

表-1 水道原水における指針値超過状況（平成6-8年度）

a) ニッケル

	測定地点数	10%以下	10%超過- 30%以下	30%超過- 50%以下	50%超過- 70%以下	70%超過- 100%以下	100%超過
6年度	1232	1005(81.6)	127(10.3)	61(5.0)	19(1.5)	9(0.7)	11(0.9)
7年度	1533	1316(85.8)	129(8.4)	36(2.3)	30(2.0)	14(0.9)	8(0.5)
8年度	1473	1274(86.5)	118(8.0)	39(2.6)	23(1.6)	14(1.0)	5(0.3)
6-8年度	4238	3595(84.8)	247(8.8)	75(3.2)	53(1.7)	28(0.9)	13(0.6)

b) アンチモン

	測定地点数	10%以下	10%超過- 30%以下	30%超過- 50%以下	50%超過- 70%以下	70%超過- 100%以下	100%超過
6年度	1225	1104(90.1)	77(6.3)	20(1.6)	6(0.5)	2(0.2)	16(1.3)
7年度	1529	1450(94.8)	48(3.1)	16(1.0)	5(0.3)	4(0.3)	6(0.4)
8年度	1459	1355(92.9)	82(5.6)	10(0.7)	3(0.2)	5(0.3)	4(0.3)
6-8年度	4213	3909(92.8)	207(4.9)	46(1.1)	14(0.3)	11(0.3)	26(0.6)

c) モリブデン

	測定地点数	10%以下	10%超過- 30%以下	30%超過- 50%以下	50%超過- 70%以下	70%超過- 100%以下	100%超過
6年度	1232	1218(98.9)	10(0.8)	1(0.1)	1(0.1)	1(0.1)	1(0.1)
7年度	1530	1515(99.0)	11(0.7)	2(0.1)	1(0.1)	1(0.1)	0(0.0)
8年度	1448	1434(99.0)	9(0.6)	2(0.1)	2(0.1)	1(0.1)	0(0.0)
6-8年度	4210	4167(99.0)	30(0.7)	5(0.1)	4(0.1)	3(0.1)	1(0.1)

* 表中（ ）は測定値点数に対する割合(%)を示す

表-2 浄水における指針値超過状況（平成6-8年度）

a) ニッケル

	測定地点数	10%以下	10%超過- 30%以下	30%超過- 50%以下	50%超過- 70%以下	70%超過- 100%以下	100%超過
6年度	171	152(88.9)	12(7.0)	5(2.9)	1(0.6)	0(0.0)	1(0.6)
7年度	291	264(90.7)	12(4.1)	7(2.4)	6(2.1)	2(0.7)	0(0.0)
8年度	250	215(86.0)	22(8.8)	7(2.8)	2(0.8)	0(0.0)	4(1.6)
6-8年度	712	631(88.6)	46(6.5)	19(2.7)	9(1.3)	2(0.3)	5(0.7)

b) アンチモン

	測定地点数	10%以下	10%超過- 30%以下	30%超過- 50%以下	50%超過- 70%以下	70%超過- 100%以下	100%超過
6年度	166	152(91.6)	8(4.8)	1(0.6)	0(0.0)	0(0.0)	5(3.0)
7年度	289	261(90.3)	17(5.9)	6(2.1)	1(0.3)	3(0.3)	1(0.3)
8年度	250	224(89.6)	21(8.4)	3(1.2)	0(0.0)	0(0.0)	2(0.8)
6-8年度	705	637(90.4)	46(6.5)	10(1.4)	1(0.1)	3(0.1)	8(1.1)

c) モリブデン

	測定地点数	10%以下	10%超過- 30%以下	30%超過- 50%以下	50%超過- 70%以下	70%超過- 100%以下	100%超過
6年度	171	171(100)	0(0.0)	0(0.0)	0(0.0)	0(0.0)	0(0.0)
7年度	294	290(98.6)	4(1.4)	0(0.0)	0(0.0)	0(0.0)	0(0.0)
8年度	261	258(98.9)	2(0.8)	0(0.0)	1(0.4)	0(0.0)	0(0.0)
6-8年度	726	719(99.0)	6(0.8)	0(0.0)	1(0.1)	0(0.0)	0(0.0)

*表中（ ）は測定値点数に対する割合(%)を示す

2.2 公共用水域及び地下水における要監視項目の指針値超過状況

ニッケル、アンチモン、モリブデンは水質環境基準の要監視項目となっていることから、国及び地方公共団体において公共用水域及び地下水の水質測定調査を行っている。表-3は平成6～8年度の検出状況である。この調査で指針値を超える事例が相当数見られることから、先の中央環境審議会水質部会において、ホウ素、フッ素等とともに環境基準健康項目への移行等について検討された。

表-3 公共用水域及び地下水における指針値超過状況（平成6～8年度）

	河川			湖沼			海域			地下水		
	調査地点	超過地点	超過率(%)	調査地点	超過地点	超過率(%)	調査地点	超過地点	超過率(%)	調査地点	超過地点	超過率(%)
ニッケル	786	47	6.0	19	1	5.3	155	10	6.5	340	1	0.3
アンチモン	647	8	1.2	23	0	0.0	156	1	0.6	341	2	0.6
モリブデン	625	3	0.5	27	0	0.0	155	0	0.0	341	0	0.0

2.3 その他の調査結果

表-4は大阪市立環境科学研究所により1997年に調査された、大阪市内河川におけるニッケル、アンチモン、モリブデンの検出状況である。ニッケルで7地点、アンチモンで1地点指針値を超過しており、いずれも下水道整備率が低い上流域の流入排水の影響を受けていると考察している。

表-4 大阪市内河川中の濃度（1997年、単位 $\mu\text{g/L}$ ）

	地点数	最大値	最小値	平均値
ニッケル	11	82.5	2.3	28.3
アンチモン	11	3.7	0.5	1.3
モリブデン	11	4.5	0.7	2.9

表-5は大阪市立環境科学研究所が行った淀川水系でのアンチモン調査結果（94年12地点、95年19地点）である。下水処理施設の放流水合流後の2地点で指針値を超過しており、上流の大都市での人為活動に起因する可能性があると考えられている。またこの調査では、下流域でのアンチモン流下量の減少が認められているが、この消失は底質への収着、懸濁粒子への収着・沈降によるものと考察している。

表-5 淀川水系等でのアンチモン濃度分布（平均値、単位 $\mu\text{g/L}$ ）

濃度範囲	94年	95年
3.50-3.99	2	0
1.50-1.99	1	5
1.00-1.49	1	1
0.50-0.99	7	9
ND-0.49	1	4

表-6 は福岡県保健環境研究所が行った福岡県内での環境水中アンチモン調査結果である。これによれば、県内のアンチモン濃度は 0.0~0.8 μ g/L の範囲にあり、ほとんどが定量下限もしくはそれ以下であった。

表-6 環境水中に含まれるアンチモン濃度（福岡県、単位 μ g/L）

試料	n	最大値	最小値	平均値
河川水	57	0.6	0.0	0.1
湖沼水	3	0.1	0.0	0.0
海水	12	0.8	0.0	0.1
雨水	12	0.8	0.1	0.3

3. 有害金属の除去性

3.1 ニッケル

3.1.1 目的

原水にニッケルを添加し、凝集剤としてポリ塩化アルミニウムと塩化第二鉄を用いてジャーテスターにより凝集試験を行い、ニッケルの除去性と凝集処理性を調査する。

3.1.2 実験方法

1) 試料

試料は、利根川水系江戸川の K 浄水場取水口から採水した水道原水にニッケル濃度として指針値の 2 倍濃度の 0.02mg/L を添加したものを用了。なお、水温は一連の凝集試験において温度差を生じないように室温付近に調整した。原水の水質を表-7 に示す。

2) 添加用試薬

添加用ニッケルは和光純薬製の塩化ニッケル(Ⅱ)六水和物をニッケル濃度として 0.020mg/mL となるように精製水で溶解し、1%相当量の塩酸を加えた後、0.45 μ m のメンブランフィルターでろ過した。

3) 凝集剤

(1)ポリ塩化アルミニウム (PAC)

当企業団で通常使用している PAC (Al_2O_3 として 10.25%) の濃度を 100 万 ppm とした。これを精製水で 1000 倍に希釈した。

(2)塩化第二鉄

和光純薬製の塩化第二鉄(六水和物)を $FeCl_3$ として 10,000mg/L となるように精製水に溶かした。

4) 凝集試験条件および操作

(1)凝集剤の注入率

PAC 注入率は 0, 5, 10, 20, 30, 50, 100ppm の 7 段階、塩化第二鉄 ($FeCl_3$) の注入率は 0, 5, 10, 20, 30, 50, 100mg/L の 7 段階に設定した。

(2)凝集 pH

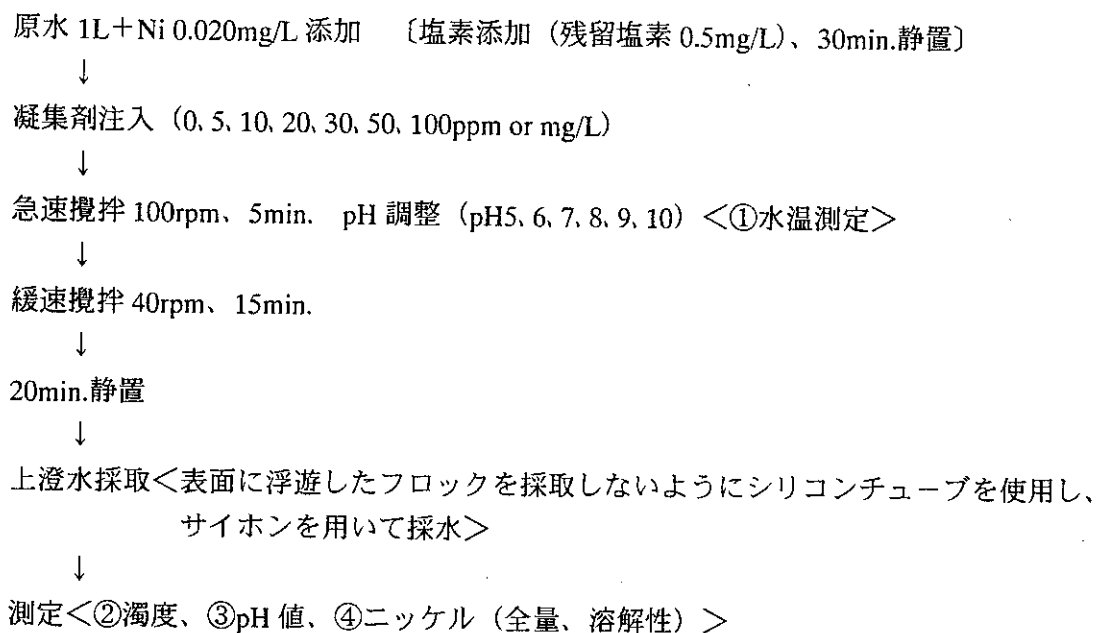
凝集 pH は、5, 6, 7, 8, 9, 10 の 6 段階に設定し、急速攪拌時に 0.1N 塩酸または 0.1N 水酸化ナトリウム溶液を用いて調整した。

(3)塩素酸化処理

残留塩素濃度として 0.5mg/L となるように原水に次亜塩素酸ナトリウム溶液を添加し、30 分間接触静置した後、凝集試験に用いた。

(4)凝集試験操作

凝集試験はジャーテスターを用いて下記のフローにしたがって行った。



5) 測定項目および方法

- ①水温：サーミスタ温度計
- ②濁度：積分球式光電光度法
- ③pH：ガラス電極法
- ④ニッケル：ICP-MS 法

3.1.3 結果

1) pH によるニッケルの挙動

図-1 に凝集剤を加えずに試料 pH のみを変化させて攪拌、静置した時の上澄水のニッケル濃度の変化を示した。pH の上昇とともに濃度は減少しているが、これにはニッケルの水酸化物の生成が関与しているものと推定される。なお、各プロットは2回実施した測定値の平均をとったものである。

2) 凝集試験結果

図-2、図-3 に PAC 注入率、塩化第二鉄注入率と上澄水濁度の関係を示した。フロック形成、沈降性からみた最適注入率は PAC で 20~30ppm、塩化第二鉄で 20mg/L 付近であった。PAC の場合、pH8 以上では低注入率で凝集不良がみられた。塩化第二鉄の場合は、最適注入率を超えると注入率の増加とともに低 pH ほど凝集が悪化する傾向がみられた。

3) 凝集剤によるニッケルの除去性

(1)PAC

PAC による凝集試験後のニッケル濃度の変化を図-4 に、また、溶解性ニッケルの残存

率を図-6 に示した。各 pH とともに PAC 注入率、塩素酸化処理にかかわらずニッケル濃度の変化はほとんどみられず、除去性はほとんどないことが分った。

(2)塩化第二鉄

塩化第二鉄による凝集試験後のニッケル濃度の変化を図-5 に、また、溶解性ニッケルの残存率を図-7 に示した。pH 8 以上で注入率の増加とともにニッケル濃度の減少がみられ、除去性があることが分った。

3.1.4 まとめ

原水に 0.02mg/L のニッケルを添加した試料について凝集試験を行ったところ、次のような結果を得た。

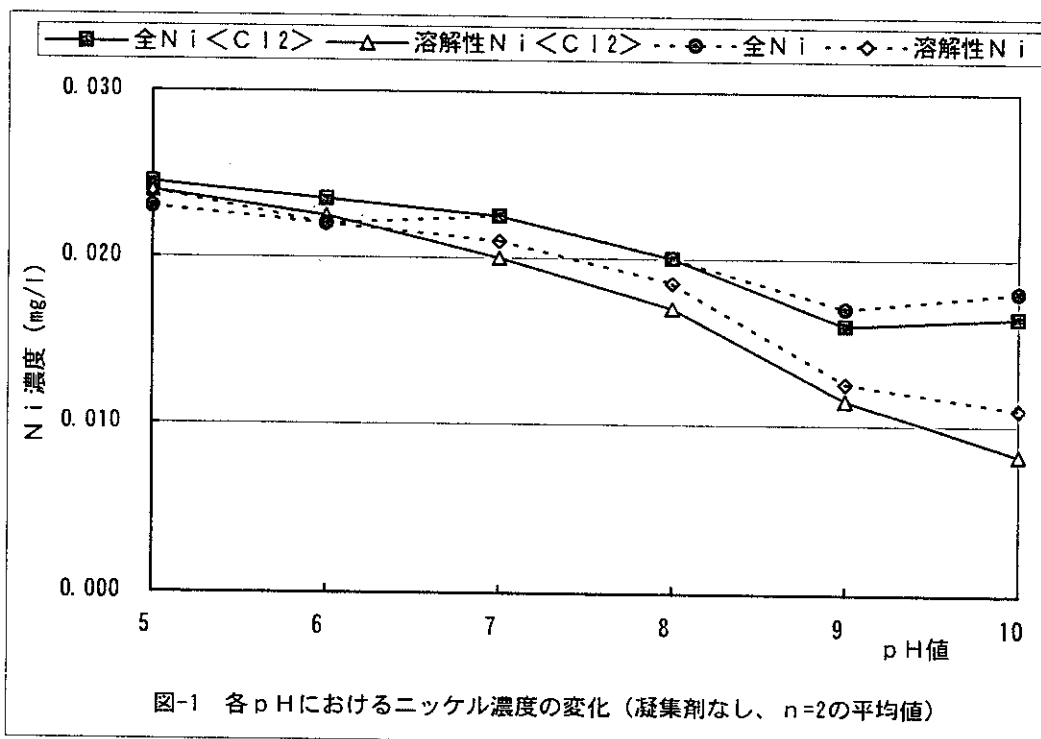
- ・ニッケルの挙動は pH に影響される。特に、高 pH 域における水酸化物の生成が関与しているものと思われる。
- ・PAC を凝集剤として用いた場合、pH8 以上において凝集効率は低下する。
- ・塩化第二鉄を凝集剤として用いた場合、過度の注入で低い pH ほど凝集効率が低下する。
- ・PAC によるニッケルの除去性はほとんど認められない。
- ・塩化第二鉄は pH8 以上で除去性が認められる。
- ・塩素酸化処理は凝集性、ニッケルの除去性にほとんど影響を与えない。

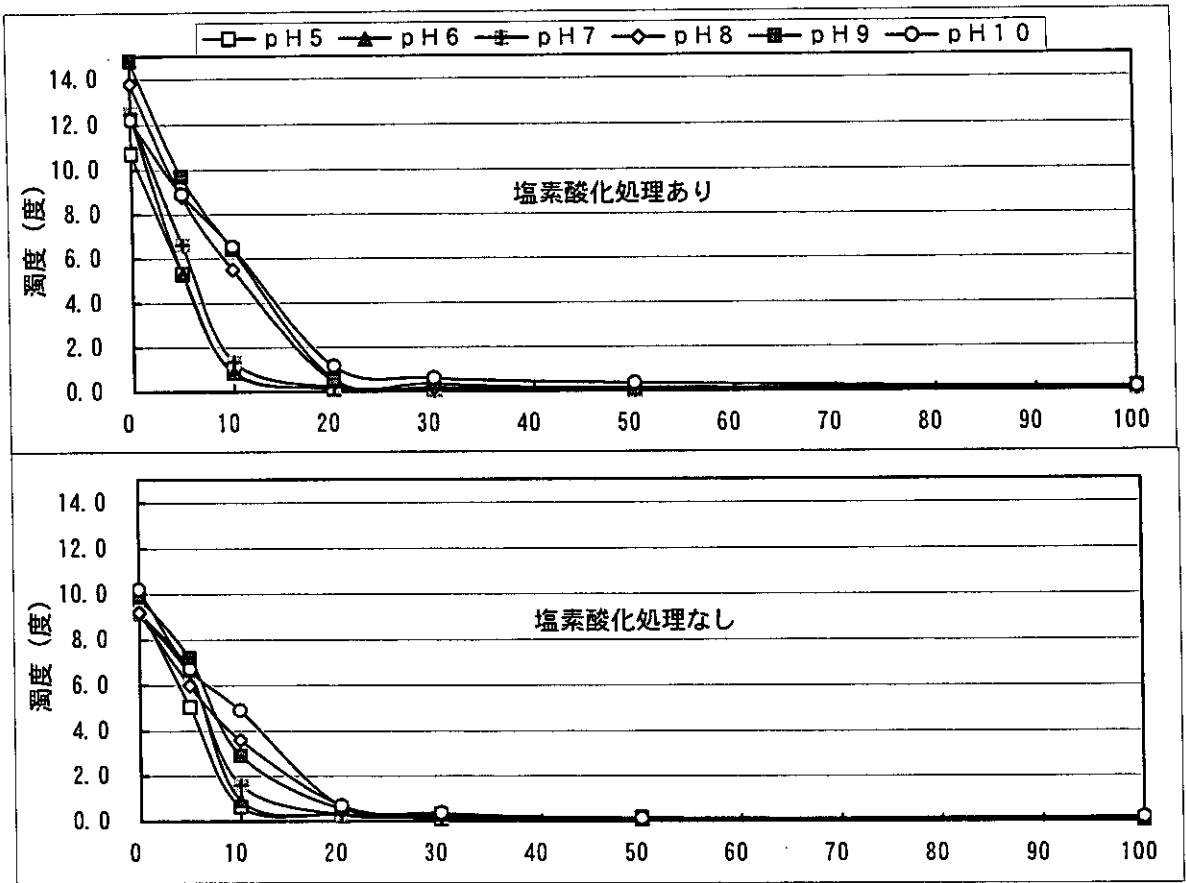
3.1.5 今後の予定

添加ニッケル濃度を指針値の 20 倍の 0.20mg/L として今回と同様の試験を行った後、ニッケルの pH による挙動を把握するために溶解度積に関する実験、検討を予定している。さらに、その後は実処理を念頭においた実験を展開して行くこととしたい。

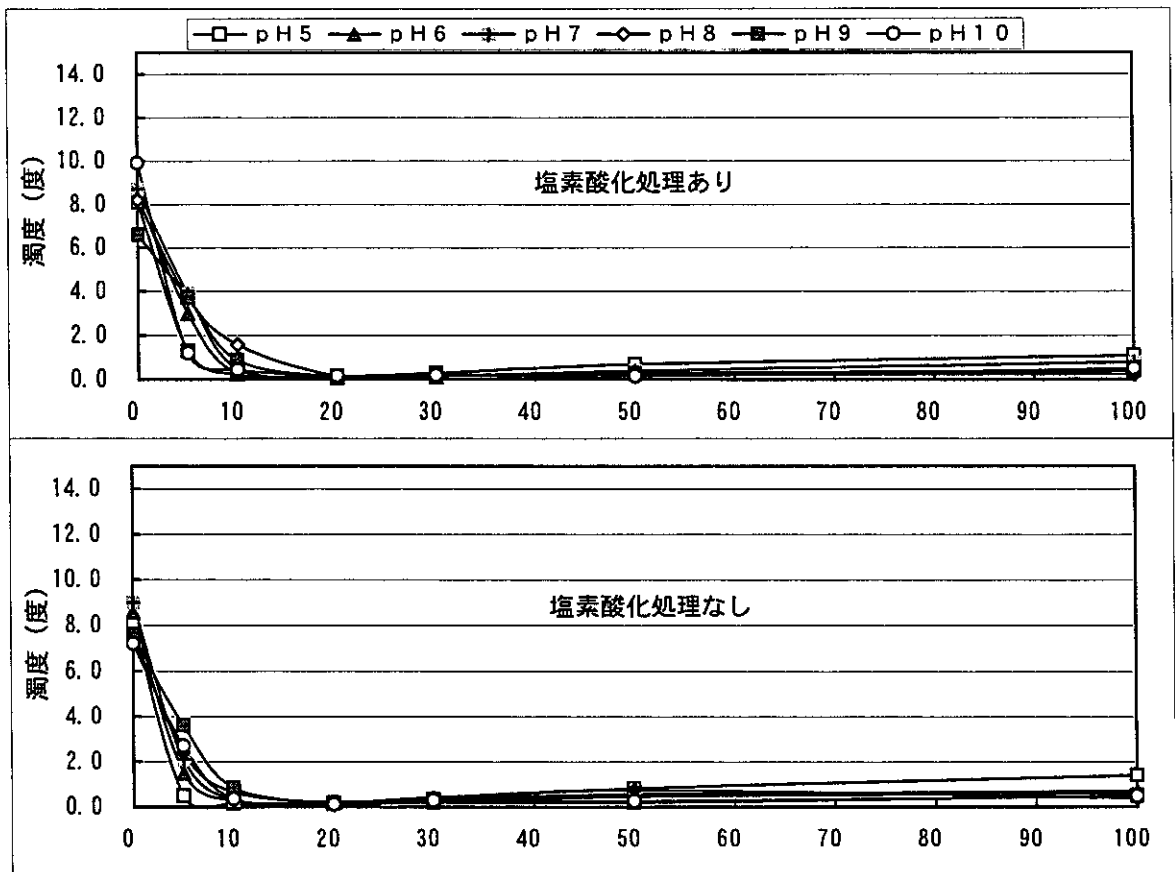
表-7 原水の水質

採水年月日	平成11年3月17日	
水温	13 °C	
濁度	33.9 度	
色度	9 度	
pH値	7.1	
アルカリ度	33.8 mg/l	
電気伝導率	261 μ S/cm	
KMnO4消費量	13.4 mg/l	
アンモニア性窒素	0.19 mg/l	
凝集試験実施日	平成11年3月17日	平成11年3月18日
全ニッケル	0.011 mg/l	0.0084mg/l
溶解性ニッケル	0.0035mg/l	0.0030mg/l

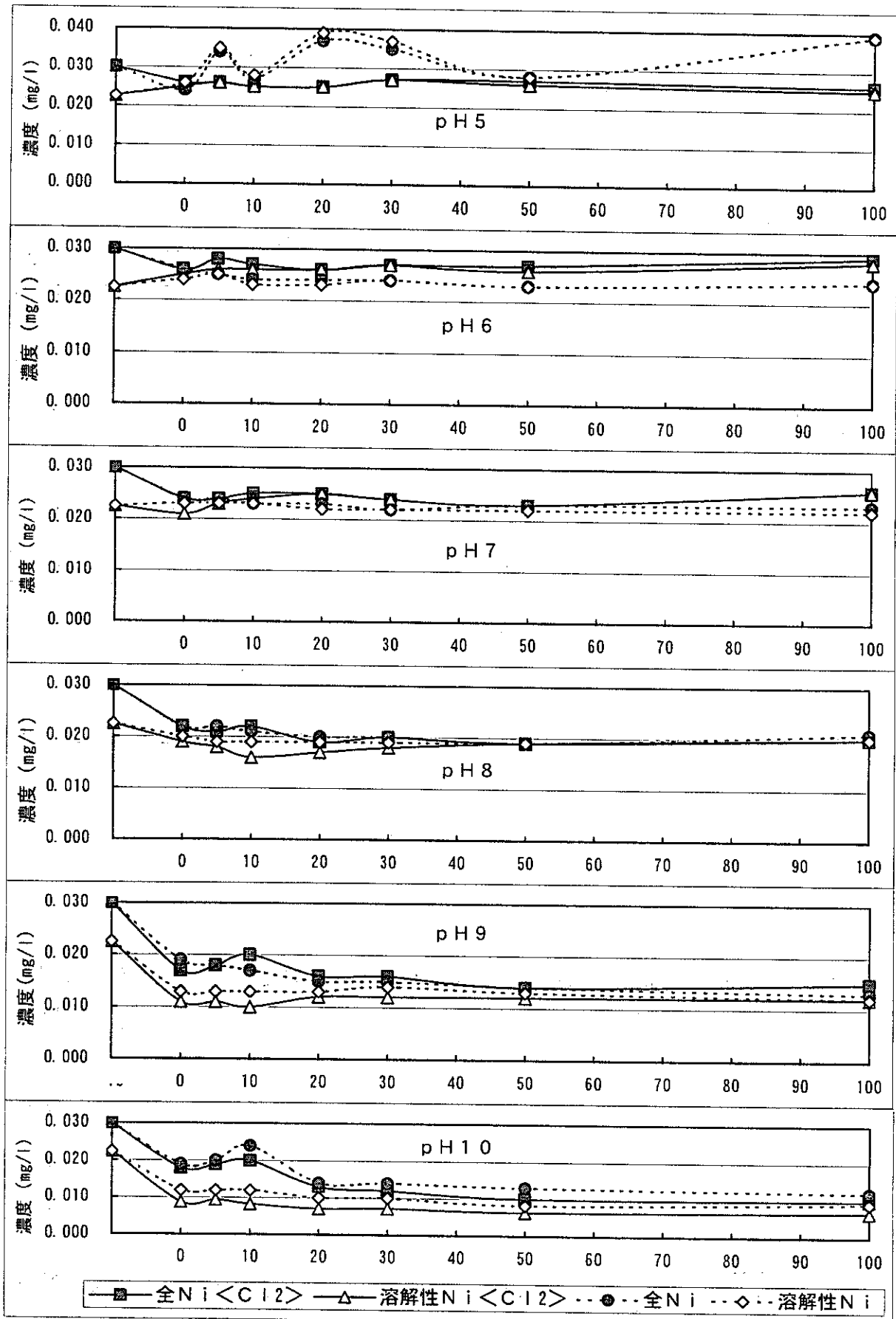




横軸：PAC注入率 (ppm)
 図-2 PAC凝集試験による濁度の変化



横軸：FeCl3注入率 (mg/l)
 図-3 塩化第二鉄凝集試験による濁度の変化



横軸：PAC注入率 (ppm)

図-4 PAC凝集試験によるニッケル濃度の変化

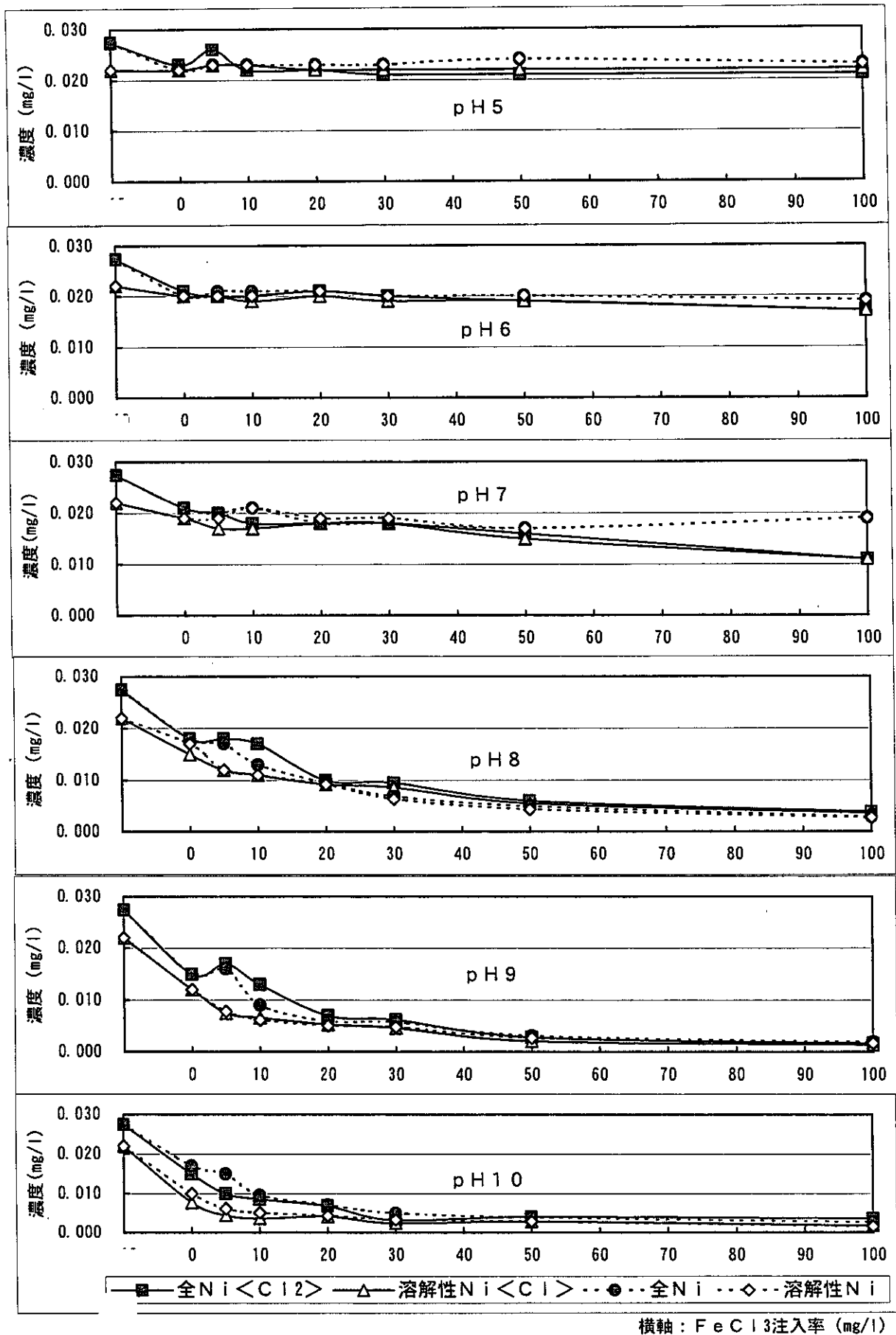
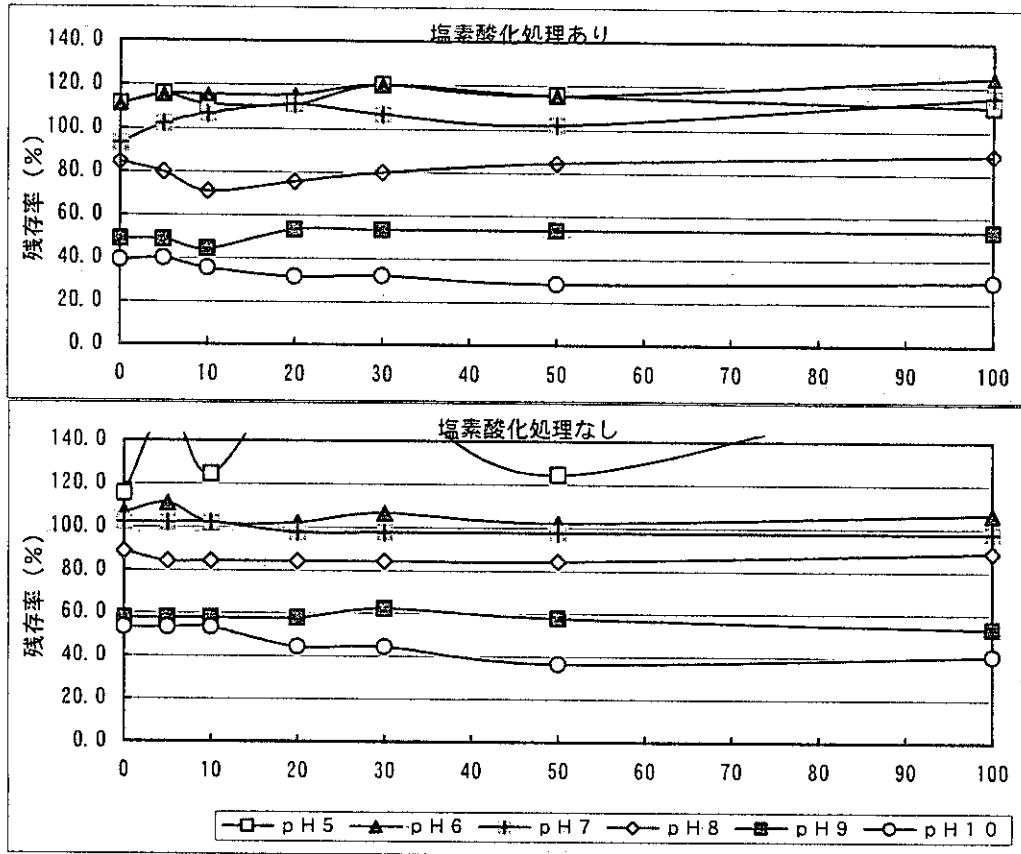
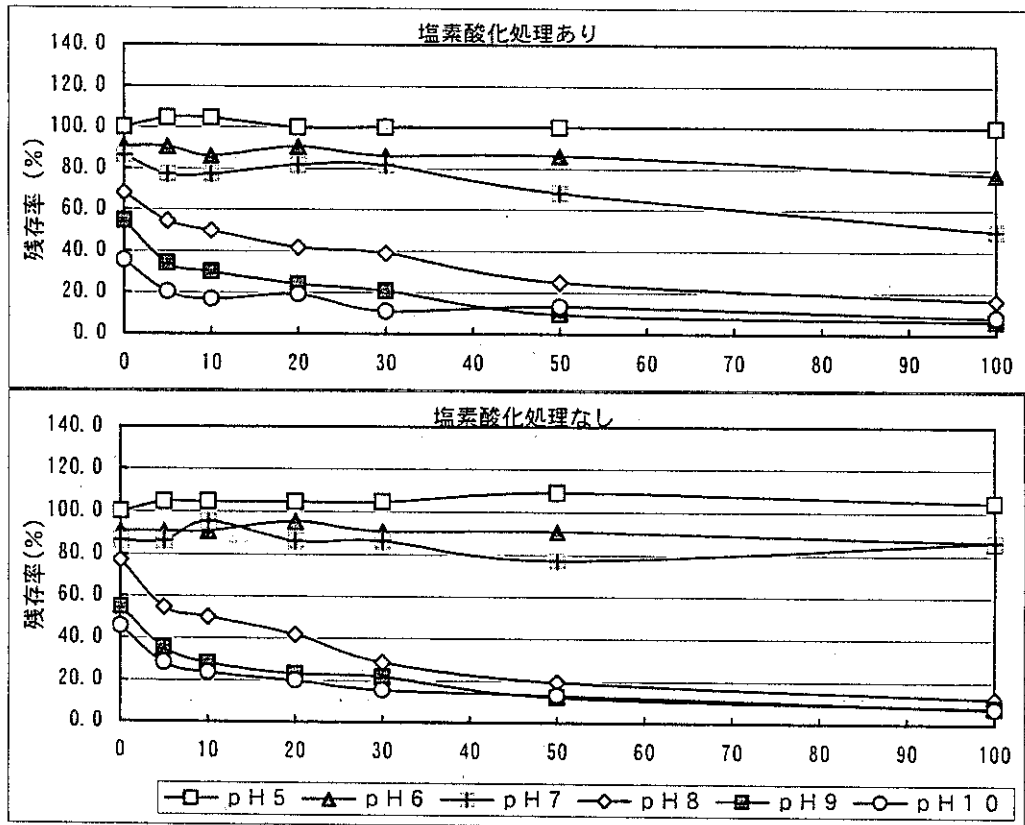


図-5 塩化第二鉄凝集試験によるニッケル濃度の変化



横軸：PAC注入率 (ppm)
 図-6 PAC凝集試験における溶解性ニッケルの残存率



横軸：FeCl₃注入率 (mg/l)
 図-7 塩化第二鉄凝集試験における溶解性ニッケルの残存率

PACによる凝集試験結果（塩素酸化処理あり）

設定 pH	PAC 注入率 (ppm)	水温 (°C)	pH	濁度 (度)	全Ni (mg/l)	溶解性Ni (mg/l)	全Ni 残存率 (%)	溶解性Ni 残存率 (%)
5	0	21.7	5.05	10.7	0.026	0.025	86.7	111.1
	5		4.98	5.3	0.026	0.026	86.7	115.6
	10		5.15	0.83	0.025	0.025	83.3	111.1
	20		5.15	0.18	0.025	0.025	83.3	111.1
	30		5.20	0.11	0.027	0.027	90.0	120.0
	50		5.23	0.16	0.027	0.026	90.0	115.6
	100		5.25	0.09	0.026	0.025	86.7	111.1
6	0	21.4	5.93	12.4	0.026	0.025	86.7	111.1
	5		6.03	5.3	0.028	0.026	93.3	115.6
	10		6.00	0.89	0.027	0.026	90.0	115.6
	20		6.02	0.13	0.026	0.026	86.7	115.6
	30		6.02	0.09	0.027	0.027	90.0	120.0
	50		6.02	0.05	0.027	0.026	90.0	115.6
	100		6.00	0.09	0.029	0.028	96.7	124.4
7	0	21.5	6.96	12.5	0.024	0.021	80.0	93.3
	5		7.10	6.6	0.024	0.023	80.0	102.2
	10		7.10	1.4	0.025	0.024	83.3	106.7
	20		7.05	0.20	0.025	0.025	83.3	111.1
	30		7.09	0.06	0.024	0.024	80.0	106.7
	50		7.04	0.05	0.023	0.023	76.7	102.2
	100		7.00	0.05	0.026	0.026	86.7	115.6
8	0	21.5	7.89	13.8	0.022	0.019	73.3	84.4
	5		8.01	8.8	0.021	0.018	70.0	80.0
	10		8.00	5.5	0.022	0.016	73.3	71.1
	20		7.97	0.47	0.019	0.017	63.3	75.6
	30		7.98	0.17	0.020	0.018	66.7	80.0
	50		7.94	0.16	0.019	0.019	63.3	84.4
	100		7.87	0.08	0.020	0.020	66.7	88.9
9	0	21.6	9.06	14.8	0.017	0.011	56.7	48.9
	5		9.02	9.7	0.018	0.011	60.0	48.9
	10		9.11	6.4	0.020	0.010	66.7	44.4
	20		9.03	0.56	0.016	0.012	53.3	53.3
	30		9.04	0.35	0.016	0.012	53.3	53.3
	50		8.97	0.10	0.014	0.012	46.7	53.3
	100		8.88	0.16	0.015	0.012	50.0	53.3
10	0	21.7	9.97	12.2	0.018	0.0088	60.0	39.1
	5		10.01	8.9	0.019	0.0090	63.3	40.0
	10		10.02	6.5	0.020	0.0080	66.7	35.6
	20		10.00	1.1	0.013	0.0071	43.3	31.6
	30		10.02	0.60	0.012	0.0072	40.0	32.0
	50		10.05	0.37	0.010	0.0064	33.3	28.4
	100		10.04	0.13	0.0099	0.0067	33.0	29.8
試料水（北千葉取水口）		12.8	7.10	33.9	0.030	0.0225	***	***

全Ni 残存率 : (凝集試験後の全Ni濃度/試料水の全Ni濃度) × 100
 溶解性Ni 残存率 : (凝集試験後の溶解性Ni濃度/試料水の溶解性Ni濃度) × 100

PACによる凝集試験結果（塩素酸化処理なし）

設定pH	PAC 注入率 (ppm)	水温 (°C)	pH	濁度 (度)	全Ni (mg/l)	溶解性Ni (mg/l)	全Ni 残存率 (%)	溶解性Ni 残存率 (%)
5	0	20.6	5.15	9.5	0.024	0.026	80.0	115.6
	5		5.28	5.0	0.034	0.035	113.3	155.6
	10		5.23	0.63	0.027	0.028	90.0	124.4
	20		5.06	0.31	0.037	0.039	123.3	173.3
	30		5.18	0.18	0.035	0.037	116.7	164.4
	50		5.30	0.08	0.028	0.028	93.3	124.4
	100		5.32	0.07	0.039	0.039	130.0	173.3
6	0	21.7	6.15	9.2	0.026	0.024	86.7	106.7
	5		6.16	6.6	0.025	0.025	83.3	111.1
	10		6.16	0.92	0.024	0.023	80.0	102.2
	20		6.15	0.30	0.024	0.023	80.0	102.2
	30		6.14	0.13	0.024	0.024	80.0	106.7
	50		6.15	0.10	0.023	0.023	76.7	102.2
	100		6.14	0.05	0.024	0.024	80.0	106.7
7	0	21.7	6.97	9.2	0.024	0.023	80.0	102.2
	5		7.00	6.4	0.024	0.023	80.0	102.2
	10		7.01	1.6	0.023	0.023	76.7	102.2
	20		7.00	0.30	0.023	0.022	76.7	97.8
	30		6.94	0.18	0.022	0.022	73.3	97.8
	50		6.88	0.15	0.023	0.022	76.7	97.8
	100		6.89	0.07	0.023	0.022	76.7	97.8
8	0	21.2	7.87	9.2	0.022	0.020	73.3	88.9
	5		7.96	6.0	0.022	0.019	73.3	84.4
	10		7.95	3.6	0.021	0.019	70.0	84.4
	20		7.90	0.70	0.020	0.019	66.7	84.4
	30		7.88	0.27	0.020	0.019	66.7	84.4
	50		7.86	0.13	0.019	0.019	63.3	84.4
	100		7.80	0.03	0.021	0.020	70.0	88.9
9	0	21.0	8.94	9.9	0.019	0.013	63.3	57.8
	5		8.94	7.2	0.018	0.013	60.0	57.8
	10		8.89	2.9	0.017	0.013	56.7	57.8
	20		8.86	0.55	0.015	0.013	50.0	57.8
	30		8.87	0.30	0.015	0.014	50.0	62.2
	50		8.79	0.16	0.014	0.013	46.7	57.8
	100		8.68	0.08	0.013	0.012	43.3	53.3
10	0	21.4	9.95	10.2	0.019	0.012	63.3	53.3
	5		10.00	6.7	0.020	0.012	66.7	53.3
	10		10.05	4.9	0.024	0.012	80.0	53.3
	20		10.06	0.68	0.014	0.010	46.7	44.4
	30		10.05	0.36	0.014	0.010	46.7	44.4
	50		10.06	0.12	0.013	0.0082	43.3	36.4
	100		10.06	0.19	0.012	0.0091	40.0	40.4
試料水（北千葉取水口）		12.8	7.10	33.9	0.030	0.0225	***	***

全Ni残存率 : (凝集試験後の全Ni濃度/試料水の全Ni濃度) × 100

溶解性Ni残存率 : (凝集試験後の溶解性Ni濃度/試料水の溶解性Ni濃度) × 100

FeCl₃による凝集試験結果（塩素酸化処理あり）

設定 pH	FeCl ₃ 注入率 (mg/l)	水温 (°C)	pH	濁度 (度)	全Ni (mg/l)	溶解性Ni (mg/l)	全Ni 残存率 (%)	溶解性Ni 残存率 (%)
5	0	20.7	5.20	8.1	0.023	0.022	83.9	100.0
	5		5.11	1.3	0.026	0.023	94.9	104.5
	10		5.12	0.22	0.022	0.023	80.3	104.5
	20		5.13	0.15	0.022	0.022	80.3	100.0
	30		5.06	0.29	0.021	0.022	76.6	100.0
	50		4.98	0.70	0.021	0.022	76.6	100.0
	100		4.97	1.1	0.021	0.022	76.6	100.0
6	0	21.0	6.03	8.4	0.021	0.020	76.6	90.9
	5		6.10	3.0	0.020	0.020	73.0	90.9
	10		6.22	0.30	0.020	0.019	73.0	86.4
	20		6.00	0.10	0.021	0.020	76.6	90.9
	30		6.17	0.15	0.020	0.019	73.0	86.4
	50		6.06	0.30	0.019	0.019	69.3	86.4
	100		6.20	0.40	0.017	0.017	62.0	77.3
7	0	21.1	6.92	8.7	0.021	0.019	76.6	86.4
	5		6.99	3.9	0.020	0.017	73.0	77.3
	10		7.01	0.50	0.018	0.017	65.7	77.3
	20		6.98	0.12	0.018	0.018	65.7	81.8
	30		6.83	0.15	0.018	0.018	65.7	81.8
	50		6.85	0.40	0.016	0.015	58.4	68.2
	100		6.91	0.79	0.011	0.011	40.1	50.0
8	0	21.5	7.88	8.2	0.018	0.015	65.7	68.2
	5		7.90	3.7	0.018	0.012	65.7	54.5
	10		7.92	1.6	0.017	0.011	62.0	50.0
	20		7.93	0.18	0.010	0.0092	36.5	41.8
	30		7.86	0.19	0.0095	0.0086	34.7	39.1
	50		7.91	0.22	0.0060	0.0055	21.9	25.0
	100		7.87	0.24	0.0038	0.0036	13.9	16.4
9	0	21.4	8.94	6.6	0.015	0.012	54.7	54.5
	5		8.97	3.7	0.017	0.0075	62.0	34.1
	10		8.82	0.88	0.013	0.0066	47.4	30.0
	20		8.91	0.15	0.0070	0.0053	25.5	24.1
	30		8.96	0.20	0.0062	0.0046	22.6	20.9
	50		9.02	0.27	0.0028	0.0021	10.2	9.5
	100		8.83	0.39	0.0016	0.0014	5.8	6.4
10	0	21.2	9.96	9.9	0.015	0.0078	54.7	35.5
	5		9.92	1.2	0.010	0.0045	36.5	20.5
	10		9.91	0.44	0.0086	0.0037	31.4	16.8
	20		9.92	0.16	0.0069	0.0042	25.2	19.1
	30		9.91	0.18	0.0032	0.0024	11.7	10.9
	50		9.88	0.15	0.0041	0.0029	15.0	13.2
	100		9.85	0.50	0.0037	0.0018	13.5	8.2
試料水 (北千葉取水口)		12.8	7.10	33.9	0.0274	0.0220	***	***

全Ni 残存率 : (凝集試験後の全Ni 濃度 / 試料水の全Ni 濃度) × 100

溶解性Ni 残存率 : (凝集試験後の溶解性Ni 濃度 / 試料水の溶解性Ni 濃度) × 100

FeCl₃による凝集試験結果（塩素酸化処理なし）

設定 pH	FeCl ₃ 注入率 (mg/l)	水温 (°C)	pH	濁度 (度)	全Ni (mg/l)	溶解性Ni (mg/l)	全Ni 残存率 (%)	溶解性Ni 残存率 (%)
5	0	20.8	5.41	8.1	0.022	0.022	80.3	100.0
	5		5.35	0.50	0.023	0.023	83.9	104.5
	10		5.27	0.16	0.023	0.023	83.9	104.5
	20		5.30	0.12	0.023	0.023	83.9	104.5
	30		5.22	0.34	0.023	0.023	83.9	104.5
	50		5.15	0.83	0.024	0.024	87.6	109.1
	100		5.07	1.4	0.023	0.023	83.9	104.5
6	0	20.9	6.01	8.6	0.020	0.020	73.0	90.9
	5		6.18	1.5	0.021	0.020	76.6	90.9
	10		6.25	0.27	0.021	0.020	76.6	90.9
	20		6.03	0.19	0.021	0.021	76.6	95.5
	30		5.92	0.33	0.020	0.020	73.0	90.9
	50		5.97	0.57	0.020	0.020	73.0	90.9
	100		6.09	0.71	0.019	0.019	69.3	86.4
7	0	21.3	6.98	9.0	0.021	0.019	76.6	86.4
	5		6.74	2.1	0.020	0.019	73.0	86.4
	10		6.98	0.31	0.021	0.021	76.6	95.5
	20		6.94	0.12	0.018	0.019	65.7	86.4
	30		6.88	0.22	0.018	0.019	65.7	86.4
	50		6.86	0.45	0.017	0.017	62.0	77.3
	100		6.84	0.61	0.019	0.019	69.3	86.4
8	0	20.0	7.96	7.6	0.018	0.017	65.7	77.3
	5		8.10	2.4	0.017	0.012	62.0	54.5
	10		8.05	0.66	0.013	0.011	47.4	50.0
	20		8.03	0.22	0.0095	0.0092	34.7	41.8
	30		8.07	0.43	0.0068	0.0063	24.8	28.6
	50		8.05	0.75	0.0049	0.0043	17.9	19.5
	100		8.09	0.39	0.0028	0.0027	10.2	12.3
9	0	21.8	9.04	7.6	0.015	0.012	54.7	54.5
	5		8.93	3.6	0.016	0.0078	58.4	35.5
	10		8.94	0.85	0.0090	0.0062	32.8	28.2
	20		9.01	0.19	0.0059	0.0051	21.5	23.2
	30		8.90	0.20	0.0057	0.0048	20.8	21.8
	50		9.00	0.26	0.0031	0.0027	11.3	12.3
	100		8.94	0.50	0.0019	0.0017	6.9	7.7
10	0	21.5	10.00	7.2	0.017	0.010	62.0	45.5
	5		10.04	2.7	0.015	0.0062	54.7	28.2
	10		9.98	0.4	0.0096	0.0052	35.0	23.6
	20		9.98	0.12	0.0071	0.0044	25.9	20.0
	30		9.97	0.28	0.0051	0.0034	18.6	15.5
	50		9.94	0.26	0.0040	0.0029	14.6	13.2
	100		9.94	0.48	0.0027	0.0016	9.9	7.3
試料水（北千葉取水口）		12.8	7.10	33.9	0.0274	0.0220	***	***

全Ni 残存率 : (凝集試験後の全Ni 濃度 / 試料水の全Ni 濃度) × 100

溶解性Ni 残存率 : (凝集試験後の溶解性Ni 濃度 / 試料水の溶解性Ni 濃度) × 100

3.2 モリブデンの除去性

3.2.1 実験目的

モリブデンは特殊鋼の製造、電気接点、点火プラグ、X線管、フィラメント、ガラスと金属のシール剤、非鉄合金、顔料等の製造に使用されている。また、農業においては種子の直接処理、モリブデン欠乏防止用肥料の調合にモリブデン化合物が使用されている。

自然水中のモリブデンは一般的に 0.001~0.003mg/L と低いが、金属製造業、無機・有機顔料製造工場から、また肥料等から混入することがある。

モリブデンは水道水質基準の監視項目に指定され、その指針値は 0.07mg/L とされており、監視項目指針値 70%超過したケースがあるが、検出の原因として、地質由来、工場排水による汚染が多く揚げられているが、不明のものも多い。

モリブデンの凝集剤による除去実験報告例は、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、No.683.pp16-23(1987)が見あたる程度で少ない。

今回、水道原水にモリブデンを添加した試料、原水にモリブデン及びカオリンを加えて作成した試料を用い、ジャーテストによる凝集処理実験、塩素による酸化処理後の凝集処理実験を行ったので報告する。

3.2.2 実験材料

水質基準の改正後、定期的に原水のモリブデンの測定を行っているが、原水中に検出した例がないので、実験は原水にモリブデンを添加して行った。

(1)原水

実験用の原水は、木曾川表流水を岐阜県兼山町地点で取水し、愛知用水幹線水路を流下して、満水容量 900 万トンの愛知池に流入した後、放流されたものを用いた。

表-8 実験時の原水水質

水温	6~7℃
pH 値	7.2~7.3
濁度	2.3~3.7mg/L
アルカリ度	20mg/L 前後

(2)添加用試薬

天然水中において、モリブデンは主としてモリブデン酸イオン (MoO_4^{2-}) として存在していると考えられていることから、モリブデン酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) を用いた。

モリブデン酸ナトリウムを 1,000mg/L 及び 100mg/L になるように精製水に溶かし、0.45 μm のメンブレンフィルターでろ過し、モリブデン濃度を測定し添加用試薬とした。なお、添加用試薬濃度は、995.6mg/L 及び 104mg/L であった。

(3)添加濃度

原水へのモリブデンの添加濃度は監視項目における指針値の 2 倍と 20 倍とした。すな

わち、0.14mg/L と 1.4mg/L である。実験開始前にそれぞれの添加用試薬を所定の濃度になるように原水に添加した。

(4)凝集剤

凝集剤としては、ポリ塩化アルミニウム（パック）及び塩化第2鉄（ $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）を用いた。パックは現在当企業庁が浄水処理に使用しているものであり、塩化第2鉄は和光純薬製である。

3.2.3 実験方法

1) ジャーテスト条件

100rpm で5分間の急速攪拌、40rpm で15分間の緩速攪拌を行った後、20分間静置し、上澄水を濁度、pH、モリブデン測定試料とした。

2) 凝集剤注入率

パックはアルミ換算で0.28、0.56、1.1、1.7、2.8、5.6mg/L、塩化第2鉄は鉄換算で3、6、12、18、30、60mg/Lとした。

3) 凝集 pH

凝集 pH は5、6、7、8、9、10とし凝集剤注入後所定の pH になるように、あらかじめ水酸化ナトリウムまたは塩酸で調節し、微調整は急速攪拌の段階でおこなった。

4) 塩素による酸化処理

残留塩素が約 0.5mg/L になるように次亜塩素酸ナトリウムを添加し、30分間接触した後、凝集処理を行った。ただし、対象試料は、原水に指針値の2倍の濃度のモリブデンを添加したものである。原水に対して次亜塩素酸ナトリウムを約0.6mg/L添加した。

5) 測定項目

(1)水温、濁度、pH の測定

水温はジャーテスト開始時に測定し、濁度、pH は原水にモリブデンを添加後と凝集後の上澄み液の濁度、pH を測定した。

(2)モリブデン濃度の測定

原水にモリブデン添加後、塩素接触後、凝集後モリブデン添加試料を凝集後所定の pH に調整した試料の全量と溶解性のモリブデン濃度を測定した。なお、溶解性モリブデンは、0.45 μm メンブレンフィルターでろ過したものである。

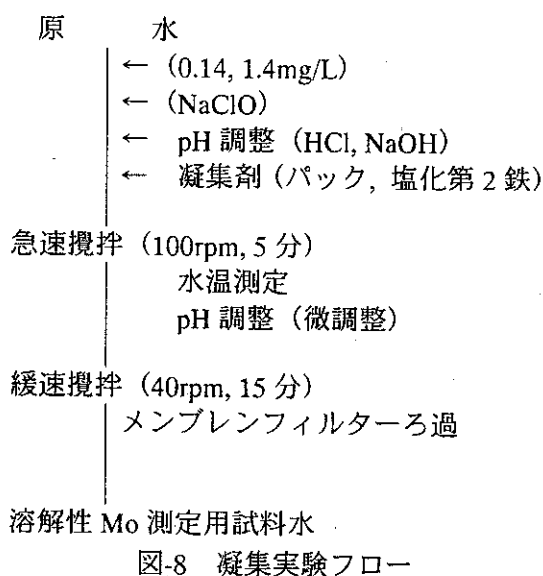


図-8 凝集実験フロー

なお、実験に用いた原水濁度が低かったため、カオリンを添加して追加実験を行った。

3.2.4 実験結果

1) バックによる凝集実験

バック注入率を 0.28 から 5.6mg/L まで変化させ凝集実験を行った結果を図-9 から図-11 に示した。

バックによる凝集範囲は pH6~7 にあり、注入率を高めると濁度の除去率は増加する。しかし、注入率 0.28mg/L ではどの pH 域でも濁度の除去率は悪かった。塩素酸化後の凝集範囲は pH6~8 とより広範囲になった。

一方、モリブデンの除去率を図-10 (全量) 及び図-11 (溶解性) に示した。

全量モリブデンの除去率は、バックの注入率に比例して増大するが、濁度に比べ低かった。溶解性モリブデンは pH が低いほど、バック注入率が高いほど除去率は高い傾向を示し、塩素酸化後 pH6 域で最大除去率を示した。なお、pH8 以上では、濁度についてはある程度の凝集効果はあるが、モリブデンの除去効果はほとんどなかった。

2) 塩化第2鉄による凝集実験

塩化第2鉄による凝集実験結果は図-12 から図-14 のとおりである。

図-12 は Fe として 3~60mg/L 注入し、pH を 5~10 としたときの濁度の除去率変化である。除去率はバックほど高くないが、凝集 pH 域は 6~10 の広範囲にわたり、80%以上の除去率であった。しかし、pH5 域では除去率はモリブデン濃度、塩素添加により大きな違いがあり、塩素添加あるいはモリブデンが高濃度の場合、注入率 60mg/L での凝集は悪かった。

一方、モリブデンの除去率を図-13 (全量)、図-14 (溶解性) に示した。全量モリブデンの除去率は、pH6 域で、最も除去率が高く、特に塩素添加後の凝集効果は Fe 注入率 12mg/L 以上で 80%以上の除去率であった。pH7 域以上のアルカリ側でも Fe の注入率が高ければ、60%以上の除去率が期待できる。また、溶解性モリブデンは pH5~6 域で、モリブデンの濃度の高低、塩素添加の有無に関わらず高い除去率を示し、pH5 域では、Fe12mg/L 以上の注入率でほぼ 100%の除去率であった。pH5~10 にわたって、Fe 注入率の増加に伴い、除去率は高くなった。pH5 域で濁度と全量モリブデンの除去率の変化はほぼ一致しているが、溶解性とは一致しなかった。

モリブデンの除去率は凝集の良否、フロック生成の良否に関わらず、pH と大きく関連し、酸性域ほど高い傾向であった。また、Fe によるモリブデンの除去率は、バックに比べ著しく高かった。

3) カオリン添加実験

実験期間中原水濁度が低かったため、カオリンを用いて高濁度水を作成し、フロックによる補足効果をみるために行った。凝集実験は、バック注入率 1.1mg/L、Fe 注入率 12mg/L に設定し、カオリンの添加を 10~100mg/L とした。

(1)バックによる凝集実験

バックによる凝集実験の結果は図-15～図-17のとおりである。

濁度の除去率変化は図-15のとおりで、カオリン添加率をどのように変化させても除去率はpH6～8の間では、ほぼ一定であり、約90%の除去率を示した。カオリンを増加させるほどpH5、pH10でも除去率は高くなった。

一方モリブデンの除去率は、図-16（全量）、図-17（溶解性）のとおりで、全量、溶解性ともに総じて低く、pHを変化させても、カオリン濃度を変化させてもほぼ一定の除去率を示し、かつ低かった。良好なフロックが形成され、濁度除去が良好でもモリブデンの除去率は低かった。

(2)塩化第2鉄による凝集実験

塩化第2鉄による凝集実験結果は図-18～図-20のとおりである。

図-15のとおりカオリン注入率を10～100mg/Lに変化させてもpH5～6の酸性域で除去率はほぼ一定で、高濁度ほど除去率は高くなった。

全量モリブデン、溶解性モリブデンの除去率を図-19（全量）、図-20（溶解性）に示したが、バックに比べて、塩化第2鉄での除去率は高かった。

全量モリブデンはモリブデン濃度が低濃度の場合、カオリン注入率の高低に関わらずpH6以下では、75%以上の除去率であった。しかし、高濃度では除去率は低下し、最高でも50%強であった。なお、pH8以上では除去効果はほとんど期待できない。溶解性モリブデンもモリブデン濃度により除去率の差は大きかった。低濃度の場合、pH5ではほぼ90%以上、pH6で75%の除去率であるが、高濃度の場合、pH5で55～70%の除去率、pH6で50%以下の除去率であった。また、pH8以上では、除去率は極端に悪かった。

このように高濁度にして、良好なフロック形成が形成され濁度除去率が高くても、pH6以下の酸性域で除去率が高く、逆に、pH8以上ではほとんど除去効果は期待できなかった。

4) 静置試料によるモリブデンの濃度変化

モリブデンの形態変化をみるために、pHを変化させ、塩素を添加して静置しておいた試料のモリブデンの変化図-21のとおりでほとんど濃度変化はみられなかった。

3.2.5 凝集実験結果のまとめ

バック及び塩化第2鉄を用いた凝集実験によりモリブデンの除去性は、次のとおりである。

- ① pHはモリブデンの除去に大きく影響し、酸性域での凝集効果が大きい。
- ② 塩化第2鉄とバックの比較では、明らかに塩化第2鉄の方が除去効果が大きかった。
- ③ 凝集剤注入量もモリブデンの除去率に少なからず影響し、注入量にほぼ比例して向上する。