

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3723601号
(P3723601)

(45) 発行日 平成17年12月7日(2005. 12. 7)

(24) 登録日 平成17年9月22日(2005. 9. 22)

(51) Int. Cl.⁷C O 2 F 1/58
C O 1 B 25/45

F I

C O 2 F 1/58 Z A B R
C O 1 B 25/45 D

請求項の数 1 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-96587
 (22) 出願日 平成7年4月21日(1995. 4. 21)
 (65) 公開番号 特開平8-290171
 (43) 公開日 平成8年11月5日(1996. 11. 5)
 審査請求日 平成14年4月19日(2002. 4. 19)

(73) 特許権者 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 中村 剛
 京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ
 株式会社中央研究所内
 (72) 発明者 藤井 正博
 京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ
 株式会社中央研究所内
 (72) 発明者 有山 忠俊
 奈良県生駒市高山町4519

審査官 富永 正史

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リンの除去方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

リン酸イオン及びアンモニウムイオンを含有する廃水に、マグネシウムイオンとリン酸イオンのモル比 ($[Mg^{2+}] / [PO_4^{3-} - P]$) が 0.001 以上 0.1 以下となるように水酸化マグネシウムのスラリーを添加して、廃水中のリンをリン酸マグネシウムアンモニウムの固体粒子として除去することを特徴とするリンの除去方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、リン酸イオン及びアンモニウムイオンを含む廃水に水酸化マグネシウムのスラリーを添加し、廃水中のリン酸イオンをリン酸マグネシウムアンモニウムの固体粒子として回収し、廃水中のリンを除去する方法に関するものである。

【0002】

【従来技術】

近年、閉鎖性水域で特に問題となっている富栄養化の一因子であるリンの除去技術にはアルミニウム塩や鉄塩等の金属塩とリンを反応させる凝集分離法、リン鉱石や骨炭等の種晶にヒドロキシアパタイトの形でリンを析出させる晶析法（接触脱リン法）、微生物のリン過剰摂取作用を利用した生物学的脱リン法、例えば嫌気・好気法等がある。

しかし、これらの処理プロセスから発生するリン化合物を含有した2次生成物の処分及び安定化が問題となっている。

10

20

【0003】

このような状況に鑑み、近年、リン酸イオン及びアンモニウムイオンを含む廃水に、マグネシウム化合物を添加するとともにpHを8以上に調整し、廃水中のリン酸イオンをリン酸マグネシウムアンモニウムの固体粒子として除去し、生成されたリン酸マグネシウムアンモニウムの固体粒子を有効利用する技術が開発された。すなわち、特開昭62-262789号公報には、100mg／リットル以上のアンモニア性窒素を含むリン化合物廃水において、被処理液のリン濃度に対応してマグネシウムとリンのモル比（ $[\text{Mg}^{2+}] / [\text{PO}_4^{3-} - \text{P}]$ ）が0.8以上になるようにマグネシウム化合物を添加し、さらにpH調整剤により被処理液のpH値を8～10の範囲に調整し、廃水中のリンを沈殿除去する方法が記載されている。

10

【0004】

さらに、特開平1-119392号公報には、アンモニウムイオン及びリン酸イオンを含む廃水に、マグネシウム化合物を添加するとともにpHを8以上に調整し、通気によって廃水を攪拌し、リン酸マグネシウムアンモニウムの微細結晶を生成させ、廃水中の浮遊物質と上記リン酸マグネシウムアンモニウムの微細結晶とを分離して浮遊物質を系外に排出し、さらに上記リン酸マグネシウムアンモニウムの微細結晶を含む廃水を通気によって攪拌しながら連続的に廃水を供給し、上記リン酸マグネシウムアンモニウムの微細結晶核としてリン酸マグネシウムアンモニウムの固体粒子を形成し、これを除去する装置及び方法が記載されている。

【0005】

20

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、前記の方法によって、廃水中のリンをリン酸マグネシウムアンモニウムの固体粒子として回収するには、添加するマグネシウム薬剤として、塩化マグネシウムに代表される水溶性のマグネシウム化合物が多く用いられ、マグネシウムイオンとリン酸イオンのモル比（ $[\text{Mg}^{2+}] / [\text{PO}_4^{3-} - \text{P}]$ ）が0.5以上となるように添加されていた。なお、廃水のpHを8以上に調整するためには、アルカリ剤の添加が不可欠であり、多量のマグネシウム化合物とアルカリ剤が必要であるという問題があった。

また、添加するマグネシウム薬剤として、難溶性の水酸化マグネシウムを用いる場合は、モル比（ $[\text{Mg}^{2+}] / [\text{PO}_4^{3-} - \text{P}]$ ）が1.0以上となるように多量の水酸化マグネシウムが添加され、その結果、未反応のマグネシウムが多量に流出し、後工程に悪影響を及ぼすという問題があった。

30

本発明は、過剰なマグネシウムを添加せずに効率良くリンを除去することのできるリンの除去方法を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、このような課題を解決するために鋭意検討の結果、リン酸イオン及びアンモニウムイオンを含有する廃水に、マグネシウムイオンとリン酸イオンのモル比が0.001以上0.1以下となるように水酸化マグネシウムのスラリーを添加することにより、過剰なマグネシウムを添加せずに廃水中のリンを効率良く除去することができるという事実を見出し、本発明に到達した。

40

すなわち、本発明は、リン酸イオン及びアンモニウムイオンを含有する廃水に、マグネシウムイオンとリン酸イオンのモル比（ $[\text{Mg}^{2+}] / [\text{PO}_4^{3-} - \text{P}]$ ）が0.001以上0.1以下となるように水酸化マグネシウムのスラリーを添加して、廃水中のリンをリン酸マグネシウムアンモニウムの固体粒子として除去することを特徴とするリンの除去方法を要旨とするものである。

【0007】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明で対象となるリン酸イオン及びアンモニウムイオンを含有する廃水としては、汚泥処理プロセスより発生する返流水、し尿の嫌気性消化処理水、産業廃水等があげられ、その廃水中に含有されるリン酸態のリン濃度としては、20mg／リットル以上であること

50

が好ましくは、50～200mg／リットルであることが特に好ましい。

また、廃水中に含有されるアンモニア性窒素濃度としては、100mg／リットル以上含有されていることが好ましく、N／Pモル比が1以上であることが好ましい。

さらに、廃水のpHとしては、3以上であることが好ましく、5～10であることが特に好ましい。

【0008】

本発明のリンの除去方法においては、リン酸イオン及びアンモニウムイオンを含有する廃水に添加するマグネシウム薬剤として水酸化マグネシウムのスラリーを用いることが必要であり、特に、マグネシウムイオンとリン酸イオンのモル比 ($[Mg^{2+}] / [PO_4^{3-} - P]$) が0.001以上0.1以下となるように水酸化マグネシウムのスラリーを添加す

10

ることが必要である。
 $[Mg^{2+}] / [PO_4^{3-} - P]$ が0.001未満の場合は、 $PO_4^{3-} - P$ 除去率が50%未満となり、十分な処理を行うことができない。

また、 $[Mg^{2+}] / [PO_4^{3-} - P]$ が0.1を越える場合は、 $PO_4^{3-} - P$ 除去率は95%以上と十分な処理が行われるものの、未反応の水酸化マグネシウムが多量に残留し、後工程に悪影響を及ぼすことがある。

【0009】

本発明に用いられる水酸化マグネシウムのスラリーとしては、1～10μm程度の粒径分布を有し、水に懸濁させた35w／v%以下のスラリーを用いることが好ましい。例えば、35w／v%の水酸化マグネシウムのスラリーでは、全マグネシウムの約0.2%程度しか Mg^{2+} に解離していないが、廃水中のリン酸イオンと反応するにともなって、水酸化マグネシウムのスラリーから Mg^{2+} の溶出が起こるので、従来のように過剰の水酸化マグネシウムを添加する必要がない。すなわち、 $[Mg^{2+}] / [PO_4^{3-} - P]$ が0.001以上0.1以下となるように水酸化マグネシウムのスラリーを添加して攪拌するだけで、十分効率良くリンを除去することができる。

20

【0010】

また、本発明においては、廃水中に前記のモル比となるように所定量の水酸化マグネシウムのスラリーを添加してからの反応時間としては、20分程度で十分であり、連続処理の場合には、反応槽での滞留時間を20～30分間とすればよい。

さらに、本発明における攪拌方法としては、攪拌羽根による機械攪拌や通気攪拌等があげられ、その攪拌強度は限定されるものではなく、生成したリン酸マグネシウムアンモニウムの固体粒子が十分に攪拌混合される程度がよい。

30

【0011】

【実施例】

次に、本発明を実施例及び比較例によって具体的に説明する。

実施例1

廃水注入管から注入させる廃水としては、pH約7.5の消化汚泥脱水ろ液を用い、反応容積2.75m³の反応槽の底部に、6.25m³／hrの流量で廃水を供給した。反応槽の上部より、廃水中のリン酸に対してモル比 ($[Mg^{2+}] / [PO_4^{3-} - P]$) が0.002となるように、18w／v%の水酸化マグネシウムのスラリーを注入し、反応槽での滞留時間を26分として、反応槽の底部より通気攪拌を行った。

40

これによって、直径0.2～0.8mmのリン酸マグネシウムアンモニウムの固体粒子を生成させることができ、反応槽の内部に固体粒子が蓄積される1～2週間の間隔で、固体粒子の引き抜き運転を行なった。一方、処理水は反応槽の上部より越流堰を経て、槽外に流出させた。

表1に、本発明の方法による、消化汚泥脱水ろ液の水質処理状況を示す。

【0012】

【表1】

	原水	処理水	除去率
$\text{PO}_4 - \text{P}$	106 mg / l	6 mg / l	94 %
$\text{NH}_4 - \text{N}$	282 mg / l	244 mg / l	13 %
pH	7.5	8.2	—

【0013】

10

表1より明らかなように、本発明の方法を用いることにより、過剰な水酸化マグネシウムを添加することなく、高いリン酸態のリンの除去率でリンを除去することができた。さらに、アンモニア性窒素も13%除去することができた。また、水酸化マグネシウムを過剰に添加しなかったため、流出した未反応のマグネシウム濃度も、もともと廃水中に含まれていたマグネシウム濃度と同程度に抑えることができた。

【0014】

比較例1

廃水注入管から注入させる廃水としては、pH約8.5の消化汚泥脱水ろ液を用い、反応槽の上部より、廃水中のリン酸に対してモル比（ $[\text{Mg}^{2+}] / [\text{PO}_4^{3-} - \text{P}]$ ）が2.1となるように、水酸化マグネシウムを注入した以外は実施例1と同様の方法で、消化汚泥脱水ろ液の処理を行った。

20

表2に、従来の方法による、消化汚泥脱水ろ液の水質処理状況を示す。

【0015】

【表2】

	原水	処理水	除去率
$\text{PO}_4 - \text{P}$	261 mg / l	10 mg / l	96 %
$\text{NH}_4 - \text{N}$	4200 mg / l	4160 mg / l	1 %
pH	8.5	8.5	—

30

【0016】

表2より明らかなように、従来の方法を用いた場合には、 $[\text{Mg}^{2+}] / [\text{PO}_4^{3-} - \text{P}]$ のモル比の値が実施例1よりはるかに大きい、多量の水酸化マグネシウムを用いたにも関わらず、実施例1と同程度の除去率しか得られなかった。また、未反応の水酸化マグネシウムが多量に残留していた。

【0017】

40

【発明の効果】

本発明によれば、過剰な水酸化マグネシウムを添加することなく、廃水中のリンを効率良く除去することが可能となり、流出する未反応のマグネシウム濃度も大幅に低減することが可能となる。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭62-262789 (JP, A)
特開昭56-84689 (JP, A)
特開平7-284762 (JP, A)
特開平7-51693 (JP, A)
特表平5-503253 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
C02F 1/58
C01B 25/45