

## 新規吸着剤による自然由来の水溶性セレンの除去

清水建設株式会社 正会員○毛利光男 設楽和彦 正会員 隅倉光博 田崎雅晴  
九州大学大学院農学研究院 森 裕樹 正会員 和田信一郎

### 1. はじめに

近年、トンネル工事において掘削土壌やトンネル排水に環境基準を超過する自然由来の重金属(砒素, セレン等)が含まれる事例が多数報告されている<sup>1)</sup>。通常、水中のセレンは6価のセレン酸( $\text{SeO}_4^{2-}$ )と4価の亜セレン酸( $\text{SeO}_3^{2-}$ )の形態で存在している。図-1に示すようなトンネル工事におけるセレン含有排水は、空気酸化の影響でその多くが6価のセレン酸の形態であり、環境基準(0.01mg/L)の数倍から数十倍の濃度の場合が多いと考えられる。

セレンの代表的な排水処理技術としては主に石炭火力排煙脱硫排水を対象に、表-1に示した鉄塩凝集共沈法や鉄造粒還元体法が開発されている<sup>2)~4)</sup>。他にも薬品還元法、微生物還元法、イオン交換法、吸着法といった様々な処理法が研究されている<sup>4)</sup>。水酸化鉄(III)による共沈処理は亜セレン酸には有効であるがセレン酸には効果が低いこと、鉄塩(II)によるセレン酸の還元は可能であるが大量の鉄塩を必要とするため実用的ではないことが知られている<sup>4)</sup>。金属鉄を用いてセレン酸を亜セレン酸へ還元して処理する鉄造粒還元体法は、上記よりも効率的な処理法であるが、Se還元塔を設置し還元体を定期的に補給する必要があるため処理コストが高いと考えられる。6価のセレン酸が安定で容易に還元されないこと、鉄塩等による共沈効果が低いこと、活性アルミナ等の既存の吸着剤によってもあまり吸着されないことが、セレンの排水処理を難しくかつ高コストにしている大きな要因である<sup>2)~4)</sup>。

筆者らはセレン含有排水の低コスト処理を実現するため、セレン酸(VI)および亜セレン酸(IV)の両方を吸着することができる新しいセレン吸着剤(SQ剤と命名)を開発した。本報告では、自然由来の水溶性セレンを含む実排水を対象に新規セレン吸着剤を用いた水処理実験を行い、環境基準を満足するまでセレン濃度を十分に低減できることを確認した結果について報告する。

### 2. 既存のセレン処理薬剤とSQ剤との比較検討

自然由来の水溶性セレンを含有する実排水(Se: 0.32mg/L)を用いて、既存のセレン処理薬剤とSQ剤の処理性能の比較検討を行った。カラム分離-ICP-MSでセレンを分析したところ、全てが6価のセレン酸の形態であった。既存のセレン処理薬剤は、吸着もしくは共沈の作用を有する市販のA剤、B剤、D剤、および塩化鉄(II)の4種類を用いた。実排水に対してそれぞれの薬剤を3wt%の割合で添加、60分間攪拌し、反応後の懸濁液を0.45 $\mu\text{m}$ のメンブランフィルターで濾過し、ICP-OESを用いて濾液のセレン濃度を分析した。実験結果を表-2に示す。A剤、B剤はセレン低減に効果が無くセレン濃度の低下は全く見られなかった。D剤、塩化鉄(II)による処理水のSe濃度はそれぞれ0.051mg/L(除去率84.1%)、0.24mg/L(除去率25.0%)であり、いずれも環境基準(0.01mg/L)に適合しなかった。SQ剤を添加した場合、処理水のSe濃度は0.0064mg/L(除去率98.0%)まで低減し環境基準を満足した。セレン酸(VI)の除去に最も効果があったのがSQ剤であり、次に効果があったのはD剤であった。

表-1 セレン含有排水の水処理技術の例

処理技術	概要	長所	短所	セレン酸	
				Se(VI)	Se(IV)
鉄塩凝集沈殿法	Fe(II)を添加して凝集しSeを共沈作用で除去	既存の凝集沈殿設備を利用して処理可能	Seに対してFe(II)塩を大過剰に添加するため、薬品消費量ならびに汚泥発生量が多い。処理コストが高い。	×~△	○
鉄造粒還元体法	Fe等の金属が溶解するときの還元力を利用してSeを還元し、後段の凝集で除去	鉄塩凝集沈殿法に比べ薬品使用量と汚泥発生量が少ない。	Se還元塔を設置する必要あり。還元体を定期的に補給する必要あり。処理コストが高い。	△~○	○

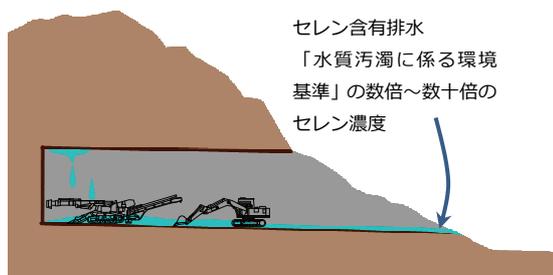


図-1 トンネル工事におけるセレン含有排水

キーワード 自然由来セレン含有排水, セレン酸, 亜セレン酸, 新規吸着剤, 水処理技術

連絡先 〒104-8370 東京都中央区京橋 2-16-1 清水建設(株) エンジニアリング事業本部 土壌環境事業部 TEL: 03-3561-4313

表-2 既存のセレン処理薬剤および SQ 剤によるセレン含有排水中の水溶性セレンの低減効果

薬剤名称	主成分	機構	原水 Se (mg/L)	処理水 Se (mg/L)	Se除去率 (%)	環境基準 適合	備考
A	酸化マグネシウム	吸着	0.32	0.32	0%	No	薬剤添加率: 3wt% 反応時間: 60min 処理水: 0.45μmメンブ ランフィルター濾過
B	酸化鉄	吸着		0.33	0%	No	
D	鉄鋳物	吸着		0.051	84.1%	No	
	塩化鉄(Ⅱ)	塩化鉄(Ⅱ)		0.24	25.0%	No	
新規	SQ	合成鋳物	0.32	0.0064	98.0%	Yes	

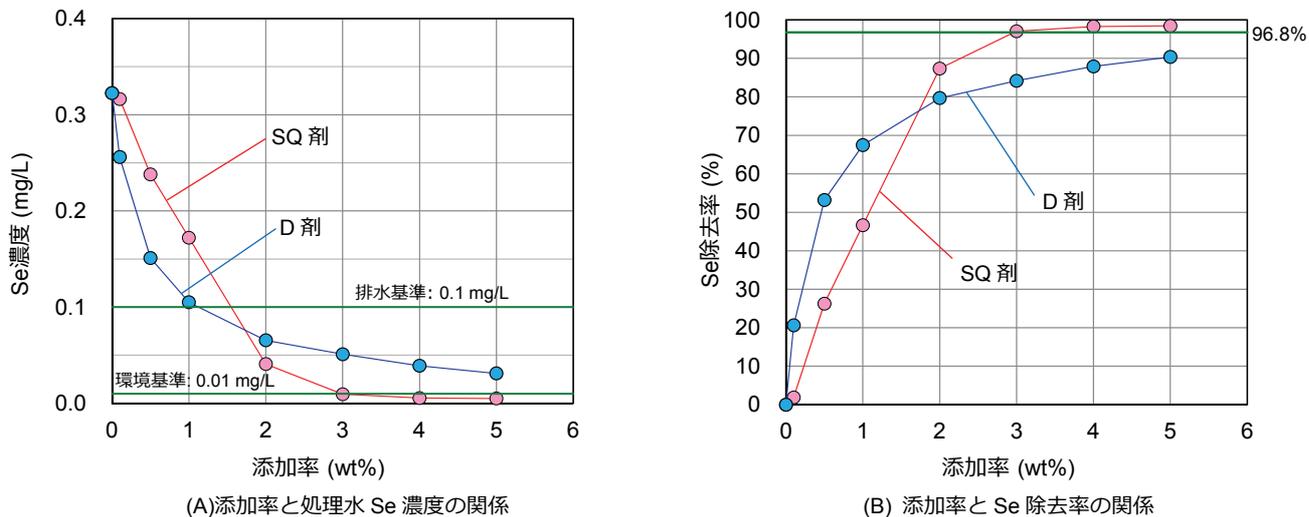


図-2 SQ 剤, D 剤の添加率に伴う水溶性セレンの除去効果

### 3. SQ 剤, D 剤の添加率によるセレン除去効果の検討

SQ 剤と D 剤の添加率に伴うセレン含有排水中の水溶性 Se の除去効果を調べた。実排水(Se: 0.32mg/L)に対して SQ 剤, D 剤をそれぞれ 0.1~5wt%の範囲で段階的に添加(7 条件), 60 分間攪拌し, 反応後の懸濁液を 0.45μm のメンブランフィルターで濾過し, ICP-OES を用いて濾液のセレン濃度を分析した。実験結果を図-2 に示す。薬剤の添加率が 1wt%までは D 剤の方がセレンの除去効果が高いこと, 添加率が 2wt%以上では SQ 剤の方がセレンの除去効果が高いことが判明した。処理水が排水基準(0.1mg/L)を満足するためには SQ 剤, D 剤ともに 2wt%以上添加する必要があること, 処理水が環境基準(0.01mg/L)を満足するためには SQ 剤を 3wt%以上添加する必要があることがわかった。原水濃度 0.32mg/L のセレン含有排水を環境基準まで処理するためには 96.8%以上の除去率が必要となるが, SQ 剤は 3~5wt%の添加率で 97.1~98.4%の高いセレン除去率を示した。一方, D 剤は添加率 5wt%でも 90.4%の除去率に止まった。

### 4. まとめ

セレン酸, 亜セレン酸の両方を吸着可能な SQ 剤を用いて, 自然由来のセレン含有排水の水処理実験を行なった。

- (1) 自然由来のセレン含有排水中のセレンは, 全てが 6 価のセレン酸( $\text{SeO}_4^{2-}$ )の形態であった。
- (2) 既存のセレン処理薬剤の中では, 鉄鋳物系の D 剤がセレン酸(VI)の低減に効果があった。
- (3) 処理水が排水基準(0.1mg/L)を満足するためには SQ 剤, D 剤ともに 2wt%以上添加する必要があること, 処理水が環境基準(0.01mg/L)を満足するためには SQ 剤を 3wt%以上添加する必要があることがわかった。
- (4) SQ 剤は 3~5wt%の添加率で 97.1~98.4%の高いセレン除去率を示した。

### 参考文献

- 1) 独立行政法人土木研究所: 建設工事で発生する自然由来重金属含有土対応ハンドブック, pp.1~15, 2015.
- 2) Tom Sandy and Cindy DiSante: Review of Available Technologies for the Removal of Se from Water, North American Metals Council, 2010.
- 3) 恵藤良弘, 中原敏次: 現場で役立つ無機排水処理技術, pp.125~128, 工業調査会, 2005.
- 4) 公害防止の技術と法規編集委員会: 新・公害防止の技術と法規 2006 (水質編), pp.423~425, 産業環境管理協会, 2006.