(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4169996号
(P4169996)

(45)発行日　平成20年10月22日(2008.10.22)　(24)登録日　平成20年8月15日(2008.8.15)

(51)Int.Cl.			F I		
C02F	1/58	(2006.01)	C02F	1/58	M
C02F	1/20	(2006.01)	C02F	1/20	B
C02F	1/52	(2006.01)	C02F	1/52	J

請求項の数 14　(全 15 頁)

(21)出願番号　特願2002-69170(P2002-69170)
(22)出願日　平成14年3月13日(2002.3.13)
(65)公開番号　特開2003-266083(P2003-266083A)
(43)公開日　平成15年9月24日(2003.9.24)
審査請求日　平成17年2月4日(2005.2.4)

(73)特許権者　591261336
松下環境空調エンジニアリング株式会社
大阪府吹田市垂水町３丁目２８番３３号
(74)代理人　100064344
弁理士　岡田　英彦
(74)代理人　100087907
弁理士　福田　鉄男
(74)代理人　100105728
弁理士　中村　敦子
(72)発明者　立木　悦二
愛知県春日井市鷹来町字上仲田３９０５－５　松下環境空調エンジニアリング株式会社中部支店内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】フッ素含有排水の処理方法及び装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

フッ素含有排水の処理方法であって、少なくとも、以下の反応工程：

５０００ｍｇ／ｌ以上３００００ｍｇ／ｌ以下のフッ素を含有するフッ素含有排水にカルシウム化合物を添加して得られる反応液のｐＨを１０を超え１２．５以下に維持し、２７００ｍｇ／ｌ以上３３００ｍｇ／ｌ以下の濃度にフッ素成分を残存させるように反応させる第１の反応工程と、

第１の反応工程によって得られる反応液中の少なくとも残存フッ素成分にカルシウム化合物を添加して得られる反応液のｐＨを１０を超え１２．５以下に維持し、前記第１の反応工程より低い２７０ｍｇ／ｌ以上３３０ｍｇ／ｌ以下の濃度にフッ素成分を残存させるように反応させる第２の反応工程、

とを備える、方法。

【請求項２】

５０００ｍｇ／ｌ以上３００００ｍｇ／ｌ以下のフッ素を含有する相対的に高濃度のフッ素含有排水と、５００ｍｇ／ｌ以上５０００ｍｇ／ｌ未満のフッ素を含有する相対的に低濃度のフッ素含有処理水との、２種類のフッ素含有排水の処理方法であって、少なくとも、以下の反応工程：

前記高濃度のフッ素含有排水にカルシウム化合物を添加して得られる反応液のｐＨを１０を超え１２．５以下に維持し、２７００ｍｇ／ｌ以上３３００ｍｇ／ｌ以下の濃度にフッ素成分を残存させるように反応させる第１の反応工程と、

第１の反応工程によって得られる反応液中の少なくとも残存フッ素成分と前記低濃度のフッ素含有排水との混合物にカルシウム化合物を添加して得られる反応液のｐＨを１０を超え１２．５以下に維持し、前記第１の工程より低い２７０ｍｇ／ｌ以上３３０ｍｇ／ｌ以下の濃度にフッ素成分を残存させるように反応させる第２の反応工程、
とを備える、方法。
【請求項３】
前記第２の反応工程の反応液を中和する工程と、
前記中和工程後の反応液を固液分離する工程、
とを備える、請求項２に記載の方法。
【請求項４】
前記中和工程における中和は、ｐＨ７．５以上１０以下とする、請求項３に記載の方法。
【請求項５】
前記反応工程中、前記第１の反応工程と前記第２の反応工程との間には、第１の反応工程の反応液を固液分離する固液分離工程を備える、請求項１～４のいずれかに記載の方法。
【請求項６】
前記第１及び第２の反応工程では、カルシウム化合物として、Ｃａ（ＯＨ）$_2$のスラリーを用いて行う、請求項１～５のいずれかに記載の方法。
【請求項７】
アンモニアと５０００ｍｇ／ｌ以上３００００ｍｇ／ｌ以下のフッ素とを含有する、アンモニア含有フッ素含有排水の処理方法であって、
アンモニア含有フッ素含有排水にカルシウム化合物を添加して得られる反応液のｐＨを１０を超え１２．５以下に維持し、２７００ｍｇ／ｌ以上３３００ｍｇ／ｌ以下の濃度にフッ素成分を残存させるように反応させる第１の反応工程と、
第１の反応工程の反応液を固液分離し、液体中のアンモニアを除去する工程と、
固液分離後の固形分とアンモニア除去後の液体との混合物にカルシウム化合物を添加して得られる反応液のｐＨを１０を超え１２．５以下に維持し、前記第１の工程より低い２７０ｍｇ／ｌ以上３３０ｍｇ／ｌ以下の濃度にフッ素成分を残存させるように反応させる第２の反応工程、
とを備える、方法。
【請求項８】
前記第２の反応工程の混合物には、前記アンモニア含有フッ素含有排水よりも低濃度の５００ｍｇ／ｌ以上５０００ｍｇ／ｌ未満のフッ素を含有するフッ素含有排水を供給する、請求項７記載の方法。
【請求項９】
前記固液分離工程により分離された固形分の少なくとも一部を前記反応工程のいずれかに返送する、請求項４または請求項７または請求項８に記載の方法。
【請求項１０】
ＣａF_2含有量が９０wt%以上の固形分を得るための請求項１～９のいずれかに記載の方法。
【請求項１１】
さらに、以下の特徴：
（ａ）ＣａF_2以外のＣａ分の含有量が９．０ｗｔ％以下
（ｂ）塩素イオン、硝酸イオン、及び炭酸イオンの含有量の総量が１０００ｐｐm以下である、
を備える、固形分を得るための請求項１０に記載の方法。
【請求項１２】
フッ素含有排水の処理装置であって、
第１の反応槽と、この反応槽内にカルシウム化合物を供給する手段と、この反応槽内の

反応液のｐＨを検出する手段と、この反応槽内の反応液のフッ素イオン濃度を検出する手段、とを備える第１の反応装置群と、
前記第１の反応槽の反応液の少なくとも一部が供給される第２の反応槽と、この反応槽内の反応液のｐＨ検出手段と、この反応槽内にカルシウム化合物を供給する手段と、この反応槽内の反応液のフッ素イオン濃度を検出する手段、とを備える第２の反応装置群と、
第２の反応槽の反応液を中和する手段と、
反応生成物を固液分離する固液分離手段と、
前記第１の反応装置群の反応槽に、相対的に高濃度のフッ素含有排水を供給する手段と、前記第２の反応装置群の反応槽に、前記高濃度のフッ素含有排水よりも相対的に低濃度のフッ素含有排水を供給する手段、
とを備える、装置。
【請求項１３】
さらに、前記第１の反応装置群によって得られる反応液を固液分離する手段を備える、請求項１２記載の装置。
【請求項１４】
さらに、前記第１の反応装置群によって得られる反応生成物を固液分離する手段によって分離された処理水からアンモニアを除去するアンモニア除去手段を備える、請求項１３記載の装置。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、フッ素含有排水の処理技術に関し、特に、半導体製造工程などにおいて排出されるフッ素含有排水の処理技術に関し、高純度なフッ化カルシウムを得ることができるフッ素含有排水の処理方法及び装置に関する。
【０００２】
【従来の技術】
半導体製造工程などにおいて排出されるフッ素含有排水などの各種フッ素含有排水は、一般的には、カルシウム塩などの水溶性カルシウム化合物などを添加してCaF_2（沈殿物）を含有する汚泥を生成させ、その後、この汚泥を固液分離する方法が用いられている。この方法によれば、フッ素が、CaF_2という固形分で水系から排除されることで、フッ素濃度が低減された処理水を得ることができる。この方法におけるCaF_2の生成反応は、以下の式に示すとおりである。

$$Ca^{2+} + 2F^{-} \rightarrow CaF_2\downarrow$$

【０００３】
このフッ素含有排水処理においては、近年、フッ素の排水基準がきびしくなり、環境面からもフッ素を効率的に回収することが要望されている。このため、上記式からも明かなように、水溶性のカルシウム化合物などを過剰に添加することが多く行われてきていた。
さらに、近年、フッ素濃度がより一層低減された処理水を得ることが要望されてきている。例えば、特開２００１－２１２５７４号公報には、処理水に含まれるフッ素以外のイオンであって、CaF_2の生成を抑制する難溶性塩生成するイオンの量を測定して、このイオン量に基づいてカルシウム塩の添加量を制御し、これにより高水質な処理水を得ることが開示されている。また、特開平６－１１４３８２号公報には、CaF_2を含む濃縮汚泥を一部反応槽へ返送して汚泥循環させることで、フッ素含有排水からのフッ素の除去効率を高めることが開示されている。
【０００４】
【発明が解決しようとする課題】
しかしながら、前者の方法は、難溶性塩を生成するイオンをかなり大量に含む場合には好適であるが、本来的にそのようなイオンを多く含まない処理液には適合しない。さらに、処理水中のフッ素イオン濃度を低下させることができたものの、大量の難溶性塩がCaF_2含有ケーキに含まれるおそれがある。

また、後者の方法は、CaF_2の析出を促進させる点においては効果的ではあるものの、大量の汚泥を返送させる必要がある、このために、得られるCaF_2含有ケーキには、CaF_2以外の固形分も濃縮されることになる。
すなわち、これらの方法によっては、フッ素濃度が低減された処理水を得ることはできるものの、純度の高いCaF_2含有ケーキを得ることは困難であった。
【０００５】
そこで、本発明は、CaF_2の純度の高いCaF_2含有ケーキを得ることができる、フッ素含有排水の処理技術を提供することを、その目的とする。
【０００６】
【課題を解決するための手段】
本発明者らは、フッ素含有排水に対してカルシウム化合物を添加して行うCaF_2の生成反応において、その反応系のｐＨ制御ないしフッ素イオン濃度制御について、種々検討したところ、上記した課題を解決できることを見出し、本発明を完成した。
すなわち、本発明によれば、以下の手段が提供される。
【０００７】
（１）フッ素含有排水の処理方法であって、少なくとも、以下の反応工程：
５０００ｍｇ／ｌ以上３００００ｍｇ／ｌ以下のフッ素を含有するフッ素含有排水にカルシウム化合物を添加して得られる反応液のｐＨを１０を超え１２．５以下に維持し、２７００ｍｇ／ｌ以上３３００ｍｇ／ｌ以下の濃度にフッ素成分を残存させるように反応させる第１の反応工程と、
第１の反応工程によって得られる反応液中の少なくとも残存フッ素成分にカルシウム化合物を添加して得られる反応液のｐＨを１０を超え１２．５以下に維持し、前記第１の反応工程より低い２７０ｍｇ／ｌ以上３３０ｍｇ／ｌ以下の濃度にフッ素成分を残存させるように反応させる第２の反応工程、
とを備える、方法。
（２）５０００ｍｇ／ｌ以上３００００ｍｇ／ｌ以下のフッ素を含有する相対的に高濃度のフッ素含有排水と、５００ｍｇ／ｌ以上５０００ｍｇ／ｌ未満のフッ素を含有する相対的に低濃度のフッ素含有処理水との、２種類のフッ素含有排水の処理方法であって、少なくとも、以下の反応工程：
前記高濃度のフッ素含有排水にカルシウム化合物を添加して得られる反応液のｐＨを１０を超え１２．５以下に維持し、２７００ｍｇ／ｌ以上３３００ｍｇ／ｌ以下の濃度にフッ素成分を残存させるように反応させる第１の反応工程と、
第１の反応工程によって得られる反応液中の少なくとも残存フッ素成分と前記低濃度のフッ素含有排水との混合物にカルシウム化合物を添加して得られる反応液のｐＨを１０を超え１２．５以下に維持し、前記第１の工程より低い２７０ｍｇ／ｌ以上３３０ｍｇ／ｌ以下の濃度にフッ素成分を残存させるように反応させる第２の反応工程、
とを備える、方法。
（３）前記第２の反応工程の反応液を中和する工程と、
前記中和工程後の反応液を固液分離する工程、
とを備える、（２）に記載の方法。
（４）前記中和工程における中和は、ｐＨ７．５以上１０以下とする、（３）に記載の方法。
（５）前記反応工程中、前記第１の反応工程と前記第２の反応工程との間には、第１の反応工程の反応液を固液分離する固液分離工程を備える、（１）～（４）のいずれかに記載の方法。
（６）前記第１及び第２の反応工程では、カルシウム化合物として、$Ca(OH)_2$のスラリーを用いて行う、（１）～（５）のいずれかに記載の方法。
（７）アンモニアと５０００ｍｇ／ｌ以上３００００ｍｇ／ｌ以下のフッ素とを含有する、アンモニア含有フッ素含有排水の処理方法であって、
アンモニア含有フッ素含有排水にカルシウム化合物を添加して得られる反応液のｐＨを

１０を超え１２．５以下に維持し、２７００ｍｇ／ｌ以上３３００ｍｇ／ｌ以下の濃度にフッ素成分を残存させるように反応させる第１の反応工程と、
第１の反応工程の反応液を固液分離し、液体中のアンモニアを除去する工程と、
固液分離後の固形分とアンモニア除去後の液体との混合物にカルシウム化合物を添加して得られる反応液のｐＨを１０を超え１２．５以下に維持し、前記第１の工程より低い２７０ｍｇ／ｌ以上３３０ｍｇ／ｌ以下の濃度にフッ素成分を残存させるように反応させる第２の反応工程、
とを備える、方法。
（８）前記第２の反応工程の混合物には、前記アンモニア含有フッ素含有排水よりも低濃度の５００ｍｇ／ｌ以上５０００ｍｇ／ｌ未満のフッ素を含有するフッ素含有排水を供給する、（７）に記載の方法。
（９）前記固液分離工程により分離された固形分の少なくとも一部を前記反応工程のいずれかに返送する、請求項（４）または（７）または（８）に記載の方法。
（１０）CaF_2含有量が９０wt%以上の固形分を得るための（１）～（９）のいずれかに記載の方法。
（１１）さらに、以下の特徴：
（ａ）CaF_2以外のＣａ分の含有量が９．０ｗｔ％以下
（ｂ）塩素イオン、硝酸イオン、及び炭酸イオンの含有量の総量が１０００ｐｐｍ以下である、
を備える、固形分を得るための（１０）に記載の方法。
（１２）フッ素含有排水の処理装置であって、
第１の反応槽と、この反応槽内にカルシウム化合物を供給する手段と、この反応槽内の反応液のｐＨを検出する手段と、この反応槽内の反応液のフッ素イオン濃度を検出する手段、とを備える第１の反応装置群と、
前記第１の反応槽の反応液の少なくとも一部が供給される第２の反応槽と、この反応槽内の反応液のｐＨ検出手段と、この反応槽内にカルシウム化合物を供給する手段と、この反応槽内の反応液のフッ素イオン濃度を検出する手段、とを備える第２の反応装置群と、
第２の反応槽の反応液を中和する手段と、
反応生成物を固液分離する固液分離手段と、
前記第１の反応装置群の反応槽に、相対的に高濃度のフッ素含有排水を供給する手段と、前記第２の反応装置群の反応槽に、前記高濃度のフッ素含有排水よりも相対的に低濃度のフッ素含有排水を供給する手段、
とを備える、装置。
（１３）さらに、前記第１の反応装置群によって得られる反応液を固液分離する手段を備える、（１２）に記載の装置。
（１４）さらに、前記第１の反応装置群によって得られる反応生成物を固液分離する手段によって分離された処理水からアンモニアを除去するアンモニア除去手段を備える、（１３）に記載の装置。
【０００８】
これらのフッ素含有排水処理方法よれば、最終的に固液分離して得られる固形分におけるCaF_2含有量を増大させるとともに、CaF_2以外のカルシウム分を低減することができる。このため、高純度のCaF_2を得ることができる。
また、これらのフッ素含有排水処理装置によれば、高純度のCaF_2を容易に得ることができる。
【０００９】
【発明の実施の形態】
以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。
本発明のフッ素含有排水の処理方法は、フッ素含有排水にカルシウム化合物を添加して得られる反応系のｐＨを１０を超え１２．５以下に維持し、所定濃度にフッ素成分を残存させるように反応させる第１の工程と、第１の工程によって得られる反応液中の少なくとも

残存フッ素成分にさらにカルシウム化合物を添加して得られる反応液のｐＨを１０を超え１２．５以下に維持し、前記第１の反応工程より低い所定濃度にフッ素成分を残存させるように反応させる第２の反応工程、
とを備えている。
また、より高濃度のフッ素含有排水にカルシウム化合物を添加して得られる反応系のｐＨを１０を超え１２．５以下に維持し、所定濃度にフッ素成分を残存させるように反応させる第１の工程と、第１の工程によって得られる反応液中の少なくとも残存フッ素成分とより低濃度のフッ素含有排水との混合物にさらにカルシウム化合物を添加して得られる反応液のｐＨを１０を超え１２．５以下に維持し、前記第１の工程より低い所定濃度にフッ素成分を残存させるように反応させる第２の反応工程、
とを備えている。
すなわち、より高濃度のフッ素含有排水をフッ素成分を残存させながら反応させつつ、かつ残存するフッ素成分（未反応分）をより低濃度側のフッ素含有排水と合わせて処理していく、フッ素含有排水処理方法である。したがって、濃度差のあるフッ素濃度のフッ素含有排水がある場合には、少なくとも第１と第２の反応工程を実施し、必要に応じて、３工程以上の反応工程を実施することができる。

【００１０】

また、本発明の装置は、第１の反応槽と、この反応槽内にカルシウム化合物を供給する手段と、この反応槽内の反応液のｐＨを検出する手段と、この反応槽内の反応液のフッ素イオン濃度を検出する手段、とを備える、第１の反応装置群と、
前記第１の反応槽の反応液の少なくとも一部が供給される第２の反応槽と、この反応槽内の反応液のｐＨ検出手段と、この反応槽内にカルシウム化合物を供給する手段と、この反応槽内の反応液のフッ素イオン濃度を検出する手段、とを備える第２の反応装置群と、第２の反応槽の反応液を中和する手段と、反応生成物を固液分離する固液分離手段、とを備えている。

【００１１】

（フッ素含有排水）

これらの処理方法及び処理装置、すなわち、処理技術は、フッ素を含む排水処理に適用することができる。フッ素含有排水は、例えば、シリコンウエハなどの半導体製造工程、プリント基板の製造工程、ステンレス鋼鈑製造工程、フッ酸製造工程に関連して排出されるフッ素含有排水に適用することができる。

【００１２】

特に、半導体製造工程において発生するフッ素含有排水に好ましく適用することができる。なかでも、エッチング工程から発生する比較的高濃度にフッ素を含有する排水や洗浄工程から発生する比較的低濃度のフッ素含有排水である。前者は、例えば、フッ素濃度が１００００～１５００００ｍｇ／ｌであることがある。また、後者は、例えば、フッ素濃度が５００～１５００ｍｇ／ｌであることがある。本発明においては、これらの濃度差のあるフッ素含有廃液は、混合して一括処理するよりも、高濃度フッ素含有排水を第１の反応工程に供給し、次いで第２の反応工程を実施し、低濃度フッ素含有排水を前記高濃度フッ素含有排水に対する第２の工程に供給し、前記高濃度フッ素含有排水由来の第１の工程の結果物とともに第２の工程を実施することが好ましい。このように濃度に応じて異なる工程に供給することにより、第１の工程での処理量の増大を抑制できる。また、第１の工程に供給するフッ素含有排水の濃度の変動を抑制することができるため、反応系中の余剰カルシウム量を一定値以下に保ちやすくなる。すなわち、フッ素含有排水のフッ素濃度が大きく変動すると、カルシウム化合物が過剰に反応系に添加されやすくなって余剰カルシウム量が反応系内に存在するようになると、最終的に得られる固形分においてもCaF_2以外のカルシウム塩の含有量が高くなる傾向にあるが、第１の工程の供給するフッ素含有排水の濃度が安定していると、固液分離後の固形分中のCaF_2含有量を高純度にすることができる。

【００１３】

また、半導体製造工程などから発生するフッ素含有排水は、半導体材料であるSiO_2などのＳｉ系成分を同時に含有することが多い。本発明の処理技術においては、SiO_2として５ｍｇ／ｌ以下の範囲で含有するフッ素含有排水であることが好ましい。

【００１４】

（カルシウム化合物）

本処理技術において、CaF_2生成のために用いることのできるカルシウム化合物（以下、固定化剤ともいう。）は特に限定しないで、この反応に従来使用されている化合物を使用することができる。例えば、$CaCO_3$、生石灰（ＣａＯ）、$Ca(NO_3)_2$、$Ca(OH)_2$などを用いることができる。最終的に得られる固形分の再利用を考慮すれば、好ましくは、$Ca(OH)_2$である。

【００１５】

$Ca(OH)_2$を使用する場合には、粉末、溶液などの形態で反応系に供給することもできるが、好ましくは、水に懸濁したスラリー状として供給する。スラリーにおいては、濃厚な$Ca(OH)_2$溶液に$Ca(OH)_2$粒子が分散された状態となっている。スラリーを用いることにより、反応液中において接触反応させやすく、また、注入量の制御が容易という利点がある。したがって、余剰の$Ca(OH)_2$を発生させにくくすることができる。$Ca(OH)_2$のスラリー濃度は特に限定しないが、２０～４０ｗｔ％程度とすることができる。

【００１６】

以下、本発明の処理技術を図１を参照しながら説明する。

（第１の反応工程）

第１の反応工程は、フッ素含有排水にカルシウム化合物を添加して得られる反応液において、フッ素成分が残存するように反応させる工程である。具体的には、反応液のｐＨを１０を超え１２．５以下に維持して反応させる、及び／又は、フッ素イオン濃度を計測しながら所定濃度にフッ素成分を残存させるように反応させる工程である。

この工程には、少なくとも１個の反応槽２を備えており、２以上の反応槽を備えることもできる。２以上の反応槽２を備える場合には、オーバーフローなどにより反応槽２間を反応液が移動するように構成することができる。なお、一つの槽が実質的に区画されて２以上の反応区画に分画されることで２以上の反応槽が構成されていてもよい。反応槽２は、必要に応じて貯留槽にもなる。

反応槽２には、比較的高濃度のフッ素含有排水Ａが供給用配管などの供給手段４を介して供給されるようになっている。フッ素含有排水Ａは、アンモニアを含んでいてもよい。

反応槽２は、槽内の反応系のｐＨを検出する手段６と、$Ca(OH)_2$などのカルシウム化合物を反応槽２に供給するための供給手段８とを備えることができる。さらに、反応槽２には、フッ素イオン濃度検出手段１０を備えることもできる。フッ素イオン濃度検出手段１０としては、公知のフッ素イオン濃度検出手段を用いることができる。好ましくは、反応槽２を始点及び終点とする循環経路１０ａを形成し、この循環経路にフッ素イオン濃度検出手段１０を備えるようにする。反応槽２中の反応液には固形分も含有しているため、フッ素イオン濃度検出手段１０に至る循環経路にはろ過手段１１が備えられていることが好ましい。

【００１７】

ｐＨ検出手段６により、反応槽２に供給された排水Ａに対して、カルシウム化合物供給手段８によってカルシウム化合物が供給される。ｐＨ検出手段６は、反応槽２内の反応液のｐＨを測定可能に形成されていることが好ましく、カルシウム化合物も、反応槽２の前段側において供給されるようになっていることが好ましい。供給量の制御は、反応槽２内の反応系のｐＨによって行うが、ｐＨが１０を超える条件に維持することが好ましい。ｐＨが１０以下となると、$Ca(OH)_2$の投入不足で未反応フッ素が顕著に増加するからである。また、上限は、１２．５以下とすることが好ましい。１２．５を超えると、$Ca(OH)_2$の投入過剰で、顕著に不純物となるカルシウム化合物が増量するからである。ｐＨによるカルシウム化合物の供給量制御によれば、簡易に過剰なカルシウム化合物の供給

を回避できる。
また、反応槽２の反応液のフッ素イオン濃度が所定濃度以下あるいは当初排水濃度の所定割合以下、例えば約２０％以下となった時点で反応槽２におけるカルシウム化合物の供給を停止するような制御をすることもできる。このような制御によれば、第２の反応工程あるいは固形分離工程に対して、一定のフッ素イオン濃度の処理液を供給することができる。あるいは、第１の工程でのフッ素イオン低下割合を一定することで、最終的に得られる固形分における純度が安定化される。特に、フッ素イオン濃度によるカルシウム化合物供給量制御によれば、無駄なカルシウム化合物の供給を確実に回避できる。
【００１８】
例えば、第１の反応工程に供給するフッ素含有排水のフッ素濃度が５０００ｍｇ／ｌ以上３００００ｍｇ／ｌ以下の場合には、残存させるフッ素イオン濃度の下限を２７００ｍｇ／ｌ以上３３００ｍｇ／ｌ以下に設定することが好ましく、より好ましくは、約３０００ｍｇ／ｌである。
また、当初フッ素濃度に応じて残存させるフッ素イオン濃度の上限を設定させる場合には、当初フッ素濃度の約１３％以上約７０％以下に下限設定することが好ましい。より好ましくは、約２０％以上約５０％以下である。
【００１９】
第１の反応工程において、カルシウム化合物として、Ｃａ（ＯＨ）$_2$スラリーを用い、上記ｐＨ制御を実施することにより、反応系における余剰のＣａの存在を回避しつつ、効率よくＣａＦ$_2$を沈殿させることができる。このため、かかる第１の反応工程を実施することにより、高い純度のＣａＦ$_2$を得られやすくなる。特に、高濃度フッ素含有排水に対してこのような第１の工程を実施することで、効率的にＣａＦ$_2$を沈殿させることができる。
【００２０】
（第１の工程と第２の工程との中間工程）
第１の工程により得られる反応液のうち、少なくとも残存フッ素成分は、その後、第２の反応工程に供給される。例えば、第１の反応工程に供給される排水がアンモニアを含有している場合には、第１の工程の実施後に、固液分離工程と、分離された液体についてのアンモニア除去工程を実施することができる。その後、固形分とアンモニア除去後の液体とを、第２の工程に供給することができる。アンモニア含有排水にこの処理を実施することで、第２の工程におけるアンモニア由来の不純物を低減することができる。当該固液分離工程は、特に手段を限定しないが、遠心分離機などの簡易的な固液分離手段３０を使用することが好ましい。また、アンモニア除去工程としては、アルカリ下でアンモニアをガス化することにより除去することができる。このとき、ｐＨは１１以上とすることが好ましい。アルカリとしては、特に限定しないが、ＮａＯＨなどを使用できる。
【００２１】
（第２の反応工程）
第２の反応工程は、第１の反応工程によって得られる反応液中の少なくとも残存フッ素成分にカルシウム化合物を添加して、さらに低濃度にフッ素成分を残存させるように反応させる工程である。具体的には、反応液のｐＨを１０を超え１２．５以下に維持して反応させる、及び／又は、フッ素イオン濃度を計測しながらより低い所定濃度にフッ素成分を残存させるように反応させる工程である。
第２の反応工程には、第１の反応工程によって得られる反応液の全体を供給することもできるが、少なくとも当該反応液中の残存フッ素成分を含む部分、一般的には、第１の反応工程の反応液の固液分離後の液体を供給する。したがって、当該液体に加えて、さらに、固液分離後の固形分の一部あるいは全体も第２の反応工程の反応液に供給することもできる。
【００２２】
さらに、第２の反応工程及びそれ以降の反応工程には、第１に反応工程に供給したフッ素含有排水よりもより濃度の低いフッ素含有排水を供給することができる。例えば、このよ

うなフッ素含有排水としては、洗浄工程からの洗浄排水、あるいはスクラバーのブロー排水やスクラバーメインテナンス排水等のスクラバー系排水を挙げることができる。スクラバー系排水は大量に発生するため、フッ素濃度は極めて低濃度であるものの、含有される全フッ素量が多い。したがって、濃縮することが有効であり、また、他の半導体製造工程のフッ素含有排水の処理工程に合流させることによって効率的な排水処理が可能となっている。

【００２３】

第２の工程には、少なくとも１個の反応槽１２を備えており、２以上の反応槽を備えることもできる。

図１に示す形態では、第２の反応槽１２が備えられている。反応槽１２には、第１の工程と同様に、槽内の反応系のｐＨを検出する手段１６と、Ｃａ（ＯＨ）$_2$などのカルシウム化合物を反応槽１２に供給するための供給手段１８とを備えることができる。反応槽１２には、フッ素含有排水Ａより低濃度のフッ素含有排水Ｂが供給用配管などの供給手段１４を介して供給されるようになっている。

また、反応槽１２には、フッ素イオン濃度検出手段２０も備えることができる。フッ素イオン濃度検出手段２０は、第１の工程に備えられる手段１０と同様に、循環経路２０ａとろ過手段２１とを備えている。なお、フッ素イオン濃度は、反応工程以降の中和工程、凝集工程において変化することはないため、中和槽２２や凝集槽３２において検出することもできる。

【００２４】

第２の反応工程におけるフッ素とカルシウム化合物との反応の制御は、第１の反応工程におけるのとほぼ同様であるが、残存させようとするフッ素成分の濃度においてのみ相違する。第２の反応工程では、第１の反応工程で制御したよりも低い濃度にまで残存フッ素成分を減少させるようにする。このような段階的な残存フッ素成分の濃度制御により、純度の高い固形分が得られる。また、例えば、半導体製造工程において、各種濃度のフッ素含有排水に対して、その排出濃度に応じて効率的な処理が可能となっている。

【００２５】

第２の反応工程におけるフッ素イオン濃度の下限設定値は、例えば、２７０ｍｇ／ｌ以上３３０ｍｇ／ｌ以下とすることが好ましい。この範囲内の濃度を下限設定値として設定することにより、ＣａF_2の回収率と純度とを確保しやすくなる。

例えば、第２の工程に供給されるフッ素含有排水のフッ素濃度が５００ｍｇ／ｌ以上５０００ｍｇ／ｌ未満の場合には、フッ素イオン濃度の下限値を２７０ｍｇ／ｌ～３３０ｍｇ／ｌに設定することが好ましく、より好ましくは、約３００ｍｇ／ｌである。

また、第２の反応工程に供給されたフッ素含有排水のフッ素イオン濃度に対しては、その約５％～約５０％程度を下限値とすることが好ましい。より好ましくは、約２０％～約４０％を下限値とする。

【００２６】

反応工程は、第１の反応工程と第２の反応工程のみならず、第３の反応工程以上を設けることもできる。排出されるフッ素含有排水濃度やその多様性に応じて適宜反応工程を増やすことができる。反応工程と反応工程との間には、固液分離工程などを設け、適宜、固形分を反応液から除去することができる。また、得られた固形分は、次段の反応工程のみならず、前段の反応工程に供給して、種晶として利用したり、再精製させることもできる。

【００２７】

（中和工程）

全ての反応工程を終了して得られる反応液は、中和しておくことが好ましい。中和することによって、その後の固液分離工程を経て得られる固形分の取り扱いやすさや安全性を確保することができるとともに、処理水も安全に処理できるようになる。

中和工程では、特に、その反応系を中和する。中和は特に限定しないが、硫酸、硝酸、塩酸、炭酸などを用いることができる。好ましくは、硫酸を使用し、硝酸、塩酸、炭酸などは、最終的に得られるＣａF_2からフッ酸の製造工程における不純物となるため、使用し

ないことが好ましい。中和のｐＨ制御は、少なくとも酸を加えることによって行う。好ましくは、酸を加えて７．５以上１０以下とする。より好ましくは、ｐＨ８以上９以下とする。

【００２８】

中和工程は、反応工程の反応液が供給される中和槽２２にて行われることが好ましい。中和槽２２には、中和剤を供給する手段２４とｐＨ検出手段２６とが備えられている。

【００２９】

（凝集工程）

反応工程後の反応液あるいは中和後の中和液は、必要に応じて、高分子凝集剤などの凝集剤を添加して凝集させる。凝集対象液に対して、凝集剤供給手段３４をにより凝集剤を供給し、凝集させることができる。凝集には、別途凝集槽３２を用いることが好ましい。効率的な固液分離工程を実施するには、凝集工程を予め実施することが好ましい。通常、図１に示すように、中和槽２２からオバーフローなどで凝集槽３２に移送され、ここに、凝集剤が添加されて凝集反応が実施される。

【００３０】

（固液分離工程）

固液分離工程では、反応工程後の反応液、中和工程後の中和液、あるいは凝集工程の凝集液を固液分離する。固液分離工程は、公知の固液分離手段４２を用いて行うことができる。例えば、クラリファイヤーやシックナーなどを用いて行うことができる。固液分離工程において分離された液体は、必要に応じてさらなる排水処理工程に供給される。一方、分離された固形分は、CaF_2を高純度に含有されているとともに、CaF_2以外のＣａ塩などＣａ分が低減されている。本処理技術によれば、９０重量％以上のCaF_2を含有する固形分を得ることができる。かかる高純度CaF_2は、フッ酸製造原料として再利用することができる。さらに、CaF_2以外のカルシウム分が９．０重量％以下の固形分を得ることができる。したがって、本処理技術によれば、フッ素含有排水の処理のみならず、フッ酸製造原料への再生ないし再利用のための方法となっている。半導体製造工程由来のフッ素含有排水を、半導体製造工程のフッ酸製造原料として再利用する場合には、循環型の利用システムを構築することができる。

なお、最終的な固液分離工程に先んじて、反応工程間などにおいて必要に応じて行われた固液分離工程の分離固形分は、個別の固液分離工程において回収し再利用することもできるし、最終的に行われる固液分離工程で得られる固形分に合わせることもできる。

【００３１】

本処理技術によれば、第１の反応工程において、フッ素成分が残存するように反応させる。具体的には、CaF_2生成反応において、ｐＨに基づくカルシウム化合物の供給量制御により、反応系に存在する過剰な、すなわち、フッ素イオンに対して過剰なカルシウム供給が抑制されている。このため、最終的に得られる固形分における固定化剤やその他のカルシウム塩の含有量が低下されている。さらに、同時に、第１の工程においてフッ素イオン濃度に基づく固定化剤の供給量制御が実施されている場合には、より精密な固定化剤供給制御が達成できるため、最終固形分におけるCaF_2含有量を高純度で安定化させることができる。

【００３２】

また、本処理技術によれば、次いで、第２の反応工程において、さらにフッ素濃度が低濃度側において、なおかつフッ素成分を残存させるように反応させる。このように、段階的に残存フッ素成分濃度を低くしていくことにより、過剰なカルシウム化合物の供給量を全体として低く押さえ、過剰な供給を回避できるため、CaF_2純度の高い固形分を容易に得ることができる。

さらに、第２の反応工程や第２の反応工程に引き続くさらなる反応工程において、第１の反応工程に供給したフッ素含有排水よりも低濃度のフッ素含有排水をそれぞれ合流させ、混合して併合処理することもできる。これにより、半導体製造工程の様々な工程において発生する各種濃度のフッ素含有排水を効率的に処理することができる。また、引き続いて

実施する反応工程に、前段の反応工程の反応生成物（CaF_2含有固形分）の一部あるいは全体を供給することで、共沈などにより効率的にCaF_2を生成させることもできる。

【００３３】

なお、このようなカルシウム供給量の制御により、中和工程を実施した際においても添加する中和剤量を低減することができる。したがって、中和（酸の添加）によって生成するカルシウム塩などの不純物の生成を抑制し、最終固形分における不純物低減に寄与することができる。

【００３４】

また、中和剤として硫酸のみを用い、硝酸、塩酸、炭酸、リン酸などを使用しないことにより、フッ酸製造に好ましい原料を供給することができるようになる。例えば、硝酸イオン、塩素イオン及び炭酸イオンの総量が１０００ｐｐｍ以下の固形分を得ることができる。

【００３５】

なお、固液分離工程により得られた固形分は、再利用などする他、それ以前に実施した１種あるいは２種以上の反応工程の反応槽に返送することもできる。このように返送することにより、固形分中に残留した固定化剤を有効に再利用することができる。また、次に得られる固形分からの不純物としてのＣａ含有量を低減させることができる。さらに、固形分に含まれるCaF_2は、沈殿生成反応のための種晶としての作用する。

【００３６】

図１に示す処理工程では、特に、アンモニア含有排水Ａを第１の工程に供給し、第１の工程と第２の工程との中間工程でアンモニアを除去し、第２の工程でアンモニアが０．００１重量％以下のフッ素含有排水をさらに供給している。このように、アンモニア除去処理の必要なフッ素含有排水とそうでない含有排水とを併せることなく、それぞれが分別された状態で、一つの処理工程の異なる段階で供給することにより、アンモニア除去効率を低下させることなく、フッ素含有排水処理を実施することができる。

【００３７】

また、図１に示す処理工程では、高濃度フッ素含有排水を第１の工程に供給し、こ　の第１の工程に引き続く第２の工程において、さらに、低濃度フッ素含有排水を供給している。このようにフッ素濃度の高い排水をそのまま高濃度で効率的に処理し、一旦、ある程度までフッ素を固定化し残存フッ素濃度を低下させた後に、第１の工程後の反応生成物と低濃度の排水とを合わせることで、フッ素濃度の変動を抑制し、過剰な固定化剤の供給を抑制しやすくなる。また、既に固定化されたCaF_2を含有する固形分を含む反応系に、低濃度の排水が供給されることで、低濃度排水中のフッ素も共沈により、過剰の固定化剤を加えることなく固定化しやすくすることができる。

【００３８】

【実施例】

以下に、本発明の処理技術の実施例について説明する。

試験プラントは、概略として図１に示すような装置構成を有している。試験プラントにおいては、排水供給手段４によりアンモニア－フッ酸含有排水（Ｂ－ＨＦ）（試料１）が、また、排水供給手段１４により希フッ酸含有排水（試料２）が供給されるようになっている。表１に、Ｂ－ＨＦ排水と、希フッ酸含有排水の成分分析結果を示す。

【表１】

廃液分析結果

	SiO_2	F	NH_4	NO_3	pH
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	
B-HF排水	2	15000	13000	0	5.1
希HF排水	1.3	800	60	0	2.6

【００３９】
第１の工程の処理条件は、ｐＨを上限１０．２５～１０．５０の範囲に維持して、Ｃａ（ＯＨ）$_2$スラリー（Ｃａ（ＯＨ）$_2$（３０wt%水懸濁液）を供給した。また、第１の工程の後段側においては、フッ素イオン濃度を測定し、下限を３０００ｍｇ／ｌに設定して、３０００ｍｇ／ｌに到達したらＣａ（ＯＨ）$_2$スラリーの供給を停止するようにした。
続いて、遠心分離して固液分離し、液体に水酸化ナトリウムを加えてｐＨを１１以上として、アンモニアをアンモニアガスとして除去した。固形分と、アンモニア除去後の液体とを第２の工程に供給し、そこで、試料２が供給された。
【００４０】
第２の工程での処理条件は、まず、反応槽１２で、ｐＨ制御に基づくＣａ（ＯＨ）$_2$スラリー供給を行った。ｐＨの制御範囲は、１０．７５～１１．００とした。次いで、中和槽２２にて、ｐＨが８～９となるように中和剤として硫酸のみを使用して中和した。さらに、引き続いて、凝集槽３２にて、高分子凝集剤を添加して、凝集生成させた。なお、実施例においては、凝集層３２においてフッ素イオン濃度を検出し制御した。凝集槽３２における反応系でのフッ素イオン濃度を３００ｍｇ／ｌを下限設定値として、この下限設定値に到達したら、受け入れ槽における固定化剤の供給を停止するようにした。
【００４１】
第２の工程の反応生成物を固液分離手段に静置し、固形分を沈殿させて、脱水したものをサンプリングし、試料３とした。試料３の成分分析結果を表２に示す。
【表２】

成分分析成績書

試験名：成分分析

[単位 %]

試料名＼成分	CaF_2	$CaCO_3$	SiO_2	$CaSO_4$	Cl^-	NO_3^-	PO_4^{3-}
CaF_2	92.5	0.88	0.17	2.97	0.03ppm	検出されず	検出されず

【００４２】

表２に示すように、この処理工程によれば、高純度のCaF_2を得ることができた。また、その他のカルシウム分もよく低減された固形分を得ることができた。また、硫酸のみによって中和しているために、塩素イオンや硝酸イオンが良く低減された固形分を得ることができた。

【００４３】

【発明の効果】

本発明によれば、フッ素含有排水から高純度のCaF_2を含有する固形分を得ることができる。

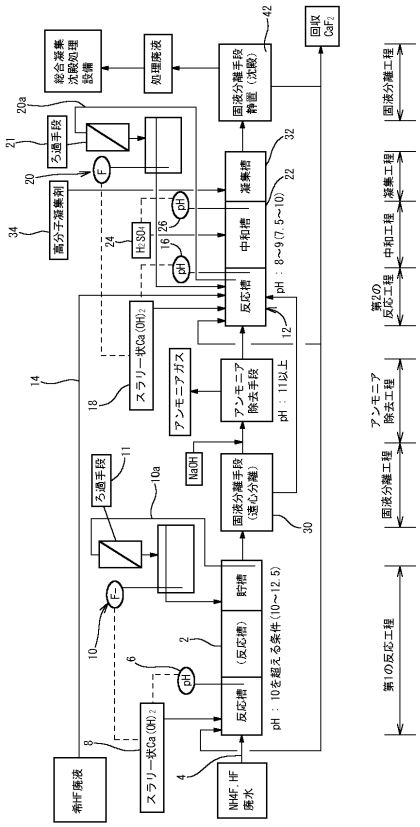
【図面の簡単な説明】

【図１】本発明に係る処理技術の工程及び装置の概略を示す図である。

【符号の説明】

２、１２　反応槽
４、１４　フッ素含有排水供給手段
６、１６　ｐＨ検出手段
８、１８　カルシウム化合物供給手段
１０、２０　フッ素イオン濃度検出手段
１０ａ、２０ａ　循環経路
１１、２１　ろ過手段
２２　中和槽
３０、４２　固液分離手段
３２　凝集槽

【図１】


総合凝集沈殿処理設備
処理廃液
固液分離手段 静置（沈殿）
回収 CaF2
42
20a
21
ろ過手段
20
高分子凝集剤
34
F
pH
H2SO4
24
16
26
凝集槽
32
22
中和槽
反応槽
pH：8～9（7.5～10）
12
スラリー状Ca(OH)2
18
14
アンモニアガス
アンモニア除去手段
pH：11以上
NaOH
ろ過手段
11
10a
固液分離手段（遠心分離）
30
貯槽
（反応槽）
2
10
6
pH
反応槽
pH：10を超える条件（10～12.5）
希HF廃液
8
スラリー状Ca(OH)2
4
NH4F, HF廃水
第2の反応工程
中和工程
凝集工程
固液分離工程
アンモニア除去工程
固液分離工程
第1の反応工程

フロントページの続き

(72)発明者　家田　智之
石川県能美郡川北町字山田先出２５　松下環境空調エンジニアリング株式会社石川セクション内

審査官　金　公彦

(56)参考文献　特開平０４－３５８５９４（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－３５４８７９（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－１７０４３５（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－３０１０９２（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－２７７６６３（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－３０９３６５（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－２３０２８２（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－１５７８３４（ＪＰ，Ａ）
特開昭５１－０９９８５３（ＪＰ，Ａ）
特開昭５１－１０３６６３（ＪＰ，Ａ）
特開昭５２－０６８７５４（ＪＰ，Ａ）
特開昭６０－２０２７８８（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－００４５９３（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－０４２５７１（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－２１２５７５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C02F　1/58- 1/64