

水溶性セレンを対象とした新規吸着剤の開発

清水建設 正会員 ○隅倉 光博 清水建設 正会員 毛利 光男
 清水建設 設楽 和彦 清水建設 田崎 雅晴
 九州大学 森 裕樹 九州大学 正会員 和田信一郎

1. はじめに

自然由来のセレンを含んだ岩盤や土壌を掘削するトンネル工事等が増加し、環境基準を超える排水が発生する事例が増えてきている。環境中のセレンは、さまざまな酸化数を取りうるが、地下水中には亜セレン酸やセレン酸の形態で溶存し、それぞれの水への溶解度は、 813 g/kg^{-1} 、 $13,000 \text{ g/kg}^{-1}$ と非常に溶けやすい。この水溶性セレンを現場で大量にかつ迅速に処理する技術が求められている。水溶性セレン除去技術としてこれまで提案されているものは還元、吸着によるものがある²⁾。還元処理では、鉄粉や微生物の作用によりセレン酸イオンや亜セレン酸イオンを還元し、金属セレンに変化させて不溶化、除去を行うことができるが、処理時間が長いことが難点である。また、吸着によるセレン除去を行う場合、これまでのセレン吸着剤はセレン酸イオンよりも亜セレン酸イオンに対して吸着能を発揮するため、セレン酸イオンを処理するためには一旦亜セレン酸へ還元する処理が必要となる。このことから、セレン吸着反応自体に必要な時間は短いものの、還元処理を行うことでトータルの処理時間と工程が増えてしまうことが問題であった。そこで本発表では、セレン酸イオンのままで高い吸着性能を持つ新規セレン吸着剤の研究開発を行い、既存の水処理薬剤と比較検討した結果について報告する。

2. 既存の水処理薬剤との比較

亜セレン酸ナトリウムまたはセレン酸ナトリウムを用いて、亜セレン酸またはセレン酸を含むセレン模擬排水 (0.2 mg_Se/L) を作成し、既存の4種類の水処理薬剤 A, B, C, D, および今回新たに開発したセレン吸着剤 (以後 SQ 剤) をそれぞれ各模擬排水へ 5 wt% ずつ添加し、1 時間攪拌した。攪拌後、上澄み液を $0.45 \mu\text{m}$ のメンブレンフィルターでろ過し、ろ液中のセレン濃度を測定した。測定した溶存セレン濃度の結果を図 1 に示す。亜セレン酸の試験では、初期濃度 0.183 mg_Se/L

に対し、全ての薬剤で排水基準値 (0.1 mg/L) 以下まで低減できた。また A 剤, C 剤はそれぞれ 0.048 mg_Se/L 、 0.024 mg_Se/L までの低減であったが、B 剤, D 剤, SQ 剤は環境基準値 (0.01 mg/L) 以下まで低減しており、B 剤は 0.006 mg_Se/L 、D 剤および SQ 剤は 0.005 mg_Se/L 未満であった。一方、セレン酸では、初期濃度 0.194 mg_Se/L に対し、B 剤, C 剤ではあまりセレン酸を低減できなかった。A 剤, D 剤は排水基準値以下までは低減でき (それぞれ 0.100 mg_Se/L と 0.020 mg_Se/L)、さらに SQ 剤では環境基準値以下の 0.005 mg/L 未満まで低減できていた。既存の各薬剤は、亜セレン酸と比較してセレン酸の処理効率が悪く、特に B 剤では、亜セレン酸は環境基準値以下まで処理することができているが、セレン酸ではほとんど処理できなかった。これらの結

表 1 比較実験に用いた薬剤一覧

薬剤名称	主成分	吸着機構
市販	A 酸化マグネシウム	吸着
	B 酸化鉄	吸着
	C カルシウム/マグネシウム	吸着
	D 鉄鉱物	吸着
新規	SQ 合成鉱物	吸着

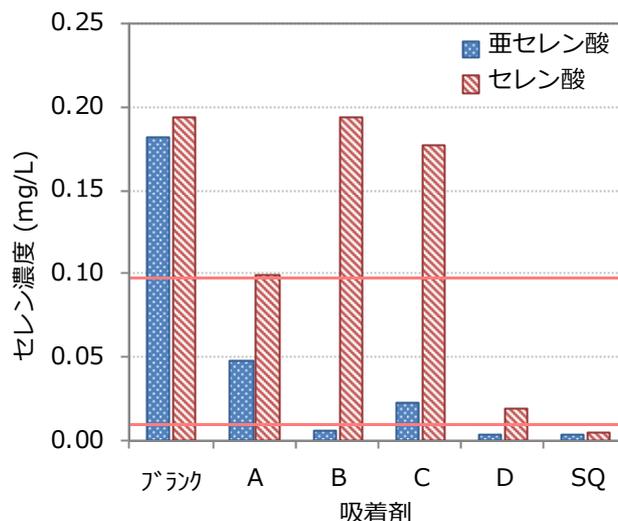


図 1 吸着剤の比較 (亜セレン酸, セレン酸)

キーワード セレン, 排水処理, 自然由来重金属
 連絡先 〒135-8530 東京都江東区越中島3丁目4-17

清水建設 (株) 技術研究所 TEL03-3820-8790

果は、亜セレン酸と比較して、セレン酸の方が吸着されにくいと言う既往の研究報告³⁾と一致している。初期セレン濃度や、薬剤の添加率にもよるが、今回の実験条件では、亜セレン酸およびセレン酸共に環境基準値以下まで低減できたのでは、SQ だけであった。

3. 吸着反応時間の比較検討

亜セレン酸またはセレン酸を含む模擬排水 (1 mg_{Se}/L) をそれぞれ作成し、2. で処理効果が示された D 剤および SQ 剤を 0.2 wt% ずつ添加し、所定時間攪拌した。所定時間攪拌後、上澄み液を 0.45 μm のメンブレンフィルターでろ過した。ろ液中のセレン濃度を測定しセレンの除去率の経時変化を図 2 に示す。亜セレン酸イオン、セレン酸イオンの初期濃度が、それぞれ 0.911 mg_{Se}/L, 1.222 mg_{Se}/L に対し、どちらの薬剤においても、初期の吸着反応は速やか進むことが示された。しかし SQ 剤 (○) が添加 5 分後には、セレン酸、亜セレン酸どちらも 99% 以上除去できているのに対し、D 剤 (△) は、亜セレン酸については徐々に上がるものの 1 時間後の除去率は初期濃度の 99% を超えず、セレン酸においては 1 時間経過後も除去率 75% 以下であった。

4. 吸着剤によるセレン吸着等温線

セレン酸ナトリウム水溶液 (10 mg_{Se}/L) に、D 剤および SQ を添加率 0, 0.05, 0.025, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0 wt% で加え 1 時間攪拌した。攪拌後、上澄み液を 0.45 μm のメンブレンフィルターでろ過し、ろ液中のセレン濃度を測定した。SQ は 10 mg_{Se}/L のセレン酸イオンを 0.5 wt% 以上の添加率でセレン濃度を環境基準の 0.01 mg/L 以下まで低減することができ、この時のセレン吸着量は約 2200 mg/kg であった。この吸着量は、既往の報告⁴⁾と比較しても高い値である。一方、吸着剤 D は、平衡濃度が低い領域での吸着能が低く、添加率 1 wt% でもセレン濃度を 0.01 mg/L 以下まで低減することができなかった。

4. おわりに

今回新たに開発したセレン吸着剤 (SQ) は、これまで吸着処理が難しいとされていたセレン酸イオンについて、非常に高い吸着性能が示された。したがって、これまで現場処理が難しいとされていたセレン酸を含む排水に対し、還元工程のない新たな処理方法の提案が可能となる。今後は、実際のセレン排水への適用検討を進め、新たな処理システムを構築していく。

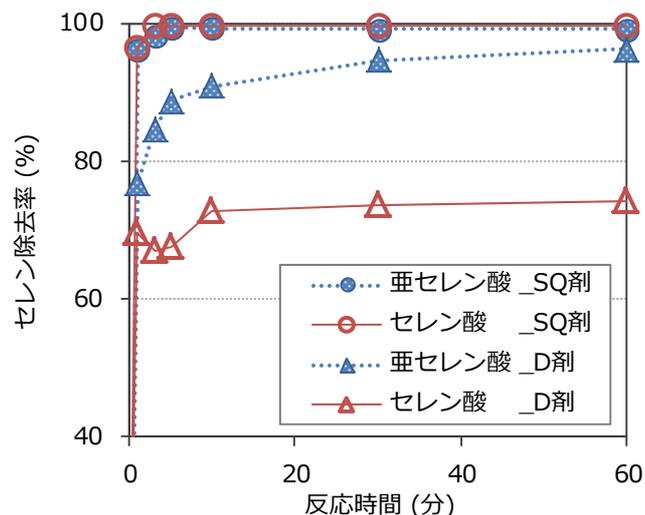


図 2 SQ 剤と D 剤の吸着反応時間の比較

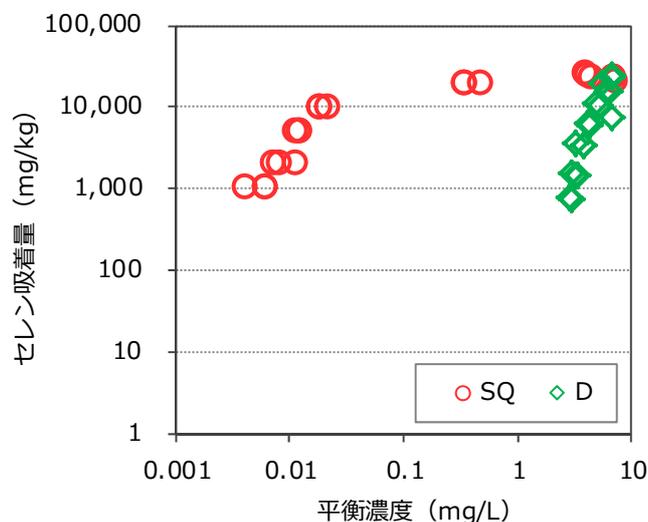


図 3 セレン酸イオンの吸着等温線

参考文献

- 1) 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (2006) 有害性評価書 Ver. 0.4 No.128 セレン及びその化合物 化学物質排出把握管理促進法令番号：1-178.
- 2) Holmes, A. B., and Gu, F. X. (2016) Emerging nanomaterials for the application of selenium removal for wastewater treatment. *Environ. Sci.: Nano*, 3, 982–996.
- 3) 飯野光純, 森裕樹, 和田信一郎 (2015) 吸着または還元によるセレン汚染土壌の不溶化処理に関する研究, 第 21 回 地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会.
- 4) 根岸昌範・太田綾子・高畑 陽 (2015) セレンおよびほう素に対する各種不溶化資材の性能評価事例, 第 21 回 地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会.