(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7660244号
(P7660244)

(45)発行日 令和7年4月10日(2025.4.10)
(24)登録日 令和7年4月2日(2025.4.2)

(51)国際特許分類
C02F 1/58 (2023.01)

F I
C02F 1/58 R
C02F 1/58 Q

請求項の数 2 (全8頁)

(21)出願番号	特願2024-59415(P2024-59415)
(22)出願日	令和6年4月2日(2024.4.2)
(62)分割の表示	特願2020-31533(P2020-31533)の分割
原出願日	令和2年2月27日(2020.2.27)
(65)公開番号	特開2024-71747(P2024-71747A)
(43)公開日	令和6年5月24日(2024.5.24)
審査請求日	令和6年4月11日(2024.4.11)

(73)特許権者 000000240
太平洋セメント株式会社
東京都文京区小石川一丁目1番1号
(74)代理人 100162145
弁理士 村地 俊弥
(74)代理人 100103539
弁理士 衡田 直行
(74)代理人 100111202
弁理士 北村 周彦
(72)発明者 加藤(平山) 愉子
東京都文京区小石川一丁目1番1号 太平洋セメント株式会社内
(72)発明者 大神 剛章
東京都文京区小石川一丁目1番1号 太平洋セメント株式会社内
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 廃液の処理方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項1】
リン酸イオン及び硫酸イオンを含む廃液の処理方法であって、
(A)下記工程(a)の後に、下記工程(b)を行う方法、
(B)下記工程(b)の後に、下記工程(a)を行う方法、または、
(C)下記工程(a)と下記工程(b)を同時に行う方法、
によって、上記廃液中にリン含有固体物を生成させるリン含有固体物生成工程、を含むことを特徴とする廃液の処理方法。
(a)上記廃液に、カルシウム化合物である塩化カルシウムを添加する工程であって、上記廃液中、リン(P)に対するカルシウム(Ca)のモル比(Ca/P)が2.1以上になるように、上記カルシウム化合物の量を調整するカルシウム化合物添加工程
(b)上記廃液に、pH調整剤であるアルカリ金属の水酸化物を添加して、上記廃液のpHを、12.5を超えるように調整するpH調整工程
【請求項2】
上記リン含有固体物生成工程の後、上記廃液を固液分離して、リン酸イオン濃度が低減した液分である処理済みの廃液を得る固液分離工程を含む請求項1に記載の廃液の処理方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【0001】

本発明は、廃液の処理方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
リンは栄養塩類の一種であり、水中のリン濃度が大きい場合、植物プランクトンである藻類を大量増殖させる原因となる。藻類が大量に増殖した場合、該藻類が水中の酸素を消費することで、水中が嫌気性雰囲気となり、水質の悪化が起こる。特に、湖沼や内湾等の閉鎖性の水域では、リンを原因とする水質の悪化が起こりやすい。
環境省では、排水基準として、排水中のリン含有量を、日間平均８ｍｇ／リットルと定めている。
廃水中のリン濃度を減少させる方法として、特許文献１には、廃水中のフルオロリン酸化合物を分解して廃水中のフッ素及びリンの濃度を減少させる方法であり、該方法は、硫酸濃度１０～２０重量％となるように硫酸を廃水に加えながら、廃水の温度を６５～８５℃に調整する工程、廃水を該温度範囲内に保持する工程、及びカルシウム化合物を廃水に添加する工程を有することを特徴とする廃水中のフッ素及びリンの濃度を減少させる方法が記載されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００３】
【文献】特開２０１０－９４５７３号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００４】
閉鎖性の水域等では、水質の悪化を防ぐために、廃液（廃水）中のリン濃度（ｍｇ／リットル）について、より厳しい基準が設けられる場合がある。
また、廃水の中には、リン（特に、リン酸イオン）の他に、硫酸イオンを含むものがある。この場合、硫酸イオンが存在することを前提にして、廃水中のリンの除去処理を行う必要がある。
本発明の目的は、リン酸イオン及び硫酸イオンを含む廃液に含まれるリン酸イオンの量を低減することができる廃液の処理方法を提供することである。
【課題を解決するための手段】
【０００５】
本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、リン酸イオン及び硫酸イオンを含む廃液の処理方法であって、廃液中のリン（Ｐ）に対するカルシウム（Ｃａ）のモル比（Ｃａ／Ｐ）が特定の値以上になる量のカルシウム化合物を、廃液に添加すること、及び、廃液にｐＨ調整剤を添加して、廃液のｐＨを１０．５以上に調整すること、の両方を行うことによって、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成した。
すなわち、本発明は、以下の［１］～［４］を提供するものである。
【０００６】
［１］　リン酸イオン及び硫酸イオンを含む廃液の処理方法であって、（Ａ）下記工程（ａ）の後に、下記工程（ｂ）を行う方法、（Ｂ）下記工程（ｂ）の後に、下記工程（ａ）を行う方法、または、（Ｃ）下記工程（ａ）と下記工程（ｂ）を同時に行う方法、によって、上記廃液中にリン含有固体物を生成させるリン含有固体物生成工程、を含むことを特徴とする廃液の処理方法。
（ａ）上記廃液にカルシウム化合物を添加する工程であって、上記廃液中、リン（Ｐ）に対するカルシウム（Ｃａ）のモル比（Ｃａ／Ｐ）が２．１以上になるように、上記カルシウム化合物の量を調整するカルシウム化合物添加工程
（ｂ）上記廃液にｐＨ調整剤を添加して、上記廃液のｐＨを１０．５以上に調整するｐＨ調整工程
［２］　上記カルシウム化合物が、塩化カルシウム、硫酸カルシウム、水酸化カルシウム、酸化カルシウム、及び、炭酸カルシウムからなる群より選ばれる一種以上からなる前記

［１］に記載の廃液の処理方法。
［３］　上記ｐＨ調整剤が、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ土類金属の水酸化物、または、無機酸である前記［１］又は［２］に記載の廃液の処理方法。
［４］　上記リン含有固体物生成工程の後、上記廃液を固液分離して、リン酸イオン濃度が低減した液分である処理済みの廃液を得る固液分離工程を含む前記［１］～［３］のいずれかに記載の廃液の処理方法。
【発明の効果】
【０００７】
本発明の廃液の処理方法によれば、廃液に含まれるリンの量を低減することができる。
【発明を実施するための形態】
【０００８】
本発明の廃液の処理方法は、リン酸イオン及び硫酸イオンを含む廃液の処理方法であって、（Ａ）下記工程（ａ）の後に、下記工程（ｂ）を行う方法、（Ｂ）下記工程（ｂ）の後に、下記工程（ａ）を行う方法、または、（Ｃ）下記工程（ａ）と下記工程（ｂ）を同時に行う方法、によって、廃液中にリン含有固体物を生成させるリン含有固体物生成工程、を含むものである。
（ａ）上記廃液にカルシウム化合物を添加する工程であって、上記廃液中、リン（Ｐ）に対するカルシウム（Ｃａ）のモル比（Ｃａ／Ｐ）が２．１以上になるように、上記カルシウム化合物の量を調整するカルシウム化合物添加工程
（ｂ）上記廃液にｐＨ調整剤を添加して、上記廃液のｐＨを１０．５以上に調整するｐＨ調整工程
【０００９】
本発明において、処理の対象となる廃液は、リン酸イオン及び硫酸イオンを含む廃液であれば特に限定されるものではなく、例えば、下水処理場において、下水を脱水処理して得られるろ液（下水処理場における下水を処理する過程において、余剰汚泥を脱水処理した際に発生する水等）や、食品製造工場等の工場において排出される水や、農業または畜産業において排出される水や、日常生活において排出される水（生活排水）等の廃液（廃水）が挙げられる。また、上述した廃液を水で希釈してなる希釈液を対象としてもよい。
廃液中のリンの濃度は、廃液に含まれるリンの量を低減する本発明の目的を考慮すると、好ましくは１０ｍｇ／リットル以上、より好ましくは１００ｍｇ／リットル以上、さらに好ましくは５００ｍｇ／リットル以上、特に好ましくは８００ｍｇ／リットル以上である。
上記リンの濃度の上限値は、特に限定されないが、実際に処理の対象となる廃液中のリンの濃度を考慮すると、通常、５，０００ｍｇ／リットル、好ましくは４，０００ｍｇ／リットル、より好ましくは３，０００ｍｇ／リットルである。
なお、廃液中のリンは、通常、リン酸イオンの形態で存在している。
【００１０】
廃液中の硫酸イオンの濃度は、好ましくは３０，０００ｍｇ／リットル以上、より好ましくは３２，０００ｍｇ／リットル以上、さらに好ましくは３５，０００ｍｇ／リットル以上、特に好ましくは４０，０００ｍｇ／リットル以上である。
上記硫酸イオンの濃度の上限値は、特に限定されないが、実際に処理の対象となる廃液中の硫酸イオンの濃度を考慮すると、好ましくは９０，０００ｍｇ／リットル、より好ましくは８０，０００ｍｇ／リットル、特に好ましくは７５，０００ｍｇ／リットルである。
上記硫酸イオンの濃度が上述の好ましい範囲内であると、本発明の効果をより高めることができる。具体的には、カルシウム化合物の添加後の廃液中に、より大きな量の石膏を生成させることができ、粒成長する前の石膏に、リン含有固体物をより大きな量で吸着させることができる。リン含有固体物を吸着した石膏は、固液分離によって固形物として回収することができる。その結果、廃液（固液分離後の液分）中のリン酸イオン濃度を、より大きく低減させることができる。
【００１１】

本発明において、廃液中の硫酸イオンの濃度を調整する目的で、廃液に硫酸ナトリウム等の硫酸塩を適宜添加してもよい。

廃液中には、リン酸イオン及び硫酸イオンの他、ナトリウムイオンが存在することがある。この場合、廃液中のナトリウムイオンの濃度は、例えば、２００～３０，０００ｍｇ／リットルである。

本発明の処理対象物である廃液の例として５０～６，０００ｍｇ／リットルの濃度のリン酸イオンと、３０，０００～９０，０００ｍｇ／リットルの濃度の硫酸イオンと、２００～３０，０００ｍｇ／リットルの濃度のナトリウムイオンとを含む廃液が挙げられる。このような廃液の例として、金属リン酸塩（例えば、リン酸アルミニウムの合成で生成する廃液）が挙げられる。

【００１２】

［リン含有固体物生成工程］

リン含有固体物生成工程は、以下の（Ａ）、（Ｂ）または（Ｃ）の方法によって、廃液中にリン含有固体物を生成させる工程である。

（Ａ）下記工程（ａ）の後に、下記工程（ｂ）を行う方法

（Ｂ）下記工程（ｂ）の後に、下記工程（ａ）を行う方法

（Ｃ）下記工程（ａ）と下記工程（ｂ）を同時に行う方法

（ａ）廃液にカルシウム化合物を添加する工程であって、廃液中、リン（Ｐ）に対するカルシウム（Ｃａ）のモル比（Ｃａ／Ｐ）が２．１以上になるように、カルシウム化合物の量を調整するカルシウム化合物添加工程

（ｂ）廃液にｐＨ調整剤を添加して、廃液のｐＨを１０．５以上に調整するｐＨ調整工程

中でも、本発明による処理後の廃液（液分）に含まれているリンの量をより低減することができる観点から、（Ａ）の方法が好適である。

【００１３】

リン含有固体物生成工程において、廃液中のリン酸イオンとカルシウムが反応することによって、ヒドロキシアパタイト等のリン含有固体物を生成させて、廃液に含まれているリンの量を低減させることができる。

また、廃液中の硫酸イオンとカルシウムが反応することによって、石膏（$CaSO_4$）が生成される。該石膏は、微細な粒状のリン含有固体物（固液分離しても、固形分として回収されずに、液分中に留まるような微細な粒状のもの）を吸着することから、リン含有固体物生成工程の後工程である固液分離工程を経た後の廃水（本明細書中、「処理後の液分」ともいう。）中のリンの量をより低減させることができる。さらに、液中に浮遊する微細な粒状のリン含有固体物の量が少なくなることから、固液分離の処理効率を向上させることができる。

以下、工程（ａ）及び工程（ｂ）の各々について、詳しく説明する。

【００１４】

［工程（ａ）］

工程（ａ）は、廃液にカルシウム化合物を添加する工程であって、廃液中、リン（Ｐ）に対するカルシウム（Ｃａ）のモル比（Ｃａ／Ｐ）が２．１以上になるように、カルシウム化合物の量を調整する工程である。

カルシウム化合物は、粉末状、溶液状、またはスラリー状の形態で添加することができる。中でも、反応性および混合性の観点から、溶液状またはスラリー状の形態が好ましい。

カルシウム化合物の例としては、塩化カルシウム、硫酸カルシウム、水酸化カルシウム、酸化カルシウム、及び、炭酸カルシウム等が挙げられる。これらは１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

中でも、水への溶解性に優れており、水溶液の形態で廃液に添加することができる観点から、塩化カルシウムが好ましい。

【００１５】

上記モル比（Ｃａ／Ｐ）は、２．１以上、好ましくは２．２以上、より好ましくは２．３以上である。上記モル比が２．１未満であると、石膏の生成量が少なくなるため、処理

後の液分中のリンの量を低減する効果が小さくなる。
上記モル比（Ｃａ／Ｐ）の上限値は、特に限定されないが、カルシウム（Ｃａ）の量が過剰であると、本発明の効果（リンの除去）が頭打ちになること、及び、カルシウム化合物の使用量を節減して、本発明の処理方法のコストを削減することの観点から、好ましくは３．５、より好ましくは３．０、特に好ましくは２．５である。
【００１６】
本発明において、リン（Ｐ）に対するカルシウム（Ｃａ）のモル比（Ｃａ／Ｐ）とは、廃液中にリン酸イオンとして存在する水溶性のリン成分に含まれるリン（Ｐ）のモルに対する、廃液中にカルシウムイオンとして存在する水溶性のカルシウム成分に含まれるカルシウム（Ｃａ）のモルの比を意味する。
したがって、難溶性のリン成分に含まれるリンや、難溶性のカルシウム成分に含まれるカルシウムは、上記モル比におけるリンおよびカルシウムには含めないものとする。
本発明において、カルシウム化合物の添加前の廃液中に、カルシウムイオンが存在する場合、このカルシウムイオンのカルシウム（Ｃａ）は、上記モル比（Ｃａ／Ｐ）におけるカルシウムに含めるものとする。この場合、当該カルシウムイオンの量を考慮して、カルシウム化合物の量を定める。
【００１７】
［工程（ｂ）］
工程（ｂ）は、廃液にｐＨ調整剤を添加して、廃液のｐＨを１０．５以上に調整する工程である。
ｐＨ調整剤の例としては、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ土類金属の水酸化物、及び無機酸等が挙げられる。
アルカリ金属の水酸化物の例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等が挙げられる。
アルカリ土類金属の水酸化物の例としては、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等が挙げられる。
無機酸としては、塩酸、硫酸等が挙げられる。
中でも、入手の容易性等の観点から、水酸化ナトリウム、硫酸、塩酸が好ましい。ｐＨ調整剤は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。
【００１８】
廃液のｐＨは、１０．５以上、好ましくは１０．７以上、より好ましくは１０．９以上、さらに好ましくは１１．２～１３．５、さらに好ましくは１１．５～１３．０、特に好ましくは１１．５～１２．５に調整される。上記ｐＨが１０．５未満であると、リン含有固体物の生成量が少なくなるため、処理後の液分中のリンの量を低減する効果が小さくなる。上記ｐＨが１３．５以下であると、ｐＨ調整剤の使用量の節減等の観点から、好ましい。
【００１９】
工程（ｂ）（ｐＨ調整）の後に、工程（ａ）（カルシウム添加）を行う場合、工程（ｂ）において、ｐＨを１０．５以上に調整した後、工程（ａ）においてカルシウム化合物を添加している際に、廃液のｐＨが１０．５未満（または、上述の好ましい下限値未満、もしくは、上述の好ましい上限値を超える値）に変化した場合には、工程（ａ）において、適宜、ｐＨ調整剤を添加して、廃液のｐＨが１０．５以上（または、上述の好ましい下限値以上、もしくは、上述の好ましい上限値以下）になるように調整することが好ましい。
また、工程（ａ）と工程（ｂ）を同時に行う場合、カルシウム化合物の添加が終了した後の廃液のｐＨが１０．５以上（または、上述の好ましい数値範囲内）となるように、ｐＨ調整剤を添加することが好ましい。
なお、工程（ａ）及び工程（ｂ）を行う際の廃液の液温は、特に限定されるものではないが、通常、常温（冷却や加熱を行わない液温；例えば、１０～２５℃）である。
【００２０】
［固液分離工程］

本工程は、リン含有固体物生成工程（工程（ａ）及び工程（ｂ））の後に任意で設けられる工程であり、廃液を固液分離して、リン酸イオン濃度が低減した液分である処理済みの廃液（処理後の液分）を得る工程である。
固液分離の処理効率を向上させる観点から、固液分離工程において、廃液にろ過助材を添加してもよい。
ろ過助材の例としては、珪藻土、パーライト、セルロース、及び高分子凝集剤等が挙げられる。
固液分離の方法の例としては、吸引ろ過、フィルタープレス、及び遠心脱水等が挙げられる。
廃液を固液分離することで、リン酸イオン濃度が低減した液分である処理済みの廃液（処理後の液分）と、リン含有固体物（固形分）を分離することができる。
【実施例】
【００２１】
以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。
［使用材料］
（１）廃液
リン酸アルミニウムの製造工場の廃水に、リン酸、硫酸、及び水酸化ナトリウムを添加して調製した廃液（リン酸のリン換算の濃度：１，０００ｍｇ／リットル、硫酸イオン濃度：４５，０００ｍｇ／リットル、ナトリウムイオン濃度：２５，０００ｍｇ／リットル）
（２）塩化カルシウム水溶液
塩化カルシウムを３５質量％の濃度で含むもの
（３）水酸化ナトリウム溶液
水酸化ナトリウムを２０質量％の濃度で含むもの
【００２２】
［実施例１］
１リットルの廃液（液温：約２０℃）に、該廃液中のカルシウム（Ｃａ）とリン（Ｐ）のモル比（Ｃａ／Ｐ）が２．１となるように、該廃液を撹拌しながら、塩化カルシウム水溶液を添加し、カルシウム量を調整済みの廃液を得た。
得られた廃液に水酸化ナトリウム水溶液を添加して撹拌し、ｐＨが１３．０であるｐＨ調整済みの廃液を得た。
ｐＨが１３．０に調整された時点から３０分間、このｐＨ調整済みの廃液を撹拌した。
次いで、得られた廃液について、ろ過を行い、ろ液（処理後の液分）を得た。
ろ液中のリン濃度（表１中、「処理後のリン濃度」と示す。）を、ＩＣＰ発光分光分析装置を用いて測定した。
【００２３】
［実施例２、比較例１～２］
モル比（Ｃａ／Ｐ）及びｐＨが、表１に示す数値となるように、塩化カルシウム水溶液及び水酸化ナトリウム水溶液を添加する以外は実施例１と同様にして、ろ液を得た。
得られたろ液のリン濃度を、実施例１と同様にして測定した。
【００２４】
［実施例３］
１リットルの廃液（液温：約２０℃）に水酸化ナトリウム水溶液を添加して撹拌し、ｐＨが１１．０であるｐＨ調整済みの廃液を得た。
次いで、ｐＨ調整済みの廃液に、該廃液中のカルシウム（Ｃａ）とリン（Ｐ）のモル比（Ｃａ／Ｐ）が２．３となるように、該廃液を撹拌しながら、塩化カルシウム水溶液を添加し、カルシウム量を調整済みの廃液を得た。
上記モル比（Ｃａ／Ｐ）が２．３に調整された時点から３０分間、この廃液を撹拌した。なお、撹拌後の廃液のｐＨは、１１．０であった。
次いで、得られた廃液について、ろ過を行い、ろ液（処理後の液分）を得た。

ろ液中のリン濃度を、実施例１と同様にして測定した。

【００２５】

結果を表１に示す。

表１中、「Ｃａ添加後」は、塩化カルシウム水溶液（Ｃａ含有水溶液）を添加した後に、水酸化ナトリウム水溶液を添加して、ｐＨを調整したことを意味する。「Ｃａ添加前」は、塩化カルシウム水溶液（Ｃａ含有水溶液）を添加する前に、水酸化ナトリウム水溶液を添加して、ｐＨを調整したことを意味する。「処理後のリン濃度」は、ろ液（処理後の液分）に含まれているリンの濃度を意味する。

【００２６】

【表１】

	Ｃａ／Ｐ (モル比)	ｐＨ調整		処理後のリン濃度 (ｍｇ／リットル)
		時期	ｐＨ	
実施例１	２．１	Ｃａ添加後	１３．０	０．５
実施例２	２．３	Ｃａ添加後	１２．０	０．２
実施例３	２．３	Ｃａ添加前	１１．０	０．４
比較例１	１．８	Ｃａ添加後	１２．０	７．５
比較例２	２．５	Ｃａ添加後	１０．０	３．１

【００２７】

表１から、実施例１～３（Ｃａ／Ｐ：２．１～２．３、ｐＨ：１１．０～１３．０）における処理後の液分のリン濃度（０．２～０．５ｍｇ／リットル）は、比較例１（Ｃａ／Ｐ：１．８、ｐＨ：１２．０）及び比較例２（Ｃａ／Ｐ：２．５、ｐＨ：１０．０）における処理後の液分のリン濃度（３．１～７．５ｍｇ／リットル）よりも小さいことがわかる。

フロントページの続き

審査官　目代　博茂

(56)参考文献　特開平０１－２８４３９０（ＪＰ，Ａ）
特開２０１０－０９４５７３（ＪＰ，Ａ）
特表平０７－５０４１１６（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－００８４９０（ＪＰ，Ａ）
特開２０１５－０３３６９７（ＪＰ，Ａ）
中国特許出願公開第１０５６９２９６４（ＣＮ，Ａ）

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０２Ｆ１／５２－１／６４
Ｂ０１Ｄ２１／０１