



Espacenet

Bibliographic data: JPH10249392 (A) — 1998-09-22

TREATMENT OF WASTE WATER

Inventor(s): OKAZOE KIYOSHI; OCHI EIJI; NAGAYASU TATSUTO; KANEKO MASAHIITO; OGUSHI YASUYUKI; OKINO SUSUMU; HINO MASAO; TAKAKURA MITSUAKI; MUTO KENICHI; TAKAGI KENJI; HARUNA YASUTOSHI; MIYAGATA TEIJI ± (OKAZOE KIYOSHI, ; OCHI EIJI, ; NAGAYASU TATSUTO, ; KANEKO MASAHIITO, ; OGUSHI YASUYUKI, ; OKINO SUSUMU, ; HINO MASAO, ; TAKAKURA MITSUAKI, ; MUTO KENICHI, ; TAKAGI KENJI, ; HARUNA YASUTOSHI, ; MIYAGATA TEIJI)

Applicant(s): MITSUBISHI HEAVY IND LTD; ELECTRIC POWER DEV CO ± (MITSUBISHI HEAVY IND LTD, ; ELECTRIC POWER DEV CO LTD)

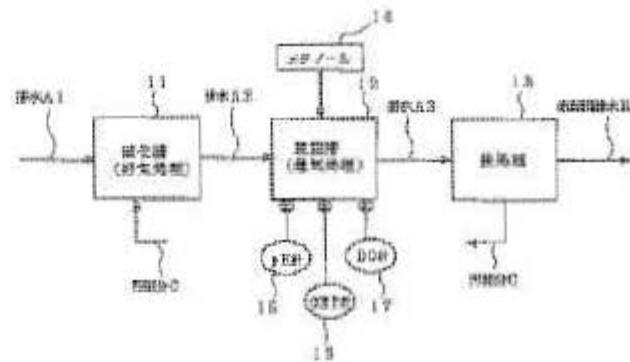
Classification: - **international:** **C02F3/12; C02F3/34;** (IPC1-7): C02F3/12; C02F3/34; - **cooperative:** Y02W10/15

Application number: JP19970076499 19970312

Priority number(s): JP19970076499 19970312

Abstract of JPH10249392 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the method for treating waste water by which the nitrogen and selenium (especially Se(VI)) in the waste water are effectively removed, the elution standard of Se, etc., are observed at alow cost, and the Se is more efficiently removed by setting the treating condition. **SOLUTION:** At least nitrogen and Se(VI) are removed from the waste water contg. nitrogen and Se by the biological treatment using the sludge contg. at least a denitrification microorganism and a microorganism capable of reducing Se(VI) to Se(IV) and/or elemental Se. In this waste water treating method, the org. matter as the nutritive source of the microorganism in activated sludge is added to a biological treating tank 12 in excess of the denitrification equivalent by $\geq 5\text{mg/l.hr}$.



(51)Int.Cl.⁶

C 0 2 F 3/34

3/12

識別記号

1 0 1

Z A B

Z A B

F I

C 0 2 F 3/34

3/12

1 0 1 A

Z A B Z

V

Z A B D

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 13 頁)

(21)出願番号

特願平9-76499

(22)出願日

平成9年(1997) 3月12日

(71)出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(71)出願人 000217686

電源開発株式会社

東京都中央区銀座6丁目15番1号

(72)発明者 岡添 清

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三

菱重工業株式会社内

(72)発明者 越智 英次

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三

菱重工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 三浦 良和

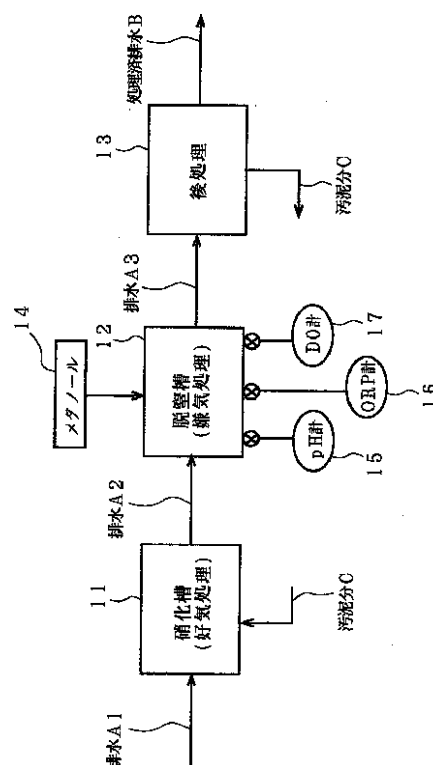
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 排水処理方法

(57)【要約】

【課題】 排水中の窒素及びセレン（特に6価S e）の効果的な除去が可能で、低コストでS eの溶出基準等の遵守が実現できる排水処理方法であって、処理条件の設定により効率のよいS eの除去処理が可能な排水処理方法を提供する。

【解決手段】 脱窒能を有する微生物と、6価S eを4価S e又は／及び単体S eに還元するS e還元能を有する微生物と、を少なくとも含有する活性汚泥を使用した微生物処理により、窒素及びS eを含む排水から少なくとも窒素及び6価S eを除去する排水処理方法において、前記微生物処理が実施される処理槽内に、前記活性汚泥中の微生物の栄養源である有機物を脱窒当量より5 mg／リットル・h以上過剰な範囲内で添加する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 脱窒能を有する微生物と、6価Seを4価Se又は／及び単体Seに還元するSe還元能を有する微生物とを少なくとも含有する活性汚泥を使用した微生物処理により、窒素及びSeを含む排水から少なくとも窒素及び6価Seを除去する排水処理方法であって、前記微生物処理が実施される処理槽内に、前記活性汚泥中の微生物の栄養源である有機物を脱窒当量より5mg／リットル・h以上過剰な範囲内で添加することを特徴とする排水処理方法。

【請求項2】 前記Se還元能を有する微生物として、シュドモナス属に属すセレン酸還元菌 FERM BP-5661を用いることを特徴とする請求項1記載の排水処理方法。

【請求項3】 前記微生物処理が実施される処理槽内の酸化還元電位を300mV以下に維持することを特徴とする請求項1又は2記載の排水処理方法。

【請求項4】 前記微生物処理が実施される処理槽内の酸化還元電位を-200mV以上で200mV以下の範囲に維持することを特徴とする請求項1又は2記載の排水処理方法。

【請求項5】 前記微生物処理が実施される処理槽内に流入する窒素濃度を検出し、この検出値に基づいて前記有機物の添加量を前記範囲内に調整することを特徴とする請求項1乃至4の何れかに記載の排水処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、排水中の窒素とともにセレン（特に6価Se）の効果的な除去が可能な排水処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 Seは、ヒ素化合物に類似した毒性を持ち、海外で障害の事例や排出規制があるため、我が国でも1994年2月に新たに規制項目に加わり、環境基準（0.01mg／リットル）、排水基準（0.1mg／リットル）、埋立処分に関する溶出基準（0.3mg／リットル）が制定された。またSeは、排水中において4価のSe（主形態：亜セレン酸 SeO_3^{2-} ）と、6価のSe（主形態：セレン酸 SeO_4^{2-} ）として存在し、特に6価のSeは溶解度が高く（20℃での溶解度95%）溶出し易い。

【0003】 また、従来排水等に含まれる4価のSeについては、 FeCl_3 又は $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ や、キレート剤（例えば、ミヨシ樹脂製：エポラス MX-7）、或いは高分子重金属捕集剤（例えば、ミヨシ樹脂製：エポブロック L-1）により不溶化して、固液分離することにより除去する方法が考えられていた。しかしながら、従来6価のSeについては、効果的な除去方法は見出されていなかった。このため従来では、排水中にセレン（特に6価Se）が含まれる場合、前記溶出基準等を遵

守するために、脱硫排水等を例えば多量の水で希釈するといっためんどろでコストのかかる処理が必要となるという問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 そこで出願人は、特願平7-292706号により、微生物による6価Se還元処理を利用した排水処理方法を提案した。以下、この方法を図6により説明する。図6において、脱硫装置1は、例えば石灰石が懸濁した吸収液に排煙を気液接触させて排煙中の硫酸化合物を吸収除去するもので、その排水A中には排煙中から相当量のSeが溶け込んでいる。一般的な脱硫装置の排水中には、6価Seが0.3mg／リットル程度含有されており、後流の排水処理装置2において、6価Seを4価Se及び／又は単体Seに還元した後、4価Se除去工程を経て処理済み排水Bとして放流される。

【0005】 ここで凝集沈殿工程は、脱硫装置1における石膏採取のための固液分離処理において分離できなかった微細な固形分（粒子）を凝集沈降装置により除去する工程であり、またCOD処理工程は、COD値を基準値以下とするために無機汚濁物質を除去する工程である。このCOD処理工程は、排水を高温で煮沸させて汚濁物質を熱分解する方法や、吸着樹脂により特定の汚濁物質を選択吸着するといった周知の方法で行うことができる。なお、排水中に含まれる4価Seは、その一部又は全部が上記凝集沈殿処理において凝集剤と反応し亜セレン酸塩となって固相側に析出し除去されるが、少なくとも6価のSeは、上記凝集沈殿工程及びCOD処理工程においても排水中に溶存したまま後流側に排出される。

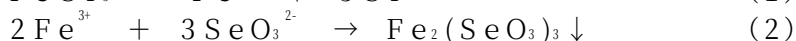
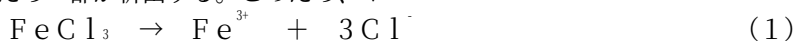
【0006】 微生物処理工程では、好気処理（好気性微生物処理）、嫌気処理（嫌気性微生物処理）、沈殿処理（固液分離）の各処理を順に行う。ここでの好気処理は、亜硝酸化菌（ NH_4^+ を酸化して NO_2^- を生成させる性質を有する細菌）と、硝酸化菌（ NO_2^- を酸化して NO_3^- を生成させる性質を有する細菌）とを含む活性汚泥を使用し、この活性汚泥が浮遊又は懸濁する攪拌槽に、COD処理工程後の排水を導入攪拌し、必要に応じて空気を吹込んで曝気（空気にさらす）するものである。

【0007】 この好気処理では、相当の滞留時間を経て、排水中の NH_4^+ が活性汚泥中の亜硝酸化菌により酸化されて NO_2^- となり、さらにこの NO_2^- は活性汚泥中の硝酸化菌により酸化されて NO_3^- となる。なお、この好気処理が終了した排水は、必要に応じて沈殿処理等を行って、この好気処理に用いられる活性汚泥をなるべく含まない状態で、後流側（嫌気処理における後述の攪拌槽等）に送出される。

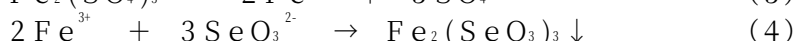
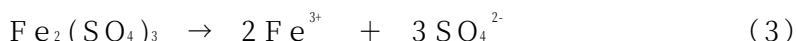
【0008】 次に嫌気処理は、6価Seを4価Se又は／及び単体Seに還元するSe還元能を有する微生物と、脱窒菌（ NO_3^- を還元して N_2 を生成させる性質を

有する細菌)とを含む活性汚泥を使用し、この活性汚泥が浮遊又は懸濁する攪拌槽に、前記好気処理後の排水を導入攪拌し、メタノール等の栄養分を補給しつつ嫌気性の環境を保持するものである。この嫌気処理では、相当の滞留時間を経て、排水中の NO_3^- が活性汚泥中の脱窒菌により還元されて N_2 となるとともに、Se還元能を有する微生物により、同時に排水中の6価のSe(主形態:セレン酸 SeO_4^{2-})が4価のSe(主形態:亜セレン酸 SeO_3^{2-})に還元され、或いはさらに単体Seとなる。

【0009】そして、沈殿処理では、上記嫌気処理後の排水が、例えば沈降分離装置等に導入され、汚泥(固形分)が除去された後に後流(4価Se除去工程)に送出される。この際、単体Seは溶解度が極端に低いためほとんどが固形分として析出し、4価のSeも6価のSeに比して溶解度が低いため一部が析出する。このため、*



又は



【0012】このため、次の凝集沈殿処理において凝集沈降装置等によりこの排水が固液分離されると、4価のSeは、亜セレン酸鉄として固相側に分離され、排出される固形分(スラッジ)中に不溶化されて混入されることになる。したがって、排水処理装置2から排出される処理済排水B中には、Seがほとんど含有されず、前述の排出基準が満足される。

【0013】以上のような排水処理方法によれば、従来は除去不可能であった6価のSeをも排水中から十分除去して、前述した排水基準(0.1mg/リットル)を満足することができる。しかも、6価Seの還元は脱窒処理と同時に行うことができるので、微生物処理工程のための装置構成は、硝化処理(好気処理)及び脱窒処理(嫌気処理)を行っていた従来の排水処理装置と同じ装置構成(活性汚泥を除く機器構成)でそのまま実現でき、この場合4価Se除去工程のための機器を設置するだけで既存の装置で容易かつ低コストにSe処理を含む排水処理が可能となる。また、6価Seの還元と脱窒処理とを別工程で行う場合に比し、全体の処理時間が格段に短縮できる。

【0014】ところで、出願人が提案した上記排水処理方法は、以上説明したように、従来効果的な除去方法がなかったSeを含む排水の有効な処理方法を提供した点で画期的なものであるが、その性能向上及び設備等のさらなるコスト低減を図るためには、いかに効率よく6価Seを還元できるかが重要であり、効率よくその還元が実現される具体的な条件の特定が要望されていた。また、この技術の実用性をより確実かつ有効なものとするためには、6価Seを還元する高い能力のある微生物を

*排水中に溶存する若干量の4価のSeを除きほとんどのSeが、汚泥中に取込まれて排水から除去される。

【0010】そして、4価Se除去工程では、不溶化処理(4価Se不溶化処理)、凝集沈殿処理(固液分離)の各処理を順に行う。不溶化処理は、上記微生物処理工程後の排水を攪拌槽に導入し、この攪拌槽に4価Seを不溶化する処理剤(例えば FeCl_3 又は $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)を投入して処理するものである。この処理によれば、排水中に含まれる4価のSe(主形態:亜セレン酸 SeO_3^{2-})が、処理剤と例えば以下の反応式

(1)、(2)又は(3)、(4)で示される反応を起こして亜セレン酸鉄($\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3$)となり不溶化する。

【0011】

【化1】

具体的に特定する必要もあった。

【0015】そこで本発明は、上述した微生物処理による窒素及びSeを含む排水の処理方法の改良であって、処理条件の設定により効率のよいSeの除去処理が可能な排水処理方法を提供することを主目的とし、さらには、より効果的なものとして特定された微生物を用いた上記排水処理方法を提供することを目的としている。

【0016】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、発明者らが鋭意研究したところ、微生物の栄養源である有機物の供給量が重要であり、さらに酸化還元電位(ORP)の設定も重要であるとの知見が得られ、この知見に基づいて以下の発明をするに至った。また発明者らは、6価Seの効果的な還元能力を有するセレン酸還元菌を見出してこれを寄託した。

【0017】すなわち、請求項1記載の排水処理方法は、脱窒能を有する微生物と、6価Seを4価Se又は/及び単体Seに還元するSe還元能を有する微生物と、を少なくとも含有する活性汚泥を使用した微生物処理により、窒素及びSeを含む排水から少なくとも窒素及び6価Seを除去する排水処理方法であって、前記微生物処理が実施される処理槽内に、前記活性汚泥中の微生物の栄養源である有機物を脱窒当量より5mg/リットル・h以上過剰な範囲内で添加することを特徴とする。

【0018】また、請求項2記載の排水処理方法は、前記Se還元能を有する微生物として、シュードモナス属に属すセレン酸還元菌FERM BP-5661を用いることを特徴とする請求項1記載の排水処理方法。

【0019】また、請求項3記載の排水処理方法は、前

記微生物処理が実施される処理槽内の酸化還元電位を300mV以下に維持することを特徴とする。

【0020】また、請求項4記載の排水処理方法は、前記微生物処理が実施される処理槽内の酸化還元電位を-200mV以上で200mV以下の範囲に維持することを特徴とする。

【0021】また、請求項5記載の排水処理方法は、前記微生物処理が実施される処理槽内に流入する窒素濃度を検出し、この検出値に基づいて前記有機物の添加量を前記範囲内に調整することを特徴とする。

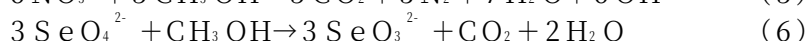
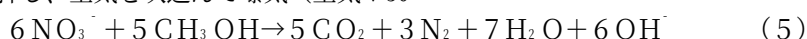
【0022】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態の一例について、図面により説明する。図1において、脱硫装置（図示略）からの排水は、図6により説明したような通常の凝集沈殿工程及びCOD処理工程を経て排水A1として流出してくる。この排水A1中には、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ の窒素分、及び排煙中から溶け込んだSe、例えば6価Seが0.3mg/リットル程度含有されている。そして本例では、この排水A1を、

まず好気条件に保たれた硝化槽11に導入して好気処理（好気性微生物処理）を実行し、次いで嫌気条件に保たれた脱窒槽12に導入して嫌気処理（嫌気性微生物処理）を実行し、さらに後処理設備13において後処理を実行して処理済排水Bとして放水する。

【0023】硝化槽11での好気処理は、亜硝酸化菌

（ $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ を酸化して $\text{NO}_2^- - \text{N}$ を生成させる性質を有する細菌）と、硝酸化菌（ $\text{NO}_2^- - \text{N}$ を酸化して $\text{NO}_3^- - \text{N}$ を生成させる性質を有する細菌）とを含む活性汚泥を使用し、この活性汚泥が浮遊又は懸濁する硝化槽11に排水A1を導入攪拌し、空気を吹込んで曝気（空気*30



【0027】なお、上記反応により発生する N_2 は、ガスとなって大気に放出される。また、4価のSeは6価のSeに比して溶解度が低いと一部が析出する。このため、排水中に溶存する若干量の4価のSeを除きかなりのSeが、汚泥中に取込まれて排水から除去される。

【0028】この嫌気処理においては、微生物の栄養源としてのメタノールを脱窒当量から5mg/リットル・h以上過剰に添加するようにする。また好ましくは、メタノールの添加量を脱窒当量から5~30mg/リットル・h過剰な範囲に維持するようにする。このような条件に維持すると、6価Seの還元反応はより効率的に進行し、排水基準値（0.1mg/リットル）を高い余裕度で満足する上で極めて有利となる。また、添加量を脱窒当量から30mg/リットル・h過剰な範囲内に制限することにより、排水中のCOD値（化学的酸素要求量）の増加やBOD細菌の繁殖が抑制されて、後処理が容易になる効果がある。

【0029】すなわち、発明者が鋭意研究したところに

＊にさらす）するものである。この硝化槽11での好気処理では、排水中の $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ が活性汚泥中の亜硝酸化菌により酸化されて $\text{NO}_2^- - \text{N}$ となり、さらにこの $\text{NO}_2^- - \text{N}$ は活性汚泥中の硝酸化菌により酸化されて $\text{NO}_3^- - \text{N}$ となる。

【0024】次に嫌気処理は、6価Seを4価Se又は／及び単体Seに還元するセレン還元能を有する微生物（例えば、後述するセレン酸還元菌 FERM BP-5661）と、脱窒菌（ NO_3^- を還元して N_2 を生成させる性質を有する細菌）とを含む活性汚泥を使用し、この活性汚泥が浮遊又は懸濁する脱窒槽12に硝化槽11より流出した排水A2を導入攪拌し、メタノール等の水溶性有機物を微生物の栄養源として補給しつつ嫌気性の環境を保持するものである。なお栄養源としては、有機酸（例えば酢酸）、アルコール（例えばメタノール）、アルデヒド、ケトン、糖（例えばブドウ糖）、有機酸塩類（例えば酢酸ナトリウム）などの中から選ばれた少なくとも一つ、或いは二つ以上の組合せを使用してもよい。

【0025】この脱窒槽12での嫌気処理では、相当の滞留時間を経て、排水中の NO_3^- が活性汚泥中の脱窒菌により還元されて N_2 となるとともに、セレン還元能を有する微生物により、同時に排水中の6価のSe（主形態：セレン酸 SeO_4^{2-} ）が4価のSe（ SeO_3^{2-} ）に還元され、或いはさらに単体Seとなる。この場合（栄養源としてメタノールを使用した場合）には、脱窒槽12内では主に下記式（5）、（6）の反応が起こる。

【0026】

【化2】

よれば、脱窒槽12では脱窒菌の活性が強く、（5）式に示す脱窒反応が優先しており、（6）式に示すSe還元反応は、脱窒反応において残留した有機物量により性能が左右されることがつきとめられ、この嫌気処理において上記脱窒反応とともにSe還元反応を効率良く行わせるためには、微生物の栄養源である有機物（例えば、メタノール）の供給量及びその制御が重要であることが判明した。そして、発明者は後述するような実験等により、好ましい有機物の添加量を研究し、脱窒当量から5mg/リットル・h以上過剰に添加するという範囲を特定した。また、無制限に有機物の添加量を増やすと、排水中のCOD値（化学的酸素要求量）が高くなるとともに、BOD細菌が多量に繁殖して後処理がめんどうになることが判明し、その上限値として脱窒当量から30mg/リットル・h過剰な範囲を見出したのである。

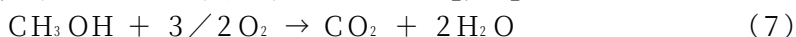
【0030】なお、上述したメタノールの添加量の調整は、具体的には、例えば図3に示すような制御装置により、脱窒槽12に流入する窒素濃度の検出値に基づいて

自動的に行うのが好ましい。この制御装置は、脱窒槽12に流入する窒素濃度を検出する全窒素濃度計18と、この全窒素濃度計18による窒素濃度の検出値をメタノールの好ましい添加量に応じた値に変換する変換器19と、この変換器19の出力信号に応じて開度が制御されることによりメタノール貯留部14からの供給流量を前記所定値に調整する流量調整弁20とよりなる。

【0031】ここで、全窒素濃度計18は、例えばイオンクロマトグラフィー法、或いは吸光光度法により、脱窒槽12に流入する全窒素濃度($\text{NO}_2^- - \text{N}$, $\text{NO}_3^- - \text{N}$)を検出するものである。なお、全窒素濃度の検出場所としては、脱窒槽12への排水流入部に限らず、図3に示すように硝化槽11への排水流入部でもよい。ただし、硝化槽11への排水流入部とする場合には、全窒素濃度として、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$, $\text{NO}_2^- - \text{N}$, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ を検出する必要がある。

【0032】また、変換器19は、 $T = \text{全窒素濃度}(\text{mg}/\text{リットル} \cdot \text{h}) \times 1.9 \text{ 倍} + \text{過剰添加量} \alpha(\text{mg}/\text{リットル} \cdot \text{h})$ という演算により、理論的脱窒当量に前述の過剰添加量 α ($\alpha = 5 \sim 30$)を加算したメタノール添加量

T に応じた信号を生成して出力するものである。なおここで、1.9という数値は、前述の反応式(5)における分子量の関係、即ち、 $(5 \times \text{CH}_3\text{OH}) / (6 \times \text{N} \times$



【0037】これにより、過剰のメタノールによるCOD値の増加等の不具合が確実に防止される。その後、曝気槽21から導出した排水A4を沈殿槽22に導入し、ここで沈降分離を行って、高濃度の汚泥分Cを硝化槽11へ返送し循環させる。なお、このように返送される汚泥分C中には一部析出した4価Seが含有されるが、これは過剰に増殖した細菌とともに適宜排出除去することにより、その蓄積が防止される。

【0038】そして、沈殿槽22から導出した排水A5は、4価Se除去設備23での4価Se除去工程において液中の4価Seを除去されて処理済排水Bとして放水される。なお、この4価Se除去工程では、前述した図6に示す排水処理方法と同様に、不溶化処理(4価Se不溶化処理)、凝集沈殿処理(固液分離)の各処理を順に行う。

【0039】不溶化処理は、上記排水A5を攪拌槽に導入し、この攪拌槽に4価Seを不溶化する処理剤(例えば FeCl_3 又は $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)を投入して排水中に混入するものである。この処理によれば、排水中に含まれる4価のSe(主形態:亜セレン酸 SeO_3^{2-})が、処理剤と前述の反応式(1), (2)又は(3), (4)で示される反応を起こして亜セレン酸鉄($\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3$)となり不溶化する。

【0040】このため、次の凝集沈殿処理において凝集沈降装置等によりこの排水が固液分離されると、4価のSeは、亜セレン酸鉄として固相側に分離され、排出さ

* $\text{O}_3^- - \text{N} = (5 \times 32) / (6 \times 14)$ という計算から求められたものである。

【0033】また、上記嫌気処理においては、酸化還元電位(ORP)を300mV以下、好ましくは-200mV~200mVにコントロールする。これにより、後述する実験結果により実証されるように、6価Seの還元性能はより増大する。また、上記嫌気処理におけるDO値(溶存酸素量)は、嫌気条件として微生物の活性を高く維持するために、通常0.1~0.01mg/リットルで運用する。また、pHも、微生物の活性の点から、通常7.5程度で運転する。

【0034】なお、これら酸化還元電位やDO値或いはpHの制御は、脱窒槽12に設けたpH計15, ORP計16或いはDO計17の検出値に基づいて、メタノールの添加量や、前流の硝化槽11において攪拌又は曝気する空気量を操作することにより行う。

【0035】次に、後処理設備13における後処理は、例えば図2に示すような設備及び手順で実行する。すなわち、脱窒槽12から流出した排水A3を曝気槽21に導入し、ここで空気を吹込んで残留したメタノールを以下の反応(7)により分解する。

【0036】

【化3】

れる固形分(スラッジ)中に不溶化されて混入されることになる。したがって、処理済排水B中には、セレンがほとんど含有されず、前述の排出基準が高い余裕度で十分に満足される。なお、凝集沈殿処理により除去されたスラッジは、そのまま産業廃棄物として処理してもよいが、例えば遠心沈降機等により脱水しケーキ状として廃棄等すれば、取扱いが容易となる。なお、このスラッジ中においては、ほとんどのセレンが不溶化されて存在するため、ケーキ状として廃棄等してもセレンの溶出基準を十分に満足できる。

【0041】以上のような排水処理方法によれば、後述する実施例で実証されるように、従来は除去不可能であった6価のSeを効率よく排水中から十分除去して、前述した排水基準(0.1mg/リットル)を容易に高い余裕度で満足できる。なお、排水中のSe濃度、或いは微生物処理の容量や代謝状態の管理によっては、微生物処理工程におけるSe除去作用により、微生物処理工程後の排水中に残留するSe(主に4価Se)の濃度が排出基準値以下となるので、4価Se除去工程は必ずしも必要ではない。また、ここでは微生物処理工程後の汚泥が分離された後の排水に4価Seを不溶化する処理剤を添加する例について説明したが、微生物処理工程後の汚泥を分離する前の排水に前記処理剤を添加し、不溶化したSeを後の固液分離工程において汚泥とともに分離するようにしてもよい。

【0042】

【実施例】なお発明者らは、上記作用効果を実証するため、一実施例として以下のような実験を行っているの
で、以下これを説明する。なお、以下実験では、既存の
排煙脱硫システムの排水処理装置における脱窒処理に使用
されている脱窒菌を含む活性汚泥を、6価S e濃度が
10ppm程度で、かつ密閉した嫌気性環境において、
14日間程度馴養（じゅんよう）したものを使用してい
る。なお、この活性汚泥中の6価S eを還元する微生物
としては、少なくともシュードモナス属に属する一株
が、後述する如く発明者らに見出されて新規な細菌とし
て同定され、FERM BP-5661として寄託され
た。

【0043】実験1. まず実験1は、図1及び図2に示
した装置と同様構成の試験装置（流通式試験装置）を使*

*用し、表1に示す条件で、脱窒槽へのメタノールの添加
量を変化させ、脱窒当量に対するメタノールの過剰添加
量と6価S eの還元性能との関係について分析した。そ
の結果を図4に示す。ここで、メタノールの過剰添加量
（mg/リットル・h）は、単位時間（h）、単位容量（リ
ットル）当りのメタノール量（mg）を示している。また、
メタノール添加量は、脱窒槽入口液中のNO₃⁻-N濃度
を基に計算により決定した。試験の結果、微生物の栄養
源として添加するメタノールを脱窒当量のメタノールか
ら5mg/リットル・h以上過剰に添加することにより、6
価S eの還元性能が向上することが確認された。

【0044】

【表1】

表1 微生物による6価S eの還元試験条件

項目	条件
排水流量	1 リットル/h
排水組成	
・6価S e濃度	0.32 mg/リットル
・4価S e濃度	0.03 mg/リットル
・NH ₄ ⁺ -N濃度	56 mg/リットル
・NO ₂ ⁻ -N濃度	< 1 mg/リットル
・NO ₃ ⁻ -N濃度	24 mg/リットル
活性汚泥浮遊物濃度	
・硝化槽	2080 mg/リットル
・脱窒槽	2050 mg/リットル
温度	25 ℃
pH（硝化槽、脱窒槽）	7.5
かくはん	あり
各槽液量	
・硝化槽	7 リットル
・脱窒槽	12 リットル
・後処理槽	3 リットル
栄養源	メタノール
ORP（脱窒槽）	-50 mV
DO（脱窒槽）	0.05 mg/リットル

【0045】なお、同時に脱窒性能を評価した結果、脱
窒槽入口でのNH₄⁺-N及びNO₂⁻-Nは1mg/リットル
以下で、NO₃⁻-Nは78mg/リットルであったのに対し
て、脱窒槽出口でのNH₄⁺-N、NO₂⁻-N及びNO₃⁻-Nは、いずれも1mg/リットル以下となっており、脱窒
性能も十分発揮されていた。またさらに、脱窒当量のメ
タノールから5mg/リットル・h以上過剰に添加した条件
で試験した脱窒槽出口排水に、FeCl₃を100mg
/リットルになるように添加し、4価S eの不溶化処理を実
施した結果、液中の全S e濃度は排出基準（0.1mg
/l）を高い余裕度で十分満足した。

【0046】実験2. 次に実験2は、図1及び図2に示
した装置と同様構成の試験装置（流通式試験装置）を使
用し、酸化還元電位（ORP）以外の条件を表1に示す

条件に設定してORPを変化させ、6価S eの還元性能
に与える酸化還元電位の影響について分析した。その結
果を図5に示す。図5に示すように、脱窒槽の酸化還元
電位を300mV以下、好ましくは-200mV～20
0mVに調整することにより、6価S eの還元性能が向
上することが確認された。

【0047】実験3. 次に実験3は、図2及び図3に示
した装置（メタノール添加量制御装置を備えたもの）と
同様構成の試験装置（流通式試験装置）を使用し、表1
に示す条件で、6価S eの還元性能評価試験を実施し
た。なおこの実験では、硝化槽の排水流入部において全
窒素濃度（NH₄⁺-N、NO₂⁻-N、NO₃⁻-N）を検
出して行った。また、全窒素濃度計18としては、イオ
ンクロマトグラフィーを利用した分析計を使用した。試

験結果を表2に示す。表2に示すように、脱窒槽に流入する全窒素濃度を検出し、これに基づいてメタノールの添加量を脱窒当量から5mg/リットル・h以上過剰に添加するよう制御することにより、6価Seの還元性能が向*

*上することが確認された。

【0048】

【表2】

表2 微生物による6価Seの還元試験結果

脱窒槽に流入する液分析結果 (mg/リットル)			脱窒槽から出る液分析結果 (mg/リットル)			脱窒当量に対する過剰メタノール (mg/リットル・h)
全窒素	6価Se	4価Se	全窒素	6価Se	4価Se	
4.2	0.32	0.03	<0.1	0.24	0.10	2.1
4.1	0.31	0.02	<0.1	0.05	0.25	5.0
4.2	0.33	0.04	<0.1	0.02	0.28	12.3
4.3	0.30	0.02	<0.1	0.01	0.27	15.4
8.0	0.31	0.04	<0.1	0.25	0.09	2.3
8.1	0.30	0.03	<0.1	0.06	0.24	5.1
7.9	0.29	0.01	<0.1	0.02	0.25	11.0
8.3	0.33	0.02	<0.1	0.01	0.28	15.6
8.2	0.31	0.03	<0.1	0.01	0.27	30.4

【0049】なお次に、セレン酸還元菌 FERM BP-5661の培養及び単離の方法の一例について説明する。発明者らは、セレン酸を効果的に還元する微生物を探索するため、従来の排水処理装置における脱窒処理に使用されていた活性汚泥の中から、以下のような方法で微生物を単離し、セレン酸の還元能力を調べた結果、セレン酸を効果的に還元するシュドモナス属の新株であることを見出した。そこで、Pseudomonas sp. SR-34と命名して工業技術院生命工学工業技術研究所に寄託の結果、FERM BP-5661として受託されている。

※【0050】本例に使用されるセレン酸還元菌 FERM BP-5661（以下、本菌株という。）を分離するための培養は、表3に示すPYGセレン酸培地を用いて行った。まず、容量が7ミリリットルのスクリュウキャップ付き試験管に3ミリリットルのPYGセレン酸培地を入れ、前述の脱窒処理に使用されていた活性汚泥のサンプルを3%量添加して、温度27℃、静置条件で培養させた。なお、表3における「Selenate」は、6価セレン、具体的にはNa₂SeO₄である。

【0051】

【表3】

表3 PYGセレン酸培地組成

Peptone	2.0g/l
Yeast Extract	1.0g/l
Glucose	0.5g/l
Selenate	20mM
pH	7.2

【0052】なお、本菌株の特徴を調べるために、場合によってはPYGセレン酸培地のグルコース (Glucose) を酢酸ナトリウム (Sodium Acetate) に変更した表4に示すPYAセレン酸培地と、酢酸を単一炭素源とし

た無機塩培地に20mMのセレン酸を添加した表5に示すセレン酸無機塩培地も用いた。

【0053】

【表4】

表4 PYAセレン酸培地組成

Peptone	2.0g/1
Yeast Extract	1.0g/1
Sodium Acetate	0.5g/1
Selenate	20mM
pH	7.2

【0054】

10【表5】

表5 無機塩セレン酸培地(1000ml中)

Na ₂ HPO ₄ +KH ₂ PO ₄ 緩衝液 (1M:pH6.8)	40ml
(NH ₄) ₂ SO ₄	1.0g
Hutnerの無機塩溶液	20ml
Sodium Acetate	20mM
Selenate	20mM

【0055】なお、表5におけるHutnerの無機塩溶液の組成を表6に示し、また表6におけるMetals "44" の組成を表7に示す。ここで、表6における「Nitrilotriacetic Acid」は、ニトリロトリ酢酸を意味し、また表7における「EDTA」は、エチレンジアミン四酢酸(Ethylene Diamine Tetracetic Acid)である。また、Hutnerの無※

※機塩溶液は、Nitrilotriacetic Acidを蒸留水に溶かし、約7.3gの水酸化カリウムで中和した後、残りの塩類を加えて作った。また、Metals "44" には、数滴の硫酸を添加し沈殿の生成を防ぐようにした。

【0056】

【表6】

表6 Hutnerの無機塩溶液(1000ml中)

Nitrilotriacetic Acid	10g
MgSO ₄ ·7H ₂ O	14.45g
CaCl ₂ ·2H ₂ O	3.335g
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	9.25mg
FeSO ₄ ·7H ₂ O	99mg
Metals "44"	50ml

【0057】

★★【表7】

表7 Metals "44" (1000ml中)

EDTA	250mg
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	1095mg
FeSO ₄ ·7H ₂ O	500mg
MnSO ₄ ·H ₂ O	154mg
CuSO ₄ ·5H ₂ O	39.2mg
Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	24.8mg
Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	17.7mg

【0058】そして、本菌株の分離は、次のようにして行った。すなわち、上述の培養処理において単体Seの生成による赤色の沈殿を生じた培養液（即ち、セレン酸還元能力を有するもの）を、PYGセレン酸平板培地に希釈プレーティングし、27℃で嫌氣的に7日間培養した。その後、この平板培地において赤色を呈したコロニーをセレン酸還元菌として選択し、同様の培地、培養条件でシングルコロニーアイソレーションを繰返し、セレン酸還元菌を純化した。なお、シングルコロニーアイソレーションとは、培地上に生じた特定のコロニーのみを新しい別の培地に植付けることにより、特定の菌株を選抜することをいう。

【0059】次に、本菌株の微生物学的特徴について説明する。本菌株の生化学的特徴付けは、「微生物の分類と同定（下）」（長谷川 武治編著、学会出版センター刊）に準じて行った。また、市販の簡易同定キットであるIDテストNF-18（日水製薬）とBBL CRYSTAL E/NF（ベクトン・ディッキンソン）を用いた簡易同定試験も併せて行った。まず、本菌株の微生物学的特徴を、表8に示す。

【0060】

【表8】

表8 セレン酸還元菌の基本的性質

形	かん菌
大きさ	0.4×1.0 μm
グラム染色	—
運動性	+
鞭毛	極鞭毛
好氣的増殖	+
嫌氣的増殖	+
カタラーゼ	+
オキシダーゼ	+
OFテスト	O
色素生成	—
蛍光色素生成	—
42℃増殖	—
Tween80加水分解	+
ゲンシン加水分解	—
PHB蓄積	—

【0061】本菌株は、グラム陰性の桿菌（かんきん）で、極鞭毛による運動性を持つ。また、通性嫌気性菌で、オキシダーゼ試験およびカタラーゼ試験は陽性で、グルコースから好氣的に酸を生成する（OFテスト＝O）。また、平板培地上で薄く大きく広がるコロニーを形成する。これらの基本的な特徴から、本菌株はシュードモナス属に属する菌であると認定される。なお、本菌

株は酢酸を単一炭素源とする無機塩培地で生育しており、栄養要求性はないものと考えられる。

【0062】次に、日水製薬IDテストNF-18の結果を表9にまとめる。この結果を付属のデータベースと比較したが、本菌株に該当する菌株はない。

【0063】

【表9】

表9 日水IDテスト・NF-18の結果

ブドウ糖からの酸産生	+
果糖からの酸産生	+
麦芽糖からの酸産生	—
ガラクトースからの酸産生	—
キシロースからの酸産生	+
マンニトールからの酸産生	+
白糖からの酸産生	—
乳糖からの酸産生	—
エスクリンの加水分解	—
尿素の加水分解	—
クエン酸の利用性	+
βガラクトシターゼ	—
リジン デカルボキシラーゼ	—
アルギニン ジヒドロラーゼ	—
オルニチン デカルボキシラーゼ	—
インドール産生	—
ゼラチン液化	—

【0064】次に、BBL CRYSTAL E/NFの結果を表10及び表11に示す。この結果をデータベースと比較したところ、本菌株は、83%の確率でPseudomonas aeruginosaに属する菌であるとの判定が得られた。なお、Pseudomonas aeruginosaに属する菌にあっては、Seの還元能力を有する株の公知の報告はない。したがって、本菌株は、新株と考えられる。

【0065】

【表10】

表10 BBL CRYSTAL E/NF の結果 (その1)

アラビノースからの酸産生	—
マンノースからの酸産生	—
白糖からの酸産生	—
メリビオースからの酸産生	—
ラムノースからの酸産生	—
ソルビトールからの酸産生	—
マンニトールからの酸産生	—
アドニトールからの酸産生	—
ガラクトースからの酸産生	—
イノシトールからの酸産生	—
p-ニトロフェニルリン酸	+
p-ニトロフェニル α ・ β ・グルコシド	—
p-ニトロフェニルガラクトシド	—
プロリンニトロアニリド	+

【0066】

【表11】

表11 BBL CRYSTAL E/NF の結果 (その2)

p-ニトロフェニルビスリン酸	—
p-ニトロフェニルキシロシド	—
p-ニトロフェニル α ・アラビノシド	—
p-ニトロフェニルホスホリルコリン	—
p-ニトロフェニル β ・グルクロシド	—
p-ニトロフェニルN-アセチル・グルコサミニド	—
L- γ ・グルタミルp-ニトロアニリド	+
エスクリンの加水分解	—
フェニルアラニン生成	+
尿素の加水分解	+
グリシンの分解	+
クエン酸の利用性	+
マロン酸の利用性	+
テトラゾリウムの還元	—
アルギニン ジヒドロラーゼ	+
リジン デカルボキシラーゼ	—

【0067】次に、純粋分離された本菌株によるセレン酸の還元試験について説明する。前述したように、PYGセレン酸平板培地上で本菌株を培養すると、そのコロニーは赤色を呈し、セレン酸が単体Seに還元されたことが分る。なお、セレン酸を加えないPYG平板培地ではコロニーは赤くならなかった。

【0068】また、表12に示す6価Seを含むメタノール培地での還元試験を行った。このメタノール培地1

リットルに本菌株を250mg/リットルになるように添加し、フラスコ内で攪拌混合し、密閉して嫌気性環境とした後、25℃で攪拌しながら24時間保持し培養した。そして、その上澄み液の6価Seを分析した結果、初期10mg/リットルであったものが、24時間後に非検出となった。また、培養の結果生じた沈殿物は赤色を呈しており、エネルギー分散X線分光分析の結果、単体Seであることが確認された。したがって、ほとんどの6価Seが単体Seに還元されていることが分る。

10 【0069】

【表12】

表12 メタノール培地組成

Na ₂ SeO ₄	24mg
CH ₃ OH	500mg
KNO ₃	1.0g
Na ₂ SO ₄	1.0g
KH ₂ PO ₄	0.5g
MgSO ₄ ・7H ₂ O	0.1g
蒸留水	1.0リットル

20

【0070】なお、本菌株は、栄養源に対する特異性が低いため、上述した培地以外の培地でも培養可能である。例えば発明者らは、ハートインヒュージョンブイヨン（日水製薬製）でも培養可能であることを確認している。また本菌株自体の培養は、好気条件でも可能である。

30

【0071】また、本発明は以上説明した形態に限られず各種の態様が有り得る。例えば、上記図2に示す後処理における曝気槽21による残留メタノールの分解処理は、源排水中のSeの濃度等により脱窒槽12の出口における残留メタノールの量が僅かとなる場合には、必ずしも必要でない。また前述したように、微生物処理におけるSe除去作用により、微生物処理後の排水中に残留するSe（主に4価Se）の濃度が所望の値以下となる場合には、4価Se除去工程は必ずしも必要ではない。また、本発明の排水処理方法は、脱硫排水のみならず窒素化合物とともに6価Seを含む排水であれば、いかなる排水にも適用できる。

40

【0072】

【発明の効果】本発明の排水処理方法によれば、微生物処理において排水中の6価Seが4価Se又は/及び単体Seに還元されるので、容易に固形分として除去できる。すなわち、単体Seは溶解度が低く、また4価Seは例えば非常に溶解度の低い亜セレン酸鉄として容易に不溶化できるため、この処理で多くのSeが固形分と

50

して除去できる。このため、排水中に従来除去不可能であった6価のSeが存在する場合でも、この濃度を格段に低下させて、Seの排出基準を満足することができる。

【0073】特に本発明では、微生物処理が実施される処理槽内に、微生物の栄養源である有機物を脱窒当量より5mg/リットル・h以上過剰な範囲内で添加するようにした。これにより、微生物処理による6価Seの還元性能が格段に向上するため、処理性能の向上による上記排出基準に対する高い余裕度の確保とともに、処理槽その

他排水処理設備の小型化及び低コスト化が実現できる。
【0074】また、脱窒能を有する微生物と、6価Seを4価Se又は/及び単体Seに還元するセレン還元能を有する微生物とを少なくとも含有する活性汚泥を使用し、微生物処理において、Seの還元とともに脱窒処理を行うから、排水処理装置の構成が簡単になる。すなわち、例えばSe除去処理を脱窒処理とは別の活性汚泥を使用して別工程で行う場合には、別個にSe除去処理専用の機器（例えば、微生物処理用の攪拌槽）を設ける必要があるが、この発明の構成であれば、同じ機器を共用することができる。

【0075】いいかえると、従来より微生物処理による脱窒処理を行っていた既存の排水処理装置であれば、装置構成を改造することなく、使用していた活性汚泥を変更するだけで、そのまま本発明の処理方法が実施できて、6価Seの高効率な除去処理も可能になる。また、この構成であれば、Seの還元と同時期に脱窒処理を行うから、全体的な排水処理に必要な処理時間も短くてすむ。

【0076】さらに、請求項3に記載したように、微生物処理が実施される処理槽内の酸化還元電位を300m*

*V以下に維持するようにした場合には、微生物処理による6価Seの還元性能がより向上し、さらなる処理性能の向上や設備の小型化等が実現できる。

【0077】また特に、請求項4に記載したように、微生物処理が実施される処理槽内の酸化還元電位を-200mV以上で200mV以下の範囲に維持する場合には、微生物処理による6価Seの還元性能が著しく向上し、処理性能の向上や設備の小型化等の効果が特に著しくなる。

10 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の排水処理方法を適用した排水処理設備を示す図である。

【図2】本発明の排水処理方法を適用した排水処理設備における後処理設備を示す図である。

【図3】本発明の排水処理方法を適用した排水処理設備の他の例（メタノール添加量制御装置を備えたもの）を示す図である。

【図4】本発明の作用効果を実証する実験1（メタノール添加量の影響評価試験）の結果を示す図である。

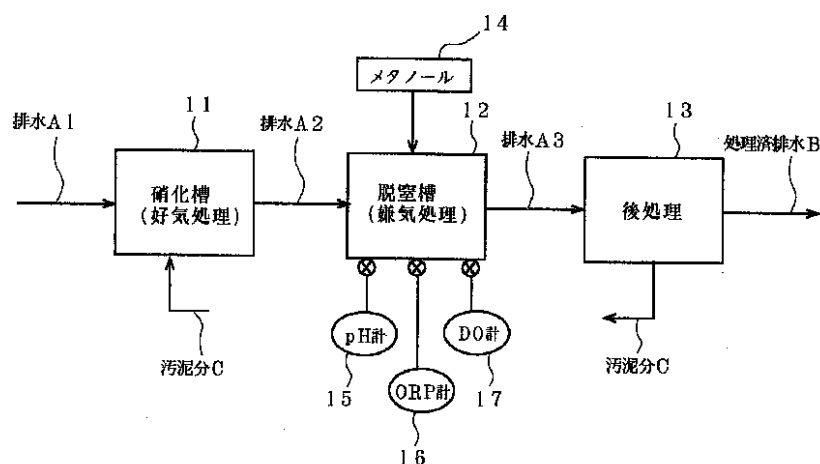
20 【図5】本発明の作用効果を実証する実験2（酸化還元電位の影響評価試験）の結果を示す図である。

【図6】本発明の前提となる排水処理方法（出願人が先に提案したもの）を示す図である。

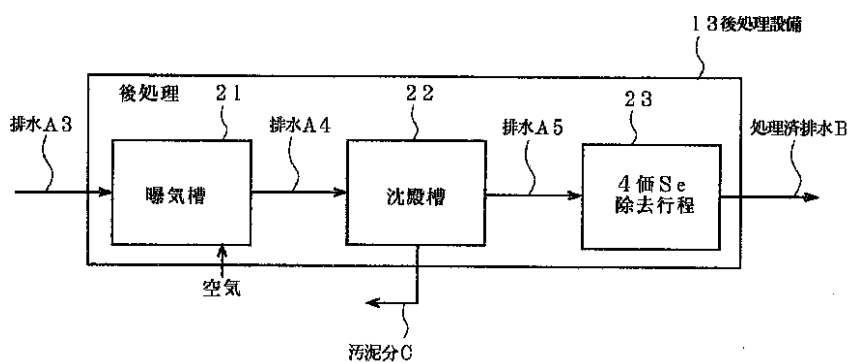
【符号の説明】

- 12 脱窒槽（処理槽）
- 14 メタノール貯留部
- 16 ORP計（酸化還元電位計）
- 18 全窒素濃度計
- 19 変換器
- 20 流量調整弁

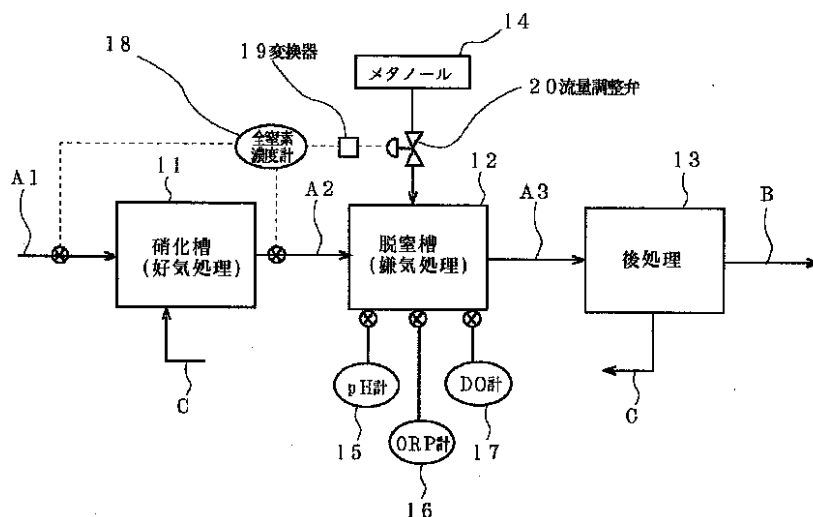
【図1】



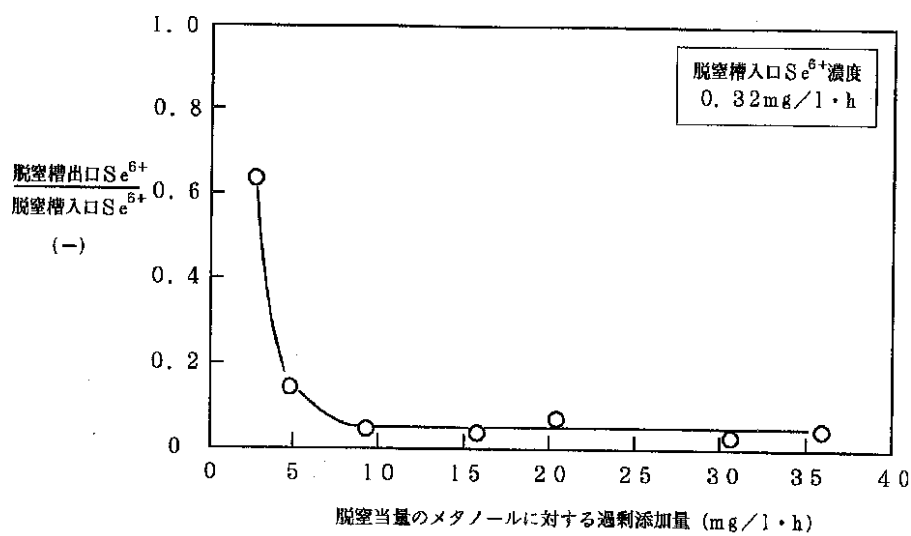
【図2】



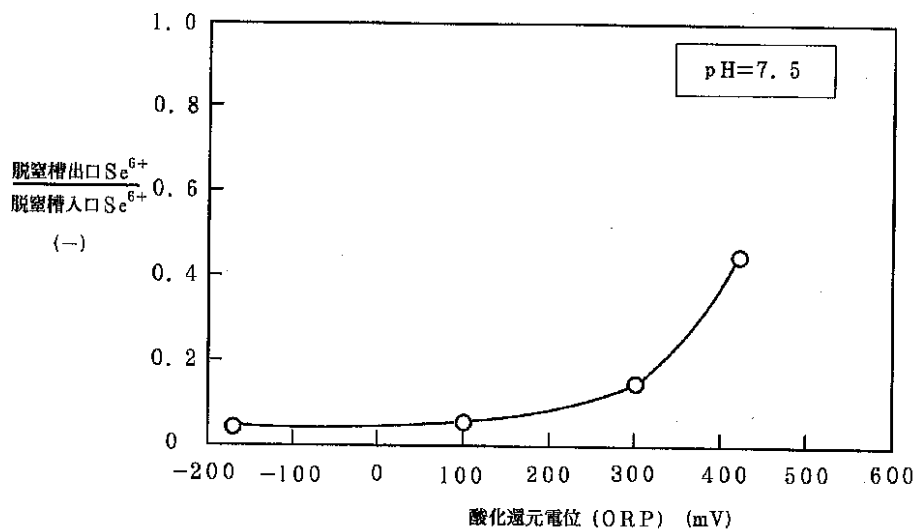
【図3】



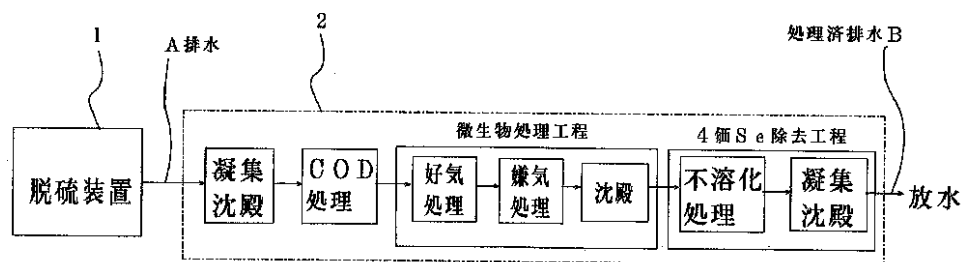
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 長安 立人
東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三菱重工業株式会社内

(72)発明者 金子 雅人
広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内

(72)発明者 小串 泰之
広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内

(72)発明者 沖野 進
広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内

(72)発明者 日野 正夫
広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内

(72)発明者 高倉 光昭
東京都中央区銀座六丁目15番1号 電源開発株式会社内

(72)発明者 武藤 憲一
東京都中央区銀座六丁目15番1号 電源開発株式会社内

(72)発明者 高木 建二
東京都中央区銀座六丁目15番1号 電源開発株式会社内

(72)発明者 春名 恭年
東京都中央区銀座六丁目15番1号 電源開発株式会社内

(72)発明者 宮形 悌二
東京都中央区銀座六丁目15番1号 電源開発株式会社内