

微生物の無毒化作用による新たなセレン処理プロセスの開発

環境・化学系 國分 修三

1. 緒言

1993年水質汚濁防止法が改正され、全セレンの排出基準が0.1mg/L以下となった。廃水中のセレンは主として毒性の強い溶解性セレンである4価の亜セレン酸 $\text{Se}(\text{IV})$ と6価のセレン酸 $\text{Se}(\text{VI})$ の形態で含まれている。廃水処理におけるセレンの無毒化を行う処理方法はあるが、低コストが期待され、二次汚染の心配がないバイオレメディエーションに着目した。この方法は生物による無毒化作用として、通性嫌気性条件において微生物により、セレン酸および亜セレン酸を毒性の弱い元素態セレンに還元するものである。生物学的セレン酸還元において水素供与体が必要となるが、メタノールを使用することでコスト削減が解決できる。

本研究ではこのうち比較的反応が速い元素態セレンへの異化還元を対象として、生物処理について検討を行い、最終的には、実排水である石炭火力発電所における脱硫廃水に含まれるセレンの除去についてアプローチする。

2. 実験装置および方法

回分式実験装置の概略を図1に示す。恒温槽（幅 350mm、長さ 250mm、有効高さ 75mm）内に内容量 500mL の反応槽（内径 120mm、有効高さ 85mm）を設置しスターにより攪拌を行った。反応槽には pH 計、DO 計および ORP 計を設置し、変換器を経由しモニタによる監視と記録を行った。サンプリングは反応槽から定時間ごとに 10ml のシリンジ用いて、メンブレンフィルターろ過したものを分析用試料とした。

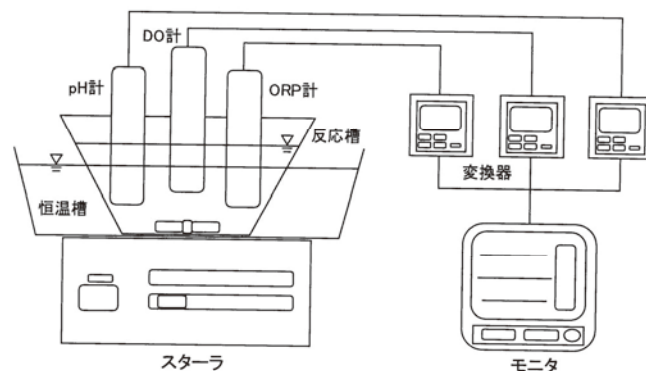


図1 実験装置

セレンの分析は、水素化物発生法により行った。この方法は、水溶液のセレンが発生期の水素と反応して、気体状の水素化物を生成し、この水素化物をプラズマ中に導入することにより分析が可能となることを利用したもので、水素化物発生装置に試料・塩酸・水素化ホウ素ナトリウムの各溶液をポンプで反応コイルへ送り、水素化物を生成、気体のみを I C P S 本体に導入して分析を行った。

3. 実験結果

3.1 濃度依存性の検討

モデル廃水を添加して濃度影響実験を行った。反応時の水温は 20℃、pH は無調整とした。

2 種類のセレン還元汚泥（4 価の亜セレン酸 $\text{Se}(\text{IV})$ と 6 価のセレン酸 $\text{Se}(\text{VI})$ ）とも反応終了時までほぼ直線的であり、セレン濃度に対して 0 次反応と考えられた。

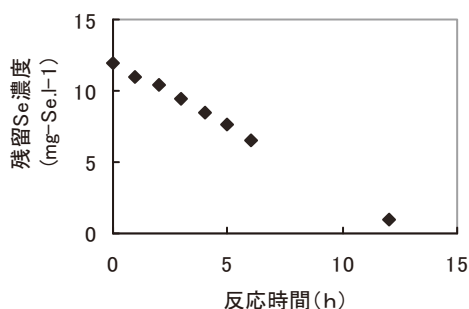


図1 Se(IV)汚泥

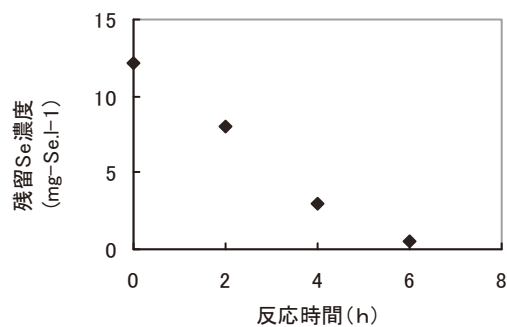


図2 Se(VI)汚泥

3.2 セレン還元反応に及ぼす温度の影響

セレン還元速度は温度の上昇に伴って増加した。生物反応は温度が 10°C 上昇するとその反応速度は 2~3 倍増加することが知られており、Arrhenius 式によって整理することが可能である。これらの図から活性化エネルギーを計算すると、6 価のセレン酸から 4 価の亜セレン酸への還元過程は約 40kJ 、から 4 価の亜セレン酸 $\text{Se}(0)$ への還元過程は約 70kJ がそれぞれ得られた。

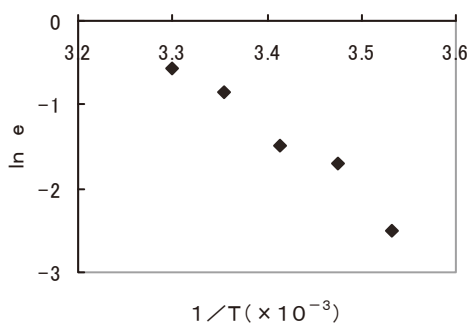


図3 Se(IV)汚泥温度依存性

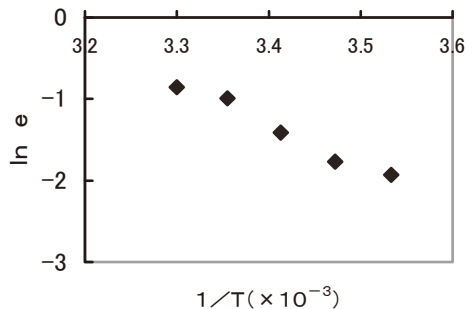


図4 Se(VI)汚泥温度依存性

3.3 pHの影響

セレン還元反応では脱窒反応と同様、 OH^- が放出されるため、還元反応の進行に伴って pH が上昇する。この還元速度に対する pH の影響を図 5 に示す。最大反応速度の pH はおよそ 7.2 付近で与えられることが分かり、ベル状の pH 依存性を示した。

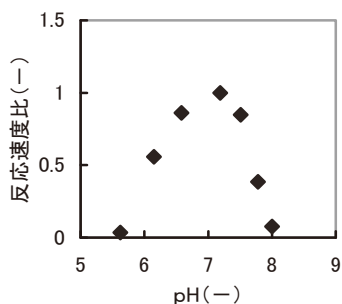


図5 Se(IV)汚泥

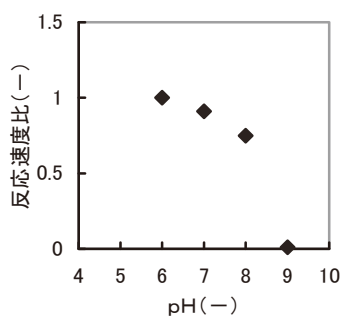


図6 Se(VI)汚泥

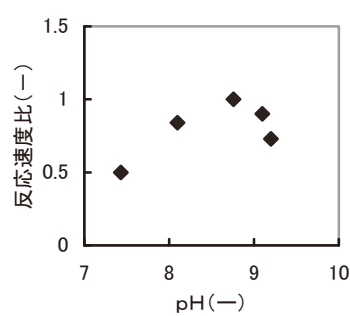


図7 脱窒汚泥

4. 結言

セレンの還元挙動は、 Se(IV) ・ Se(VI) 汚泥いずれも 0 次反応であり、得られた活性化エネルギーから 4 価セレン汚泥が温度の影響を受けやすいことが明らかになった。4 価セレン汚泥の還元速度は、ベル状の pH 依存性を示し、最大還元速度は pH 7.2 付近で与えられることが判った。