

建設工事で発生するセレン含有排水の還元処理の検討

鹿島建設(株) 正会員 ○河合達司, 田中真弓, フェロー会員 川端淳一

1. 目的

自然由来の重金属等を含む土壌は, 平成 22 年 4 月施行の改正土壌汚染対策法により法の対象となり, 現場外に搬出する場合には汚染土として扱われることとなった. 一方, 岩石は法の対象外ではあるが, 実質的には土壌と同様に扱われており, トンネル掘削などの建設工事では, 自然由来の重金属などを高濃度に含む地盤に遭遇した場合, 掘削ブリの適切な処置が問題となっている. また, 掘削に伴い生じる削孔水に関しても, 基準以上の濃度で自然由来の重金属等が含まれる場合, 排水の処理が問題となる.

自然由来の重金属のうち, セレンは地下水中には 6 価のセレンはセレン酸イオンとして, 4 価のセレンは亜セレン酸イオンとして存在する. 筆者らは, セレンを含んだ掘削排水の処理方法として, 6 価のセレンを 4 価のセレンに還元した後, 凝集沈殿により処理する技術に着目し, 6 価と 4 価のセレンでの凝集沈殿による効果の違いと 6 価のセレンを 4 価に還元する際の pH の影響を検討した.

2. 試験方法

1) 6 価と 4 価のセレンの凝集沈殿効果の違い

セレン酸および亜セレン酸は, 共に試薬としてナトリウム塩を用いた(表-1). 初期濃度を 0.2 mg/L, pH を 7 に設定した. 凝集剤としてポリ塩化アルミニウム(PAC) および高分子凝集剤を用い, 各々 255 mg/L, 100 mg/L の濃度でセレン溶液に添加した. 混合後, 1 分間手で振とうし, 振とう速度 150 rpm で 24 時間連続振とうした. 振とう終了後, 3000 G で遠心分離し, 上澄み液を, 0.45 μ m メンブレンフィルターで吸引ろ過して検液を作成した. 検液中のセレンの濃度を ICP 質量分析法により定量した.

表-1 6 価と 4 価セレンの凝集沈殿試験条件

セレン 化学形態	セレン濃度 (mg/L)	凝集剤	凝集剤濃度 (mg/L)
6価セレン (セレン酸)	0.2	PAC	255
		高分子 凝集剤	100
4価セレン (亜セレン酸)	0.2	PAC	255
		高分子 凝集剤	100

2) 6 価セレン還元での pH の影響評価

6 価のセレンを 4 価のセレンに還元するため, 表-2 に示す 7 種類の還元剤を用いた. 6 価のセレンは, 試薬としてセレン酸ナトリウムを用いた. セレンの初期濃度を 2 mg/L に設定し, 塩酸, 水酸化ナトリウムを用いて pH を 2, 7, 12 に調整した. 大気中の酸素の影響を排除するため嫌気チャンバー内で還元化処理を行った. 還元化処理では, 50 mL のポリプロピレン製容器にセレン溶液 20 mL を加え, 各還元剤を添加した. 室温で 3 日間養生した後, 0.45 μ m メンブレンフィルターを用いてろ過した. ろ液を純水で 20 倍に希釈して検液を 100 mL 作成し, 容器に密閉した. 嫌気チャンバーより容器を取り出し, 液体クロマトグラフ-ICP 質量分析法により溶液中の 4 価のセレンと 6 価のセレンを形態別に定量分析した.

表-2 pH の違いによる 6 価のセレンの還元処理試験条件

セレン 化学形態	セレン濃度 (mg/L)	還元剤 分類	還元剤 種類	還元剤濃度 (g/L)	pH
6価セレン (セレン酸)	2	無機化合物	鉄粉	100	2
					7
					12
			塩化鉄(II)	4	2
					7
					12
			塩化スズ	4	2
					7
					12
			亜硫酸ナトリウム	4	2
					7
		有機化合物	亜ジチオン酸ナトリウム	4	12
					2
			アスコルビン酸ナトリウム	4	7
					12
			グルコース	4	2
					7
					12

キーワード セレン, 自然由来, 重金属, 水処理, 凝集沈殿, 還元

連絡先 〒182-0036 東京都調布市飛田給 2-19-1 鹿島建設(株) 技術研究所 TEL042-489-6651

3. 試験結果

1) 6価と4価のセレンの凝集沈殿効果の違い

同じ凝集剤での凝集沈殿効果を比較すると、6価のセレンは4価のセレンに比べてセレン濃度の低下率は低く、いずれも環境基準値 (0.01 mg/L) に達しなかった (図-1)。4価のセレンは、PAC を用いたケースで 0.01 mg/L 以下の処理効果が得られた。凝集剤を比較すると、PAC はセレンの濃度低下に効果的であったが、今回用いた高分子凝集剤では十分な濃度の低下は認められなかった。

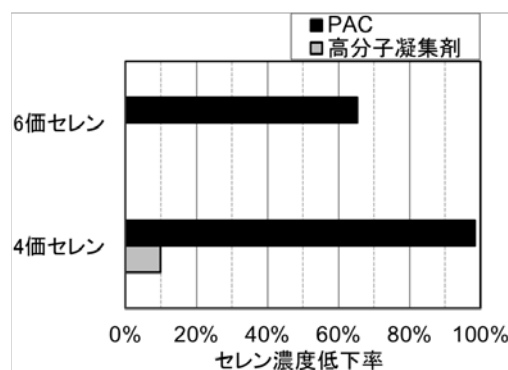


図-1 6価と4価セレンの凝集沈殿結果

2) 6価セレン還元での pH の影響評価

鉄粉と塩化スズは、pH の違いに関わらず、6価のセレンが大幅に濃度低下した (図-2)。塩化鉄 (II) は pH 2 および 7 では数%程度の濃度低下であったが、pH 12 では 67%の濃度低下が見られた。グルコースは、pH 7 および 12 で、数%程度の濃度低下が認められた。亜硫酸ナトリウム、亜ジチオン酸ナトリウム、アスコルビン酸ナトリウムでは、pH の違いに関わらず、濃度の低下は認められなかった。なお、いずれのケースでも4価のセレンは検出されなかった。

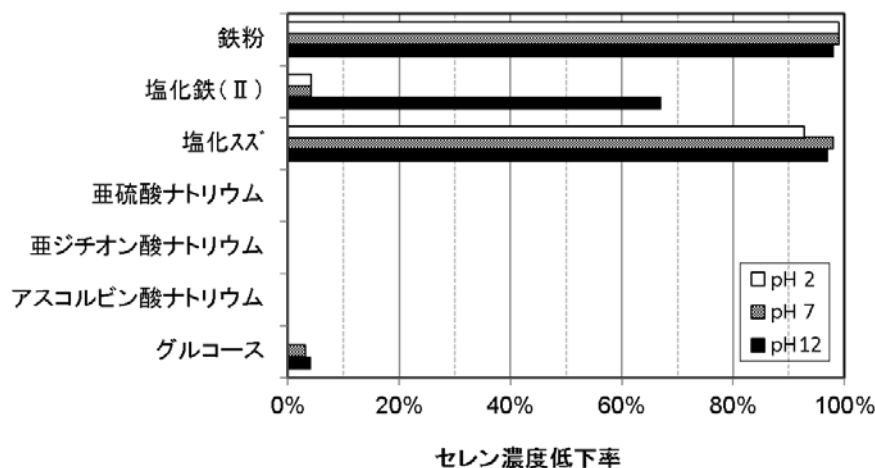


図-2 pH の違いによる6価のセレンの還元処理結果

4. 考察

1) 6価と4価のセレンの凝集沈殿効果の違い

4価のセレンの凝集沈殿による処理効果は高いが、6価のセレンの凝集沈殿処理効果は低かった。その理由として、6価のセレンが正四面体の安定した分子構造であるのに対して、4価のセレンは平面的な構造であるため、凝集剤との反応性に違いが生じたものと考えられる。

2) 6価セレン還元での pH の影響評価

鉄粉、塩化スズ、塩化鉄 (II) により、6価のセレンの還元処理が可能であった。なお、当初、6価のセレンは4価のセレンに還元されて検出されると予測したが、今回の試験条件では、6価のセレンは4価のセレンと共に溶液中から除去された。この理由として、金属セレンやセレン化水素への還元や、4価のセレンの金属表面や水酸化物への吸着が考えられる。なお、塩化鉄 (II) は、pH 12 で6価のセレン濃度が大幅に低下した。4価のセレンは水酸化鉄 (III) により共沈すること¹⁾は知られているが、この現象が今回の鉄 (II) イオンによる6価セレンの還元反応の促進に関与したかは不明である。セレン濃度の低下が認められなかった還元剤はすべて陰イオンであった。セレン酸も陰イオンであることから、両者の間にクーロン力による斥力が生じ、これが還元反応の妨げとなった可能性が考えられる。

5. まとめ

6価のセレンに比べて4価のセレンは、凝集沈殿による処理効果は高く、PAC を用いることで環境基準以下までセレン濃度を低減できた。6価のセレンを還元できれば、セレンを含んだ掘削排水の処理が可能であり、6価のセレンは、鉄粉や塩化スズ、pH 12 での塩化鉄 (II) により還元可能であった。これらの還元処理過程では、6価のセレンと共に4価のセレンも同時に溶液中から除去された。

参考文献

- 1) 石橋 雅義ら：セレン (IV) の水酸化鉄 (III) 沈殿による共同沈殿，日本化学雑誌，Vol. 88，No. 1，P 76-80，1967