

論文 (Original)

CaMoO₄凝集体添加凝集沈殿法を用いた排水からの低濃度モリブデンの除去効果の検討

井上 充, 岡村和雄, 秀平敦子
(環境技術部)

Efficiency of removing low-concentration molybdenum from wastewater by coagulating sedimentation method and adding the aggregate of CaMoO₄

Mitsuru INOUE, Kazuo OKAMURA, Atsuko HIDEHIRA
(Environmental Technology Division)

Summary

The efficiency of removing low-concentration molybdenum from wastewater was examined by the coagulating sedimentation method and adding the aggregate of molybdic acid calcium (CaMoO₄).

In order to select the optimum processing experiment, a laboratory test by batch processing was carried out for pH adjustment, mixing, settling and discharging of supernatant water after placing the aggregate of CaMoO₄ made beforehand, wastewater containing molybdenum, and calcium chloride in a reactor.

The aggregate of CaMoO₄ was made by adding calcium chloride to molybdenum solution. With the aggregate of CaMoO₄ which had been made with solution containing 10000 mg · l⁻¹ of molybdenum, sedimentation and separation of the supernatant water and the aggregate of CaMoO₄ were successfully achieved.

The optimum processing condition was calcium addition to give a Ca/Mo ratio (Ca concentration in the solution/Mo concentration in the solution) of 1 or more, processing time of about ten minutes or more, and mixing speed such that CaMoO₄ did not precipitate. Moreover, in removal efficiency tests using a control system without the aggregate of CaMoO₄, almost no molybdenum was removed.

The molybdic removal efficiency of sequencing batch processing was 90% or more with a Ca/Mo ratio of 5 or more and processing time of six hours or more.

It was thought that part of the crystal sodium chloride, etc. bonded on the aggregate of CaMoO₄ as the coagulating reaction progressed.

When the molybdic removal efficiency was examined with actual industrial wastewater, the removal efficiency was 92-98%.

Key words: molybdenum, coagulating sedimentation method, molybdic acid calcium, industrial wastewater, calcium chloride

1 はじめに

モリブデン (Mo) は合金, 触媒, 潤滑剤, 電子材料, 色素顔料, 蛍光灯のフィラメント製造等¹⁾に幅広く使用されている金属であるが, 経口毒性があり, 人の健康の保護のため全国の公共用水域でのモニタリングが必要な環境監視項目 (指針値: 0.07 mg · l⁻¹) となっている。しかし, 排水規制項目に指定されていないため, 使用工場では十分な Mo 処理が施されていないのが現状である。

平成 12 年度には県内でモニタリングによって Mo の地下水汚染 (指針値の約 3.7 倍の Mo 検出) が明らかになり, 使用工場の排水処理技術の開発が急務となった。このため, 効率的で低コストの Mo 除去方法として, 塩化カルシウム (CaCl₂) を用いた凝集沈殿法の開発を行った。この方法では, 高濃度排水については pH7.5 の条件下で不溶性のモリブデン酸カルシウム (CaMoO₄) 凝集体を生成し, Mo を良好に除去²⁾できた。しかし,

100 mg・l⁻¹ 以下の低濃度 Mo 排水は凝集体を生成しなくなり、ほとんど除去できないことが分かった。

このため、低濃度 Mo 排水については、新たに別の処理法を研究する必要が出てきた。

低濃度の Mo 除去技術としてはイオン交換法³⁾、吸着法⁴⁾、共沈法⁵⁾等が提案されているが、効率的及び低コスト化で難点があると言われている。一方、凝集沈殿法は処理効率の高いこと、コストが低いこと、維持管理が容易であること等の優れた特徴を持っているが、凝集体を生成しない低濃度の Mo 含有排水には利用できない。

そこで、低濃度の Mo 排水でも凝集体を生成させる改善策として、低濃度のリン処理法として開発された晶析法⁶⁾の利用が考えられる。この処理法は、低濃度のリン排水を核となるリン酸カルシウムを成分とする骨炭等に接触させると、骨炭表面に不溶性のリン酸化合物が析出し、リンが除去される。このことは、低濃度 Mo 排水についても同様に核となる CaMoO₄ 凝集体（以下、核凝集体とする。）と混合条件下で凝集反応を行えば、良好な除去が期待できると考えられる。

本研究は Mo 含有排水と核凝集体を混合させた中に、CaCl₂ 溶液を添加して低濃度 Mo 排水を除去する CaMoO₄ 凝集体添加凝集沈殿法について、簡易試験による核凝集体の沈降性、

回分処理による CaCl₂ 溶液の添加量等の適正処理条件、連続回分処理による適正処理条件下での Mo 除去率等について検討を行った。

2 実験方法

2.1 核凝集体原液の作製

核凝集体原液は、ビーカーに Mo 濃度が 50000mg・l⁻¹ になるようにモリブデン酸ナトリウム二水和物 (Na₂MoO₄ · 2H₂O) 130g を入れ、超純水で溶解後、溶液中のカルシウム (Ca) 濃度と Mo 濃度の濃度比 (Ca/Mo 比) が 1 になるように CaCl₂ を 80 g を加え、超純水で 1 L に定容し、pH7.5 に調整しながら 24 時間凝集反応させて作製した。

2.2 核凝集体溶液の適正濃度試験

100ml 共栓付きメスシリンダーに定容後の Mo 濃度が 200 ~ 50000mg・l⁻¹ になるように核凝集体原液を所定の量を加え、超純水で 100ml に定容し、5 回転倒攪拌して上澄水と核凝集体を分離させた後、60 分間静置させた。上澄水の濁り具合を確認するため、660nm の吸光度⁷⁾を測定した。また、沈降した核凝集体の沈降体積割合（沈降体積量/100ml × 100）も求めた。

2.3 Mo除去効果

2.3.1 回分処理実験

200ml のビーカーに定容後の核凝集体由来の Mo 濃度が 10000mg・l⁻¹ となるように核凝集体原液 20ml を加え、同じく定容後の Mo 濃度が 100mg・l⁻¹ になるように Mo 含有排水と 16g・l⁻¹ の CaCl₂ 溶液を一定量加え、超純水で 100ml に定容した。pH7.5 に調製しながらマグネチックスターラーと攪拌子を用いて 10 分間の攪拌を行った後、30 分間の静置を行った。上澄水を 50ml 引き抜いた後、5C のろ紙を用いて上澄水をろ過し、ろ液中の Mo 濃度を求めた。

Mo 除去率は以下の式で求めた。

$$\frac{(F\text{Mo} - S\text{FMo}) \times 100}{F\text{Mo}}$$

FMo：実験開始直前のろ液中の Mo 濃度

SFMo：上澄水のろ液中の Mo 濃度

なお、実験開始直前のろ液中の Mo 濃度 (FMo) は、Mo 含有排水を入れた後に、溶液濃度を一定にするための攪拌を行うが、その際、Mo 処理が若干進み、Mo 濃度が低下することが分かったことから、計算値の 100mg・l⁻¹ を用いた。Mo の分析は ICP 発光分光分析法⁸⁾で行った。また、攪拌速度は 200 回転・min⁻¹ 及び水温は 23 の処理条件で行った。

2.3.2 連続回分処理実験

本実験は、回分処理の繰り返しであるが、第 1 回目の回分処理については 2.3.1 の回分処理実験に従って行った後、第 2 回目以降からは 100mg・l⁻¹ の Mo 含有排水を 50ml 入れること及び核凝集体原液を入れないこと以外は第 1 回目の回分処理と同様な操作を行った。第 2 回目以降の Mo 除去率は以下の式で求めた。

$$\frac{(I\text{Mo} - S\text{FMo}) \times 100}{I\text{Mo}}$$

I Mo：Mo 含有排水の Mo 濃度

SF Mo：上澄水のろ液 Mo 濃度

なお、引き抜いた上澄水は 2.3.1 の回分処理実験と同様な操作で調整し、分析を行った。

実験は Mo 含有排水及び実排水の両者を用いて行った。また、Mo 含有排水については、CaCl₂ 溶液を全く添加しない条件についても併せて行った。

3 実験結果及び考察

3.1 核凝集体溶液の適正濃度

添加した核凝集体が静置後に沈降性の悪化により上澄水中に核凝集体が分散して濁ったり、沈降体積割合が高かったりすると、引き抜くことができる上澄水量は制限されるため、前もって添加する沈降性の特性について検討しておく必要がある。核凝集体溶液作製時の Mo 濃度と静置後の上澄水の吸光度及び沈降体積割合（沈降体積量 / 100ml × 100）の関係について調べた。その結果を Fig.1 及び Fig.2 に示す。

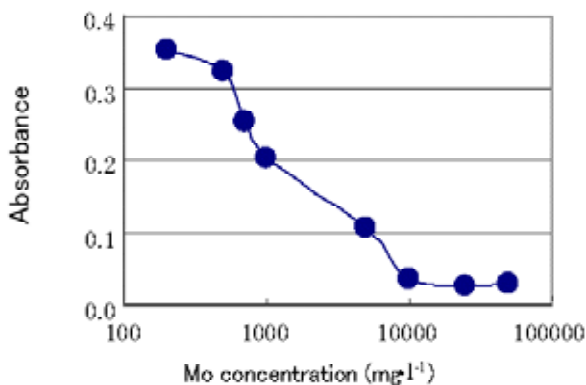


Fig.1 Turbid conditions of the supernatant water

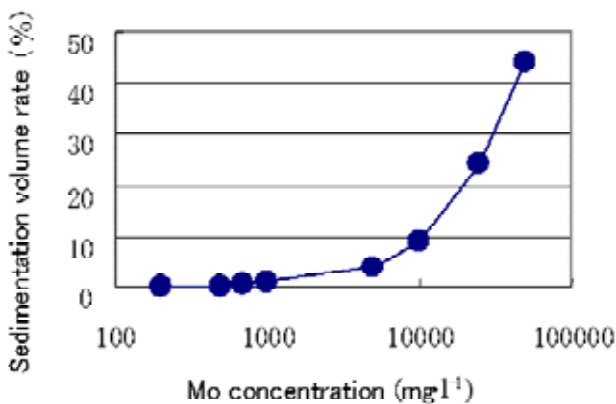


Fig.2 Sedimentation conditions of the aggregate of CaMoO₄

Fig.1に示すように、Mo 濃度が 10000mg・l⁻¹ までは、Mo 濃度が高くなるに従って吸光度はほぼ直線的に低下した。これは、Mo 濃度が高くなるに従って凝集性が良くなり、上澄水に分散する核凝集体が減少したためと考えられる。いわゆる、上澄水の濁りが改善され、透明性が良くなったためである。Mo 濃度をさらに高くした核凝集体溶液では凝集性が一層向上し、上澄水に分散する核凝集体はほぼ完全になくなり、吸光度はゼロ付近となった。

しかし、Fig.2に示すように、Mo 濃度が高くなった核凝集体溶液は沈降体積割合が高くなり、それに伴って引き抜くことができる上澄水の液量は減少した。また、Mo 濃度が高くなると多量の核凝集体溶液の作製と添加物質を必要とする等の経済的課題も生じる。

このことから、処理時の核凝集体溶液は Mo 濃度で 10000mg・l⁻¹ となるように調整したものをを用いることが最適と考えられた。

3.2 回分処理実験によるMo除去特性

3.2.1 Ca添加量の影響

処理開始時に加える CaCl₂ 溶液の最も効率的な添加量を調べるため、Ca/Mo 比相違による Mo 除去率の関係について検討した。その結果を Table 1 に示す。Ca/Mo 比は 1,3,5 までの 3 段階で行った。なお、ここでの Ca/Mo 比には CaMoO₄ 凝集体由来の Mo は含まれていない。また、核凝集体を添加しない条件についても併せて行ったが、その場合には Ca/Mo 比が 50 についても行った。

Table 1 Effect of adding the aggregate of CaMoO₄

Ca/Mo	Mo removal efficiency (%)	
	control	Addition
1	4.2	98
3	4.3	98
5	4.3	98
50	2.6	-

Mo 除去率は、いずれの Ca/Mo 比でも 98% と極めて良好であったが、核凝集体を加えない条件では、Ca/Mo 比で 50 に増やしても CaMoO₄ の凝集体はほとんど観察できず、除去率は数%程度であった。

このため、核凝集体を添加する凝集沈殿法は、低濃度 Mo 排水の処理法として効果的な手法であることが判明した。また、CaCl₂ 溶液の添加量を増やしても Mo 除去率の向上は確認されなかったことから、今回の実験結果より、Ca/Mo 比 1 が最適と考えられた。

3.2.2 攪拌時間の影響

攪拌時間と Mo 除去率の関係について検討した結果を Fig.3 に示す。

攪拌時間は 2 ~ 120 分間までの 7 段階で行った。なお、攪拌時間以外は 2.3.1 と同じ条件で行った。

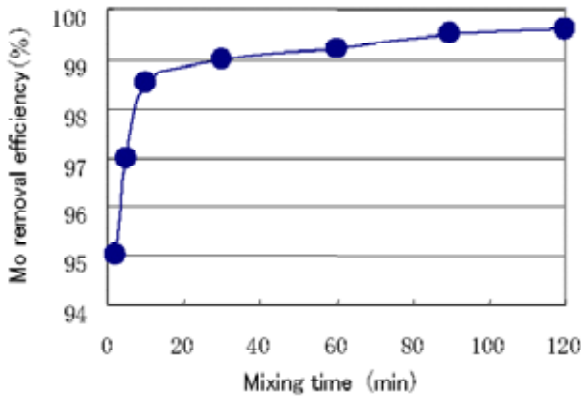


Fig.3 Relationship between mixing time and Mo removal efficiency

Mo 除去率は、攪拌時間が 2 ~ 10 分間までは時間と共に急激に上昇し、2 分で 95 %、5 分で 97 % 及び 10 分で 98.7 % となった。30 分以降の攪拌時間は約 99 % でほぼ一定であった。

このことから、攪拌時間については、 CaMoO_4 の生成がほぼ終了すると想定される 10 分間程度が適当と考えられた。

3.2.3 攪拌速度の影響

攪拌速度と Mo 除去率の関係を Fig.4 に示す。攪拌速度は 100 ~ 800 回転 min^{-1} での 4 段階で行った。なお、攪拌速度以外は 2.3.1 と同じ条件で行った。

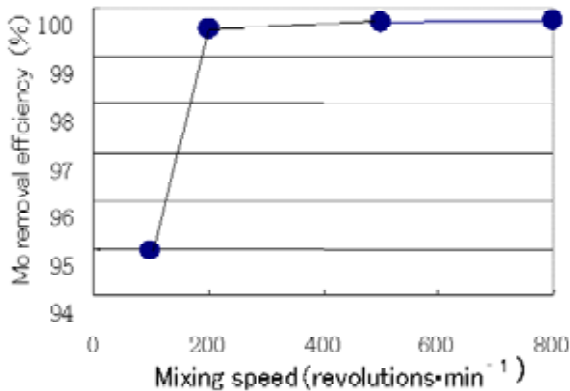


Fig.4 Relationship between mixing speed and Mo removal efficiency

Mo 除去率は、攪拌速度が 200 回転 $\cdot \text{min}^{-1}$ 以上では 99.5% 以上と良好であったが、100 回転 $\cdot \text{min}^{-1}$ になると若干除去率が低下して 95% となった。これは、攪拌速度の低下によって核凝集体の一部が底部に沈降し、核凝集体との接触効率が低下することで、 CaMoO_4 生成に影響を与えたものと考えられた。

このことから、攪拌速度については、核凝集体が底部に沈降しない程度以上の攪拌で行うことが適当と考えられた。

3.2.4 水温の影響

水温と Mo 除去率の関係を Fig.5 に示す。水温 5 ~ 23 までの 5 段階で行った。なお、水温以外は 2.3.1 と同じ条件で行った。

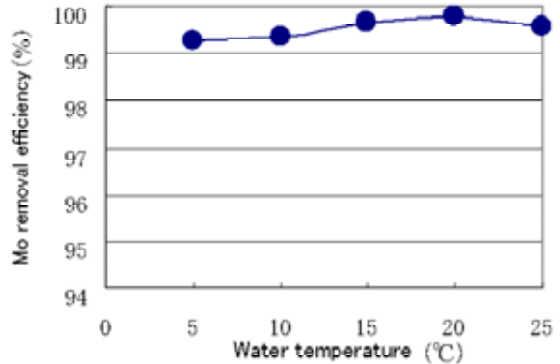


Fig.5 Relationship between water temperature and Mo removal efficiency

Mo 除去率は、今回検討した水温 5 ~ 23 の範囲ではほぼ 100 % に近い良好な値を示し、水温が低下しても除去率にはほとんど影響しないことが分かった。

このことから、低水温でもほとんど影響を受けずに良好な処理ができるものと考えられた。

3.2.5 共存物質の影響

1000 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ の硫酸イオン又は炭酸イオンの共存下と Mo 除去率の関係を Table 2 に示す。なお、Ca/Mo 比以外は 2.3.1 と同じ条件で行った。

Table 2 Influence of coexistence substance

coexistence substance	Ca/Mo	Mo removal efficiency (%)
Control	1	98
Sulfate ion	1	98
Carbonate ion	1	85
	2	96
	3	97

硫酸イオンについては、共存物質を添加しなかったコントロールと Mo 除去率が同等であった。このことから、Mo 濃度の 10 倍程度までは Mo 除去率に影響しないものと考えられた。

炭酸イオンについては、Ca/Mo 比 1 の Mo 除去率は 85% とコントロールと比べて低く、影響が確認された。そこで、 CaCl_2 溶液を加える量を多くして Ca/Mo 比 2 で検討したところ、Mo 除去率

が 96%と飛躍的に向上した。さらに Ca/Mo 比を 3 に上げたところ、若干向上した。

このことから、炭酸イオンが共存する場合には、塩化カルシウムの添加量を多くすれば、Mo 除去率の低下を防止できるものと考えられた。

3.2.6 Mo初期濃度の影響

Mo 初期濃度と Mo 除去率の関係について検討した結果をFig.6に示す。Mo 初期濃度は 5 ~ 100mg・l⁻¹ での 4 段階で行った。なお、Mo 初期濃度以外は 2.3.1 と同じ条件で行った。

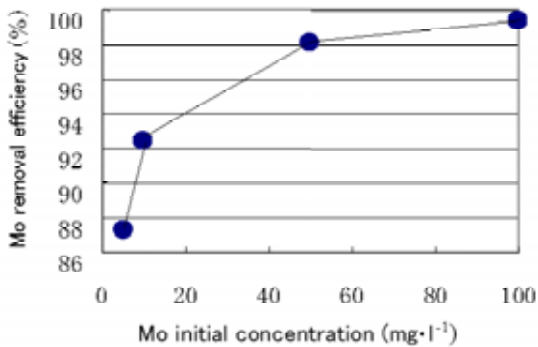


Fig.6 Relationship between Mo initial concentration and Mo removal efficiency

Mo 除去率は、Mo 初期濃度 10mg・l⁻¹ まではほぼ良好であったが、5mg・l⁻¹ になると悪くなった。なお、Mo 除去率は Mo 初期濃度 5mg・l⁻¹ で 87%、10mg・l⁻¹ で 92%、50mg・l⁻¹ で 98%及び 100mg・l⁻¹ で 99%であった。

このことから、CaMoO₄ 凝集体添加凝集沈殿法は、Mo 初期濃度 10mg・l⁻¹ まではほぼ良好に処理できることが分かった。

3.3 連続回分処理実験によるMo除去特性

3.3.1 Mo除去率

これまでは、1 回の回分処理実験で Mo 除去率の評価を行ってきたが、本実験は回分処理を繰り返す実験であるため、核凝集体が交換及び追加することなく、同じ核凝集体が繰り返し使用される。

回分処理の繰り返し回数と Mo 除去率の関係を Fig.7に示す。なお、Ca/Mo 比は 1で行った。また、CaCl₂ 溶液を添加しない条件についても併せて行った。

Mo 除去率は回分処理の繰り返し回数が 4 回までは 90 %以上と良好であったが、繰り返し回数が増えるに従って急速に低下した。この原因は蛍光 X 線解析の定性試験等によって、同じ核凝集体を繰り返し使用していると、核凝集体表面の一部に塩化ナトリウム等の結晶が付着し、このことが流入水の Mo と添加した CaCl₂ とで反応する

CaMoO₄ 凝集体の生成速度に影響を与えたものと考えられた。

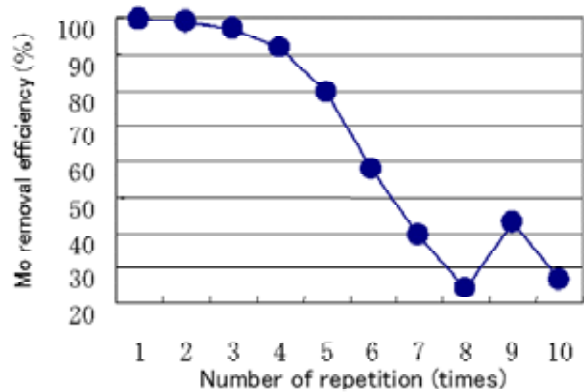


Fig.7 Mo removal efficiency by the sequencing batch processing (Ca/Mo ratio=1)

また、添加した核凝集体由来の CaCl₂ によって流入水の Mo が除去される可能性が考えられるため、CaCl₂ を全く添加しない条件での連続回分処理実験と Mo 除去率の関係について調べた。その結果をFig.8に示す。

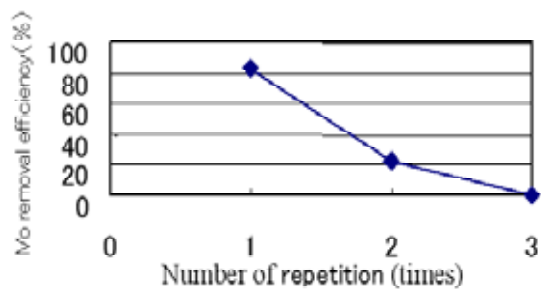


Fig.8 Mo removal efficiency by the sequencing batch processing (Ca/Mo ratio=0)

最初の 1 回目は良好な Mo 除去率が得られたが、2 回目以降からは急激に除去率が低下した。このため、核凝集体由来の CaCl₂ による Mo 除去率への影響はほとんど無いと考えられた。

3.3.2 Ca/Mo比の影響

Ca/Mo 比を上げることで Mo 除去率の改善が図られるかどうかを調べるため、Ca/Mo 比と Mo 除去率の関係について検討した。両者の関係をFig.9に示す。なお、Ca/Mo 比は 3 及び 5 で行った。

Mo 除去率は最初の 3 回までは両者共にほぼ 100 %と良好であったが、その後、徐々に低下し、繰り返し回数が 6 回目あたりから 90 %以下になった。その後も徐々に低下したが、繰り返し回数が 9 回目になると、若干回復傾向を示した。両者共にほぼ同じ傾向の除去率が得られたが、Ca/Mo 比 5 の方が比較的良好な除去率を示した。

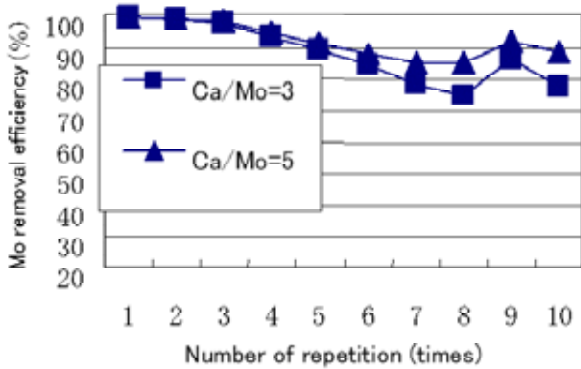


Fig.9 Mo removal efficiency by the sequencing batch processing (Ca/Mo ratio= 3 and 5)

このことから、Ca/Mo 比を上げることで Mo 除去率が改善できることが分かった。これは、Ca 濃度が増加することで、上記で述べたような課題を解消し、CaMoO₄ 凝集体の生成速度が速くなったためと考えられる。

3.3.3 攪拌時間の影響

攪拌時間を長くすることにより Mo 除去率の改善が図られるかを調べため、攪拌時間と Mo 除去率の関係を Fig.10 に示す。攪拌時間は 0.13 ~ 24 時間までの 7 段階で行った。なお、3.3.2 の実験を引き継いで、11 回目の回分処理を行う際、攪拌時間を 24 時間まで行い、その間 7 回の試料採取を行った。

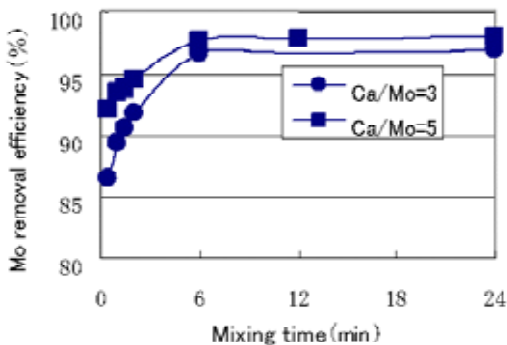


Fig.10 Relationship between Mo initial concentration and Mo removal efficiency

Mo 除去率は、Ca/Mo 比が 3 及び 5 共に攪拌時間が長くなるに従って向上し、約 6 時間以降はほぼ一定となった。このことから、攪拌時間を 6 時間以上と長くすることで Mo 除去率が向上するものと考えられた。

そこで、Mo 除去率の良かった Ca/Mo 比 5 及び攪拌時間 6 時間の処理条件で連続式回分処理を行った。その結果を Fig.11 に示す。

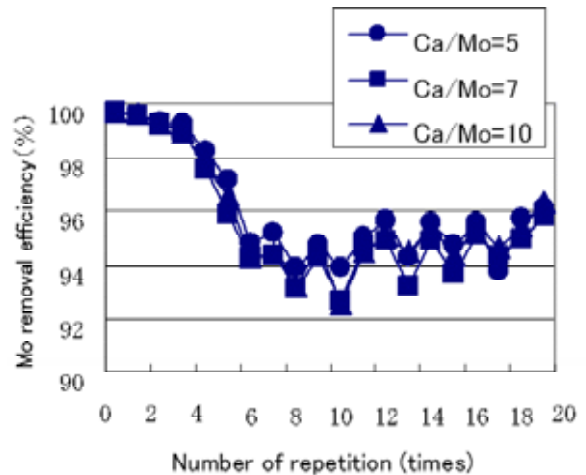


Fig.11 Mo removal efficiency by the sequencing batch processing (Ca/Mo ratio= 5,7 and 10)

最初の 5 回目までは Mo 除去率が 98% と良好であったが、その後徐々に低下し、繰り返し回数が 7 回目以降は 94 ~ 96 % の範囲内であった。また、Ca/Mo 比をさらに上げた 7 及び 10 について同様な処理条件で行ったところ、Ca/Mo 比 5 とほぼ同等の Mo 除去率を示した。

このことから、攪拌時間を長くすれば Mo 除去率も向上することが分かったが、Ca/Mo 比をあまり上げても除去率の向上に結びつかないことが分かった。

3.3.4 静置時間の効果

ここまでは、30 分間静置後の引き抜いた上澄水のろ液で Mo 除去率を調べてきたが、実際の排水処理を想定した実験を行うため、ろ過しない条件下での除去率について検討した。実験結果を Fig.12 に示す。

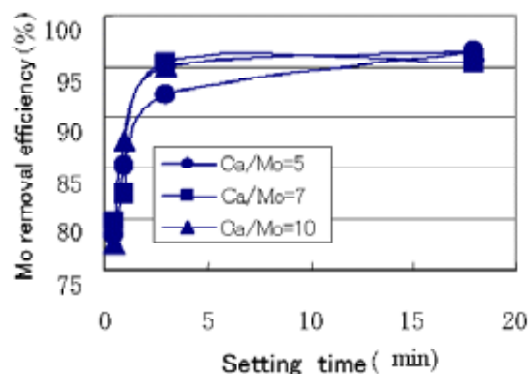


Fig.12 Relationship between setting time and Mo removal efficiency

静置時間 0.5 ~ 17 時間までの 4 段階で行った。なお、3.3.3 の実験を引き継いで、繰り返し回数 21 回目の回分処理を行う際、静置時間を 17 時間まで行い、その間 4 回の試料採水を行った。

静置時間 3 時間までは、静置時間が長くなるに従って上澄水に含まれる Mo 濃度は減少し Mo 除去率は向上し、それ以降はほぼ一定であった。このことから、静置時間は 3 時間程度が適当と考えられた。

以上の結果を基に再度、連続回分処理を 10 回行ったところ、90 ~ 95 % と良好な Mo 除去率が確認された。なお、この時の処理条件は Ca/Mo 比が 5、攪拌時間が 8 時間及び静置時間が 3 時間であった。

3.3.5 実排水での効果

これまで得られた処理条件下による実排水の Mo 除去率を確認するため、Mo 使用工場の実排水（約 $100\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ）を用いて、除去率の検討を行った。実験結果を Fig.13 に示す。

なお、処理条件は Ca/Mo 比が 5、攪拌時間が 8 時間、静置時間が 3 時間及び流入及び引き抜きが各 1 時間である。なお、本実験については実装置を想定して、流入及び引き抜き時間を確保した。

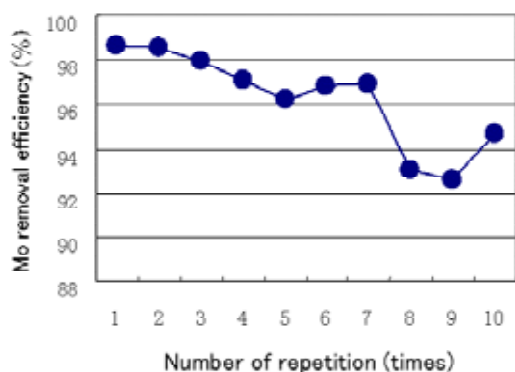


Fig.13 Relationship between actual industrial wastewater and Mo removal efficiency

Mo 除去率は、繰り返し回数が 8 回目以降になると若干低下する傾向を示したが、全体的には 92 ~ 98% と良好であった。

このことから、 CaMoO_4 凝集体添加凝集沈殿法は実排水についても良好に処理できることが確認された。

4 まとめ

低濃度の Mo 含有排水と核凝集体を混合させた中に CaCl_2 溶液を添加しながら Mo を除去する CaMoO_4 凝集体添加凝集沈殿法の適正な処理条件等について回分処理及び連続回分処理の両者で検討を行ったところ、以下に示すような結果が得られた。

1) 定容後の Mo 濃度で $10000\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ になるように作製した核凝集体溶液は、静置後の上澄水の濁

りが抑えられ、かつ沈降体積割合が小さいことが分かった。

2) 核凝集体を添加した回分処理の適正な処理条件は、Ca/M 比が 1 になるような CaCl_2 の添加、攪拌時間が 10 分間以上、攪拌速度は $200\text{回転}\cdot\text{min}^{-1}$ 以上の核凝集体が底に沈降しないような攪拌速度等であった。

3) 水温の影響はほとんど受けないが、炭酸イオンが共存すると Mo 除去率が低下するが分かった。しかし、 CaCl_2 の添加量を増やすことで対処できることが分かった。

4) Mo 含有排水の初濃度が $5\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ とかなり濃度の低い排水でもほぼ良好に処理できた。

5) 核凝集体を繰り返し使用して低濃度の Mo 含有排水を処理する連続回分処理で検討したところ、Ca/Mo 比が 5 以上になるように CaCl_2 の添加量を増やしたり、攪拌時間を 6 時間以上と長くする等の改善をしないと良好な Mo 除去率を長期間にわたって維持できないことが分かった。

6) 実排水を用いた連続回分処理では、Ca/Mo 比が 5、攪拌時間が 8 時間、静置時間が 3 時間及び流入・排出が各 1 時間の処理条件で行ったところ、Mo 除去率は 92 ~ 98 % と良好であった。

参考文献

- 1) 日本環境管理学会編：改訂 2 版水道水質基準ガイドブック, 丸善, 169(2000)
- 2) 庄司成敬, 岡村和雄, 井上充：カルシウム添加の凝集沈殿法によるモリブデン含有排水の処理効果, 神奈川県環境科学センター研究報告, 25, 47-52 (2002)
- 3) Gott R. D., Laferty J. M. Jr. :Development of waste water treatment at the climax mine, Ind. Water Eng., 15, 2, 8-13(1978)
- 4) 内田篤志, 古屋仲秀樹, 大久保聡, 藤田豊久：鉛化合物吸着剤を用いた廃水中のモリブデンイオンの除去, 資源と素材, 118, 2, 81-85(2002)
- 5) 中村文雄, 真柄泰基：スズ及びモリブデンの除去性に関する研究, 水道協会誌, 56, 9, 16-23 (1987)
- 6) 草野三千雄：晶析ろ過法による排水中のりん除去法, 造水技術, 6, 3, 65-68(1980)
- 7) 日本下水道協会：下水道試験法(上巻), 日本下水道協会, 103-104(1997)
- 8) 日本工業規格協会：JIS K0102工場排水試験方法, 584, 日本工業標準調査会 (2002)

経常研究 [平成 13 ~ 15 年度]

課題名：モリブデン及び硝酸性窒素含有排水の二段階処理技術の開発