

建設工事における 自然由来セレン含有排水の処理方法

武藤 文夫・前田 全規・浦矢 英雄

トンネル工事などの土木工事を行う際、地質によって自然由来の重金属が出現する場合がある。これらの物質は湧水や排水に溶け込んで河川や地下水に流出し、健康被害を及ぼす懸念から流出防止対策が求められている。今回は自然由来の重金属の中でも除去が困難とされてきたセレンの処理について、新型薬剤「AX」「BX」（以下「本A剤、B剤」という）を開発、実証試験を行い環境法の環境基準値以下まで低減することを確認できたため報告する。

キーワード：自然由来セレン化合物，セレン用処理薬剤，エトリンナイト（=エトリンジャイト），重金属，濁水処理設備

1. はじめに

我が国には、ヒ素や鉛など重金属等を含む岩石や土壌が広く分布していることより、建設現場でもこのような岩石や土壌に遭遇する機会を避けえない。平成14年に制定された「土壌汚染対策法」（平成十四年法律第五十三号）では、「自然的原因により有害物質が含まれる土壌」については法の対象外とされたが、平成22年4月1日より、自然由来の重金属等を含む「土

壤」についても土壌汚染対策法の対象となった。そのため、建設発生土等からの有害な重金属等の漏出を防止するための適切な対応が求められている（表—1）。

重金属の発生源としては山岳トンネルなどの土工事により掘削された地山および排出された残土に含有し、湧水や雨水により溶出された状態で工事用排水とともに排出される。特に湧水に含有する場合には水量も多く連続的に排出されるため、連続処理に対応した処理が必要とされる。

重金属の中でもセレンについては除去することが困難とされており、これまでもさまざまな処理方法が提案されてきたが、実用的な処理方法は未だに確立されていないのが実情である（表—2）。

表—1 重金属の種類と人体への影響

重金属の種類	人体への影響
カドミウム及びその化合物	慢性毒性（腎臓障害など）、呼吸困難、発がん性
六価クロム化合物	腎・肝臓、造血系、中枢神経系の障害、発がん性
シアン化合物	細胞呼吸困難
水銀及びその化合物	胃腸器官と中枢神経に障害、その他精神症状、先天性疾患
セレン及びその化合物	（過度の摂取による）全身倦怠、脱毛、爪の変色・脱落、発がん性
鉛及びその化合物	四肢の麻痺、嘔吐、下痢、血便、脈類、腎障害を起こし1～2日で死亡
ヒ素及びその化合物	あらゆる経路で強い毒性を示し、中毒症状を起こす（嘔吐、下痢、脳梗塞など）
フッ素及びその化合物	皮膚、眼、粘膜への刺激
ほう素及びその化合物	下痢、嘔吐、（慢性的な）眼の刺激症状、咳

表—2 セレン処理方法

分類	項目
物理化学的処理法	・イオン交換法 ・膜分離法
化学的処理法	・水酸化鉄による吸着、共沈法 ・酸化鉄や鉄粉による還元法 ・有機試薬含浸樹脂による反応 ・複合金属還元体による還元法 ・酸化チタンによる光化学反応 など

この度、セレン含有の工事排水を処理すべく新型の薬剤、処理設備を開発し、現場実証試験にて連続かつ高精度でセレンを除去できることが確認できたため以下に報告する。

2. セレンの基準値

平成4年12月に環境基準が改正されセレンが環境基準項目に追加された。環境省や厚生労働省は、セレンの指定値の設定根拠として、ヒト臨床生化学的徴候をもとに人に対するNOAEL（最大無作用量）を0.004 mg/Lと定め、水の寄与率10%、体重50 kgの人が一日2リットル飲むと仮定して得られた値をセレンの水質環境基準値としている。さらに、平成5年12月には水質汚濁防止法の排水基準が改正されて排水基準項目（有害物質）に追加された。表—3にセレンの環境基準値と排水基準値を示す。

表—3 セレンの基準値

基準	項目
環境基準（年平均値）	0.01 mg/L
排水基準	0.1 mg/L

3. 排水中のセレン形態

溶存するセレン形態のうち4価セレン：Se(IV)は水酸化鉄による吸着・共沈処理が比較的容易であるが、6価セレン：Se(VI)は水溶性の安定な状態であるため処理が困難であることが分かっている。

今回試験した工事中排水中に溶存しているセレンの形態は、4価セレンおよび6価セレンの両方がある割合で含有していると推察される。更に、当初弱アルカリ性を示していた試料水が長時間保管する間に中性化する現象が見られた。これは、溶存中に4価セレンが6価セレンへ酸化したことに起因するものと考えられる。

つまり、工事中排水に溶存するセレンの形態は同一現場であっても排水経路や保存状態によって逐次変化するため4価セレンおよび6価セレンのいずれの状態においても対応できる処理方法が求められる。

4. セレンの処理方法

水溶液からのセレン除去を行うに当たり以下2方式を検討したが、いずれも現実的ではないと結論付けた。

① 6価セレン→4価セレン還元法

：6価セレン：Se(VI)O₄²⁻は除去が難しいため、除去が容易な4価セレン：Se(IV)O₃²⁻に還元する。
（不適理由）

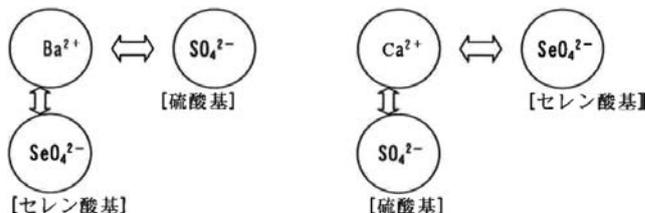
6価セレンと4価セレン間の酸化還元過程は未だ十分に解明されていない。

②セレン塩共沈法

：バリウム：Ba、カルシウム：Ca等と反応した塩を析出させた上で濁水処理を行い沈殿させる。

（不適理由）

溶液中に硫酸イオン：SO₄²⁻が存在する場合には競合するため効率が著しく低下することが避けられない（図—1）。

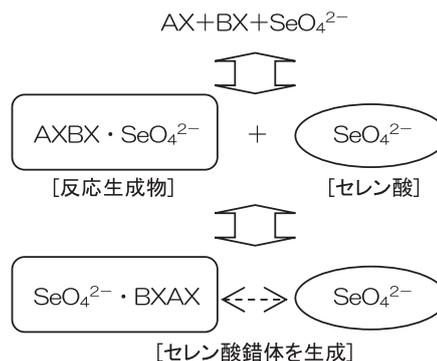


図—1 セレン塩基及び硫酸塩基の競合

そこで、筆者らは新たなセレン除去方式として2方式を開発し、併用することを試みた。

(1) 新型セレン処理薬剤による不溶性内圏型錯体生成

本処理方法は、新型セレン処理薬剤の本A剤および本B剤による不溶性内圏型錯体を生成することにより水溶液中のセレンを析出させ、濁水処理設備による凝集沈殿にて取り除く方式である。生成した化合物は他の溶解セレン酸イオンを吸着し外圏型錯体となり効率的なセレン除去が期待できる（図—2）。



図—2 新型セレン用処理薬本A、B剤による不溶性錯体生成

(2) エトリンガイトによる置換反応

天然鉱物およびセメント固体の中で形成される結晶性化合物であるエトリンガイト：Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂·26H₂Oは化合物中の硫酸イオン：SO₄²⁻が6価セレン：Se(VI)O₄²⁻と置換反応にてセレン酸置換型エトリンガイトとなる。この反応は、6価セレン：Se(VI)を4価セレン：Se(IV)に還元することなく不溶性のセレン酸化合物を生成させるものである。これにより、排水中に

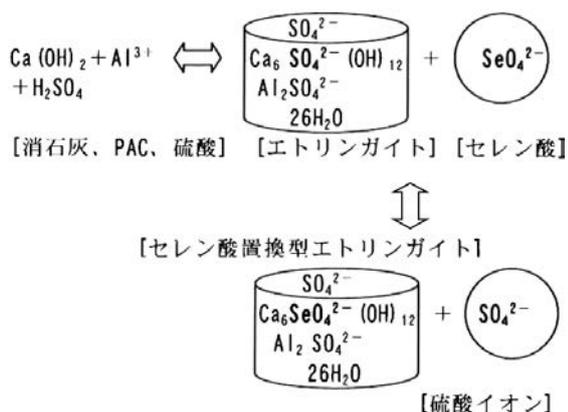


図-3 セレン酸置換型エトリンガイト生成

溶存しているセレンを析出させ、濁水処理設備による凝集沈殿により取り除くことが可能となる（図-3）。

5. セレン処理室内試験

これまで検討した本 A, B 剤を用いたセレン処理方法を検証するために実際のセレン含有水を用いて室内実証試験を行った。試験のフローは図-4 のとおりである。

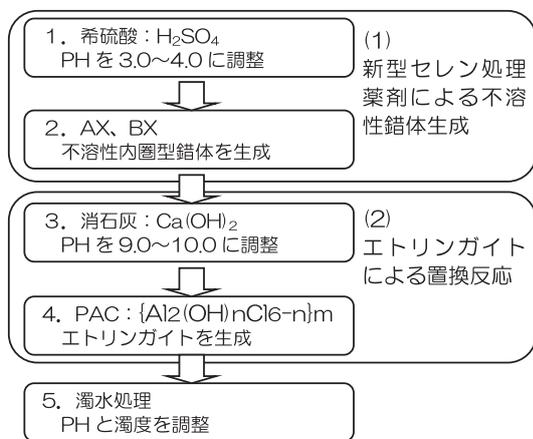


図-4 セレン処理フロー図

表-4 セレン処理室内試験結果

	①	②	③	④	⑤	⑥
原水セレン濃度 (mg/L)	0.18					
本 A 剤 (mg/L)	5.5					55.0
本 B 剤 (mg/L)	4,500	4,000	3,500		3,000	
PAC (mg/L)	1,836			3,672		1,836
処理水セレン濃度 (mg/L)	0.005 未満	0.005 未満	0.008	0.005	0.056	0.059
環境基準合否	合				否	

室内試験結果を表-4 に示す。

室内試験の結果より以下の知見を得た。

- ・排水基準の 2 倍近いセレン含有水を環境基準以下まで処理することができた
- ・本 B 剤の添加量が多いほど処理能力が増加する
- ・本 A 剤は一定量以上添加しても効果はない
- ・PAC の添加量を増やすとわずかながら処理能力が増加する

6. 現場実証セレン処理システム

これまでに検証した結果を基に、実際の現場排水に対応すべく処理システムの構築を試みた。処理の条件は表-5 のとおりである。

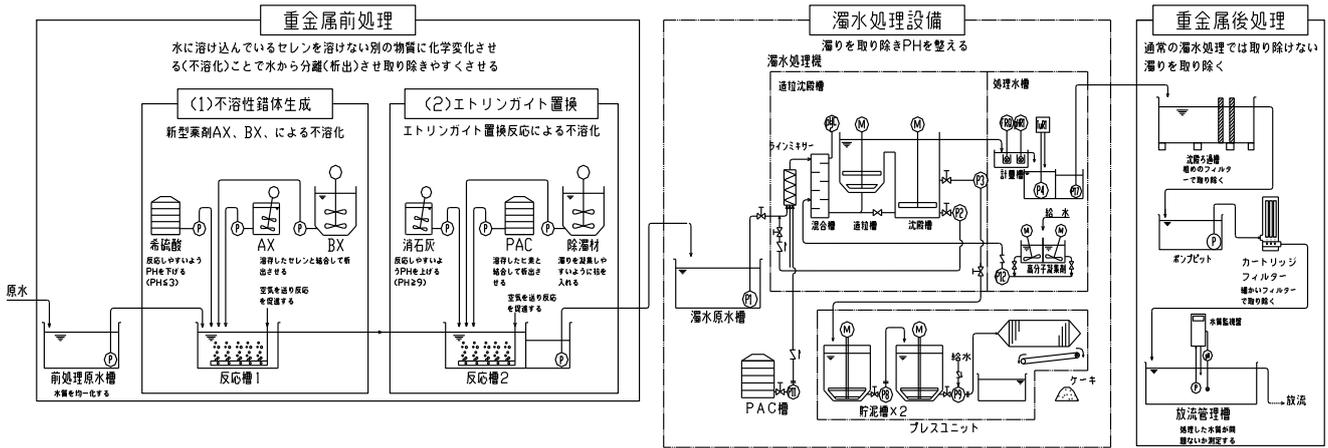
表-5 処理システムの設定能力値

処理量	30 m ³ /hr
原水セレン濃度	0.2 mg/L
処理水セレン濃度	0.01 mg/L 以下（環境基準以下）

この条件を満たすべく今回開発したセレン処理システムは前処理工程、濁水処理工程、後処理工程の 3 工程からなる。それぞれの内容は図-5 のとおりである。

- ①前処理工程：溶存しているセレンを（1）不溶性錯体生成（2）エトリンガイト置換により析出させる
 - ②濁水処理工程：析出したセレン化合物を凝集沈殿させ取り除く
 - ③後処理工程：前工程で沈殿しきれなかった細かな不溶性セレン化合物を回収する
- システムの構築において留意した点は以下のとおりである。

- ・反応槽による反応時間確保：前処理工程においては（1）不溶性錯体生成と（2）エトリンガイト反応によるそれぞれの処理に反応槽を設けて 30 分間の滞留による反応時間を確保した。
- ・エアブロー：反応槽での効率向上の目的でエアブローにより液中に空気を送り込むシステムとした。
- ・除濁剤：不溶化したセレン化合物は非常に軽く濁水の凝集剤では十分に沈降できない可能性があったため、凝集沈殿を容易にする目的で除濁剤を加える設備とした。
- ・カートリッジフィルタ：通常のフィルターで取り除けない細かな凝固物を回収するため目の細かいフィルターを組み入れた。



図一五 現場実証セレン処理システムフロー図

7. 現場実証セレン処理結果

現場実証試験の条件は表一六のとおりである。

試験のためのセレン含有水は 10 m³であったが、システムの設定能力値 30 m³/h を再現すべく各反応槽での滞留時間を設計どおりの 30 分とした。また、各薬品の添加量は室内試験にて環境基準をクリアした組合せのうち最も効率良く処理したケース③(表一四参照)の値を採用した(写真一1)。

現場実証試験の結果は表一七のとおりである。実証試験より以下の知見を得た。

表一六 実証試験条件

項目	値
原水セレン濃度	0.15 mg/L
原水 PH	8.8
原水温度	20℃
硫酸添加量	PH が 3.0 以下に調整
本 A 剤添加量	5.5 mg/L
本 B 剤添加量	3,500 mg/L
消石灰添加量	PH が 9.0 ~ 10.0 に調整
PAC	1,836 mg/L
シルト (除濁剤)	500 mg/L



写真一1 現場実証試験状況

表一七 実証試験結果

工程	セレン濃度
原水	0.150 mg/L
前処理後	0.072 mg/L
濁水処理後	0.001 mg/L
後処理後	0.001 mg/L 未満

- ・排水基準の 1.5 倍のセレン含有水を環境基準の 1/10 以下まで処理することができた
- ・想定した滞留時間においても十分な効果が発揮出来たことより想定処理量 30 m³/hr においても効果があると推測できる

8. おわりに

建設工事に伴って発生する自然由来の重金属は周辺河川や地下水などの水系に流出することによりさまざまな健康被害への懸念が生じる。環境省は健康被害を防止すべく排水に基準値を設けて管理を強化する一方で、基準を満足する処理方法が確立されていない金属も存在し、本質的な対策がとれない場合があった。セレン化合物がその中の一種であった。

本システムでは、排水基準以上のセレン含有水を現場実証試験レベルで環境基準の 1/10 以下まで処理することが確認できた。また、現場排水を想定した連続処理にも対応できると考えられ、本システムが建設現場の重金属含有水処理として有効であると考えられる。

これにより、建設工事における自然由来のセレン含有水発生に対して本質的な対策を講じることが可能となる。今後は、本システムのブラッシュアップを図るとともに現場への展開を含めて環境技術の普及に貢献したいと考える。

《参考文献》

- 1) 島田允亮, 自然由来重金属と環境汚染, 愛智出版.
- 2) 秦良介, 西村忠久, 梅津良昭, セレン含有物および水溶液からのセレン除去法, 1996
- 3) 平賀由起, 重本直也, 横田晃, 溝口善則, 脱硫排水中のほう素およびセレンの低減薬剤の開発, 平成 25 年度火力原子力発電大会論文集・「火力原子力発電」別冊, 2014

【筆者紹介】

武藤 文夫 (むとう ふみお)
清水建設㈱
関東支店 土木部
工事長



前田 全規 (まえだ まさき)
清水建設㈱
関西支店 土木部
工事長



浦矢 英雄 (うらや ひでお)
サンエー工業㈱

