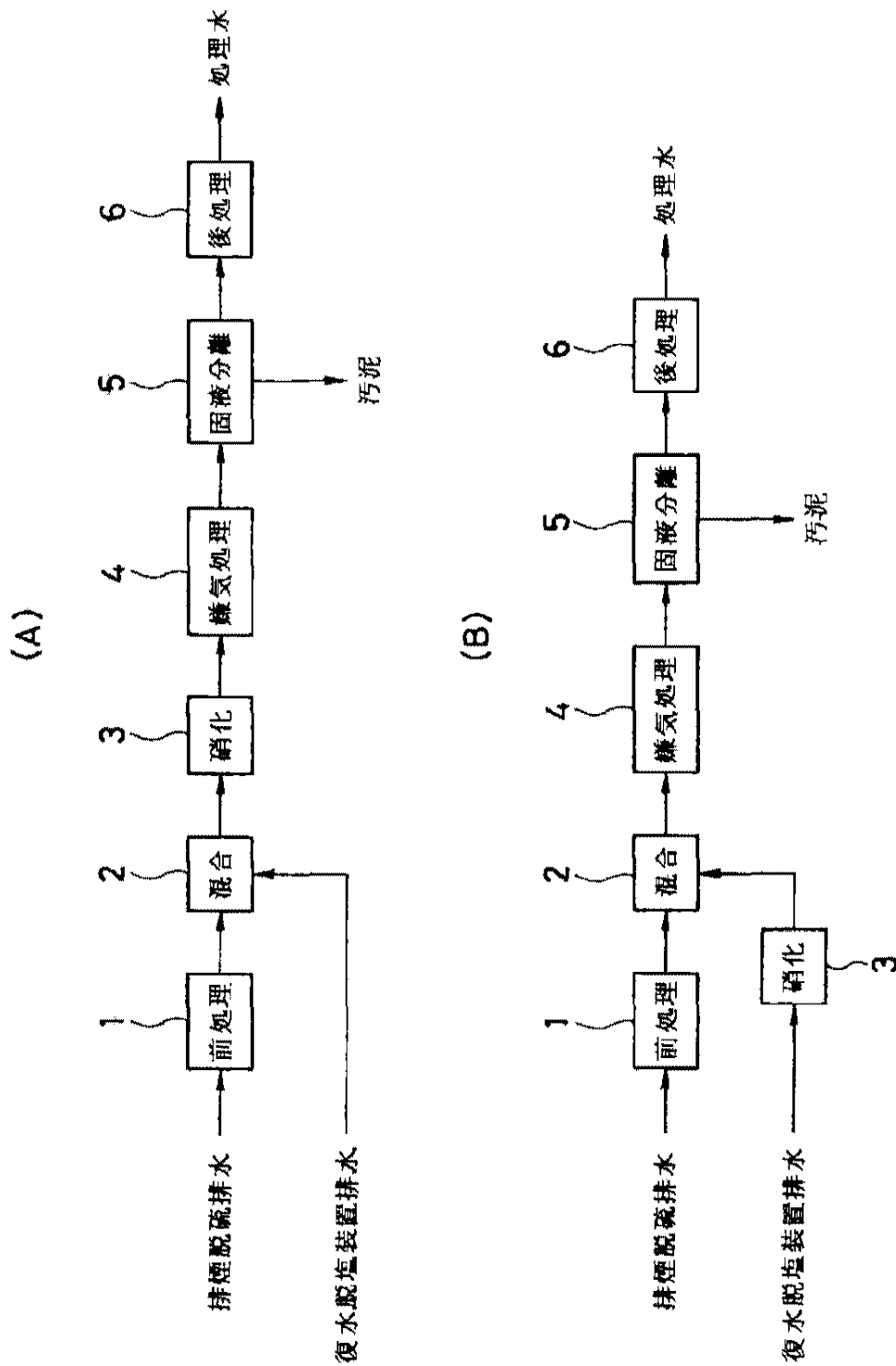
【図面の簡単な説明】

【図1】(A)、(B)はそれぞれ別の実施の形態を示す系統図である。

【符号の説明】

- 1 前処理工程
- 2 混合工程
- 3 硝化工程
- 4 嫌気処理工程
- 5 固液分離工程
- 6 後処理工程

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成 7 年 8 月 1 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】全図

【補正方法】変更

【補正内容】

【図1】

