

カルシウム添加の凝集沈殿処理法によるモリブデン含有排水の処理効果

庄司成敬，岡村和雄，井上 充
(水質環境部)

The molybdenum removal efficiency of the coagulating sedimentation with calcium addition method used to treat wastewater containing molybdenum

Shigenori SHOJI , Kazuo OKAMURA , Mitsuru INOUE
(Water Quality Division)

Summary

The molybdenum removal efficiency of the coagulating sedimentation method that generates calcium molybdate when it is used to treat wastewater containing molybdenum was examined.

The processing experiment was carried out by placing the wastewater containing molybdenum and the calcium chloride solution in a reactor, then adjusting the pH, mixing and letting them stand, and analyzing the molybdenum concentration of the filtered supernatant water.

The proper processing conditions such as the amount of calcium added, the pH value, the mixing speed, and the processing time were examined. It was found that the optimum pH value is 7.5, the proper processing time is about 12 hours or more, and the proper mixing speed is that which prevents the precipitation of the calcium molybdate .

When the influence of the coexisting material and the initial molybdenum concentration at the start of the experiment were examined under these proper processing conditions, the removal efficiency decreased when about 5000mg/l of sulphate ion coexisted. Moreover, as the initial molybdenum concentration increased, a higher removal rate was obtained but, the lower the initial molybdenum concentration, the lower the removal rate.

When the reactor was enlarged and removal efficiency from actual industrial wastewater was examined, the removal efficiency was improved when more calcium chloride was added, though the removal efficiency was decreased by the coexisting sulphate ion.

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

1 はじめに

モリブデンは特殊鋼，潤滑油，点火プラグ，電子材料，色素顔料，蛍光灯のフィラメント等の製造に幅広く使用されており，また，人の健康の保護のため，全国の公共用水域でモニタリングが必要な要監視項目となっている。しかし，モリブデンは水質汚濁防止法及び神奈川県的生活環境の保全等に関する条例で排水規制項目となっていないため，使用工場では十分な処理が施されていないのが現状である。

平成 12 年度に県内で飲用に用いられている地下水がモリブデンにより汚染されている事が明らかとなり，早急な対策が求められているが，高濃度のモリブデンを効率的かつ低コ

ストで除去可能な方法は確立されておらず，実用的な除去技術の開発が急務となっている。

モリブデンの除去技術としては，鉄又はアルミニウムを用いた共沈処理による浄水処理¹⁾，キレート樹脂による回収処理²⁾，活性炭による濃縮処理³⁾⁴⁾等が検討されているが，これらの方法では高濃度排水から効率的かつ低コストでモリブデンを除去することは難しい。

一方，重金属類の除去技術として広く用いられている水酸化物生成の不溶化による凝集沈殿法は，高効率で維持管理も比較的容易である等の優れた特徴があるが，モリブデンは水酸化物を生成しないため，一般的な凝集沈殿法は適用できない。

水溶液中で不溶なモリブデン化合物として

は、モリブデン酸カルシウムや硫化モリブデンがあるが、凝集剤として使用する薬剤の安全性を考慮するとモリブデン酸カルシウムとして沈殿させるのが好ましい。しかし、モリブデン酸カルシウムとして凝集沈殿させる処理方法については、実用化はもちろん研究例も全く見あたらない。

そこで、本研究ではモリブデン含有排水の処理を目的として、塩化カルシウムを用いて不溶性のモリブデン酸カルシウムを生成させる凝集沈殿法の適正な処理条件の検討を行った。

2 実験方法

2.1 モリブデン含有試験液等

本試験液は、モリブデン酸ナトリウム 2 水和物(和光純薬製特級)を用いて所定のモリブデン濃度となるように調製した。また、凝集生成剤である塩化カルシウム溶液は塩化カルシウム 2 水和物(和光純薬製特級)を用いて調製した。なお、本試験液はモリブデン使用工場の排水を参考に調製した。

2.2 ビーカー試験

実験は図 1 に示すとおり、200ml のビーカーにモリブデン含有試験液を採り、更に塩化カルシウム溶液を加えて全量を 100ml、所定の濃度とした後、マグネチックスターラーと攪拌子を用いて直ちに攪拌を行った。

実験は基本的に表 1 に示す条件で行い、条件の内の一つを変化させて最適条件を求めた。

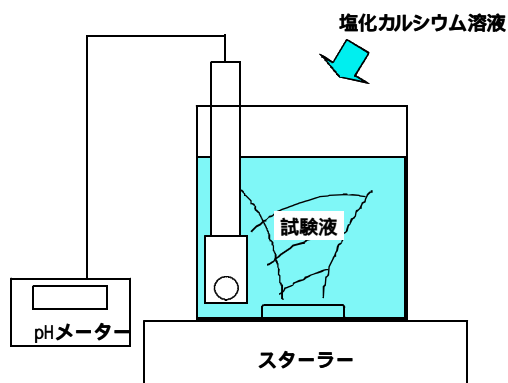


図 1 実験装置

表 1 実験条件

初期モリブデン濃度	880mg・l ⁻¹
カルシウム添加量 (Ca/Moモル比)	5
pH	7.5
水温	25
攪拌速度	500回転・min ⁻¹
処理時間	2時間

なお、pH を一定に保つため、水酸化ナトリウム溶液を用いて適宜 pH の調整を行った。実験終了後は、60 分程度静置した試験液を No.5C のろ紙でろ過し、ろ液を分析に供した。

2.3 ジャーテスター試験⁶⁾

ビーカー試験で得られた適正な処理条件を基にジャーテスターを用いて実用化のための確認試験を行った。

実験は、ビーカー試験とほぼ同様な操作で、1000ml のビーカーにモリブデン含有試験液を採り、更に塩化カルシウム溶液を加えて全量 500ml、所定の濃度とした後、直ちに攪拌羽根による攪拌を行った。攪拌速度は 80 回転・min⁻¹で行った。また、pH はビーカー試験と同様に水酸化ナトリウム溶液を用いて定期的に調整を行った。

一定時間攪拌した後、高分子凝集剤を添加し、再度、120 回転・min⁻¹ で 3 分間の急速攪拌及び 60 回転・min⁻¹ で 10 分間の緩速攪拌を行った。60 分間程度の静置を行った後、上澄水を採水して分析に供した。

2.4 分析方法

モリブデンは工場排水試験方法(JIS K0102) 68.2 ICP 発光分光分析法で測定した。また、濁度は工業用水試験方法(JIS K 0101)9.2 透過光濁度に準じて分析を行った。

3. 結果および考察

3.1 ビーカー試験

3.1.1 塩化カルシウム添加量

カルシウム(Ca)添加量とモリブデン(Mo)除去率について検討した結果を図 2 に示す。

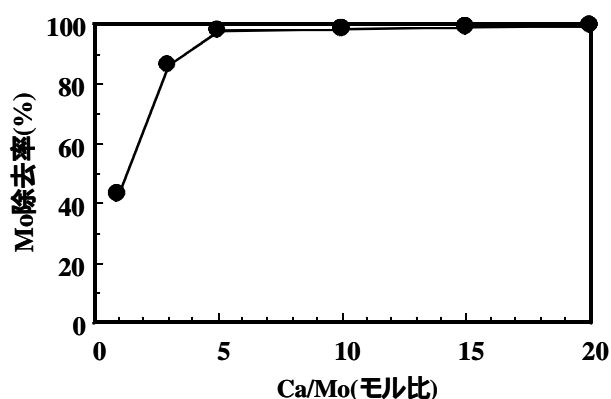


図 2 Ca添加量とMo除去率の関係

カルシウムイオンとモリブデン酸イオンとの反応は下式に示すようにそれぞれ 1 対 1 でイオンが反応して、モリブデン酸カルシウムを生成する。

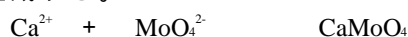


表 1 の実験条件で、カルシウム添加量をモ

リブデンの整数倍（モル比）とし，1～20倍までの6段階で塩化カルシウム添加量の影響について検討を行った。その結果，カルシウム添加量の増加に従い処理水に残留するモリブデン濃度は低下し，モリブデンの除去率は向上した。除去率はCa / Moのモル比が1倍の時43%，3倍の時86%及び5倍以上で95%以上であった。

今回の条件によるモリブデン含有試験液の除去率を，モリブデン酸カルシウムの溶解度積 ($[Ca^{2+}][MoO_4^{2-}] = K_{sp} = 1.563 \times 10^{-14}$) から算出したところ，99%以上であった。しかし，今回のビーカー試験ではCa / Moのモル比が1倍の時，モリブデン除去率は43%程度であったことから，理論値の約半分しか除去できていないことになる。これは，溶液中のカルシウムイオンがモリブデン酸イオンよりも過剰に存在していないことでモリブデン酸カルシウムの生成反応が進み難くなったこと，2時間の処理ではモリブデン酸カルシウムの生成が完了するには反応時間が不足していたことが考えられる。

以上のことから，添加するカルシウム量はCa / Moのモル比で5倍となるように添加するのが適正と考えられ，以後の実験はCa / Moのモル比が5倍となるようにカルシウムを添加することとした。

なお，モリブデン酸カルシウムの溶解度積は，モリブデン酸カルシウムの水に対する溶解度 $2.5 \times 10^{-6} \text{g}/100\text{g}(22^\circ\text{C})^{5)}$ から算出した。

3.1.2 pHの影響

pHとモリブデン除去率の関係について検討した結果を図3に示す。表1の実験条件のうち，pHを6.5～11の7段階に設定しpHの影響について検討した。

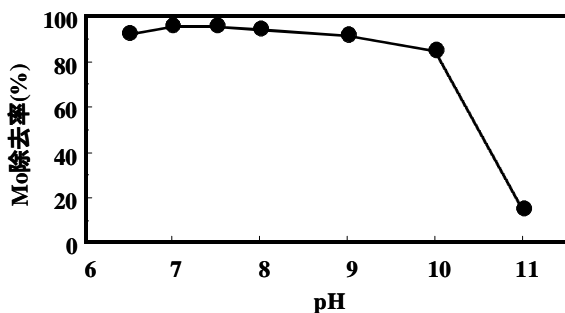


図3 pHとMo除去率の関係

pHが7.0～7.5の範囲では除去率は95%以上であったが，10を超えると著しく低下した。最も除去率が高かったのはpHが7.5のときであったことから，適正なpHは7.5と考えられ

る。

pH10以上で除去率が大きく低下したが，これは，空気中の二酸化炭素を由来とする炭酸イオンがpHがアルカリ側になるほど増加するため炭酸カルシウムが生成し易くなること及び水酸化物イオンの増大による水酸化カルシウムの生成によりカルシウムイオンが消費されモリブデン酸カルシウムの生成に影響を与えたこと，炭酸カルシウムや水酸化カルシウムが生成したモリブデン酸カルシウムの表面に共沈殿して沈殿物形成に影響したこと等が考えられる。

なお，モリブデンには様々な酸化数があり，最も安定な価の場合でもpHにより二酸化モリブデンイオン (MoO_4^{2-}) や， $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ 等のイソポリ酸として存在形態が異なることが知られている。しかし，今回検討を行ったMo濃度とpH6.5～11の条件では，文献等³⁾からほとんどが価のモリブデン酸イオン (MoO_4^{2-}) で存在しているものと考えられるため，Moの存在形態は除去率にそれほど影響しないものと考えられた。

3.1.3 攪拌速度の影響

攪拌速度とモリブデン除去率の関係について検討した結果を図4に示す。表1の実験条件のうち，攪拌速度を50～900回転・min⁻¹の5段階に設定し，攪拌速度の影響について検討した。

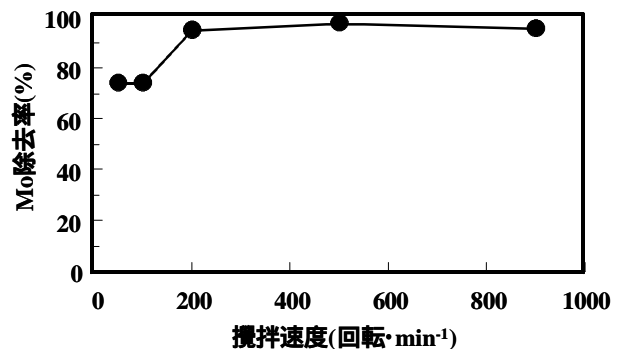


図4 攪拌速度とMo除去率の関係

攪拌速度200回転・min⁻¹以上では，95%以上の除去効果が得られたが，50回転・min⁻¹及び100回転・min⁻¹では74%程度しか除去できなかった。この除去率の低下は，攪拌速度の減少によってカルシウムイオンとモリブデン酸イオンの接触効率が低下し，モリブデン酸カルシウムの生成に影響を与えたことが考えられる。また，攪拌速度が200回転・min⁻¹以下ではモリブデン酸カルシウムの凝集生成物が底部に沈降する傾向が見られたことから，このことがモリブデン酸カルシウム生成反応に何

らかの影響を与えたこと等が考えられた。

以上のことから，生成したモリブデン酸カルシウムの凝集生成物が底部に沈降しない程度以上の攪拌が適正と考えられた。

3.1.4 水温の影響

水温とモリブデンの除去率の関係について検討した結果を図5に示す。表1の実験条件のうち，水温を5～25の5段階に設定し，水温の影響について検討した。

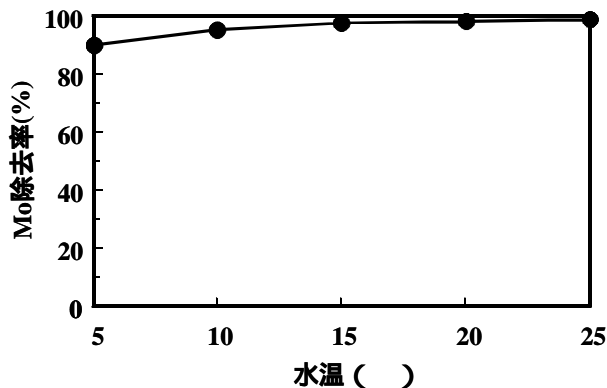


図5 水温とMo除去率の関係

除去率は水温が低くなると徐々に低下する傾向を示し，水温15以上で98%以上，水温10で95%及び水温5で90%であった。

水温の低下によって，モリブデン酸カルシウム生成反応の速度が減少し，除去率が低下したものと考えられる。このため，水温が低下する寒冷地で本法を採用する場合には水温を考慮に入れた反応槽の設計が必要になると思われる。

3.1.5 処理時間の影響

処理時間とモリブデンの除去率の関係について検討した結果を図6に示す。表1の条件で，処理時間を0.5～24時間とした場合の影響について検討を行った。

処理時間の経過と共にモリブデン除去率は高くなる傾向が見られたが，12時間経過後は99%以上と除去率はほぼ一定になった。この

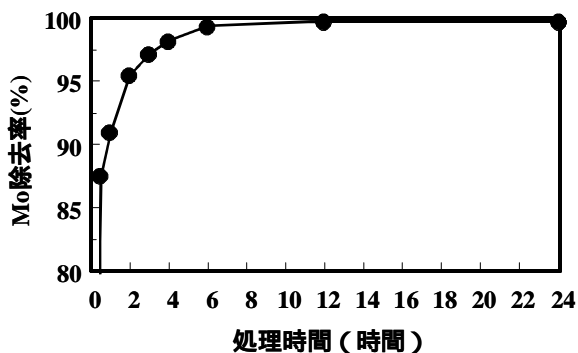


図6 Mo除去率の経時変化

ことから，モリブデン酸カルシウムの生成反応の終了時間は12時間程度と考えられた。なお，12時間攪拌後の溶液中に残留するモリブデン濃度は約 $2\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ と良好に処理されていた。

3.1.6 共存物質の影響

硫酸イオンが共存した場合の影響について検討した結果を図7に示す。表1の条件で，硫酸イオンを100～10,000 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ の7段階で共存させた場合の影響について検討を行った。

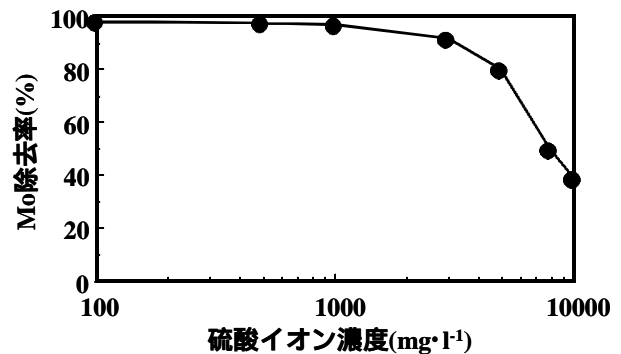


図7 硫酸イオンとMo除去率の関係

硫酸イオン濃度が高くなるにつれてモリブデン除去率が低下する傾向が見られ，特に $5,000\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 程度になると除去率の低下が顕著になることが分かった。この原因は，硫酸カルシウムの生成のためにカルシウムが消費され，反応が低下するものと考えられる。また，工場排水を中和する方法の一つに，石灰石の砕石を充填した層を通す方法があるが，この方法では硫酸濃度が約 $5,000\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ になると石灰石の表面に硫酸カルシウムの被膜を生じ，反応が進行しなくなることが知られている⁶⁾。これと同様な現象がモリブデン酸カルシウムの凝集生成物にも生じ，沈殿物の形成が阻害されることにより除去に影響したものと考えられる。

以上のことから，硫酸イオンを多量に含む排水については，工程からの硫酸イオンの排出をできる限り抑制する対応が必要になると考えられる。

3.1.7 初期モリブデン濃度の影響

塩化カルシウム添加による凝集沈殿法が適用可能なモリブデン濃度について検討した結果を図8に示す。表1の条件で，初期モリブデン濃度を100～50,000 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ の間の9段階に設定して検討を行った。

初期モリブデン濃度が $1,000\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ より低い場合は，初期濃度が低い程除去率は低下した。逆に，初期濃度が $1,000\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 以上の場合には，99%以上の安定した除去率が得られた。

初期モリブデン濃度が高い場合には，添加

するカルシウム量も多くなるため、Ca / Mo モル比で 5 倍となるようにカルシウムを添加しなくとも高い接触効率が期待できると考えられた。そこで、塩化カルシウムの添加量を Ca / Mo モル比で 1 倍とし、初期モリブデン濃度 100 ~ 50,000mg・l⁻¹ の 9 段階で除去効果を検討した。

その結果、初期モリブデン濃度が 5,000mg・l⁻¹ 以上の場合は、Ca / Mo モル比で 1 倍でも良好に除去できることが確認できた。

また、モリブデン除去率の低かった低濃度の試験液について、カルシウム添加量をさらに多くした試験を行ったところ、モリブデン濃度が 100mg・l⁻¹ の試験液は Ca / Mo のモル比を最大 100 倍まで上げてモリブデン酸カルシウムの凝集生成物は観察することができず、モリブデンが全く除去できなかった。

以上のことから、本処理法はモリブデン濃度が高い排水については効果が期待できるが、100mg・l⁻¹ と濃度の低い排水については、新たに別な処理法を検討する必要があると考えられる。

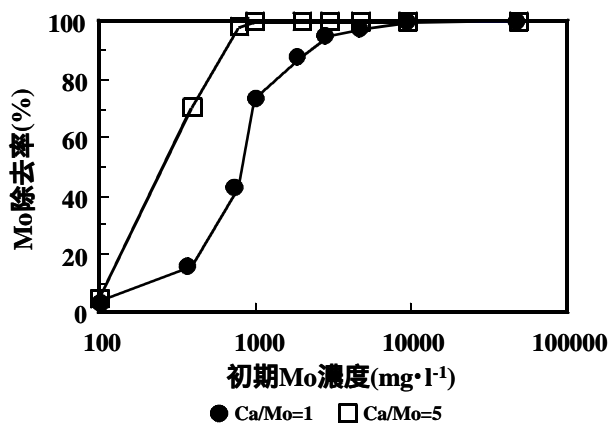


図 8 Mo初期濃度とMo除去率の関係

3. 1. 8 高分子凝集剤の添加量

生成したモリブデン酸カルシウムの沈降性を高めるために、高分子凝集剤としてポリアクリルアミドを添加したときの効果について上澄水の濁度（波長 660nm）を調べた。その結果を図 9 に示す。

凝集実験終了後の試験液 100ml を 100ml の共栓付きメスシリンダーに取り、それに高分子凝集剤溶液を加え、共栓付きメスシリンダー内で 0.1 ~ 4mg・l⁻¹ になるように 7 段階に調整した。添加後、共栓付きメスシリンダーを 7 回転倒・混合してから、30 分間静置した後の上澄水について、波長 660nm における吸光度を測定した。

高分子凝集剤の濃度が 3 ~ 4mg・l⁻¹ になるよ

うに添加すると沈降速度及び上澄水の透明度が良好となり、上澄水中に残存しているモリブデン化合物や他の懸濁物質も取り除かれることが分かった。

以上のことから、高分子凝集剤の添加量は溶液中で 3 ~ 4mg・l⁻¹ になるように添加することが適正と考えられた。

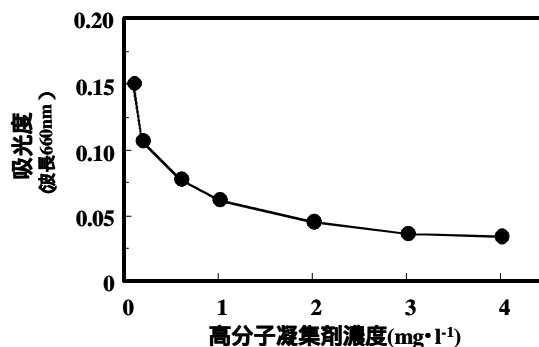


図 9 高分子凝集剤添加による懸濁物質の除去効果

3. 2. ジャーテスターによる除去効果

3. 2. 1 人工排水による除去効果

ビーカー試験で求めた適正処理条件を基に、ジャーテスターによる初期モリブデン濃度 400mg・l⁻¹、900mg・l⁻¹ 及び 5,000mg・l⁻¹ でのモリブデン除去効果について検討を行った。その結果を図 10 に示す。なお、カルシウム添加量は初期モリブデン濃度 400mg・l⁻¹ の場合 Ca / Mo のモル比で 10 倍、900mg・l⁻¹ の場合は 5 倍及び 5,000mg・l⁻¹ の場合は 1 倍で行った。

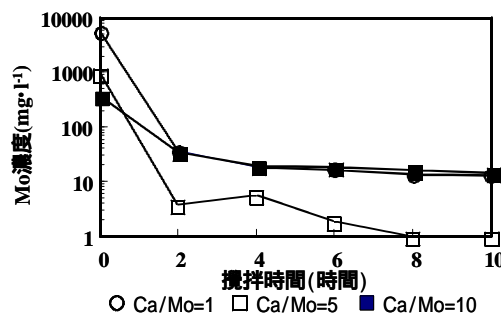


図 10 ジャーテスターによる人工排水のMo除去効果

処理時間の経過に伴って除去率は向上し、モリブデン濃度が 900mg・l⁻¹ では処理時間 8 時間でほぼ 100%除去され、他の濃度でも 8 時間あたりからほぼ一定な除去効果を示した。初期モリブデン濃度が 900mg・l⁻¹ 及び 5,000mg・l⁻¹ の除去率は、処理時間 10 時間で 99%以上、400mg・l⁻¹ で 96%であり、処理水中のモリブデン濃度は、初期モリブデン濃度が 400mg・l⁻¹ で 15mg・l⁻¹、900mg・l⁻¹ で 1.0mg・l⁻¹ 及び 5,000mg・l⁻¹ で 14mg・l⁻¹ であった。

除去率から見ると良好な結果が得られたが、濃度から見ると初期モリブデン濃度 400mg・l⁻¹、

5,000mg・l⁻¹ では処理水中のモリブデン濃度が 10mg・l⁻¹ 以上であり，モリブデンの指針値 (=0.07mg・l⁻¹) から見ると環境中に放流するにはさらに濃度を下げの必要がある。しかし，これらの濃度についても，添加するカルシウム量を増やすなどの工夫を行えば，除去効果は一層向上するものと考えられる。

以上のことから，ピーカー試験で得られた適正条件は，ジャーテスターによる試験でもモリブデンを良好に除去できることが分かった。

3. 2. 2 事業所排水への適用

事業所から採取した工程排水について除去効果を検討した結果を図11に示す。なお，使用した工程排水は硫酸・硝酸が混入しており強酸性であるため，前もって水酸化ナトリウム水溶液で pH7.5 に中和してから調べた。なお，中和後のモリブデン濃度は 5,000mg・l⁻¹ であり，適正処理条件のうち，カルシウム添加量は Ca / Mo のモル比 1 倍で行った。

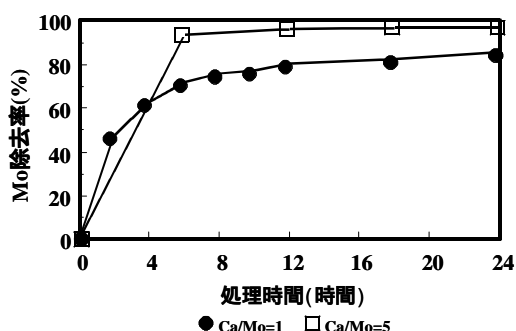


図11 ジャーテスターによる工程排水の除去効果

処理時間に伴う溶液中のモリブデンの濃度変化を調べたところ，中和後の工程排水中に硫酸イオンが約 45,000mg・l⁻¹ 存在していたため，最大 24 時間の攪拌時間でも除去率は 85% と低く，除去効果はあまり良くなかった。

そこで，添加カルシウム量を Ca / Mo のモル比で 5 倍に増やして処理を行ったところ，除去率は 97% と向上し，残留するモリブデン濃度は約 130mg・l⁻¹ に減少した。

以上のことから，本処理法は実排水でも効果が確認されたが，硫酸イオンが共存すると除去効果はやはり低下することが分かった。添加するカルシウム量の増加によって除去効果は向上するが，硫酸イオンが多量に共存する場合には，工程内で硫酸イオンを減らす工夫も必要になると考えられた。

4 まとめ

モリブデン含有排水の処理を目的として，塩化カルシウムを用いて不溶性のモリブデン

酸カルシウムを生成させる凝集沈殿法の適正処理条件の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) 適正な処理条件は pH は 7.5，処理時間は 12 時間以上，攪拌速度はモリブデン酸イオンとカルシウムイオンが良好に接触し，モリブデン酸カルシウムの凝集生成物が沈殿しないように維持できる速度 (ジャーテスター試験; 80 回転・min⁻¹) であった。

(2) 添加するカルシウム量はモリブデン濃度の低い場合には添加するカルシウム量を増やす必要があるが，高い場合にはカルシウム添加量は逆に減らしても良好に除去できることが分かった。

(3) 本法はモリブデン濃度が 100mg・l⁻¹ と濃度の低い排水には適用が難しいと考えられた。

(4) 硫酸イオンが多量に共存すると除去効果に影響を与えることが分かった。

(5) 高分子凝集剤 (ポリアクリルアミド) を添加すると，沈降速度及び上澄水の透明度は良好となった。初期モリブデン含有排水の濃度が 880mg・l⁻¹ の場合の適正な添加量は，溶液中の濃度で 3 ~ 4mg・l⁻¹ であった。

(6) 事業所排水での効果は共存した高濃度の硫酸イオンの影響によって除去率が低下したが，添加するカルシウム量を増加したところ良好な除去効果が得られた。

参考文献

- 1) 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，水道協会雑誌，56，9，16-23(1987)。
- 2) 平井雅英：微量金属回収用キレート樹脂，有機合成化学協会誌，42，1005-1009(1984)。
- 3) 斉藤 勇：活性炭等による金属イオンの酸化，還元および吸着に関する研究，公害資源研究所報告，45，1-72(1989)。
- 4) GONG B, HUANG W, ZHANG Q: A Study on Separation of Molybdenum from Tungsten by an Adsorption Process Using Activated Carbon, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 14, 319-323(1996)
- 5) 日本化学会：化学便覧基礎編改訂 2 版，779，丸善，東京
- 6) 通商産業省環境立地局：五訂 公害防止の技術と法規 (水質編)，160，丸善，東京

重点基礎研究 [平成 13 年度]

課題名：高濃度モリブデン排水除去技術の基礎的検討