

核汚泥添加凝集沈殿法による排水からの低濃度モリブデンの除去

環境技術部 井上 充、岡村和雄、秀平敦子

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: $0.07\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) 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年度に県内でモニタリングによる飲用の地下水汚染 (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。この処理法として、効率的で低コストで除去可能な塩化カルシウム (CaCl_2) を用いた凝集沈殿法の開発を行った結果、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 (CaMoO_4) 凝集体を生成し、Moが良好に除去できることが分かった。しかし、 $100\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 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あると考えられた。

2 目的

低濃度のMo除去技術としてはイオン交換法、共沈法等が提案されているが、効率的かつ低コストで除去することが難しい。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、使用実績が多い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 CaMoO_4 凝集体 (核汚泥) と混合条件下で凝集反応を行えば、低濃度Moの除去が期待できる。

本研究はMo溶液と核汚泥溶液を混合させた中に、 CaCl_2 溶液を添加して低濃度Moを除去する核汚泥添加凝集沈殿法の効果試験後、さらに核汚泥溶液濃度、 CaCl_2 溶液の添加量等の適正処理条件について検討を行った。

3 実験方法

3.1 核汚泥原液の作製

核汚泥原液はピーカーにMo濃度が $50000\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ になるようにモリブデン

酸ナトリウム二水和物130gを入れ、超純水で溶解後、溶液中のCa濃度とMo濃度の比(Ca/Mo比)が1, 3, 5になるように塩化カルシウム二水和物を80, 240, 400gを加え、超純水で1L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。

3.2 Moの除去効果

3.2.1 回分処理実験

回分処理実験は次のとおり行った。

(1)ビーカーに実排水を参考にMo濃度が $100\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ になるようにMo含有模擬排水を添加

(2) $16\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ の CaCl_2 溶液を各々1, 3, 5ml添加

(3)核汚泥原液20mlを添加し、超純水で100mlに定容

(4)pH7.5に調整しながら10分間の攪拌及び30分間の静置

(5)上澄水は50のろ紙でろ過

(6)ろ液中のMoの分析 (Moの分析はICP発光分光分析法で行った。)

3.2.2 連続回分処理実験

本実験は、第1回目の回分処理実験については静置後までは3.2.1の回分処理実験に従って行った後、上澄水を全体量の半分に相当する50mlを正確に引き抜いた。第2回目以降からは核汚泥の添加を行わない以外は第1回目の回分処理実験と同様な操作に従って行った。なお、引き抜いた上澄水は3.2.1の回分処理実験の(5)と同様な操作で調整し、分析を行った。実験は模擬排水及び実排水の両者を用いて行った。

4 実験結果及び考察

4.1 適正な核汚泥溶液濃度

回分処理後の上澄水を多く引き抜くことができれば、処理装置をコンパクトにすることができる。そのためには上澄水が分散汚泥による濁りがないこと、核汚泥の沈降性が良好で、汚泥体積割合が少ないことが必要である。この条件に適した核汚泥溶液を作製するために、Mo濃度の違いによる核汚泥溶液の沈降性及び汚泥体積割合(沈降体積量/100ml×100)の関係について調べた。その結果を図1に示す。なお、実験はCa/Mo比5で作製した核汚泥原液を100ml共栓付きメスシリンダに所定の量を加え、超純水で100mlに定容した後、5回転倒攪拌してから静置させて調べた。また、実験に用いたMo濃度は200~50000 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ である。

Mo濃度5000 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 以下の核汚泥溶液は溶液中で核汚泥が分散している状態でほとんど沈降せず、10000 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ を超えるMo濃度の核汚泥溶液は沈降性が良く清澄であった。しかし、核汚泥濃度が高くなるに従って沈降

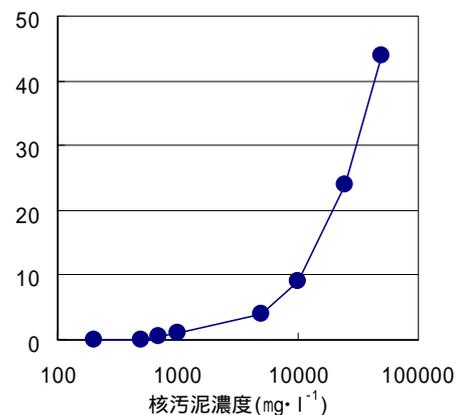


図1 核汚泥の沈降性等

体積割合が高くなり、それに伴って引き抜きできる上澄水の量が少なくなった。また、核汚泥濃度が高くなると作製する原材料も多くなる等の経済的課題も生じることから、以下の実験から、核汚泥溶液のMo濃度は10000mg・l⁻¹で行った。

4.2 Moの除去効果

4.2.1 Ca添加量の影響

CaCl₂溶液の適正な添加量を調べるため、Ca/Mo比相違によるMo除去効果の関係について調べた。その結果を表1に示す。なお、核汚泥原液を入れない条件についても併せて行った。

表1 核汚泥使用の効果

Ca/Mo	核汚泥有り (%)	核汚泥無し (%)
1	98	4.2
3	98	4.3
5	98	4.3
50	-	2.6

いずれのCa/Mo比でも除去率は98%以上と極めて高かった。核汚泥を用いない実験では、Ca添加量をCa/Mo比で50に増やしてもCaMoO₄の凝集体はほとんど観察することができず、除去率が数%だったことと比較すると、核汚泥を使用する方法は低濃度Mo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、Ca添加量によるMo除去率には差が認められなかったため、核汚泥を使用したときは処理時のCa添加量はCa/Mo比1と最小限の使用量で処理可能なことが示された。

4.2.2 Mo初濃度の影響

これまでの結果を踏まえてMo初濃度とMo除去効果の関係について調べた。その結果を図2に示す。なお、検討したMo初濃度は5~100mg・l⁻¹であり、水質変動を考慮して実排水より低い濃度範囲とした。

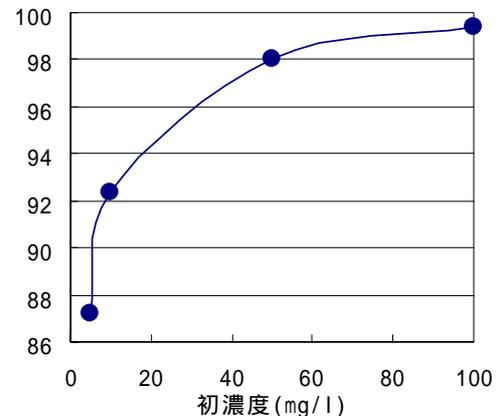


図2 初濃度とMo除去率の関係

Mo初濃度が低くなるに従って除去率は低下傾向を示した。除去率はMo初濃度5mg・l⁻¹で87%、10mg・l⁻¹で92%及び50mg・l⁻¹以上で98%以上であり、ほぼ良好な除去率が得られた。

このことから、核汚泥添加凝集沈殿法はかなり低いMo濃度まで対応可能な処理法と考えられた。

4.3 連続回分実験による効果

4.3.1 反応時間等の影響

核汚泥を回分処理する毎に交換及び追加することなく、連続的に使用ができ、また、高率除去が維持できるかについて調べた。その結果を図3に示す。なお、実験は、連続回分実験で調べた。

Ca/Mo比が1の場合は、連続回分実験の回数が4回までは除去率は90%

以上と良好であったが、回数が増えるに従って、急速に低下した。また、Ca/Mo比が3及び5の場合は、5回の回数までは除去率は90%以上と良好で、それ以降も低下が少ないことから適性と考えられた。

Ca/Mo比が3及び5については、除去率の向上をさらに図るため、攪拌時間10分間から0.5～24時間に延ばした条件下での効果について調べた。その結果、両者共に、反応時間を6時間以上と大幅に長くすると、除去率が97%以上に向上することが分かった。

また、静置時間についてはこれまで、0.5時間行った後、ろ過の操作を行って効果を調べてきたが、実用化に向けて静置時間を長くした条件下での効果を調べたところ、3時間以上の静置時間を行えば、ろ過操作も必要なく除去率92%以上の良好な除去効果が得られた。

以上の実験結果を基に再度、連続回分実験を10回行ったところ、除去率は90～95%と良好であることが確認された。なお、この時の処理条件はCa/Mo比が5、攪拌時間が8時間、静置時間が3時間等であった。

4.3.2 実排水による効果

これまで得られた処理条件下による実排水の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、連続回分実験を行った。その結果を図4に示す。

除去率は、連続回分実験の回数が8回目以降になると若干低下する傾向を示したが、92～98%と良好であった。

このことから、核汚泥添加凝集沈殿法は実排水についても良好に除去できることが確認された。

5 まとめ

核汚泥添加凝集沈殿法は、 $5\sim 100\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ までのMo含有排水を良好に除去できることが分かった。この結果、前回開発したCaCl₂添加凝集沈殿法を併せると幅広い濃度に対応できる処理技術が開発できたことになる。また、核汚泥添加凝集沈殿後にイオン交換法を組み合わせたりすれば、指針値の十倍程度（ $0.7\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ）以下の処理も可能になると考えられる。

今後は、長期間良好な処理効果を維持するための運転管理技術、経済性を考慮した維持管理技術等の実用化に向けた検討を行う予定である。

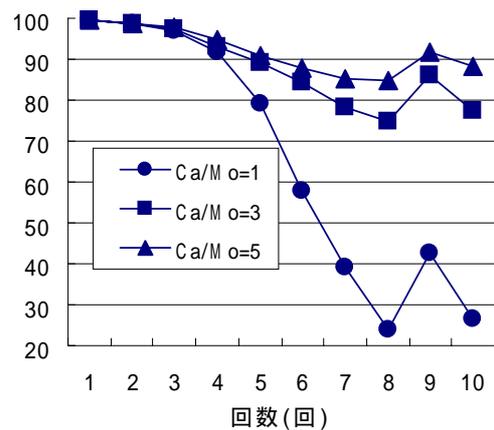


図3 連続回分実験（模擬排水）

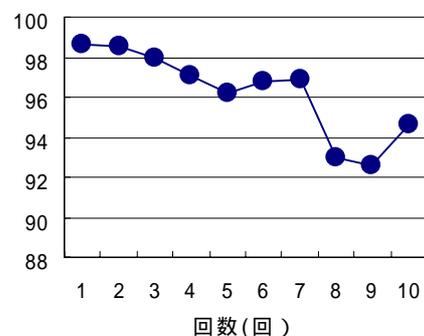


図4 連続回分実験（実排水）

