

# 筑波大学無機系廃液処理施設における鉄粉法による セレン系廃液の試験的処理

柏木保人

筑波大学環境安全管理室

〒305-8577 茨城県つくば市天王台 1-1-1

## 概要

筑波大学無機系廃液処理施設における鉄粉法廃液処理設備によってセレン系廃液を処理するための基礎的条件を検討した。まず最初に、鉄粉法による六価セレン処理のビーカー試験を行った。その結果、六価セレンが 1ppm 以下の濃度であれば環境基準値 0.01ppm レベルまで処理可能であることが分かった。次に、実際の鉄粉法処理設備においてセレン系廃液を処理するために実験室から無機系廃液処理施設に収集したセレン系廃液の価数別の分別定量を行ったところ、高濃度のセレンを含有する廃液は見当たらなかった。そこで、実際の鉄粉法処理設備の処理工程中のセレン濃度を 1ppm 以下になるように運転条件を設定してセレン系廃液の試験的処理を実施した。また、セレン系廃液を鉄粉法で処理する時の作業環境測定法についての労働安全衛生のための基礎的検討も行った。

## 1. はじめに

筑波大学無機系廃液処理施設は昭和 50 年 3 月に設置され、現在までに 30 年間にわたり、筑波大学の教育研究活動に伴って発生した無機系廃液を学内において処理してきた。平成 11 年 7 月には老朽化し処理効率が悪かった回分式の凝集沈澱処理法の処理設備から連続フロー方式の鉄粉法による処理設備に更新され、旧処理設備と比較して極めて高性能の処理実績を得ている。この更新した無機系廃液処理施設の紹介を行うとともに、日常の廃液管理技術の立場から検討してきたセレン系廃液処理の試験結果を報告する。

平成 5 年 12 月 27 日に排水基準を定める総理府令の一部改正が公布され、排水中のセレン規制値は 0.1mg/l と定められた。筑波大学は、昭和 51 年の霞ヶ浦常南流域公共下水道の供用開始当初から、有害物質の規制値は環境基準値であり、セレンの規制値も環境基準値 0.01mg/l になっている。このことに対応して水質規制開始とともにセレン系廃液の分別と収集を行っている。セレン系廃液の発生量は、他の重金属系廃液、ヒ素系廃液などに比べると発生量は少ないが、日常の廃液処理におけるセレン系廃液の処理条件を確立することが必要である。しかし、セレン系廃液の常温処理技術はまだ確立されていない。つまり、無機系廃液中に六価セレンが存在するときは、広く利用されている鉄、アルミニウムなどの水酸化物を凝集剤とする凝集沈澱処理法による完全な除去は困難である。このために六価セレンを四価セレンに還元処理することが必須の処理条件となっている。この還元操作について様々な方法を適用した

処理技術が開発されている、生物還元法、電解還元法、光触媒還元法、加熱化学還元法などが報告されている。そこで、本検討では、鉄粉が有している常温化学還元作用に着目して、筑波大学無機系廃液処理施設の鉄粉法処理設備でのセレン系廃液の試験的処理を実施し、鉄粉法によるセレン系廃液処理の検討をおこなった。

## 2. 無機系廃液処理施設

### 2.1 鉄粉法廃液処理設備

図 1 に無機系廃液処理施設において現在稼働している鉄粉法による処理フローを示した。連続フロー方式の処理設備であり、毎時 200 リットルの無機系廃液を処理できる。主な受槽は重金属系原廃液用 4 槽、水銀系原廃液用 2 槽、ヒ素系原廃液用 2 槽、シアン系原廃液用 1 槽、フッ素系原廃液用 1 槽からなり、最大 4500 リットルの無機系廃液を貯留できる。処理水槽としては容積 6m<sup>3</sup> のタンクが 3 つ設置されている。

### 2.2 鉄粉法処理原理

鉄粉法処理の特徴<sup>[1,2,3]</sup>は、廃液を酸またはアルカリで最適 pH に調整してから鉄粉を加えたときに進行する以下の鉄粉反応によって有害金属、シアン化合物、フッ素等の除去が同時に達成されることである。

- ① 還元反応: 鉄粉が酸に溶解する時に生じる還元力を利用する反応、例えば、六価クロムの処理の際には三価クロムに還元する必要がある、 $\text{Fe}^0 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$ ,  $\text{Cr}^{6+} + 3\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 3\text{Fe}^{3+}$  このように酸性にして鉄粉を加えただけで化学還元が達成される。六価セレンの還元にもこの化学還元反応の利用が考えられる<sup>[4]</sup>。
- ② 置換反応: イオン化傾向の差を利用して鉄粉表面において鉄よりイオン化傾向の小さい金属、たとえば銅イオン、と鉄を置換する反応。  
つまり、 $\text{Fe}^0 + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^0$
- ③ 均一反応: 重金属を含有する弱酸性溶液に鉄粉を加えて強力な攪拌または微細な空気泡を吹き込む攪拌によって鉄粉の一部が溶解してだいに中性に近づく反応。
- ④ 中和反応: 重金属濃度が低い場合は、中和反応が進行して重金属水酸化物として沈澱する。
- ⑤ 共沈反応: 各種金属の沈澱生成の最適 pH は異なっている、しかし、鉄の溶解によって生じ

た鉄イオンを共沈剤として各種金属を一括して沈澱処理できる。

⑥ 吸着反応： 微酸性の廃液に鉄粉を加えると表面が活性化されて重金属の吸着がおきる。

上記のような鉄粉法処理原理が大学等の教育研究機関から発生する少量多品種の複雑な組成の無機系廃液の処理に有効に機能している<sup>[5]</sup>。

## 2.3 無機系廃液回収状況

図 2 に過去 20 年間の無機系廃液の回収状況を示した。最近の回収状況は、一般重金属系、水銀系の無機系廃液の回収量が各々毎年 2000 リットルを超える傾向にあり、またフッ素系廃液回収量も増加して来ている。他方、セレン系廃液は過去 5 年間の合計回収量が 917 リットルと少量であり、毎年約 200 リットル前後の発生状況であった。

## 3. セレン系廃液の処理試験および結果

### 3.1 試薬、装置及び測定方法

鉄粉は、同和鉄粉工業製特殊還元鉄粉 E-200 を使用した。

廃液中のセレン濃度は、既報<sup>[6,7,8]</sup>の前分離操作によって分離後に黒鉛炉原子吸光定量した。日立製 Z-8200 形偏光ゼーマン原子吸光装置に同社製パイロ化グラファイトチューブを取り付け使用した。試料の注入には同社製 SSC-300 形オートサンプラーを用いて 20 $\mu$ l を注入し、標準添加法で測定した。

pH の測定には堀場製 F-7AD 形 pH メーターを使用した。

空気中のセレン濃度は、所定濃度の硫酸酸性過マンガン酸カリウム溶液 10ml を入れた柴田科学製ミゼットインピンジャー及び柴田科学製バリアブルストロークポンプを用いて毎分 0.2 リットルの空気を吸引して液体捕集した後、さらに捕集液中の全セレンをテルル共沈分離し、黒鉛炉原子吸光測定に供してもとめた。

### 3.2 セレン系廃液中の状態別セレンの定量

無機系廃液処理施設に現在保管中のセレン系廃液の全量について廃液中の状態別セレン分析をおこなっている。まだ全数について分析は完了していないが、得られたセレンの分別定量結果を表 1 に示した。

セレン系廃液として回収したもののセレンの検出されない廃液から水質規制値(0.01mg/l)の数百倍の濃度の廃液まで広い濃度範囲を示した。しかし、いままでのところ、高濃度のセレン含有廃液は検出されなかった。

### 3.3 鉄粉法によるセレン系廃液処理のビーカー試験

無機系廃液処理施設の鉄粉法処理設備で処理するための予備的検討として鉄粉法による六価セレンの除去挙動について検討した。

六価セレン初濃度を 0.1mg/l から 100mg/l の濃度範囲とした合成廃水 100ml を 300ml ビーカーに調整

し、鉄粉を実処理設備での標準的な添加率(毎分 15g)に相当する量を加えてマグネティックスターラーで攪拌し、鉄粉処理を行った。鉄粉処理後の処理液を 0.45 $\mu$ m メンブランフィルターで吸引ろ過し、ろ液中の全セレン濃度を定量した。その結果を図 3 に示した。六価セレンが 1mg/l(ppm)以下であれば鉄粉法によって環境基準値(0.01mg/l)レベルまで処理できることがわかった。

### 3.4 処理試験法および工程分析結果

無機系廃液処理施設の鉄粉法処理設備においてセレン濃度が 1mg/l 以下となるように、二つの貯留槽中の重金属廃液(廃液整理番号 14-C-4、500 リットル、全セレン 0.021mg/l)と重金属系廃液(廃液整理番号 14-D-4、500 リットル、全セレン 0.029 mg/l)、および回収したセレン系廃液(試料番号 B-8、全セレン 4.89mg/l)を原水調整槽で混合してセレン系廃液処理試験に供した。通常の運転条件に設定して、運転開始後 155 分および 265 分経過した時点で処理フロー中の鉄粉反応槽、二次 pH 調整槽、高分子凝集剤槽、ろ過 pH 調整槽(吸着塔入り口)、最終 pH 調整層(吸着後液で処理水槽入り口)の 5 か所でサンプリングを行い、各サンプリング地点でのセレンの状態別の工程分析を行った。

セレン工程分析結果を表 2 に示した。運転経過時間に対しては大きな変動は認められなかった。このことから連続フロー方式による鉄粉法廃液処理が安定して稼働していることがわかった。

連続フローの 5 か所のサンプリング地点のうち、鉄粉反応槽、二次 pH 調整槽、高分子凝集剤槽の 3 地点のサンプルは 5 種 C ろ紙でろ過してから分析を行い、各地点での溶解性セレンの挙動を調べた。これらの溶解性セレンの挙動から鉄粉反応槽においてセレンが沈澱に固定されて除去されていることが確認できた。溶解性セレンの酸化数別濃度は、4 価セレンがほぼ検出限界レベルであって、溶解性セレンの大部分は 6 価セレンであることも確認できた。

活性炭塔、キレート樹脂塔の通液によって六価セレン濃度が更に下がっていたが、除去率は約 50%で(経過時間 265 分)あった。

### 3.5 セレン系廃液処理における作業環境測定法の検討

4 価セレンつまり亜セレン酸は塩酸酸性溶液に亜鉛粉などの金属粉を作用させると水素化セレン H<sub>2</sub>Se まで還元されて気化することは、気化分離法として分析化学的に利用されている。鉄粉も同様に還元力があり、鉄粉法によるセレン系廃液処理の際に、セレン化水素として空気へ移行することが考えられる。

そこで、鉄粉法処理時の空気中のセレンを液体捕集後に原子吸光定量した結果、塩酸濃度が高くなると 0.2mg/m<sup>3</sup> のセレン暴露限界<sup>[9]</sup>を超えることが分かった。

## 4. 結言

鉄粉法廃液処理設備により実セレン系廃液の処理試験を実施した結果、通常運転の処理条件において水質規制値の約 16 倍程度の低濃度セレンは処理さ

れることが分かった。また目的としていた空気中のセレンの液体捕集/原子吸光定量操作を検討し、作業環境測定のための基礎的知見を得た。更に高濃度のセレン系廃液を処理するためには、設定する酸濃度、酸の種類、鉄粉反応時間の鉄粉法処理への影響、またセレンの空気への移行挙動などをより詳細に検討し、その安全対策について検討して行く必要があると考えられる。

## 謝辞

本検討の実施についてご指導賜りました前実験環境管理室長・応用生物化学系佐藤誠吾教授に深謝いたします。

なお、

本検討の一部は文部科学省科学研究費補助金[奨励研究(B)16915026]の援助によるものです。

## 参考文献

- [1] 桂 鉄雄, 鉄粉による排水中の有害物質の一括処理法の問題点と処理効果, PPM, No.9, 24 (1976)
- [2] 田中 昭, 鈴木康生, 木村利宗, 桂 鉄雄: 鉄粉による排水中の重金属等の除去方法の開発, 季刊環境研究, 25, 1 (1979).
- [3] 木村利宗: 鉄粉法による排水中の重金属などの有害物質の処理, PPM, No.9, 47 (1982)
- [4] W.N. Marchant, Method for Removing Soluble Selenium from Acidic Waste Water, Unuted States Patent 3,933,635 (1976)
- [5] 三田村 孝, 奥墨 勇: 鉄粉法, 210-218, “大学等における廃棄物処理とその技術”, 大学等廃棄物処理施設協議会編(1988)
- [6] 柏木保人, 河寫拓治, 国府田悦男: 予備酸化後テルル共沈分離/黒鉛炉原子吸光法による高塩濃度廃水中の全セレンの定量, 分析化学, 44, 1033-1039 (1995)
- [7] Y. Kashiwagi, E. Kokufuta, Selective Determination of Selenite and Selenate in Wastewater by Graphite Furnace AAS after Iron(III) Hydroxide Coprecipitation and Reductive Coprecipitation on Palladium Collector Using Hydrazinium Sulfate, Anal. Sci. 16, 1215-1219 (2000)
- [8] 柏木保人, 廃水の水質管理分析のためのセレン状態分析法の開発, 筑波大学技術報告, No.23, 1-4 (2003)
- [9] 日本作業環境測定協会資料 No.50, 2001 ACGIH 化学物質と物理因子のTLVと化学物質のBEIs,

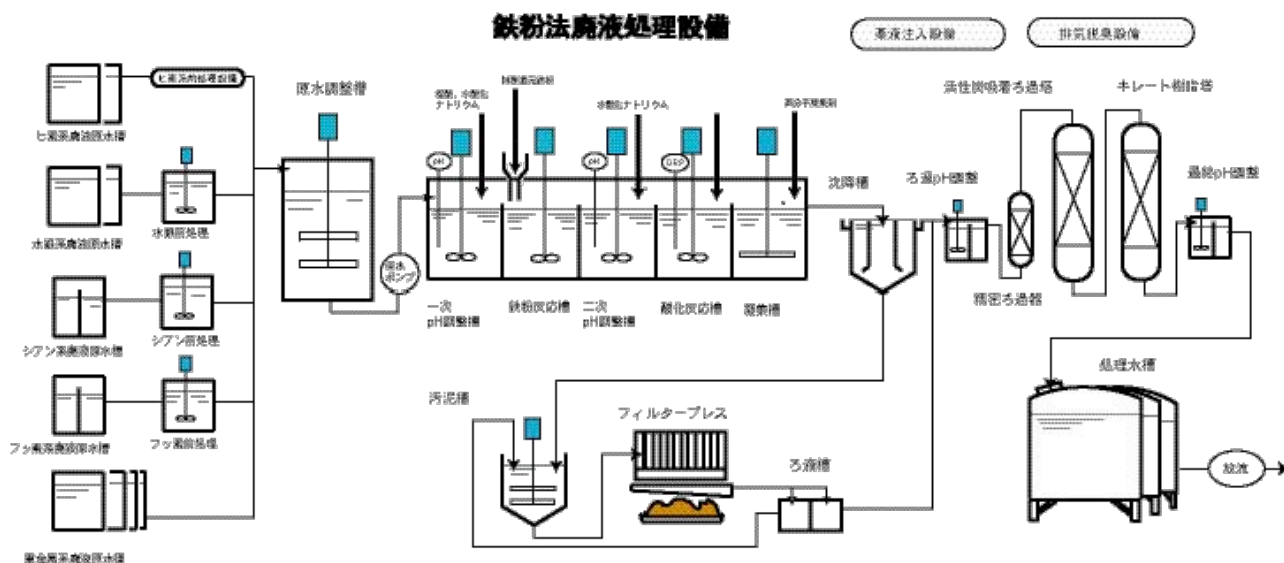


図1 筑波大学無機系廃液処理施設における鉄粉法処理設備の処理フロー

### 無機系廃液回収量の経年変化

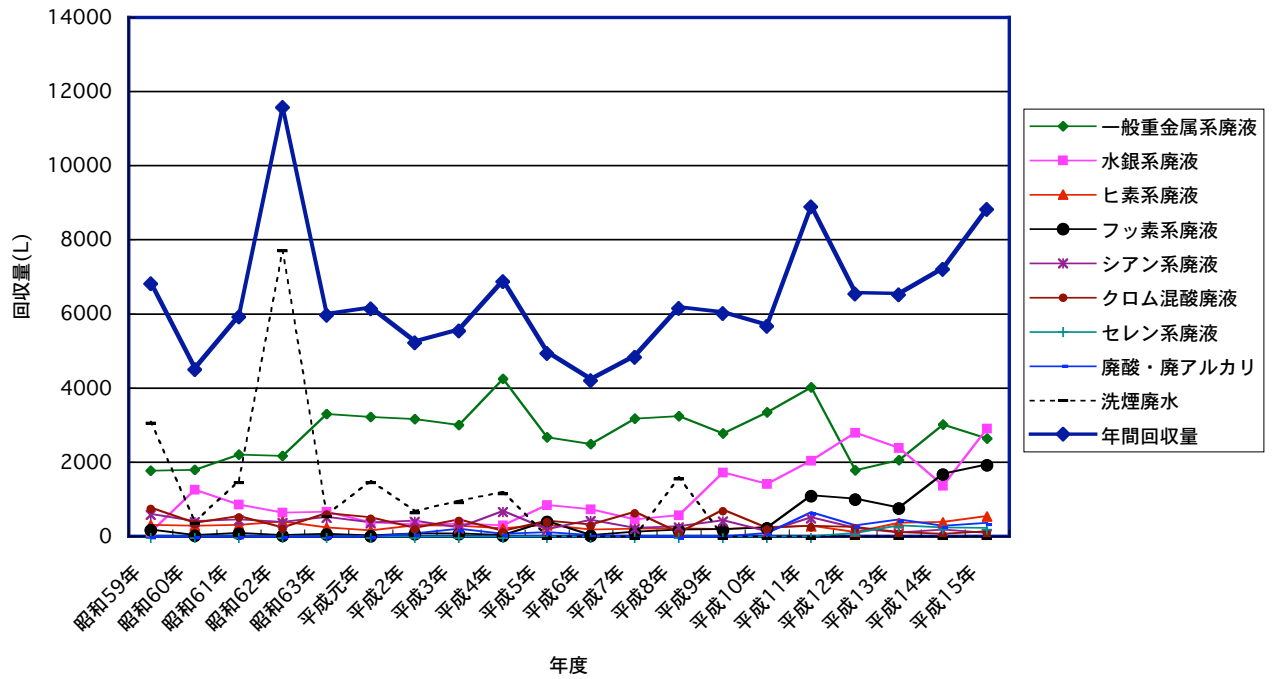
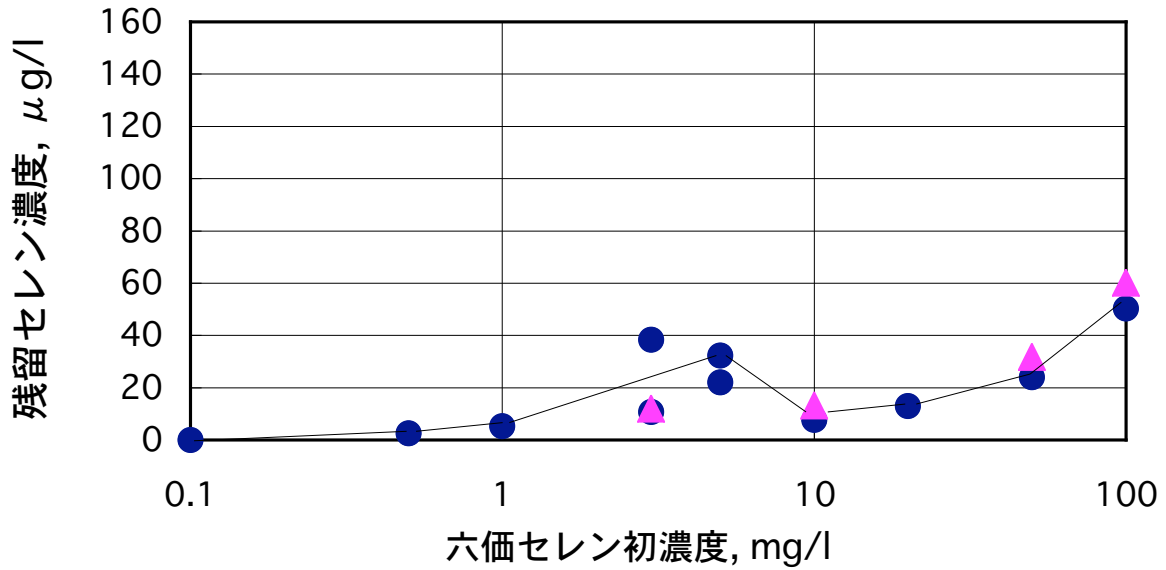


図2 無機系廃液の回収状況

### 鉄粉法によるセレン除去への六価セレン初濃度の影響



測定方法: ● テルル共沈/黒鉛炉原子吸光法; ▲ 過マンガン酸カリウム予備酸化/テルル共沈/黒鉛炉原子吸光法

図3 鉄粉法によるセレン系廃液処理における六価セレン初濃度の影響

表1 セレン系廃液中の状態別のセレン分析結果

試料番号	懸濁物質を含む全セレン(mg/l)	溶解性セレン(mg/l)			懸濁性セレン(mg/l)
		全セレン	4価セレン	6価セレン	
A-1	不検出	不検出			
A-2	6.24	5.88	0.19	5.69	0.36
A-3	0.004	不検出			0.004
A-4	不検出	不検出			
A-5	0.013	不検出			0.013
A-6	2.78	0.004			2.77
B-1	0.077	0.072	0.005	0.067	0.005
B-2	0.079	0.061	不検出	0.061	0.018
B-3	0.087	0.077	0.006	0.071	0.01
B-4	0.063	0.044	不検出	0.044	0.019
B-5	0.067	0.044	不検出	0.044	0.023
B-6	0.078	0.067	不検出	0.055	0.005
B-7	0.06	0.055	不検出	0.055	0.005
B-8	4.89	2.04	0.289	1.75	2.85
B-9	0.041	0.035	不検出	0.035	0.006
B-10	0.044	0.035	不検出	0.035	0.009
B-11	0.257	0.236	不検出	0.236	0.021

表2 鉄粉法処理設備におけるセレンの工程分析結果

経過時間(分)	測定項目	原水調整槽	鉄粉反応槽	二次 pH			最終 pH 槽
				調整槽	凝集槽	ろ過 pH 層	
0	pH	0.84					
155	pH		3.38	10.02	9.74	3.49	3.91
265	pH		3.3	10.07	9.74	9.69	3.74
0	全セレン(懸濁物を含む)	0.163					
0	全セレン	0.086					
155	全セレン		0.011	0.009	0.01	0.012	0.0021
265	全セレン		0.011	0.006	0.0059	0.0079	0.0025
0	4価セレン	0.047					
155	4価セレン		0.005	0.001	0.002	0.004	0.0005
265	4価セレン		不検出	0.0007	0.0006	0.0028	不検出
0	6価セレン	0.039					
155	6価セレン		0.006	0.008	0.008	0.008	0.0016
265	6価セレン		0.011	0.0053	0.0053	0.0051	0.0025

( mg/l )