(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2012-254408
(P2012-254408A)
(43)公開日　平成24年12月27日(2012.12.27)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C02F 1/58	(2006.01)	C02F 1/58	R	4D038

審査請求 未請求　請求項の数 4　ＯＬ　（全 8 頁）

(21)出願番号　特願2011-128840 (P2011-128840)
(22)出願日　平成23年6月9日 (2011.6.9)

(71)出願人　510279457
大牟田電子工業株式会社
福岡県大牟田市西宮浦町１１番地の１５
(72)発明者　中嶋　清貴
福岡県大牟田市西宮浦町１１番地の１５
大牟田電子工業株式会社内
(72)発明者　黒田　のぞみ
福岡県大牟田市西宮浦町１１番地の１５
大牟田電子工業株式会社内
(72)発明者　松永　龍大
福岡県大牟田市西宮浦町１１番地の１５
大牟田電子工業株式会社内
(72)発明者　上甲　勲
福岡県大牟田市西宮浦町１１番地の１５
大牟田電子工業株式会社内
最終頁に続く

(54)【発明の名称】排水中のリン捕捉材の製造とリン含有排水の処理方法

(57)【要約】　（修正有）
【課題】化学工場や食品工場、畜産排水などからは排出されるリン含有有機汚濁排水のリン捕捉材の提供と概捕捉材を用いたリン含有有機汚濁排水の浄化処理方法を提供する。
【解決手段】竹材を炭化処理した材料を基材に用い、その材料の細孔部の表面に鉄酸化物及びカルシウム化合物、または、カルシウム・酸化鉄複合物を担持させたリン捕捉材とリン含有排水を接触処理することを特徴とするリン含有有機汚濁排水の浄化処理方法。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
有機多孔質材料の細孔表面に鉄酸化物及びカルシウム化合物または、鉄酸化物とカルシウム化合物を主成分とする複合物を0.05～20wt.%担持させたことを特徴とする排水中のリン捕捉機能材料。
【請求項２】
有機多孔質材料の細孔表面に鉄酸化物又はカルシウム化合物を主成分とする複合物が担持全金属酸化物の全質量に対し0～100wt.%
の鉄酸化物又は、カルシウム化合物であることを特徴とする請求項１に記載する排水中のリン捕捉機能材料。
【請求項３】
有機多孔質材料である竹を炭化処理した多孔質炭素材料または生竹の細孔表面に鉄酸化物及び、カルシウム化合物または、鉄酸化物とカルシウム化合物を主成分とする複合物担持させたことを特徴とする請求項１、請求項２に記載する排水中のリン捕捉機能材料

【請求項４】
請求項１、請求項２、請求項３記載の鉄酸化物とカルシウム化合物を担持した竹炭を充填した反応塔に通水するか、あるいは鉄酸化物とカルシウム化合物を担持した竹炭を網状の容器または通水性の袋に入れて排水の流路に敷設した反応層に通水することを特徴とする請求項１と請求項２、請求項３記載のリン含有排水の浄化処理方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、栄養塩類を含む排水の処理に関し、特に、排水中のリン除去・回収が可能な機能材料の調製と概機能材料を用いたリンを含む排水の処理方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
化学工場や食品工場などから排出される産業排水、あるいは下水や畜産排水にはリンや窒素等の栄養塩類が含まれる場合が多い。この排水がそのまま河川・湖沼・閉鎖性水域に流入することで富栄養化現象が起こり、赤潮などの漁業被害や水質悪化の恐れがある。そのため排水中の栄養塩類を除去する必要がある。また、リンの主原料はリン鉱石であるが、現在リン鉱石は世界的に枯渇の危機にある。そのため排水中に含まれるリンを回収し、資源としての再利用を可能とする技術が求められる。
【０００３】
従来、リン等の栄養塩類を含む排水の浄化技術としては、生物学的処理法、嫌気・好気活性汚泥法、凝集沈殿法、イオン交換法、吸着法等の技術が実用化されている。また晶析現象を利用して排水中のリンを除去・回収できる晶析法も実用化されている。
【０００４】
晶析法では、種晶にヒドロキシアパタイトを主成分とする粒状のリン鉱石を用い、排水中のリンをヒドロキシアパタイトとして回収するHAP法(特許文献1)やマグネシウム塩とアンモニアおよび排水中のリンを弱アルカリ域で共存させてリン酸マグネシウムアンモニウムの結晶として回収するMAP法(特許文献2)などの技術による排水中の栄養塩類の除去の有効性も報告されている。
【０００５】
生物学的処理法では、反応速度が遅いため、反応装置中の滞留時間を長くとる必要がある。そのため大量の排水を処理する場合には装置の反応槽容量を大きくとらなければならないという課題がある。また、処理水中に残存するリン濃度が0.5～1.5mg/L であり、富栄養化を防止するためにはさらに他の方法での高度処理が必要となる課題もある。
【０００６】
嫌気・好気活性汚泥処理は、菌体の増殖反応により生成した余剰汚泥の処理工程で菌体

中に捕捉されていたリンが再溶出し高濃度のリン含有排水が発生するためその処理が必要となる。

【０００７】

嫌気・好気活性汚泥処理法も含め一般的に生物学的処理方法は処理対象排水の水質や負荷変動等の影響を受けやすく、適正な操作条件とするための運転管理が煩雑であり、処理効果が著しく変化する場合がある。

【０００８】

凝集沈殿法は、水中のリンをリン酸アルミニウム、リン酸鉄及びヒドロキシアパタイトなどの難溶性のリン酸化合物として凝集沈殿除去する方法である。処理に伴って凝集汚泥が生成するため、その処理処分が必要になる課題がある。また生成した汚泥からリンの回収を行う場合には他の沈殿物との分離操作が必要となるため実用上は難しく、リンの再利用を行うことが出来ない。生物学的処理法や嫌気・好気活性汚泥処理で生成した汚泥も同様である。

【０００９】

イオン交換法は、陰イオン交換樹脂を用いて、排水中のリン酸イオンを除去するものである。この方法は対象水中に競争イオンが共存しない場合は比較的高い除去量が達成できるが、競争イオンが共存する場合には除去量は低下する。従って、共存イオンとの選択性を考慮して条件を設定する必要がある。また使用した樹脂は下水中の有機物による汚染と性能低下が起こるため、再生処理を行う必要がある。この時に発生する高濃度のリン酸を含む再生排液も処理する必要がある。

【００１０】

吸着法は、活性アルミナ等のリンと親和性の強い特性を持つ吸着材でリン酸塩を吸着する方法である。リン吸着材として最も代表的な活性アルミナは市販されているものは値段が高いためあまり普及していない。また、吸着法では飽和吸着量に達した際に、吸着材の再生処理を行う必要がある。再生を行うたびに吸着活性点が損傷し性能低下が起こる惧れがある。

また、他の物理化学的処理法で使用する薬剤に比べて、吸着材料の方が高価であり、実用化するには大きな課題となっている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【００１１】

【特許文献１】特開平09-001154　「リン酸含有廃水の処理方法」

【特許文献２】特開平09-234472　「脱リン方法」

【００１２】

【非特許文献１】水環境学会誌,34(1),12-15(2011):“福岡市のMAP法によるリン回収の現状について”

【非特許文献２】ケミカル・エンジニヤリング,27(6),65-70(1982)：“晶析法による下水中のリン除去”

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１３】

本発明は、上記のような従来の栄養塩類含有排水の浄化技術に比べて、簡便で低コストでの浄化処理が可能であり、従来技術の課題であった余剰汚泥の発生がなく、リンの回収再利用が可能な排水中のリン捕捉材の製造と概捕捉材を用いたリン含有排水の新規な処理方法に関するものである。

【課題を解決するための手段】

【００１４】

本発明は、前述の課題を解決し、上記目的を達成すべく研究を行った結果、排水中に含ま

れるリンを除去・回収できる捕捉材として、竹剤を基材に用いて炭化処理した材料の細孔部の表面に鉄酸化物を主成分とする金属酸化物及びカルシウム化合物または、それらの複合物を担持させた機能材料が優れた性能を示すことを見出し、この知見に基づいて本発明に至った。

【００１５】

すなわち、本発明の1つは、有機多孔質材料である竹材を炭化処理した多孔質炭素材料の細孔表面に鉄酸化物を主成分とする金属酸化物及びカルシウム化合物または、それらの複合物を0.05~20wt.%担持させたことを特徴とする水中のリン除去・回収機能材料すなわちリン補足材の製造に関するものである。

【００１６】

上記のリン捕捉料とリン含有排水を接触処理する方法で、排水のpHを7.5~10に調整し、捕捉材を充填した反応塔に通水すること、また機能材料を袋に詰めて、排水の流れる流路に設置して接触処理することを特徴とする栄養塩類を含む排水のリン除去・回収方法を提供するものである。

【発明の効果】

【００１７】

本発明は、リン含有排水とリン捕捉材を接触処理することで、リンの除去が可能である。捕捉材に担持されたカルシウムは排水のpHを適したpH条件に調整することで排水中のリン酸イオンと反応して、リン酸カルシウム化合物として捕捉材表面に晶析して、排水中のリン酸イオンを除去することが出来る。また酸化鉄は排水中のリン酸イオンと反応して、リン酸鉄となり排水中のリン酸イオンは除去される。このように、酸化鉄とカルシウムを複合して担持させることで、水中のリン酸イオンを効率よく除去できる。また長期間使用して性能劣化した捕捉材は、表面に付着したリン成分が肥料として有効に働き土壌改良材としての利用が可能である。

【図面の簡単な説明】

【００１８】

【図１】本発明を実施形態の例を説明したもの。

【発明を実施するための形態】

【００１９】

本発明の有機多孔質材料である竹材には特に制限はなく、木材や生竹、あるいは竹林の整備作業等で間伐した竹を用いることができる。生竹を用いる場合は含有水分量が多く、すでに間伐放置している竹を用いる場合は含有水分量が少なくなっているため、カルシウム化合物及び金属酸化物を担持させる操作時には、このことを考慮して条件を設定する必要がある。

【００２０】

また、竹材は生竹や間伐放置した竹だけではなく、一度炭化処理を行っている竹炭を用いることもできる。炭化処理後の竹炭は生竹等に比べて含有水分量が非常に少なく、竹炭内部の細孔面積は非常に大きくなっているため、担持物をより効果的に担持させる事ができる。

【００２１】

竹材の細孔部表面に金属酸化物及びカルシウム化合物または、それらの複合物を担持させる操作は、任意の大きさに破断あるいは破砕粒状化した竹材を、担持させる金属酸化物及びカルシウム化合物を所定の濃度となるように水に溶解させた溶液中に所定の時間浸漬させる操作で竹材の細孔内に浸透させた後、加熱窯に入れて加熱処理し、水分の蒸発除去と竹材の炭化処理を行う。この操作によって、炭化された竹材の細孔部表面にカルシウム及び金属の酸化物が析出担持できる。

加熱操作時の吹き込み空気量と加熱温度を制御することで金属の酸化状態が異なってくる。また、炭化竹材の表面状態も微妙に変化するが、本発明の金属担持竹炭の製造には特

に制限はなく生成物を使用できる。

【実施例】

【００２２】

実施例１～5

粒径0.5～1.0mmの炭化処理済み竹炭10gを、0.05～20wt％硫酸鉄・水酸化カルシウム混合水溶液50ml中に20時間含浸した後、固液分離し、固体部を105℃の乾燥器中で20時間乾燥させた。その後るつぼに入れふたをした状態で900℃の加熱窯中で１時間加熱して、炭化処理を行った。このような方法で0.05～20wt％の担持量となるように調製した濃度の異なる５条件の金属水溶液を用い、担持量の異なる５種の捕捉材を調製した。このときの水酸化カルシウム・硫酸鉄水溶液中の水酸化カルシウムと硫酸鉄の割合は１：１となるように調整した。この調製した捕捉材を内径30mm，高さ200mm，内容積140cm^3のガラス製カラムに30 cm^3（充填高さ42mm)充填し反応カラムを作成した。リン濃度(PO_4-P)5mg/L、カルシウム濃度50mg/L、pH8.5～9.5に調整した溶液を反応カラムに、流速150cm^3/h 、SV(空間速度)5h^{-1} 下向流条件で通液した。通液後の処理水中の水質を測定した。実施例１～５の結果を表１に示す。

【００２３】

比較例１～２

比較例１として金属を担持していない竹炭、比較例２に活性炭を用いて実施例１～５と同様の実験を行った。その結果を表１に示す。

【００２４】

【表１】

	担持量 (wt.%)	pH (－)	リンPO_4-P (mg/l)	リン除去率 (%)
調製液		9.00	5.41	
比較例１	0	7.65	4.08	24.6
比較例２	0	8.59	3.17	41.4
実施例１	0.5	9.18	0.95	82.4
実施例２	1	9.27	0.45	91.7
実施例３	5	10.18	0.32	94.1
実施例４	10	10.72	0.22	95.9
実施例５	20	11.21	0.57	89.5

【００２５】

リン除去については、Ca・Feを担持させたものでは、リン除去率が80％以上という結果になった。また担持量が増加するにつれてリン除去能は向上していく傾向が見られた。比較例の無担持の竹炭及び、活性炭の除去率は20~40%程度であった。これより、Ca・Feを少量担持させることでリン除去性能が向上することが確認できた。

【００２６】

実施例６～１０

粒径0.5～1.0mmの炭化処理済み竹炭10gを、所定の濃度に調整した水酸化カルシウム・硫酸鉄混合水溶液50ml(竹炭に対しての金属担持量は1wt％)中に20時間含浸した後、るつぼに入れふたをした状態で900℃の加熱窯中で1時間加熱して炭化処理を行った。このとき、酸化鉄の担持量が全担持量の0～100wt.%になるように水酸化カルシウム・硫酸鉄水溶液を調整し、金属複合比の異なる５種の捕捉材を作成した。この調製した捕捉材を内径30mm，高さ200mm，内容積140cm^3のガラス製カラムに30 cm^3 (充填高さ42mm)充填し反応カラムを作成した。リン濃度(PO_4-P)5mg/L、カルシウム濃度50mg/L、pH8.5～9.5に調整した溶液を反応カラムに、流速150cm^3/h、SV(空間速度)5h^{-1}下向流条件で通液した。通液後の処理水中の水質を測定した。実施例６～１０の結果を表２に示す。

【００２７】

【表２】

	複合比(wt.%)		pH (－)	リンPO_4-P (mg/l)	リン除去率 (%)
	Ca	Fe			
調製液			9.02	5.27	
実施例６	0	100	9.18	0.73	86.1
実施例７	20	80	8.87	2.34	55.6
実施例８	50	50	9.14	1.51	71.3
実施例９	80	20	9.71	0.38	92.8
実施例１０	100	0	9.90	0.12	97.7

【００２８】

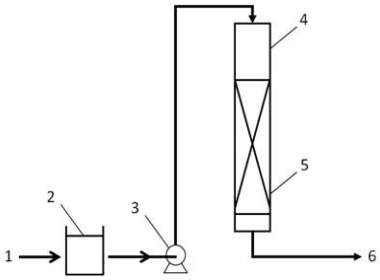
リン除去では、Ca100%の触媒では除去率が約98%で最も高い除去能を示した。またFeの複合比が多くなるにつれて、除去性能は低下していく傾向を示した。しかし、Fe100%の触媒では、除去率が約86%となり除去能は向上した。これらのことより、鉄酸化物及びカルシウム酸化物は、それぞれ単体で担持するほうが、リン除去能は高い結果になった。しかし、鉄とリンの反応は弱酸性側、カルシウムとリンの反応は弱アルカリ側でより効率良く進行するので複合物を担持した機能材料とすることで、広範囲のpH域に対応できる。

【符号の説明】

【００２９】

１.リン含有排水
２. pH調整槽
３.液送ポンプ
４.脱リン反応塔
５.リン補捉材充填層
６.浄化処理水

【図１】



フロントページの続き

Ｆターム(参考) 4D038 AA08 AB45 AB46 AB52 BA02 BB13