

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-40739

(P2005-40739A)

(43) 公開日 平成17年2月17日(2005.2.17)

(51) Int.Cl.⁷

C02F 1/58

B01D 9/02

// C01B 25/34

F I

C02F 1/58

B01D 9/02

B01D 9/02

B01D 9/02

B01D 9/02

Z A B L

6 O 1 C

6 O 2 E

6 O 3 C

6 O 8 A

テーマコード (参考)

4 D O 3 8

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-279125 (P2003-279125)

(22) 出願日 平成15年7月24日 (2003.7.24)

(71) 出願人 000004503

ユニチカ株式会社

兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地

(72) 発明者 玉木 由佳

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ

株式会社宇治事業所内

(72) 発明者 松下 知広

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ

株式会社宇治事業所内

Fターム(参考) 4D038 AA08 AB48 AB49 BA02 BA06

(54) 【発明の名称】 リン酸塩を含む排水の処理方法

(57) 【要約】

【課題】 リン酸塩を含んでいるが、アンモニウムイオン濃度の低い排水からリン酸塩を回収する際に、脱リン効果が安定して高く維持でき、分離回収した結晶も肥料や土壌改良材として還元することができる晶析脱リン方法を提供する。

【解決手段】 リン酸塩を含む排水から、マグネシウムイオンの存在下にリン酸マグネシウム ($Mg_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$) としてリン酸塩を除去する方法において、リン酸マグネシウム結晶を析出させる晶析反応槽に種結晶としてリン酸マグネシウムアンモニウム ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) を充填し、マグネシウム剤、アルカリ剤を添加して流動させることによりリン酸マグネシウム結晶を析出させ、回収することを特徴とするリン酸塩を含む排水の処理方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リン酸塩を含む排水から、マグネシウムイオンの存在下にリン酸マグネシウム ($Mg_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$) としてリン酸塩を除去する方法において、リン酸マグネシウム結晶を析出させる晶析反応槽に種結晶としてリン酸マグネシウムアンモニウム ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) を充填し、マグネシウム剤、アルカリ剤を添加して流動させることによりリン酸マグネシウム結晶を析出させ、回収することを特徴とするリン酸塩を含む排水の処理方法。

【請求項 2】

リン酸マグネシウムアンモニウムが、粒径 $0.1 \sim 1\text{ mm}$ のリン酸マグネシウムアンモニウム結晶である請求項 1 記載のリン酸塩を含む排水の処理方法。 10

【請求項 3】

リン酸マグネシウムアンモニウムの充填量が、晶析反応槽容量に対して $10 \sim 50\text{ w/v} \%$ である請求項 1 または 2 記載のリン酸塩を含む排水の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リン酸塩を含む排水（リン酸塩含有排水）中のリンを除去する方法に関し、更に詳細には、リン酸塩を含んでいるがアンモニウムイオン濃度の低い排水からリンをリン酸マグネシウム結晶として析出させ回収する晶析脱リン方法に関するものである。 20

【背景技術】

【0002】

従来、リン酸塩含有排水の処理方法として、リン酸塩含有排水に鉄化合物、アルミニウム化合物またはカルシウム化合物を添加してリン酸塩含有排水中のリンを難溶性の鉄塩、アルミニウム塩またはカルシウム塩として凝集沈殿させ、固液分離する方法がある（例えば、非特許文献 1 参照）。

【0003】

しかしながら、これらの凝集汚泥はしばしば非常に脱水性が悪く、発生した汚泥の脱水処理に人手がかかる問題があった。さらに、脱水汚泥やスラッジをそのまま埋め立て処分するか、焼却処理したのち埋め立て処分しているが、脱水や焼却などその処分に多額の費用や過大な設備が必要となると共に、近年はダイオキシン発生問題などから焼却処分が困難となってきており、できるだけスラッジ量を少なくする処理方法が望まれてきた。 30

【0004】

一方、わが国においてはリン鉱石が肥料原料として多く利用されているが、国産のリン資源はほとんどなく、輸入に依存している。リン酸塩は鉱物資源であるリン鉱石が原料であるが、現在使用されているような良質のリン鉱石は今後枯渇する事が予想されている。このような状況で、下水などのリン含有排水もリン資源としてとらえる必要があり、リン酸塩含有排水の処理においてもリン資源の回収、有効活用が図れる処理方法が望まれてきた。

【0005】

そこで近年は、晶析法を応用した手法として、リン酸塩含有排水にマグネシウム塩を添加し、リン酸マグネシウムアンモニウム (MAP) 粒子を析出させる方法が開発されている（例えば、非特許文献 2、特許文献 1, 2 参照）。この方法は、リン酸塩含有排水中のリン酸塩と、アンモニウムイオン、マグネシウムイオンが当モル反応してリン酸マグネシウムアンモニウム粒子が析出、成長することによって脱水性が良く、極めて取扱が容易な状態でリンをリン酸塩含有排水から除去、リン資源として回収するものである。 40

【0006】

リン酸塩含有排水にマグネシウム塩を添加し、リン酸マグネシウムアンモニウム (MAP) 粒子を析出させるためには、リン酸塩含有排水がアンモニウムイオンを含んでいるほうが好ましい。それゆえ、晶析法を応用した手法としてリン酸塩含有排水にマグネシウム塩 50

を添加し、リン酸マグネシウムアンモニウム（MAP）粒子を析出させて回収する方法は、その用途が元々リン酸塩とアンモニウムイオンの両方を高濃度に含有する排水に限定され、アンモニウムイオンの添加が必要となる排水には適用されていなかった。その理由としては、アンモニウムイオンはリン酸塩と同様に海域、湖沼などに富栄養化をもたらす原因物質であるので、本来こうした富栄養化を促進する物質の処理を目的としている排水処理のために、アンモニウムイオンのような富栄養化物質を晶析反応装置に添加することが望ましくないこと、排水処理のために晶析反応装置にアンモニウムイオンを添加することになれば、薬品代としてランニングコストが増加することなどが挙げられる。

【0007】

限定された用途の例としては、リン質酸肥料の製造ラインからの排水、下水処理場における嫌気性消化汚泥処理排水などが挙げられる。これらはいずれも、リン酸塩とアンモニウムイオンの両方を高濃度に含有する排水であった。具体的には、従来はリン濃度として100mg/L以上かつアンモニア性窒素濃度として200mg/L以上を含むような排水の処理方法として、リン酸マグネシウムアンモニウム晶析法が利用されてきた。

【0008】

一方、リン酸マグネシウムアンモニウム粒子を析出させる晶析法とは異なり、低濃度のリン含有排水を晶析法で処理し、リンを回収する方法も開発されている（例えば、特許文献3，4参照）。ここで回収利用する結晶はヒドロキシアパタイトと呼ばれる結晶であり、リン酸塩とカルシウムイオンが極めて低濃度領域で瞬時に晶析反応することを応用した排水の処理方法である。

【0009】

ヒドロキシアパタイトの溶解度積はリン酸マグネシウムアンモニウムの溶解度積に比べて非常に小さい。そのため、この反応は低濃度のリン含有排水を晶析法で処理してリンを回収するのに適している。具体的には、リン濃度として10mg/L以下のリンを含む排水の処理方法に適している。リン濃度が数十mg/L以上の下水などでこの方法を実施した場合、ヒドロキシアパタイトの生成反応は瞬時に起こりその制御は非常に困難であった。

【0010】

その他の水中のリン除去方法として、リンを含む水中に凝集剤として塩基性マグネシウム塩を添加してリンを除去する方法が提案されている（例えば特許文献5参照）。この方法では水に難溶性のリン化合物が生成し、水中のリン濃度は低下するが、取り扱いの困難なスラリーが発生するという問題点があった。

【0011】

リン濃度として数十mg/Lのリンを含む排水中のリンを、取り扱いの容易なリン酸マグネシウム化合物結晶として析出させ分離する晶析脱リン方法も提案されている（例えば、特許文献6，7参照）。しかしながら、リン酸マグネシウム化合物晶析反応の制御が難しいので、流動床反応槽から流出する微細フロックをろ過処理する固定床ろ過装置が必須構成要素であった。

【非特許文献1】（社）日本下水道協会発行「リン除去設計マニュアル」、昭和63年10月、p.7-9

【非特許文献2】杉森、伊藤、中村「汚泥処理返流水からのリンの回収」第32回下水道研究発表会講演集、p.400-402

【特許文献1】特開昭62-262789号公報

【特許文献2】特開昭63-200888号公報

【特許文献3】特開昭54-25516号公報

【特許文献4】特開昭54-25749号公報

【特許文献5】特開昭57-130587号公報

【特許文献6】特開2001-47065号公報

【特許文献7】特開2001-149951号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

以上の様に、リン酸塩を含む排水から晶析法によってリンを除去・回収する方法は、リン酸塩とアンモニウムイオンの両方を高濃度に含有する排水においてリン濃度として100mg/L以上かつアンモニア性窒素濃度として200mg/L以上を含むような排水について、またはリン濃度として10mg/L以下のリンを含む排水について処理方法が実用化されてきた。しかし、リン濃度として数十mg/Lのリンを含む排水に対しては適当な晶析方法が模索されている状況であった。

【0013】

本発明は、このような現状に鑑みてなされたものであり、その目的は、りん酸塩を含む排水から効率よくリン成分を分離回収でき、リン資源の循環利用に利する処理方法を提供することにあり、

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、リン酸塩を含む排水中のリンをマグネシウムイオンの存在下にリン酸マグネシウム ($Mg_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$) として除去する方法において、種結晶としてリン酸マグネシウムアンモニウム ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) 結晶を使用し、リン酸マグネシウムに対して準安定域となるように、マグネシウム剤、アルカリ剤を添加することにより、リン酸マグネシウム結晶を効率よく析出させて回収することができることを見出し、本発明に到達した。

【0015】

すなわち、本発明は、リン酸塩を含む排水から、マグネシウムイオンの存在下にリン酸マグネシウム ($Mg_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$) としてリン酸塩を除去する方法において、リン酸マグネシウム結晶を析出させる晶析反応槽に種結晶としてリン酸マグネシウムアンモニウム ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) を充填し、マグネシウム剤、アルカリ剤を添加して流動させることによりリン酸マグネシウム結晶を析出させ、回収することを特徴とするリン酸塩を含む排水の処理方法を要旨とするものであり、好ましくは、リン酸マグネシウムアンモニウムが、粒径0.1～1mmのリン酸マグネシウムアンモニウム結晶であり、さらにリン酸マグネシウムアンモニウムの充填量が、晶析反応槽容量に対して10～50w/v%であるものである。

【発明の効果】

【0016】

本発明のリン酸塩を含む排水の処理方法によれば、リン酸塩を含んでいるが、アンモニウムイオン濃度の低い排水からリン酸塩をリン酸マグネシウム結晶という高純度な状態で安定して回収することができ、分離回収した結晶も肥料や土壌改良材として有効利用することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

本発明の処理方法が適用できるリン酸塩を含む排水としては、浄化槽汚泥の濃縮分離水、下水余剰汚泥の濃縮分離水など、リン酸塩を含んでいるがアンモニウムイオン濃度の低い排水が挙げられ、排水中のリン酸塩濃度が、10～50mg/Lが特に好ましい。

【0018】

本発明においては種結晶として、リン酸マグネシウムアンモニウムを用いることが必須である。リン酸マグネシウムアンモニウムは、その粒径が小さいほど比表面積が大きくなり、種結晶としての効果は大きくなるが、実際に晶析反応槽に充填して使用する場合、あまりに小さい粒径では処理水とともに流出してしまう。従って、粒径は0.1mm以上であるのが好ましい。逆に粒径が1mmを超えるようなリン酸マグネシウムアンモニウム粒子は、晶析反応槽内で流動させるために過大なエネルギーが必要となるので好ましくない。本発明において、晶析槽内の流動を維持するための方法はエアレーションが適当であるが、粒径の大きな種結晶を流動させるためには、ブロー運転に要する電気代がランニングコストに占める割合が高くなり、経済的ではない。また、リン酸マグネシウムアンモニウ

ムは結晶であるのが好ましい。種結晶としてリン酸マグネシウムアンモニウム結晶が適当である理由は、リン酸マグネシウムアンモニウム結晶がアルカリ性領域で水に難溶性であり、リン酸マグネシウム結晶よりも晶析反応槽内で安定するからである。また、粉末活性炭やゼオライトなどよりもリン酸マグネシウム結晶に類似した結晶組成であり、リン酸マグネシウムアンモニウム結晶表面にリン酸マグネシウム結晶が覆い被さるように成長することができるからである。

【0019】

このようなリン酸マグネシウムアンモニウムは、国内数カ所の下水道終末処理施設で実際に稼働しているリン酸マグネシウムアンモニウム回収装置で生産したものを購入する、或いは肥料製造会社などから購入する、少量であれば試薬として購入するなどの方法で入手できる。 10

【0020】

本発明においては、リン酸マグネシウムアンモニウムの充填量は、晶析反応槽の容量に対し、 $10 \sim 50 \text{ w/v} \%$ であることが好ましい。種結晶の初期充填条件が晶析反応槽に与える影響は、2点挙げられる。一つはリン酸マグネシウムが析出する場の大きさであり、もう一つはリン酸塩含有排水の晶析反応槽内における反応時間である。この2点は相反する指標であり、一方を大きくすれば他方は小さくなる性質のものである。従って、この重要な2点をバランスするポイントが対象とする排水ごとに設定されるものであるが、本発明者らはリン酸マグネシウムアンモニウム結晶の初期充填量が、晶析反応槽容量に対して $10 \sim 50 \text{ w/v} \%$ が適当であることを見いだした。さらに好ましくは $30 \sim 50 \text{ w/v} \%$ 、最も好ましくは $30 \sim 40 \text{ w/v} \%$ である。リン酸マグネシウムアンモニウムの充填は、晶析反応を開始するときに行われておればよく一旦晶析反応が開始すれば、追加で添加する必要はない。 20

【0021】

マグネシウム剤としては、溶解度の大きなマグネシウム塩を使う必要があり、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、硝酸マグネシウムなどが適当である。水酸化マグネシウムのような溶解度の小さなものは、処理時間が長く必要となり、適当ではない。マグネシウム剤は、マグネシウム塩を適当な濃度に溶解したものを晶析反応槽上部から添加する。マグネシウム塩の添加濃度が高いほど添加に係るコストは低減できるが、配管内で析出するような高濃度では操作性で劣るので、一般的には常温の溶解度に対して80%程度の濃度に溶解して用いる。マグネシウム剤の添加量は、マグネシウムとリン酸の反応モル比が3:2であるので、リン酸塩に対して1.5倍以上の添加が望ましい。 30

【0022】

反応pHは対象水のリン酸塩濃度によるが、リン酸塩濃度が $10 \sim 20 \text{ mg/L}$ の場合、 $\text{pH} = 10 \sim 10.5$ とするのが望ましい。アルカリ薬剤として水酸化ナトリウム溶液の使用が好ましいが、アルカリ薬剤の過剰添加は水酸化マグネシウムの生成を助長するので好ましくない。

【0023】

本発明において晶析反応が進行中は、晶析反応槽内が攪拌され流動状態であることが好ましい。リン酸マグネシウムの析出が局部的に起きることを防止でき、投入した種結晶上に安定して析出させることが可能になる。そのためには、例えば晶析反応槽底部から空気を供給すればよい。空気量としては、 $30 \sim 100 \text{ m}^3/\text{m}^2$ 時が適当である。 40

【0024】

晶析反応槽内で生成したリン酸マグネシウムは、反応槽内から水とともにスラリー状で引き抜き、スクリーンで分離回収する。ここで使用するスクリーンは、汎用品の平板型ウェッジワイヤースクリーン、ドラム型ウェッジワイヤースクリーンが適当である。

【0025】

以下、本発明を図面に基づいてさらに説明する。図1は本発明の処理方法を好適に行うことができる装置の一例の概略図である。1は晶析反応槽、2は晶析反応槽に被処理水を供給する原水供給管、3はマグネシウム溶液を供給するマグネシウム供給管、4は晶析反 50

応槽内のpHを測定するpHセンサーである。5は4のpHセンサーによって測定された晶析反応槽内のpH値が所定のpH値よりも低い場合にアルカリ溶液を供給するアルカリ供給管である。6は晶析反応槽内を攪拌するための空気吹き込み管、7は晶析反応後の処理水の流出管である。8は晶析反応槽内に種結晶を投入する投入口である。

【0026】

図1の装置においてリン酸塩を含む排水を処理する場合、まず晶析反応槽1に被処理水を供給する。6の空気吹き込み管から空気を吹き込んで槽内を攪拌混合しながら、種結晶を所定量投入する。しかる後に槽内のpHを調整しながらマグネシウム塩を供給し、晶析反応を開始する。所定の反応時間をおいた後に、被処理水を連続供給する。一旦このように晶析反応が開始すれば、リン酸マグネシウム結晶が順次成長していくので新たにリン酸マグネシウムアンモニウムを追加投入する必要はないが、晶析反応装置のメンテナンスなどのために晶析反応槽を空にした場合などは、上記の手順を再度行うこともある。

10

【0027】

晶析反応槽の構造としては、晶析反応部と沈殿部を備えた従来使用されている構造のものが好ましく使用できる（例えば、特開平8-24875号公報、特開平8-192168号公報など）。

【実施例】

【0028】

図2の装置を用いてリン酸塩含有排水の処理を行った。晶析反応槽1の反応部容量は7Lである。また、排水流量は、340L/日とした。使用したリン酸塩含有排水の性状は次のとおりである。

20

【0029】

水温……18℃, pH……5.2

T-P……53~61mg/L

PO₄-P……53~60mg/L

Mg……100mg/L

種結晶の粒径は0.5~0.83mmのものをを用い、充填率は晶析反応槽容量に対して15%であった。晶析反応槽内のpH値は0.1mol/Lの苛性ソーダで10に設定した。マグネシウム剤は、塩化マグネシウムで100mg/Lとなるように添加した。

図3に、一週間処理したときの処理水中のリン濃度を示した。

30

【0030】

図4は比較例として種結晶を添加しない場合、種結晶として粉末活性炭を添加した場合の処理成績である。粉末活性炭の粒径は0.3~0.5mm、充填率は晶析反応槽容量に対して10%である。晶析反応槽内のpH値は実施例と同様に9に設定した。リン酸マグネシウムアンモニウム粒子を種結晶として用いた場合に比べて処理水質は不安定で、1週間後においても良好な処理水は得られなかった。

【図面の簡単な説明】

【0031】

【図1】本発明の処理方法が好適に用いられる装置の一例を示す概略図である。

【図2】実施例1において用いた装置の概略図である。

40

【図3】本発明の処理方法により処理したときの処理水のリン濃度を示す図である。

【図4】従来法により処理したときの処理水のリン濃度を示す図である。

【符号の説明】

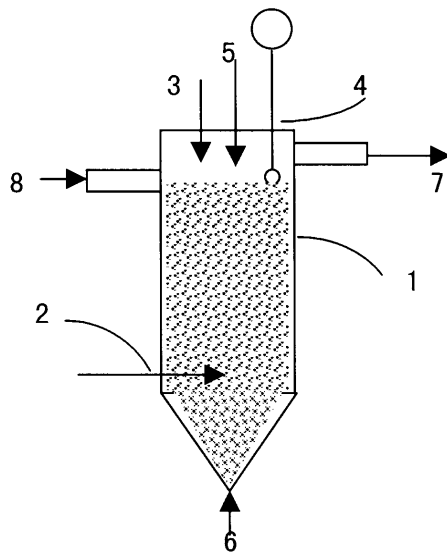
【0032】

- 1 晶析反応槽
- 2 原水供給管
- 3 マグネシウム供給管
- 4 pHセンサー
- 5 アルカリ供給管
- 6 空気吹き込み管

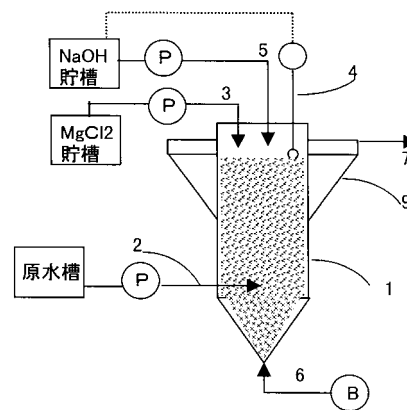
50

- 7 処理水流出管
8 種結晶投入口

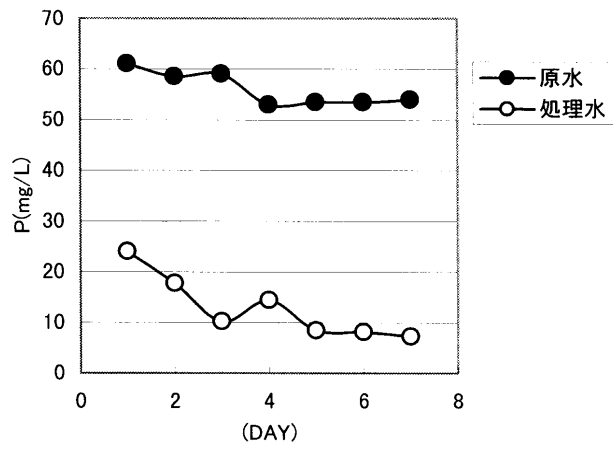
【図 1】



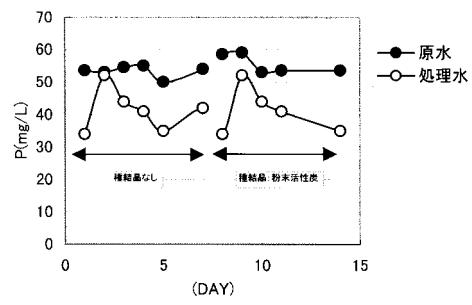
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

B 0 1 D 9/02 6 2 5 C

B 0 1 D 9/02 6 2 5 Z

C 0 1 B 25/34