

# B-41 亜セレン酸を含む高塩分濃度廃水の活性汚泥 処理に向けた基礎検討

○仲谷 良晃<sup>1\*</sup>・黒田 真史<sup>1</sup>・惣田 訓<sup>1</sup>・池 道彦<sup>1</sup>

<sup>1</sup>大阪大学大学院 工学研究科 環境・エネルギー工学専攻 (〒565-0871 大阪府吹田市山田丘2-1)

\*E-mail; nakatani@wb.sec.eng.osaka-u.ac.jp

## 1. はじめに

セレンは半導体やガラスの着色剤などの用途に使用されるレアメタルである。その利用の増加に伴い、工場や事業所の廃水中に含まれるセレンの量も増加し、排水基準値 (0.1 mg-Se/L) を超える事例もある<sup>1)</sup>。セレンは廃水中で主に亜セレン酸 ( $\text{SeO}_3^{2-}$ ) として存在しており、鉄系凝集剤を用いた共沈法は一定の除去効果があるとされているものの、効率が低いために高コストになりがちであり、さらには、沈殿した汚泥中のセレン濃度が1%以下と低いため、再利用できずに廃棄されている<sup>2)</sup>。

その代替技術として、微生物によって亜セレン酸を不溶性の元素態セレンに還元し、汚泥とともに分離することにより、廃水から除去する方法が研究されている。この生物学的手法は、物理化学的手法に比べ低コストであり、生物汚泥中のセレン濃度を高くし得ることから (~30%)、セレンを再資源化することが可能となる<sup>2)</sup>。

一方、セレン含有廃水は6~7%と高塩分濃度となる場合も多い<sup>1)</sup>。亜セレン酸を還元する微生物は、淡水性のものの報告例が多く、高塩分濃度のセレン含有廃水の処理に生物学的手法を適用するには、多量の水で希釈する前処理が必要となる。しかし、希釈によって廃水量が数倍に増加することで、生物反応槽が大きくなり、ポンプ動力も増加するなど処理コストが増大してしまうことが考えられる。

そこで本研究では、高塩分濃度に馴養させた活性汚泥を用いたセレン含有廃水処理技術を提案し、実験的に検討した。微生物による亜セレン酸の還元反応は、従来は

嫌気条件下で進行するとされてきたが、嫌気性グラニューールを微好気条件下で用いることでも、速やかに進行することが報告された<sup>1)</sup>。そこで、廃水の流量や組成の変動に強いとされる好気性生物である活性汚泥をセレン含有廃水の処理に用いることを発案した。本研究では、活性汚泥を高塩分濃度に馴養させ、亜セレン酸を含むモデル廃水の処理を行い、その処理性能の評価を行った。

## 2. 実験材料および方法

### (1) 活性汚泥リアクターの基本操作

下水処理場の曝気槽から活性汚泥を採取し、その200 mLを遠心分離して汚泥を回収した。この活性汚泥をリン酸カリウム緩衝液で2回洗浄した後、容積500 mLのフラスコ中で合成廃水に懸濁させて液量を200 mLに調整した。23.5時間の回転振盪 (28°C, 120 rpm) の後、混合状態の汚泥を余剰汚泥として20 mLを引き抜き、30分間静置させてから上清140 mLを排出した。その後、新しい合成廃水160 mLを添加した。この操作を繰り返す連続バッチリアクター (SBR)方式で廃水処理を行った。この条件では、水理学的滞留時間(HRT)は1.25日、汚泥滞留時間(SRT)は10日と定義される。

### (2) 活性汚泥リアクターの運転方法

5種類のSBRを表1に示す条件で運転した。すべてのSBRは2週間、セレンを含まない合成廃水(カツオエキス 800 mg/L、ペプトン1,200 mg/L、尿素200 mg/L、NaCl 30 mg/L、KCl 14 mg/L、 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  18.54 mg/L、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

表1 SBRの運転方法ならびに合成廃水の組成

	塩分馴養期間		セレン含有廃水処理期間	
	2週間	6週間	5週間	
SBR1	0 mg-Se/L 0.003 % NaCl HRT 1.25 日 SRT10 日	0 mg-Se/L 1→7 % NaCl HRT 1.25 日 SRT10 日	100 mg-Se/L 1~15 バッチ: HRT 1.25 日, SRT10 日	7 % NaCl 16~35 バッチ: HRT 2.5 日, SRT20 日
SBR2			20→100 mg-Se/L 1~15 バッチ: HRT 1.25 日, SRT10 日	7 % NaCl 16~35 バッチ: HRT 2.5 日, SRT20 日
SBR3	0 mg-Se/L		100 mg-Se/L	0.003 % NaCl HRT 1.25 日, SRT10 日
SBR4	0.003 % NaCl		20→100 mg-Se/L	0.003 % NaCl HRT 1.25 日, SRT10 日
SBR5	HRT 1.25 日, SRT10 日		100 mg-Se/L	7 % NaCl HRT 1.25 日, SRT10 日

20.5 mg/L、Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 167.2 mg/L、pH 7.2)に馴養した。その後、SBR1、2には、1%から1週間毎にNaCl濃度を1%ずつ増加させた合成下水を処理させ、合計6週間で最終的には7%NaClに馴養させた。SBR3、4、5には、当初からNaCl濃度0.003%の合成廃水を継続的に処理させた。

その後、合成下水に亜セレン酸を加え処理実験を行った。SBR1では、セレン濃度を100 mg-Se/Lとし、SBR2では、20、30、50、80、100 mg-Se/Lとなるようにセレン濃度を1週間毎に上昇させた。また、SBR1とSBR2では16バッチ目から、1サイクル当りの回転振盪時間を47.5時間に延長し、HRT=2.5日、SRT=20日に設定した。低塩分濃度での対照系としたSBR3とSBR4には、それぞれSBR1とSBR2と同じ濃度の亜セレン酸を添加して処理させた。また、SBR5には、未馴養の汚泥にSBR1と同じ7%NaCl濃度の亜セレン酸含有合成廃水を処理させた。

### (3) 分析方法

処理水中の有機物 (TOC) 濃度、汚泥 (MLSS) 濃度、汚泥沈降性指標 (SVI) を測定した。遠心分離とろ過によって処理水から浮遊物質 (SS) を除去した液相部の全セレンを水溶性セレンとして測定した。一方、処理水に混酸(濃硝酸:濃硫酸=20:1)を添加し、100℃でSSを溶解させた後の液相の全セレン濃度を測定し、そこから水溶性セレン濃度を引いたものをSS中のセレン濃度として算定した。また、遠心分離で回収した活性汚泥を超純水で洗浄した後に混酸を添加し、95℃で溶解した液相のセレン濃度から、汚泥中のセレン濃度を算定した。合成廃水中の全セレン量から、処理後の液相と固相のセレンの合計量を引いたものを気相および測定誤差分のセレンとして算定した。セレンはICP-AES (SPS7800 SII Nano Technology) で分析した。

## 3. 実験結果および考察

### (1) 活性汚泥のNaClに対する馴養効果

表2に示すようにNaCl 7%の合成廃水に対する馴養期間終了時のSBR 1、2のMLSS濃度は、NaCl 0.003%の合成廃水を処理し続けたSBR3、4、5と比較すると増加した。

表2 塩分馴養期間終了後の活性汚泥の性状

	NaCl 濃度 (%)	MLSS (mg/L)	TOC 除去率 (%)	SVI (mL/g)
SBR1	7	3,020	78	117
SBR2		2,800	76	123
SBR3	0.003	1,470	92	150
SBR4		1,450	95	152
SBR5		1,520	93	145

一方、TOC除去率は低下し、高塩分濃度による阻害効果が現れた。しかし、フロックは解体されず、汚泥の沈降性が維持されたことから、ある程度の馴養が進んだものといえる。

### (2) 亜セレン酸の除去試験

図1にSBR1によるセレン含有廃水の処理試験の結果を示す。初期段階から高濃度の亜セレン酸を90%以上除去することができた。液相が元素態セレンに特有の赤色を呈したことから、活性汚泥中の耐塩性を持つ細菌が好気条件において亜セレン酸を元素態セレンに還元したことが示唆された。しかし、MLSSが約2,500 mg/Lにまで減少し、12バッチ目には水溶性セレンの除去率が70%に低下した。そこで16バッチ目からはHRTを2.5日、SRT=20日に変更したところ、MLSSの減少は緩和され、約2,000 mg/Lに維持された結果、22バッチ目からは水溶性セレン除去率が約90%に回復した。一方、TOC除去率は、セレン含有廃水の処理を開始した直後から徐々に低下し、セレン除去率が悪化した際にHRTとSRTを延長した結果として70%にまで回復したものの、その後は再び低下し、最終的には42%となった。SVIは試験期間中低く保たれ、固液分離は良好であった。一方、SBR3においてNaCl 0.003%の合成廃水を処理すると、38バッチ後もHRTが1.25日、SRT=10日の条件下でセレン除去率が90%以上を維持できた。また、高濃度のNaClに馴養させていないSBR5にNaCl 7%の合成廃水を処理させたところ、セレン除去率は8%以下と極めて低くなった。これらの結果より、セレン含有排水を活性汚泥で処理する場合には、高濃度塩分が大きな阻害要因になることが確認されたが、あらかじめ活性汚泥を高塩分濃度に馴養することによって、その阻害は緩和され良好な処理が行えることが明らかとなった。処理水中のセレン濃度は排水基準を満たしてはいないが、SRTやHRTを十分に確保し、適切な運転を行えば、活性汚泥法により亜セレン酸を含む高塩分廃水を処理し得る可能性が示された。

図2にSBR2によるセレン含有廃水の処理試験の結果を示す。亜セレン酸が低濃度の期間は、その除去率が90%以上であったが、その濃度を50 mg-Se/Lとした12バッチ目から水溶性セレン除去率が低下した。一方、SBR4では、セレン除去率が90%以上に維持されたことから、高塩分濃度はセレン処理に大きな阻害を及ぼすことが再度確認された。16バッチ目からHRT=2.5日、SRT=20日に変更したところ、水溶性セレン除去率は88%以上に上昇した。また、最終的に合成廃水のセレン濃度を100 mg-Se/Lに増加した時点でも、SBR2の水溶性セレン除去率は、SBR1のものよりも若干低かったことから、亜セレン酸濃度を徐々に上昇させる馴養の効果は大きくはないと考えられた。TOC除去率は、SBR1と同様の傾向が確認された。

MLSS濃度はSBR1と同様の傾向が確認され、SVIは50～106の間で推移した。

SBRのTOC除去率とセレン除去率の関係を図3に示す。HRTが1.25日 (SRT 10日) の運転条件では、TOCまたははセレンのいずれかの除去率が低下することがあったが、HRTを2.5日 (SRT 20日) に設定すると、両者の除去率は高く維持された。

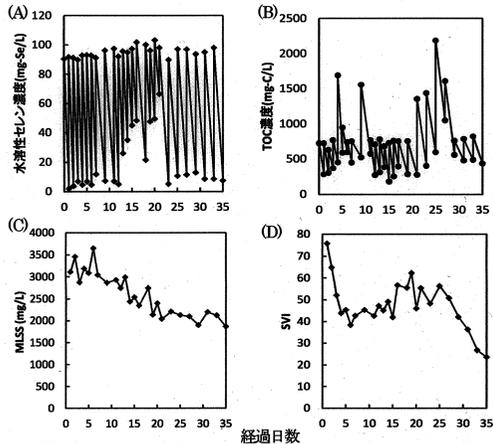


図1 SBR1による亜セレン酸を含む高塩分濃度廃水の処理 (A)水溶性セレン濃度、(B)TOC濃度、(C)MLSS濃度、(D)SVI

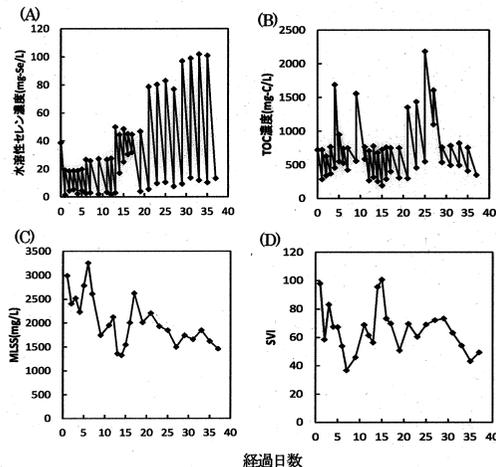


図2 SBR2による亜セレン酸を含む高塩分濃度廃水の処理 (A)水溶性セレン濃度、(B)TOC濃度、(C)MLSS濃度、(D)SVI

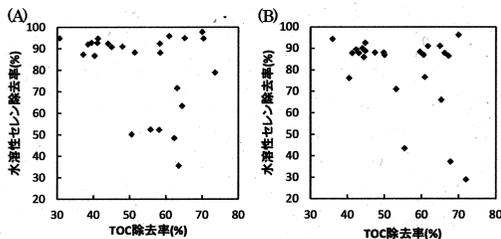


図3 水溶性セレン除去率と TOC 除去率の関係 (A) SBR1、(B) SBR2

### (3) 活性汚泥処理におけるセレンのマスバランス

SBR1、2において、HRTを1.25日 (SRT=10日、5～8および12～15バッチ、SBR2の亜セレン酸濃度は30および50 mg-Se/L)、2.5日 (SRT=20日、25～32バッチ) で運転した期間のセレンのマスバランスを図4に示す。セレンの除去が良好だった5～8バッチでは、廃水から除去された70～80%が余剰汚泥に蓄積されて系外に排出された。またこの間、SBR1では余剰汚泥中に占めるセレン濃度は約4%であり、特定の微生物種を用いた処理方法に比べるとその濃度は低くなった<sup>2)</sup>。また、流入したセレンの約20%は処理水に含まれて系外に排出され、水溶性のものとSS性のものが、ほぼ同量で含まれていた。このうちSS中に含まれるセレンは、ろ過や凝集沈殿によって容易に除去できると考えられる。また、細菌の中にはセレンを揮発化させるものが存在していることから<sup>3)</sup>、以上で説明することができなかったセレン (流入の5～10%) は、気相に除去されたか、測定誤差によるものと考えられる。セレン除去が悪化した12～15バッチでは、廃水中のセレンの約50%が水溶性のまま未処理で排出されてしまい、余剰汚泥に含まれて排出されるセレンの割合が減少したが、HRTを2.5日 (SRT 20日) に変更したことにより、25～32バッチのセレンの除去率は回復した。HRT=2.5日でのSBR1の運転では、HRT=1.25日での運転に比べて余剰汚泥中に含まれ系外に排出されるセレンの割合が若干減少したが、MLSS値が大きく減少したため、余剰汚泥中に占めるセレン濃度は上昇した (~6%)。

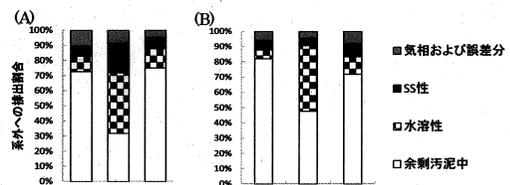


図4 SBRによる亜セレン酸を含む高塩分濃度廃水の処理におけるセレンのマスバランス (A) SBR1、(B) SBR2、左から5～8、12～15、25～32バッチの平均値

### 4. まとめ

活性汚泥による亜セレン酸を含む高塩分濃度廃水処理の検討を行った。高塩分濃度下ではTOC除去率はやや低下したが、活性汚泥を7%のNaCl濃度に馴養することで、100 mg-Se/Lの亜セレン酸を速やかに元素態セレンに還元でき、その大半を余剰汚泥とともに除去することができた。しかし、活性汚泥による安定したセレンの除去には、HRTやSRTの適切な設定が必要であることが示唆された。

### 参考文献

- 1) Soda S. *et al.* (2012) Japanese J. Wat. Treat. Biol., 48, 63-71.
- 2) 池道彦 (2009) 環境浄化技術, 8(5), 11-15.
- 3) Kagami T. *et al.* (2013) Water Research, 47, 1361-1368.