

自然由来セレン含有頁岩からの酸化剤を用いたセレン抽出方法の検討

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 正会員

清水建設

九州大学

加藤 雄大

設樂 和彦

森 裕樹

1. はじめに

建設工事等で排出された自然由来セレン含有土は、時間経過に伴ってセレンの溶出量が増加する場合がある。これは、地下の還元的な環境から、地上付近の酸化的な環境に変わることで、セレンの形体が土壌から溶出しやすいセレン酸イオン（酸化数+6）に変化するためだと考えられる。このため、掘削直後のセレン溶出量試験では土壌環境基準を下回っていても、地上に堆積して時間が経つにつれて溶出量が増加することがあり、自然由来セレン含有土を再利用する際にリスクが生じる。そこで、筆者らはあらかじめ酸化剤によって自然由来セレン含有土の酸化を促進してセレンを抽出除去する方法を検討している。本論では、酸化剤として過酸化水素および次亜塩素酸ナトリウムを用いてセレン抽出を検討した結果について報告する。

2. 供試試料 と実験方法

実験には、関東エリアから採取した 3 種類の頁岩 (A, B, C) を用いた。採取した頁岩は、それぞれ 2.36 mm 以下に破碎し、酸化剤による抽出実験の試料とした。また、各試料を底質調査法、環境局告示 19 号、環境局告示 46 号に準拠した方法でセレン濃度を測定した結果を表 1 に示している。ここでは、それぞれの方法で測定したセレン濃度を、全含有量、含有量、溶出量と示す。

酸化剤には、過酸化水素水溶液 (0, 0.02, 0.06, 0.1, 0.2, 0.6, 1.0, 3.0, 5.0, 10.0 %) と、次亜塩素酸ナトリウム水溶液 (5%NaClO 水溶液に 1 mol/L の塩酸を加えて pH5~6 に調整し、これを希釈して 0, 0.1, 0.3, 0.5, 1, 3 %) を用いた。実験は、ビーカーに試料と各濃度の酸化剤を液固比 10 の割合で加え、さらに試料頁岩の pH 緩衝能を押さえるために塩酸 (1+1) を液固比 0.05 の割合で添加し、マグネチックスタラーで攪拌しながら所定時間 (10, 20, 30 分 : 次亜塩素酸ナトリウム

表 1 試料の外観と分析結果一覧

		A	B	C
外觀				
全含有量 (底質調査法)	mg/kg	0.268	0.160	0.311
含有量 (環告 19 号)	mg/kg	0.070	0.031	0.117
溶出量 (環告 46 号)	mg/L	0.003	0.007	0.016

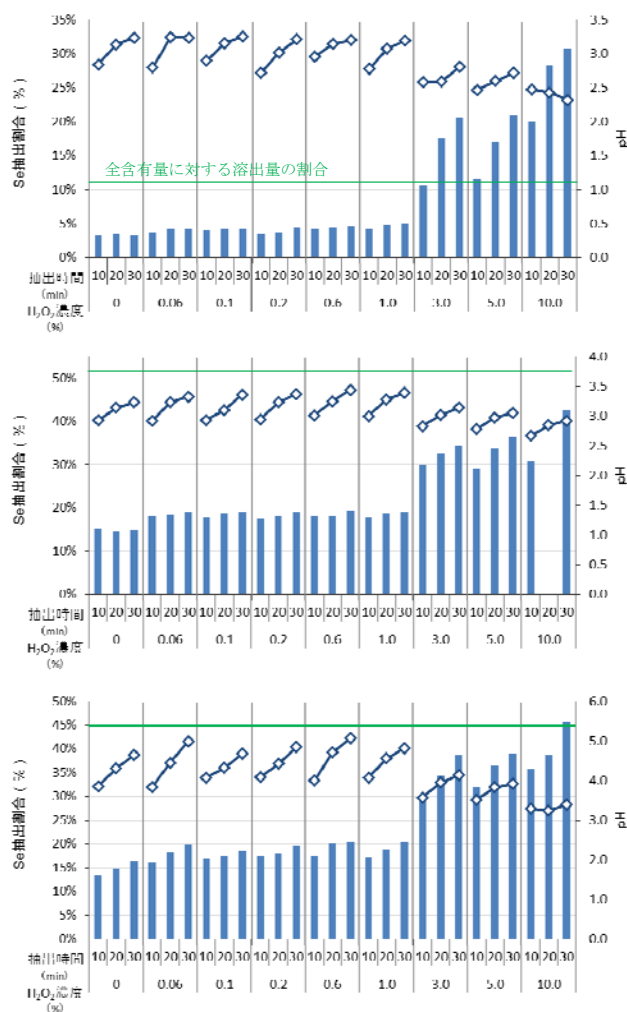


図1 過酸化水素によるセレン抽出結果
上段 (A), 中段 (B) 下段 (C)

キーワード
連 絡 先

セレン，自然由来重金属，掘削岩，頁岩

〒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 TEL 03-3820-8790

は 30 分) 反応させた. その後上澄みを $0.45\mu\text{m}$ のメンブレンフィルターでろ過し, ろ液のセレン濃度と pH をそれぞれ ICP-MS とガラス電極法で測定した.

3. 実験結果

過酸化水素水溶液によるセレン抽出結果を, 全含有量に対するセレン抽出割合として図 1 に示す. なお, 折れ線は, 抽出後の溶液の pH を示している. 全体的な傾向として過酸化水素濃度が高くなるほど, また抽出時間が長くなるほどセレンの抽出割合が高くなる傾向が得られた. また, pH に関しては, 過酸化水素濃度が高くなるにつれて pH は下がるが, 試料の緩衝能力によって抽出時間が長くなると pH は中性側に戻る傾向が示された.

次亜塩素酸ナトリウム水溶液によるセレン抽出結果を図 2 に示す. いずれの試料でも, セレン抽出率は, 環境局告示 46 号によるセレン溶出量よりも高かった. また, 次亜塩素酸ナトリウム濃度の上昇とともにセレン抽出量は一旦増加したが, さらに次亜塩素酸ナトリウム濃度が高くなるとセレン抽出量は低下する傾向が示された. 次亜塩素酸ナトリウム濃度が高い場合にセレン抽出量が低下した原因として, pH の上昇や酸化によるセレン溶出を抑制する物質の生成などが考えられるが, 考察には更なる検討が必要である. なお, 抽出液の pH については, 次亜塩素酸ナトリウムが高くなるほど, 高くなる傾向が示された.

過酸化水素と次亜塩素酸ナトリウムのセレン抽出効果を比較するために, 酸化剤として反応する際の

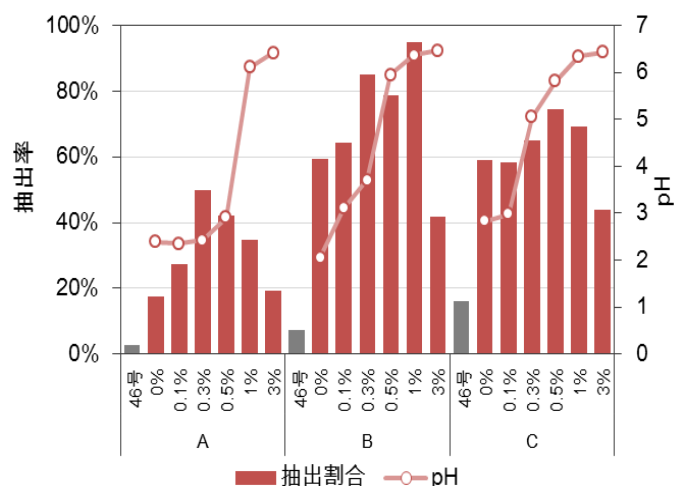


図 2 次亜塩素酸 Na による抽出結果

半反応式から, 電子数が近い条件 (反応時間は 30 分) の過酸化水素実験の結果を図 2 に追加したグラフを図 3 に示す (図中の酸化剤の濃度は, 次亜塩素酸ナトリウムの濃度を示している). 過酸化水素では抽出率が低かった低濃度域でも, 次亜塩素酸ナトリウムによる抽出率は高く, 次亜塩素酸ナトリウムの方がセレン抽出剤として効果が高いことが示唆された. しかしながら, 塩酸添加のみの抽出 (0 %) で抽出率が異なっているため, 詳細な検討が必要である.

7. おわりに

セレンの抽出方法として, 過酸化水素と次亜塩素酸ナトリウムを検討した結果, 次亜塩素酸ナトリウムの方が抽出効果が高く, 次亜塩素酸ナトリウム溶液 1%以下で, 全含有量の 5~10 割のセレンを抽出することができた. 今後, セレン含有土の特性等を解明し, さらなる抽出効果の改善を図っていく.

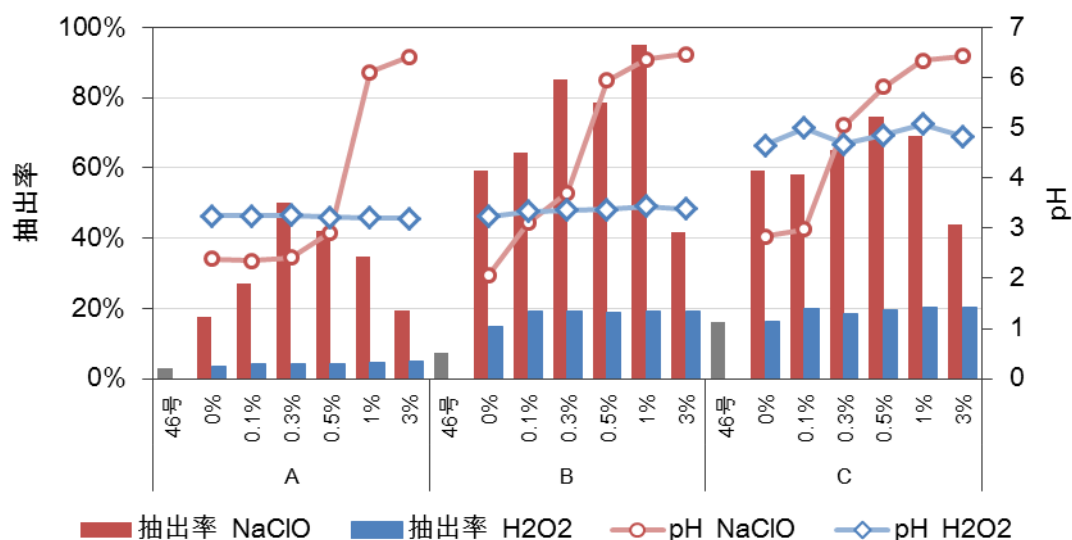


図 3 次亜塩素酸 Na と過酸化水素によるセレン抽出結果の比較