

# セレンとその処理

真島敏行

京都大学環境保全センター

## 概要

セレンという元素は一般になじみの薄い物質である。京都大学における研究においても、有機化学の分野で使われる以外はほとんど使用されていない。しかし、セレン化合物は工業的に多方面で利用されており、平成 11 年からは排水基準の一項目として規制されはじめている。また、人間にとっても微量必須元素であること、過剰に摂取すると有害作用がはたらくことは注視する必要がある。

京都大学有機廃液処理装置（KYS）では学内で発生する有機廃液を焼却処理しているが、その中に含まれるセレンは洗煙水中に移動している。その後、この洗煙水は定期的には下水道に排出されているが、ほとんどの場合、排水基準値を超えている。そこでセレン処理について検討してみた。

## 1 セレンとは

### 1.1 セレンの性質と用途

セレンは灰色で、光沢のある固体であり、金属セレンは毒性が低いものの化合物の毒性は高い。その用途は塗料、顔料、ガラス、合成樹脂の着色、金属合金、ゴムの硬化などに利用されている。また、光の強さに応じ、導電率が変化するため、光電池や光電管、乾式 X 線撮影版などにも利用されている。

### 1.2 セレンの働き

セレンは、抗酸化作用があり、過酸化脂質の分解酵素の成分が老化防止としても働き、ビタミン E の 50～100 倍の効果がある。その外、癌の抑制効果、シミ予防効果、消炎作用、血液凝固の抑制作用などがあり、50  $\mu\text{g}$ /日以上必要であるが、250  $\mu\text{g}$ /日以上摂取すると逆に有害である。

## 2 セレンの欠乏と過剰摂取

### 2.1 セレンの欠乏

セレンの摂取量が少なくなった時には成長障害や関節炎、肝臓障害、動脈硬化などが起こりやすく、また克山病という病気で心不全症状を示し、味覚障害、白内障にもなる。

### 2.2 セレン過剰

セレンを取りすぎると、慢性症状としては、疲労感、焦燥感、脱毛や爪の変化がおこる。急性症状では吐き気、悪心、嘔吐、うつ状態、皮膚炎、胃腸障害、呼吸困難になり、呼気のニンニク臭もおこる。

動物ではアルカリ病や旋回病といった奇病により異常動作がおこり、急死する場合もある。この毒性回避には、5ppm 以下のヒ素が含まれた飼料を投与することが望ましい。一般には 0.15ppm 程度のセレン摂取が好ましい。

### 3 セレンの化学形態

セレンは非金属であり、両性元素でもある。イオン化傾向は小さいが、電気陰性度は大きく、各種の元素との反応は大きいものと考えられる。それだけに処理をすることになると、困難である。しかも平成 11 年まで排水基準がなかっただけに、セレン処理の報告事例も少ない。

セレンの形態は、金属態セレン ( $\text{Se}^0$ )をはじめ、セレン化物 ( $\text{Se}^{2-}$ )、亜セレン酸 ( $\text{SeO}_3^{2-}$ )、セレン酸 ( $\text{SeO}_4^{2-}$ )そして有機態セレンになりうる。KYS に持ち込まれるセレン化合物のひとつにはフェニルセレンクロライド ( $\text{PhSeCl}$ ) があげられ、焼却後の洗煙水中には、亜セレン酸 (4 価) 3、セレン酸 (6 価) 1 の比で含まれている報告もある。一般に亜セレン酸の処理はセレン酸に比べ、容易である。

### 4 セレンの処理

#### 4.1 セレンの処理方法

セレンの除去には下記のような方法が考えられているが、作業性や経済性の外、その処理下限値が排水基準値の  $0.1\text{mg/l}$  以下をみたすかが問われるところである。

- 藻類や嫌気性菌を使った微生物の利用法
- 鉄塩を使った凝集沈殿法による共沈
- イオン交換法
- アルミナによる吸着
- 鉄粉法による共沈

#### 4.2 フッ素添加法

フッ素溶液からフッ素を沈殿除去する時に使われるのはカルシウム ( $\text{Ca}$ ) 塩であり、次の反応式になる。



この時、セレンが含まれていると  $\text{CaF}_2$  と共沈することが分かった。図 1 のように 4 価セレン ( $\text{SeO}_3^{2-}$ ) と 6 価セレン ( $\text{SeO}_4^{2-}$ ) に差があり、4 価セレンの方が除去が容易である。

#### 4.3 pH の影響

フッ素の処理を  $\text{Ca}$  塩を使った場合、中性領域が最も効果的である。この処理法にセレンを共沈させた場合、図 2 のように pH5 以上でセレン濃度の低下が見られる。フッ素も排水基準が設けられているため、両方の元素を下げる必要がある。よって pH7 付近での処理が適当である。

##### 4.2.3 添加フッ素量の影響

$\text{CaF}_2$  共沈法によってセレンを処理する場合、添加するフッ素濃度によって差があるかどうかを 4 価セレン溶液でテストしてみたところ、図 3 のようになった。添加フッ素濃

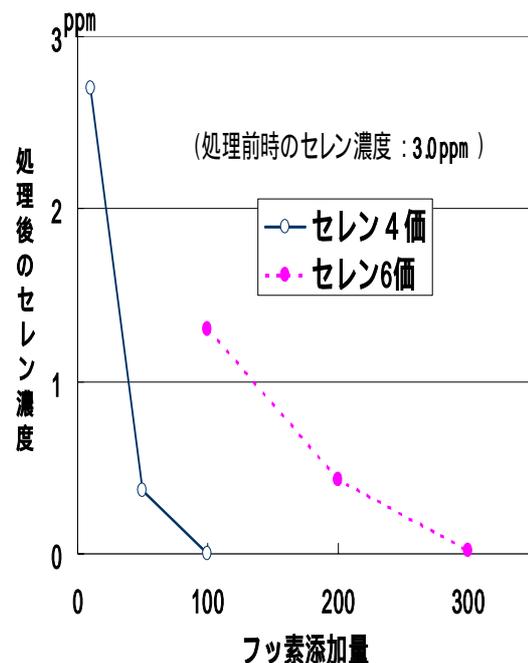


図1 セレン処理におけるフッ素添加の影響

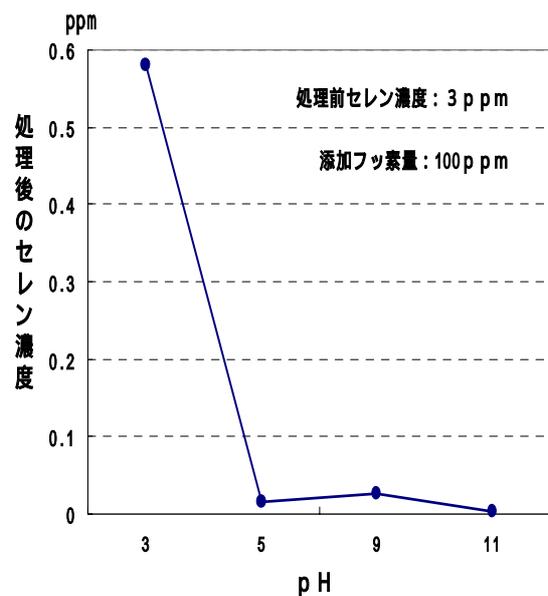


図2 セレンの $\text{CaF}_2$ 共沈処理時におけるpHの影響

度を 100ppm よりも 200ppm、つまりフッ素を多く加えた方が処理後のセレン濃度低い処理水が得られた。

ここでひとつ注目すべきは、フッ素を多く添加すればより効果的であるものの、フッ素そのものも排水基準のある物質であるからむやみに加えすぎことは控えるべきであり、セレン濃度を期待値に下げることのできる最小量を見極めるべきである。

#### 4.4 KYS におけるセレン処理

KYS で発生した洗煙水の処理前のフッ素濃度は平均 200ppm を超えており、常に排水基準値である 8ppm よりはるかに高い値を示している。そのため必然的にカルシウム塩を使ったフッ素処理を強いられている。よって、このフッ素処理そのものがこれまで述べてきた  $\text{CaF}_2$  共沈法によるセレン処理を行うことになる。図 4 の蛍光 X 線チャートはその沈殿物を測定したものであるが、セレンのピークもはっきり計測されていることが分かる。

しかし、洗煙水中には  $\text{NaCl}$  をはじめ、各種の塩や重金属イオンが含まれており、セレン処理においても妨害作用がはたらいっている。そのため、併用して塩化第一鉄を添加するなどしてさらなる低減することも考えられる。

#### おわりに

セレン処理は一般に簡単ではない。以前から鉄塩による共沈法が最も利用されていたのであるが、 $\text{CaF}_2$  共沈法も効果のあることが分かった。KYS において、常にフッ素が含まれていることにより発見したことであるが、フッ素のない溶液の場合はフッ素を添加する必要がある。しかし、他の物質の処理時でもよくあることだが標準液や模擬液のように不純物が入っていない場合は理想的な処理となることがあっても、実廃液では何種類もの塩類や、多くの化合物が含まれるとなると、妨害や干渉作用が加わり、必ずしもうまくいかない。ある程度の限界はやむをえないが、可能な限り処理法を駆使してセレンのより低減化を計ることが求められる。出来れば、廉価で簡単で、より少ないエネルギーで済み、発生するスラッジも少なめで、なおかつ公害を発生しない方法が望ましい。

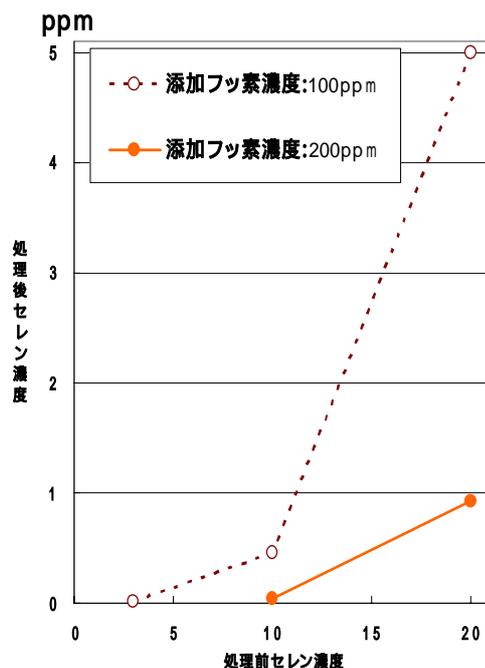


図3 セレン ( ) の  $\text{CaF}_2$  共沈処理時における添加フッ素濃度の影響

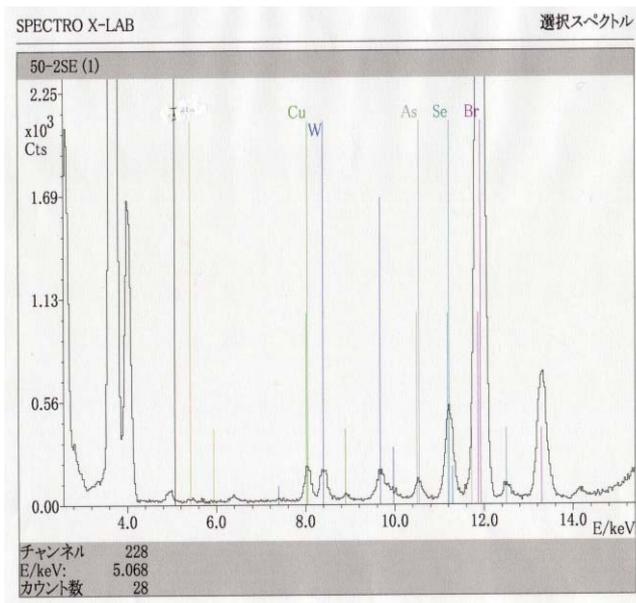


図4 洗煙水 Ca 処理後の沈殿物の蛍光 X 線チャート