

現場で適用可能な自然由来セレン排水処理技術の開発

—新規セレン吸着剤の性能評価—

隅倉 光博

(技術研究所)

田崎 雅晴

(技術研究所)

設楽 和彦

(土壌環境事業部)

毛利 光男

(土壌環境事業部)

Development of remediation technology on site for naturally selenium-contaminated waste water

— Evaluation of efficiency of newly-developed adsorbent for selenium —

Mitsuhiro Sumikura, Masaharu Tasaki, Kazuhiko Shitara, Mitsuo Mouri

本論では、新たに開発した「セレン酸と亜セレン酸を同時に吸着可能なセレン吸着剤」の性能評価について報告する。セレン吸着剤の吸着能力を評価するために、反応速度、等温吸着線、処理時の最適 pH について検討した結果、環境基準値以下まで処理が可能で、吸着容量は 22,000 mg/kg と既存の薬剤よりも高い吸着能を有することが示された。また、処理速度も高く、吸着反応は 5 分以内で終了する。排水の適用可能 pH も 5.0～9.0 の広範囲であった。

This paper evaluated the efficiency of newly-developed adsorbent for selenium that is capable to adsorb simultaneously selenic acid and selenous acid. Newly-developed adsorbent experimented reaction rate, isothermal adsorption line, and applicable pH range. As a result, Newly-developed adsorbent is possible to reduce it to below the environmental standard value, and that adsorption capacity is 22,000 mg / kg, which is higher than other adsorbents. In addition, the adsorption reaction rate is less than 5 minutes, and the applicable pH range of waste water is 5.0～9.0.

1. はじめに

近年、山岳トンネル工事等での掘削された土壌や工事排水から環境基準や排水基準を超過する自然由来の重金属（セレン、ヒ素等）が検出される事例が報告されている¹⁾。基準値を超過するセレンやヒ素を含む排水が発生した場合、周辺環境に影響を与えない対策を講じることが求められる。掘削工事等における排水の発生イメージを図-1に示す。対象となる排水には、掘削工事で発生する湧水、仮置き土からや封じ込め対策が完了するまでの浸出水、土壌洗浄処理で発生する洗浄排水などが挙げられる。セレンの排水処理については、石炭火力発電所等の工業排水を対象に、鉄塩やアルミニウム塩による共沈法や各種吸着剤や鉱物による吸着法、イオン交換法といった様々な処理法が開発されている²⁻⁴⁾。しかしながら、図-1に示すような掘削工事から発生するセレン排水に対しては、当該技術の適用は困難である。その理由として、セレンの主な溶存形態であるセレン酸 (H_2SeO_4) の溶解度が非常に高いため、既存の処

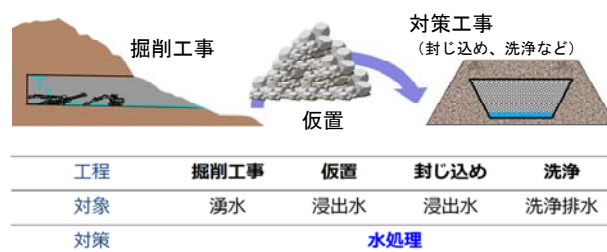


図-1 土木工事における排水のイメージ

理方法では、比較的溶解度が低い亜セレン酸 (H_2SeO_3) などの形体へ一旦還元するプロセスを経て吸着・沈殿処理するなど、処理工程の複雑さ、処理装置の大型化、高コスト化が挙げられる²⁻⁴⁾。さらに自然由来のセレン排水にはヒ素が共存する機会が多いことも適用困難な理由として挙げられる。ヒ素の主な溶存形態として、ヒ酸 (H_3AsO_4) と亜ヒ酸 (H_3AsO_3) があるが、ヒ酸の第一・第二・第三解離定数はそれぞれ、 5.5×10^{-3} 、 1.7×10^{-7} 、 3.16×10^{-12} 、亜ヒ酸の第一・第二解離定数はそれぞれ 6.31×10^{-10} 、 3.16×10^{-14} (強アルカリ性雰囲気下では、酸化されやすく AsO_3^{3-} では存在しない。

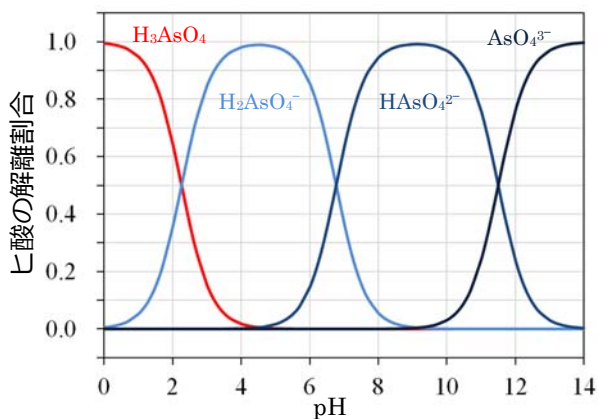


図-2 ヒ酸の解離と pH の関係

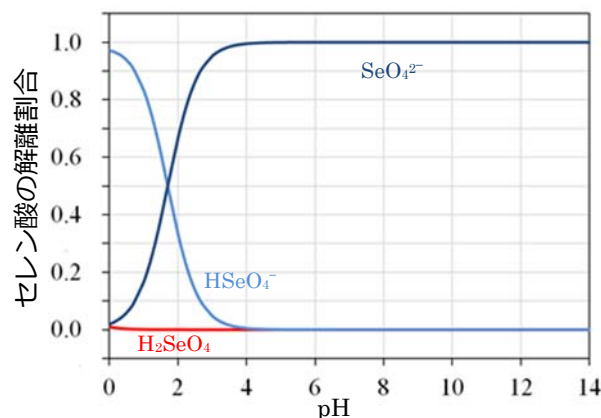


図-4 セレン酸の解離と pH の関係

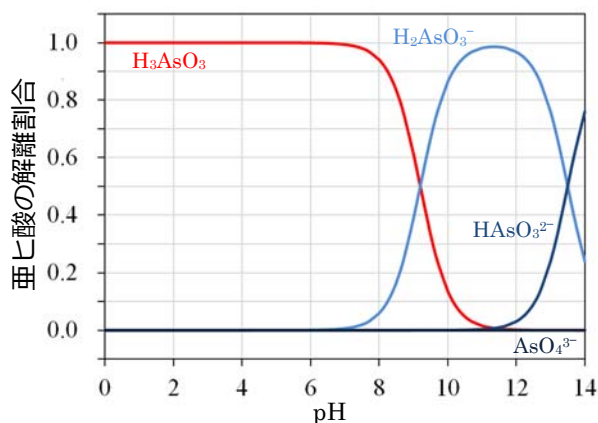


図-3 亜ヒ酸の解離と pH の関係

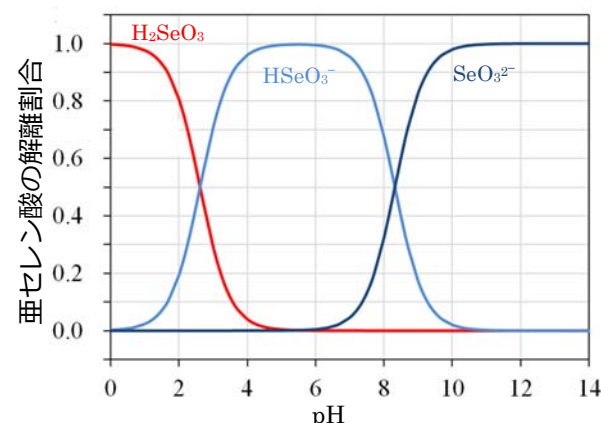


図-5 亜セレン酸の解離と pH の関係

ここでは、第三解離定数は0として計算)である⁶⁾。これらの値に基づいて、ヒ酸および亜ヒ酸の解離の様子を pH の関数として、それぞれ図-2と図-3に示す。ヒ酸(図-2)は広い pH 範囲で陰イオンとして存在するのに対し、亜ヒ酸(図-3)は、酸性域では解離せず、pH7 上で陰イオンとして存在することが分かる。

一方、セレン酸の第一および第二解離定数はそれぞれ 100 および 2.0×10^{-2} 、亜セレン酸の第一および第二解離定数はそれぞれ 2.4×10^{-3} および 4.8×10^{-9} である^{6),7)}。

これらの値に基づいて、セレン酸および亜セレン酸の解離の様子を pH の関数としてそれぞれ図-4と図-5に示す。セレン酸と亜セレン酸は、共に広い範囲で陰イオンとして存在していることが分かる。図-2~5に示したような解離した陰イオンを吸着する際、陰イオン吸着剤の表面を正電荷にするために、一般的には酸性領域で処理を行う(図-6)。そのため、既存のセレン排水処理のように、セレン酸を処理するために亜セレン酸へ還元すると、共存するヒ酸も亜ヒ酸に還元されてし

まい、酸性領域で亜ヒ酸が陰イオンへ解離しない恐れがあり、亜ヒ酸を吸着できなくなってしまう。したがって、ヒ素が共存する自然由来セレン排水を吸着処理するためには、セレン酸を亜セレン酸に還元することなく、セレン酸(亜セレン酸も同時に)のまま吸着処理できることが重要となる。

そこで、本論では、亜セレン酸だけでなくセレン酸に対する親和性も高い吸着剤(ここでは SQ 剤とする)を開発したので、その SQ 剤の性能に

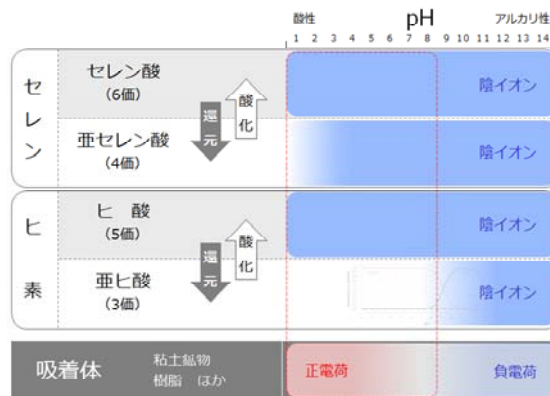


図-6 pH による吸着体の電荷とイオンの関係

ついて評価した内容を報告する。

2. 実験方法

2.1 セレン処理薬剤の比較実験

既存のセレン処理薬剤と SQ 剤の処理性能を比較するために、既存の薬剤 4 種類と新たに開発したセレン吸着剤の計 5 種類の薬剤 (表-1) を用いて処理実験を行った。模擬排水は、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水溶液 (0.2 mg_{Se}/L) を作成した。実験は模擬排水に、各薬剤をそれぞれ 5 wt% ずつ添加し、マグネチックスタラーで 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水素化誘導結合プラズマ発光分光分析で測定した。

2.2 吸着反応時間の比較実験

装置の大きさや設置面積に寄与する反応時間について明らかにするために、吸着反応実験を実施した。実験は、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、2.1 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、1、3、5、10、30、60 分間マグネチックスタラーで攪拌した。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、ろ液のセレン濃度を水素化誘導結合プラズマ発光分光分析で測定した。

2.3 セレン吸着等温線

セレン酸に対する吸着剤の吸着量や低減可能濃度を明らかにするために、吸着剤の吸着等温線を求めた。実験は、セレン酸ナトリウム水溶液 (10 mg_{Se}/L) に、D 剤および SQ 剤を添加率 0.05、0.025、0.05、0.1、0.2、0.5、1.0 wt% で加え、振とう機で 1 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、ろ液中のセレン濃度を水素化誘導結合プラズマ発光分光分析で測定した。

2.4 セレン吸着性能の pH 依存性

新たに開発した SQ 剤を用いてセレン排水を処理する際の最適 pH を明らかにするために、異なる pH のセレン排水を用いて、吸着実験を行った。実験は、セレン酸ナトリウム溶液 (1.15 mg_{Se}/L) を作成し、SQ 剤を 0.2 wt% 添加後、塩酸または

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

水酸化ナトリウムを添加して pH を 2.5、3.5、5、7、9、11 に調整し、マグネチックスタラーで 1 時間攪拌した。その後、上澄み液を 0.45 μm のメンブレンフィルターでろ過し、pH およびセレン濃度を測定した。

2.5 実排水を用いた吸着剤添加量の検討

実排水を用いて吸着剤の添加率とセレン濃度低減効果の関係を確認する実験を行った。実験には SQ 剤と D 剤の 2 種類の吸着剤を用いた。各吸着剤の添加率は、0 wt%(原水)、0.1、0.5、1、2、3、4、5 wt% の計 8 条件とした。実排水に各吸着剤を所定量添加し、マグネチックスタラーで 1 時間攪拌した。攪拌後、上澄み液を 0.45 mm 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水素化誘導結合プラズマ発光分光分析で測定した。

3. 実験の結果と考察

3.1 セレン処理薬剤の比較結果

セレン酸および亜セレン酸を含む水溶液に各薬剤を添加し、溶存セレン濃度を測定した結果を図-7 と図-8 に示す。亜セレン酸の結果 (図-7) では、ブランクが示す初期濃度 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

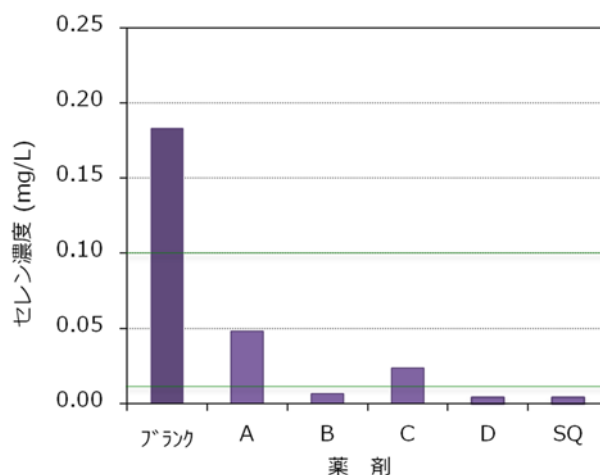


図-7 薬剤の比較 (亜セレン酸)

まで低減された。また 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、セレン酸の結果 (図-8) では、初期濃度 0.194 mg_{Se}/L に対し、B 剤、C 剤ではセレン酸を低減できなかった。しかし、A 剤、D 剤は排水基準値以下までは低減でき、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方が吸着されにくいという既往の研究報告⁵⁾と同様の傾向であった。薬剤の比較結果から、亜セレン酸だけでなく、処理が難しいセレン酸にも効果が期待できる薬剤は、D 剤と SQ 剤であった。

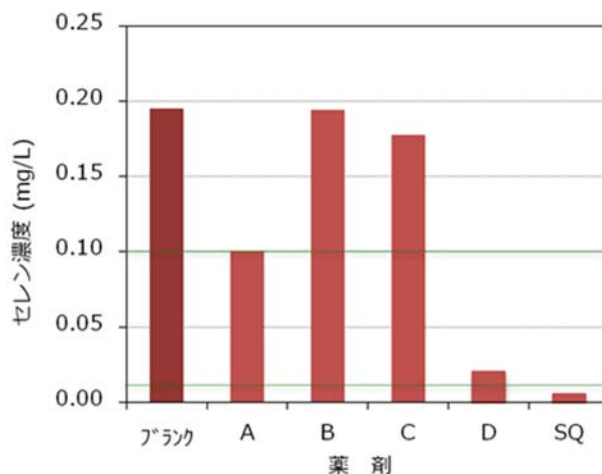


図-8 薬剤の比較 (セレン酸)

3.2 吸着反応時間の比較実験

吸着反応実験の結果として、セレン溶存率の経時変化を図-9に示す。亜セレン酸、セレン酸の初期濃度が、それぞれ 0.911 mg_{Se}/L、1.222 mg_{Se}/L に対し、どちらの吸着剤においても、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 (○) が添加ら 5 分後には 1% 以下に低減したのに対し、D 剤 (△) は、亜セレン酸 (△) については徐々に下がるものの 1 時間後の除去率は初期濃度の 1% 以下にはならず、セレン酸 (▲) においては 1 時間経過後も 25% 以上が溶存していた。

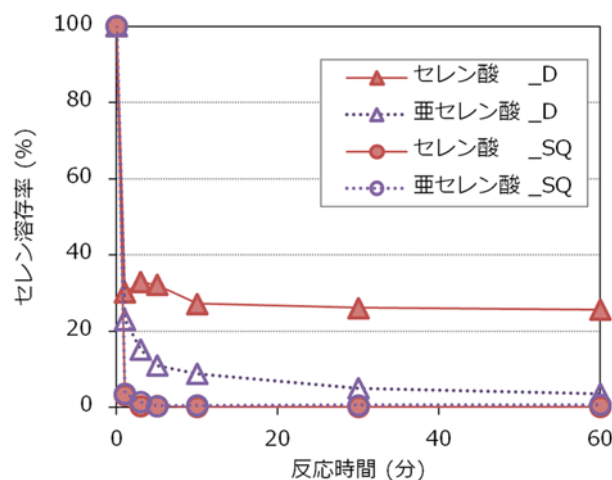


図-9 セレン酸イオンの吸着等温線

3.3 セレン吸着等温線

吸着等温線の結果を図-10に示す。SQ 剤と D 剤の最大吸着量は、共に約 25,000 mg/kg であった。セレン濃度の低減効果について、D 剤では、平衡濃度が低い領域での吸着能が低く、10 mg_{Se}/L のセレン酸水溶液に対し、添加率 1 wt% でもセレン濃度を 1.0 mg/L 以下まで低減することができなかった。また、平衡濃度とセレン吸着量の関係から、添加量をさらに増やしたとしても、排水基準である 0.01 mg/L 程度までしか低減できない傾向が示された。一方、SQ 剤では、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可能で、この時のセレン吸着量は約 2,200 mg/kg であった。すなわち、SQ 剤は、D 剤と比較してセレン酸に対する選択性が高く、セレンの処理により適していることを示しており、この傾向は図-7~9で示した結果とも合致している。

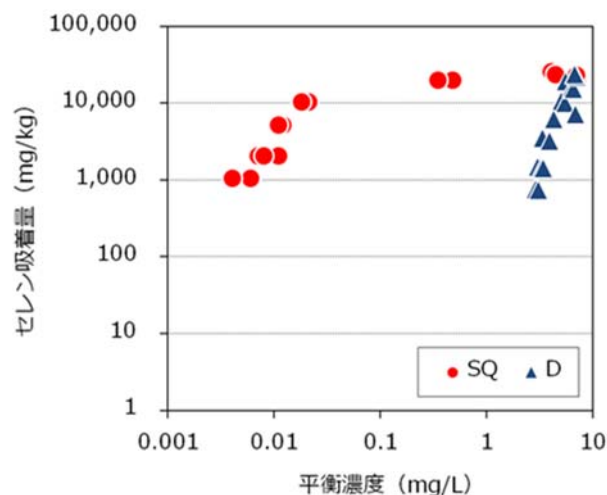


図-10 セレン酸イオンの吸着等温線

3.4 セレン吸着性能の pH 依存性

pH による SQ 剤のセレン吸着能の変化を図-11 に示す。セレン酸イオンの吸着量は、初期 pH が 5.0~9.0 で最も高く、pH 11.0 では大幅に低下し、溶存セレン濃度が上昇した。酸性側では pH が低くなるほど吸着量がわずかに減少傾向にあった。pH 上昇により溶存セレン濃度が上昇した理由としては、pH が高くなることで吸着剤表面の負電荷量が増加し、陰イオンであるセレン酸イオンの吸着を阻害したためだと考えられる。しかしながら、SQ 剤はセレンを十分に除去可能な pH 範囲が中性付近に広く存在しており、セレンの吸着処理時には、極端に低いまたは高い pH でない限り、厳密な pH 調整は不要であると考えられる。

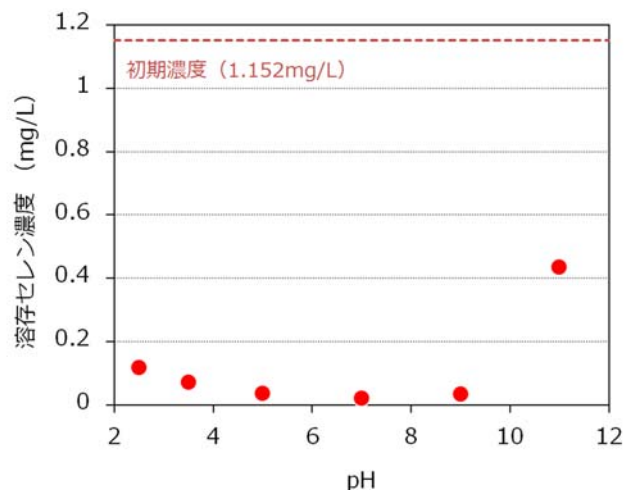


図-11 排水の pH と溶存セレンの関係

3.5 実排水を用いた吸着剤最適添加量

実験に用いた実排水中のセレンの形体は、全て処理が難しいセレン酸の形体で溶存していた。SQ 剤と D 剤の添加量に伴う実セレン含有排水中のセレン濃度（初期濃度：0.32 mg/L）の変化について調べた実験結果を図-12 に示す。添加率が 1wt% までは、D 剤の方がセレン濃度の低減効果が高いが、添加率が 2wt% 以上では SQ 剤の方がセレン濃度を低減する効果が高いことが示された。

D 剤は、添加率が 1 wt% 以上になると添加量が増えても、増加分に対するセレンの低減効果が低い。この結果は、3.3 の吸着等温線で得られた、D 剤は平衡濃度が低い領域でセレン吸着能が低くなる結果と一致する。ただし、3.3 の実験結果では、D 剤の添加率を増やしても排水基準の 0.1 mg/L 以下の濃度に低減することは難しい傾向を示していたが、実排水を用いた実験では、排水基準値よりも低くなっていた。しかしながら、環境基準値の 0.01 mg/L 以下までは低減することはできなかった。

一方、SQ 剤は、添加率 2 wt% でセレン濃度を排水基準値以下まで低減することができ、さらに添加率 3 wt% 以上で環境基準値以下まで低減することができた。3.3 の吸着等温線で得られた結果では、初期濃度 10 mg_{Se}/L の模擬セレン排水に対し、SQ 剤の添加率が 0.5 wt% で環境基準値まで低減できていたことと比較すると、SQ 剤の添加率は想定よりも多くなった。この SQ 剤の添加量が多くなった理由としては、実セレン含有排水中に、セレン酸の吸着と競合する物質が共存していたことが考えられる。

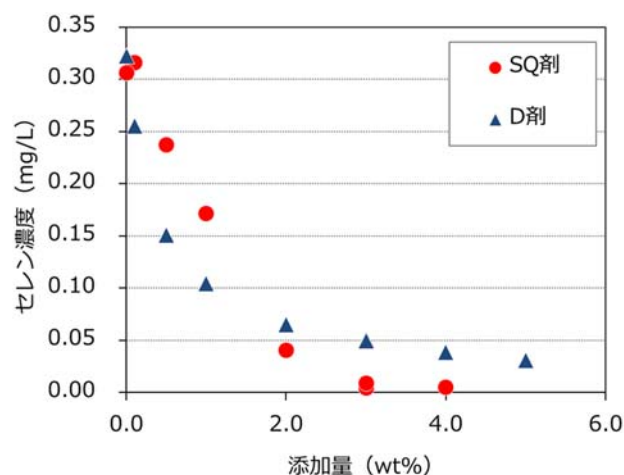


図-12 吸着剤添加量と溶存セレンの関係

4. おわりに

新たに開発したセレン吸着剤 (SQ) の性能を評価した結果、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。また、吸着速度も早く、排水の初期 pH に対する適用可能範囲も広いことが示された。今後は、実排水の処理に SQ 剤を用いた際に添加量が多くなる課題について取組んでいく。また、それらの課題を解決することで、掘削工事等で発生する自然由来セレンを含む排水に対し、現場で適用可能なコンパクトで還元工程のない新たな排水処理方法を提案していきたい。

謝辞

この研究成果は、九州大学大学院農学研究院の和田信一郎名誉教授と森裕樹助教との共同研究の成果の一部である。ここに記してお礼申し上げる。

<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 , Final Report for North American Metals Council , pp.1-1 – 8-2, 2010
- 3) 恵藤良弘、中原敏次、栗田工業㈱監修：現場で役立つ無機排水処理技術、pp.125 -128、 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、2006
- 5) 飯野光純、森裕樹、和田信一郎：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、pp. 348-350、2015
- 6) 鳥居泰男、康 智三：定量分析化学、培風館、1996
- 7) Tanaka, M., Ariga, D., Takahashi, Y. : Estimation of pKa of selenic acid by the correlation of experimental pKa values with those estimated by DFT calculation for inorganic acid. Chem. Lett., 42, pp.912-914., 2013