

## 複雑組成無機廃液中のセレン酸除去

田中雅邦, 藤元教尊, 井勝久喜, 高木茂明<sup>1)</sup>

### 《要 旨》

セレン及びその化合物が有害物質の一項目として水質汚濁防止法施行令の一部が改正され、排水基準が設定されているが、セレンの排水処理技術に関する知見は少なく、大学内で発生するような複雑組成廃液中のセレン化合物の処理技術に関する報告はない。

セレン化合物（セレン酸塩）の処理技術方法の一つに第一鉄塩あるいは水酸化第一鉄との化学的還元法がある。第一鉄塩は排水処理の中では一般的な還元剤である。中和凝集沈殿法、フェライト法はともに硫酸第一鉄による還元であり、鉄粉法は特殊鉄粉が溶解して第一鉄イオンとなり還元剤となる。大学内で発生する複雑組成無機廃液中にセレン酸塩が含まれる場合の第一鉄イオンによる化学的還元法を試みた。セレン酸塩の還元除去は、添加する第一鉄イオン量に依存性があること。同量の第一鉄イオン添加量であれば、酸性下及びアルカリ性下ともその還元除去率に有意差のないこと。特殊鉄粉は複雑組成無機廃液の廃液組成に影響され易いが、還元除去率を高くできる可能性がわかった。また、セレン酸塩が亜セレン酸塩となる還元反応が反応律速であり、亜セレン酸塩は直ちに反応系から除去されると考えられる。しかし、これら第一鉄イオンによるセレン酸塩の化学的還元除去に可能性はあるものの、10mgSe/lのセレン酸塩を排水基準以下（0.1mgSe/l）にすることはできなかった。

### 《はじめに》

各大学の処理指針を見ると依然としてセレン化合物を処理対象外物質として扱う大学は多い。これはセレン化合物の処理技術が確立されていないことのほかに、大学で発生する無機廃液は少量・多品種の複雑組成廃液であること、すなわち種々のカチオン及びアニオンさらには有機物質並びに酸化剤及び還元剤等複雑に混入していることに起因している。また、処理対象物質であるセレン化合物がセレン酸塩である場合には、その化学的特性が硫酸塩と類似することからセレン化合物の除去を困難としている。

セレンの排水処理技術としては(1)脱塩法、(2)生物学的的方法、(3)吸着法、(4)化学的還元法が報告されているが、Andrew P. が指摘しているように脱塩法は選択性がなくまた塩析物の処分方法に問題が残る。生物学的的方法はその処理に相当日数を要すること及び無機廃液のように他に有害金属類を含む場合には適用できず、その処理後の排水に適用するとしても微生物をろ過除去しなければならないであろう。吸着法はイオン交換樹脂あるいはキレート樹脂による吸着を意味するが、セレン酸塩を選択的に吸着する樹脂はなく、吸着したセレン化合物を回収再利用する道筋が確立されてい

<sup>1)</sup> 岡山大学環境管理センター

る必要がある。

化学的還元法は、種々の排水処理方法のうち硫酸第一鉄等を用いる工程に相当し、排水処理技術としては最も広く利用されている方法である。ここでは化学的還元法によるセレン酸塩の還元除去特性について検討した。処理対象試料としては、岡山大学で実際に発生している複雑組成無機廃液を用い、2種類の無機廃液による実験を行った。各無機廃液にセレン化合物が含まれていないことを確認した後、廃液処理開始時のセレン濃度が約10mgSe/lとなるようセレン酸ナトリウムを添加して試験液とした。廃液の処理方法は(1)中和凝集沈殿法(酸性下硫酸第一鉄還元法)、(2)常温フェライト法(アルカリ性下硫酸第一鉄還元法)、(3)特殊鉄粉法の3種類であり、還元剤である硫酸第一鉄あるいは特殊鉄粉の添加量を種々変化させ、セレン酸塩の還元除去に与える要因のうち処理方法の相違及び還元剤量と関係を実験目的とした。

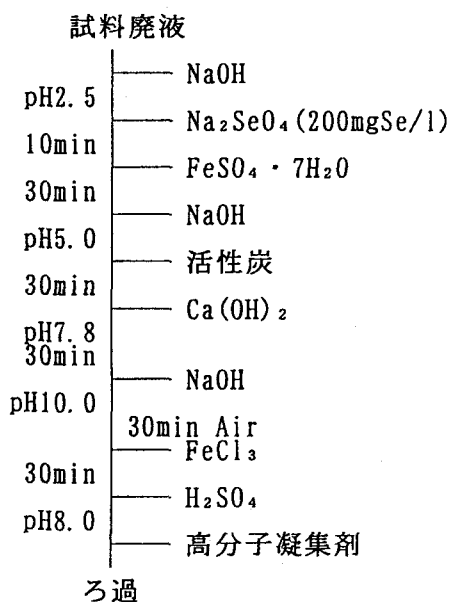


図1 中和凝集沈殿法

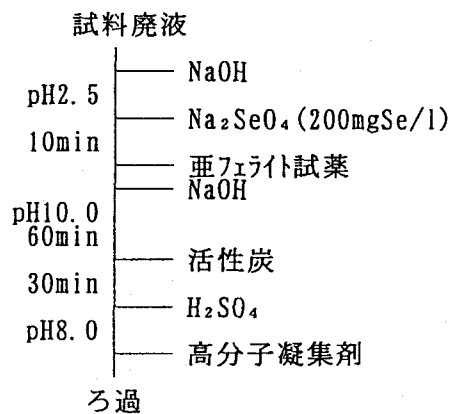


図2 常温フェライト法

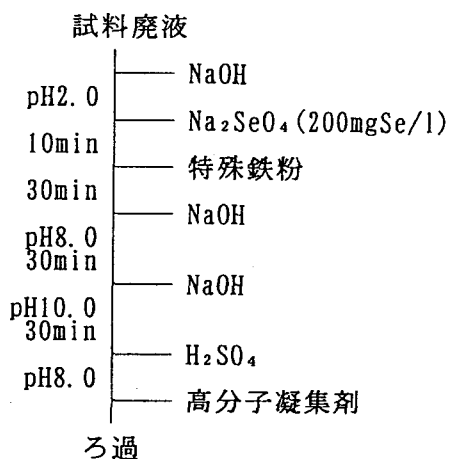


図3 特殊鉄粉法

### 《処理方法》

廃液処理方法はビーカーテストとし、中和凝集沈殿法及び常温フェライト法は基本手順である。特殊鉄粉法は、反応時間及びpH8.0で30minの攪拌があることが異なる。添加する試薬類は、セレン酸ナトリウム(和光純薬1級)、硫酸第一鉄(工業用, 200 g Fe<sup>2+</sup>/kg)、亜フェライト試薬(ダルトン, 40 g Fe<sup>2+</sup>/l)、特殊鉄粉(同和鉱業)を用いた。

原無機廃液(50.0ml)を水道水(100ml)で希釈したものを処理実験原無機廃液とし、各処理工程終了後の処理液全量はスラッジを含め200ml(原無機廃液の4倍希釈に相当)とした。

## 《分析定量方法》

試料無機廃液中の全セレンの定量及びヒ素、アソチモンは、黒鉛炉原子吸光法による直接定量法を用いた。その他重金属類は、ICP発光分光法による直接定量法を用いた。各廃液処理後の排水中の全セレンの定量は黒鉛炉原子吸光法による直接定量法により、亜セレン酸塩の定量は硝酸ランタン共沈処理した試料を黒鉛炉原子吸光法で定量とした。COD及び水銀はJ I S K 0102により定量した。

## 《結果と考察》

試料無機廃液中のセレン及び重金属類等の濃度を表1に示す。表中の数値は原無機廃液の4倍希釈の値で示す。試料無機廃液Aは重金属類濃度の総計が500mg/l（定量項目の総計）を超え、COD成分は410mg/lである。試料無機廃液Bは重金属類濃度の総計がわずか120mg/lであるが、CO

表1 試料無機廃液組成 (mg/l)

| 項目  | 廃液A    | 廃液B   |
|-----|--------|-------|
| COD | 410    | 1100  |
| Cd  | < 0.05 | 0.19  |
| Pb  | 0.8    | 2.3   |
| As  | < 0.5  | < 0.5 |
| Hg  | 0.176  | 0.100 |
| Se  | 9.62   | 10.4  |
| Cu  | 177    | 35.8  |
| Zn  | 26.3   | 2.70  |
| Fe  | 132    | 15.5  |
| Mn  | 49.3   | 31.0  |
| Cr  | 19.4   | 7.62  |
| B   | 7.58   | 0.44  |
| Ni  | 139    | 1.25  |
| Mo  | 0.51   | 15.1  |
| Sb  | < 0.5  | < 0.5 |

原無機廃液の4倍希釈値

D成分が1100mg/lと非常に高い廃液である。

各廃液処理後の処理水中に含まれる全セレン酸塩の濃度を表2、亜セレン酸塩の濃度（硝酸ランタン共沈処理試料）を表3に示す。添加した第一

表2 処理水中のセレン酸塩濃度

| 処理方法    | Fe <sup>2+</sup><br>Fe添加量 | Se濃度     |          |
|---------|---------------------------|----------|----------|
|         |                           | 廃液A      | 廃液B      |
| 凝集沈殿    | 0.8gFe/l                  | 7.69mg/l | 8.53mg/l |
|         | 4                         | 6.45     | 7.12     |
| 常温フェライト | 0.7gFe/l                  | 8.25     | 8.66     |
|         | 2                         | 7.56     | 8.01     |
| 特殊鉄粉    | 4                         | 6.57     | 6.38     |
|         | 1.7gFe/l                  | 6.60     | 9.54     |
| 特殊鉄粉    | 5                         | 3.72     | 8.23     |
|         | 12                        | 3.32     | 7.90     |

表3 処理水中の亜セレン酸塩濃度

| 処理方法    | Fe <sup>2+</sup><br>Fe添加量 | Se濃度      |           |
|---------|---------------------------|-----------|-----------|
|         |                           | 廃液A       | 廃液B       |
| 凝集沈殿    | 0.8gFe/l                  | 0.137mg/l | 0.164mg/l |
|         | 4                         | 0.055     | 0.135     |
| 常温フェライト | 0.7gFe/l                  | 0.075     | 0.236     |
|         | 2                         | 0.050     | 0.115     |
| 特殊鉄粉    | 4                         | 0.041     | 0.092     |
|         | 1.7gFe/l                  | 0.242     | 0.289     |
| 特殊鉄粉    | 5                         | 0.113     | 0.262     |
|         | 12                        | 0.092     | 0.222     |

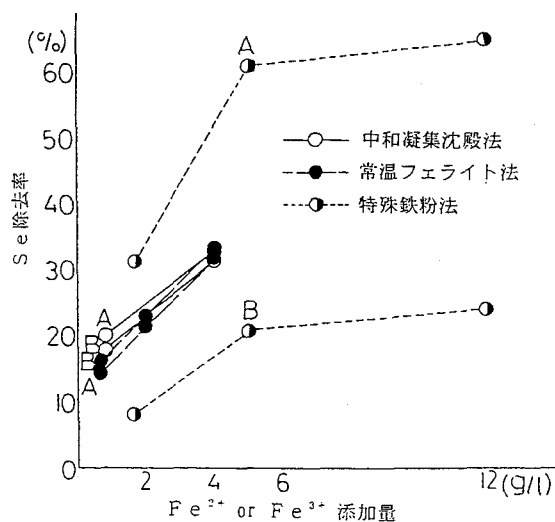


図4 Fe<sup>2+</sup>(Fe)添加量とSe除去率

鉄イオンあるいは鉄粉量とセレン酸塩除去率の関係を図4に示す。

各方法とも、セレン濃度を排水基準以下とすることはできなかった。中和凝集沈殿法（酸性下還元）及び常温フェライト法（アルカリ性下還元）では硫酸第一鉄添加量とセレン酸塩除去に比例関係があり、セレン酸塩の還元除去には酸性、アルカリ性とも有意差がなかった。また廃液組成による差違もない。特殊鉄粉法は廃液Aで最大除去率を示しているものの、逆に廃液Bでは最大でも24%と最低の除去率となっている。特殊鉄粉法はその廃液処理方法として、処理手順の簡易さにもかかわらず、種々の処理機構が複雑に働くと言われている。しかしキレート剤等による妨害も考慮されなければならないと言われている。廃液Bは重金属類濃度に対してCOD成分が極端に高いという特殊性があり、キレート剤が含まれる可能性も高い廃液である。

各処理方法によるCOD除去率を図5に示す。

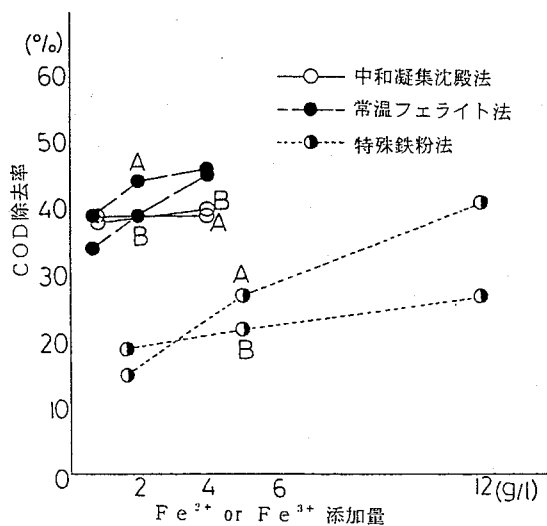


図5 Fe<sup>2+</sup>(Fe)添加量とCOD除去率

中和凝集沈殿法及び常温フェライト法とも35~45%のCOD除去率であるが、特殊鉄粉法の廃液Bでは最大でも除去率30%に満たない。特殊鉄粉法にとっては、廃液Bが妨害性のある廃液に分類され、鉄粉がFe<sup>2+</sup>として溶出しにくかったかあるいはFe<sup>2+</sup>が阻害された可能性が考えられる。

中和凝集沈殿法及び常温フェライト法では第一鉄イオン量の添加量を増加させればセレン酸塩を還元除去できる可能性が示されたのであるが、硫酸第一鉄として4 gFe/l相当の処理では、スラッジ量を多量に発生させることとなり処理水とのろ過分離が極度に悪くなる。したがって、これらの処理方法によるセレン酸塩除去には、硫酸第一鉄の添加を数回にわけ、反応時間を長くする必要があると考えられる。

反応時間とセレン酸塩除去の関係を中和凝集沈殿法及び常温フェライト法では確認していないのであるが、特殊鉄粉法で試みた結果を表4に示す(処理実験原無機廃液は先の廃液組成とは異なる)。

表4 特殊鉄粉法の攪拌時間とセレン酸塩濃度

| 処理方法 | Fe添加量   | 処理水中全Se濃度 | 除去率   |
|------|---------|-----------|-------|
| I    | 5 gFe/l | 5.83mg/l  | 48.9% |
|      | 15      | 4.92      | 56.8  |
| II   | 5 gFe/l | 3.76      | 58.2  |
|      | 12.5    | 0.51      | 94.3  |

試料廃液(廃液C)

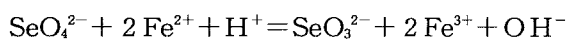
I : 11.4mgSe/l, II : 9.0mgSe/l  
 pH2.0 — NaOH  
 — 特殊鉄粉  
 I : 60min  
 II : 300min, 12hr放置  
 pH8.0 — NaOH  
 I : 60min  
 II : 120min  
 pH10.0 — NaOH  
 I : 30min  
 II : 60min  
 pH8.0 — H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
 — 高分子凝集剤

ろ過

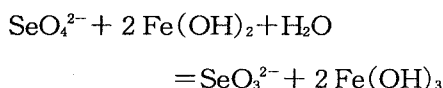
特殊鉄粉が5 g/lである場合には、反応時間の延長によりセレン酸塩の還元除去がわずかであるが進行している。特殊鉄粉を12.5 g/lとし反応時間を延長すると、90%以上のセレン酸塩が除去され処理水中のセレン濃度は0.51mgSe/lとなった。このことは図4のセレン酸塩除去率で、特殊鉄粉12 g/lの添加実験はセレン酸塩の還元除去がまだ平衡に達していないと考えられる。したがって、セレン酸塩の還元除去には、還元に必要な第一鉄イオンが順次供給されること及びセレン酸塩の還元には長時間を要すること（反応律速）が必要と考えられる。

セレン酸の還元反応式は下記であると考えられる。

酸性下



アルカリ性下



Andrew P. はセレン酸イオンの還元によって生じた亜セレン酸イオンは直ちにセレン元素まで還元され磁性酸化鉄に取り込まれると報告している。本実験では亜セレン酸イオンの除去過程についての考察は行っていないのであるが、表3に示したセレン濃度（硝酸ランタン共沈処理試料中のセレン濃度、セレン酸イオンは硝酸ランタンで沈殿しないが亜セレン酸イオンは沈殿を形成する）が亜セレン酸であるとする、セレン酸塩の還元によって生じた亜セレン酸イオンは廃液処理系から速やかに除去されていると考えられる。

セレン酸塩の還元除去は、特殊鉄粉法にその適用可能性が認められるものの複雑組成廃液に対する選択性に注意を要すること、及び十分な第一鉄イオンの供給と反応時間を要する。中和凝集沈殿法及び常温フェライト法は、セレン酸塩の還元除去率と硫酸第一鉄量に比例関係があるものの、必

要以上の硫酸第一鉄を加える必要があり、生成スラッジ量の問題を解決しなければならない。

### 《おわりに》

セレン化合物の排水処理技術に関する所見は、一般的にセレン化合物を単純に含む比較的純粋な系での知見であった。本実験は、少量・多品種といわれる大学内で発生する複雑組成無機廃液に着目し、不注意にもセレン化合物が混入した場合の処理技術の確立を検討するものである。これら無機廃液中のセレン化合物除去は、純粋系で報告されている知見は必ずしも適用されず、結果としてまだ改善の余地が残る結果となった。しかし、特殊鉄粉法に代表されるような高機能鉄の使用あるいは硫酸第一鉄の高活性化により、ほとんどの複雑廃液組成に対してもセレン化合物の除去が可能となるであろう。

### 《参考文献》

- 1) Andrew P. Murphy Ind. Eng. Chem. Res., 27, No.1, 187(1988)
- 2) 守屋雅文 環境管理, 27, No. 6, 33 (1994)
- 3) 大学等廃棄物処理施設協議会編 大学等における廃棄物処理とその技術 (1988)
- 4) 高橋照男, 伊永隆史 環境資源科学研究成果, 1, 423 (1987)
- 5) 木村利宗 PPM, 9, 1 (1982)
- 6) 長谷川肇 文部省重点領域「人間関係」
- 7) 田中雅邦, 篠田純男 大学等廃棄物処理施設協議会会報, 12, 83 (1995)