

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005年7月28日 (28.07.2005)

PCT

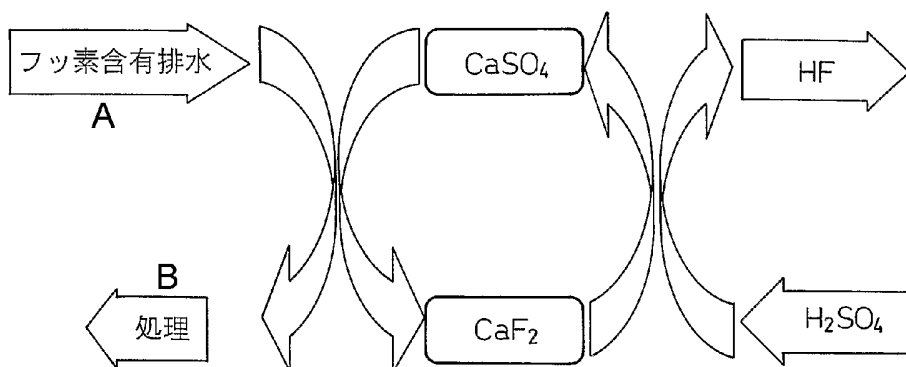
(10) 国際公開番号
WO 2005/068356 A1

- (51) 国際特許分類: C01B 7/19, C02F 1/58
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/000552
- (22) 国際出願日: 2005年1月12日 (12.01.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-005493 2004年1月13日 (13.01.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): キャボットスーパーメタル株式会社 (CABOTSUPER-METALS K.K.) [JP/JP]; 〒1050002 東京都港区愛宕
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 守屋 則雄 (MORIYA, Norio) [JP/JP]; 〒9693431 福島県河沼郡河東町大字東長原字長谷地 1 1 1 キャボットスーパーメタル株式会社内 Fukushima (JP). 百田 邦堯 (MOMOTA, Kuniaki) [JP/JP]; 〒5320002 大阪府大阪市淀川区東三国 3 丁目 1 2 番 1 0 号 森田化学工業株式会社内 Osaka (JP).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING HYDROGEN FLUORIDE

(54) 発明の名称: フッ化水素の製造方法



A...WASTE WATER CONTAINING FLUORINE
B...TREATMENT

(57) Abstract: A method for producing hydrogen fluoride which comprises using the calcium sulfate by-produced in the production of hydrogen fluoride for fixing hydrogen fluoride in a fluorine-containing solution, reacting the calcium fluoride formed by the fixation with sulfuric acid, to produce hydrogen fluoride, and supplying the calcium sulfate by-produced in the above step to a step for fixing the fluorine in the above fluorine-containing solution. The above method provides a fluorine recycle system, which can eliminate the generation of the industrial waste associated with the treatment of fixing the fluorine present in a solution such as a waste water as calcium fluoride, and simultaneously produces hydrogen fluoride, which is a key material in a fluorine chemical industry, with no use of natural potassium fluoride (fluorite) being a scanty resource, and utilizes calcium sulfate by-produced in the production of hydrogen fluoride for the fixation of fluorine in a waste water.

(57) 要約: 本発明は、排水等の溶液中に存在するフッ素をフッ化カルシウムとして固定化する処理に伴う産業廃棄物量をゼロにし得、同時に資源的に乏しい天然のフッ化カルシウム（蛍石）を使用しないでフッ素化学産業のキーマテリアルであるフッ化水素を製造し、ここで副生した硫酸カルシウムを排水中のフッ素の固定化に使用するフッ素リサイクルシステムを提供する。本発明においては、フッ化水素を製造する際に副生する硫酸カルシウムをフッ素含有溶液中のフッ素の固定化に使用し、固定化により得られたフッ化カルシウムを硫酸と反応させてフッ化水素を製造し、そこで副生する硫酸カルシウムを前記のフッ素含有

[続葉有]

WO 2005/068356 A1



(74) 代理人: 青木 篤, 外(AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423
東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル
青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護
が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

フッ化水素の製造方法

技術分野

本発明はフッ化水素の製造方法に関し、さらに詳しくはフッ素含有溶液中のフッ素を有効に利用し、固体廃棄物の量を削減しうるフッ化水素の製造方法に関する。

背景技術

通常、フッ素含有排水等のフッ素含有溶液の処理は、生石灰、消石灰、塩化カルシウム等のカルシウム化合物と反応させて、難溶性のフッ化カルシウムとして大部分のフッ素を固定化処理した後、必要に応じさらにアルミニウム塩法、フルオロアパタイト法、活性アルミナ法、塩基性陰イオン交換樹脂法、A 1キレート樹脂法等の処理を行なっている。

このようにして固定化処理して得られたフッ化カルシウムは、粒径が非常に細かく、そのままでは濾過できないために凝集剤を用いてフロックにし、ついで沈降分離・フィルタープレス濾過を行っている。そのため、水分が50～80%もあり、産業用として再利用し難く、さらには量も大きいためにその処分が問題となっている。そこで、生成したフッ化カルシウムスラッジの一部を元に戻し、種結晶の役割を持たせることで多少なりとも粒径を大きくすることで廃棄するスラッジの量を減らしている（たとえば、「用水と排水」第42巻、第10号、第27～32頁（2000））。

さらに、数百ppmの希薄なフッ素含有溶液については、フッ化カルシウムの結晶を成長させて大きな粒径にする方法（たとえば、

「クリーンテクノロジー」5月号、第40～42頁（2001）、日本工業出版株式会社）もあるが、スケールの割には処理量が少ないことに加えて、その回収物の再利用技術が未だ確立されておらず、今のところ産業廃棄物として処理されている。

フッ素の固定化処理で得られたフッ化カルシウム（回収フッ化カルシウム）をフッ化水素製造原料である蛍石と混合して使用する試みもなされているが、回収フッ化カルシウムは、1次粒子の平均粒径が小さい、嵩密度が小さい（蛍石の1/2～1/4程度）、不純物が多い（特に塩素）等の問題により、原料乾燥時の粉塵の問題や蛍石とのなじみが悪く、製品フッ化水素中の不純物が増加するためにほとんど利用されていない。

その中でも、粒径を大きくするために粒度を揃えた天然炭酸カルシウムにフッ素含有溶液を通すことにより（ $\text{CaCO}_3 + 2\text{HF} \rightarrow \text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ：式（1））、天然炭酸カルシウムの骨格をほとんど保持したままフッ化カルシウムを生成させる試みがなされている（たとえば特開平6-63561号公報）。この際、発生する炭酸ガスの抜け、生成するフッ化カルシウムフロック、炭酸カルシウムの中心部が未反応で残る等の問題があるが、この方法で回収フッ化カルシウムを蛍石と混合して処理した報告（たとえば新エネルギー・産業技術総合開発機構 平成13年度成果報告書（平成13年度地球温暖化防止関連技術開発「HFC 23破壊技術の開発」））もされている。

さらに、石膏に回収フッ化カルシウムを混合。乾燥して粒径を大きくして蛍石に混合して使用方法も提案されている（特表2002-534346号公報）。

発明の開示

本発明の目的は、排水等の溶液中に存在するフッ素をフッ化カルシウムとして固定化し、フッ化水素製造用原料として使用し、フッ化水素製造により副生した硫酸カルシウムを溶液中のフッ素の固定化に利用することであり、これらを組合せることによりフッ素の固定化処理に伴う産業廃棄物量をゼロにし得、同時に資源的に乏しい天然のフッ化カルシウム（蛍石）を使用しないでフッ素化学産業のキーマテリアルであるフッ化水素を製造し、ここで副生した硫酸カルシウムを排水中のフッ素の固定化に使用するフッ素リサイクルシステムを提供する。本発明の要旨は、フッ化水素を製造する際に副生する硫酸カルシウムをフッ素含有溶液中のフッ素の固定化に使用し、固定化により得られたフッ化カルシウムを硫酸と反応させてフッ化水素を製造し、そこで副生する硫酸カルシウムを前記のフッ素含有溶液中のフッ素の固定化工程に供することを特徴とするフッ化水素の製造方法にある。

図面の簡単な説明

図1は本発明におけるフッ素リサイクルシステムの概念図。

図2は本発明における実施例（ビーカー試験）に使用したフッ化水素発生装置を示す。

図3は本発明における実施例（パイロット試験）に使用したフッ化水素発生装置を示す。

発明を実施するための最良の形態

本発明のフッ化水素の製造方法においては、フッ化水素を製造する際に副生する硫酸カルシウムをフッ素含有溶液中のフッ素の固定化に使用し、固定化により得られたフッ化カルシウムを硫酸と反応させてフッ化水素を製造し、そこで副生する硫酸カルシウムを前記

のフッ素含有溶液中のフッ素の固定化工程に供する。フッ素含有溶液としては特に制限されず、各種の製造プロセスから排出されるフッ素含有排水が好適に使用されうる。

フッ素の固定化に使用する硫酸カルシウムは、無水、半水もしくは2水石膏のいずれであってもよい。フッ素の固定化反応 ($\text{CaSO}_4 + 2\text{F}^- \rightarrow \text{CaF}_2 + \text{SO}_4^{2-}$: 式(2)) が塩交換の固-液反応であり、しかも硫酸カルシウムの形状を保持したまま反応するので、硫酸カルシウムの平均粒径は200 μm 以下であるのが好適である。反応後のフッ化カルシウムの純度を高めることと濾過性を考慮すると10~200 μm が好適であり、そして30~150 μm がさらに好適である。しかし、200 μm を超えてもフッ化カルシウムの含量が低下するだけであり、次のフッ化水素製造工程に使用するのに障害にはならない。

種々の粒度の無水石膏を用いてフッ化カルシウムへの転換率を比較すると、次のような結果が得られた。すなわち、篩を用いて各粒度に分級した無水石膏に対して、それぞれ1.3倍当量のフッ素を含有する溶液(フッ素濃度10,000 ppm)と室温で1時間、攪拌して反応させたところ、粒径2,000 μm 以上で転換率37% ; 粒径2,000~1,000 μm で転換率43% ; 粒径1,000~500 μm で転換率49% ; 粒径250~160 μm で転換率87% ; 粒径160 μm 以下で転換率92%であった。

本発明において得られるフッ化カルシウムは、沈降性に優れ、通常の濾過手段で容易に脱水することができる。たとえば、実験室における通常の吸引濾過装置を用いて脱水すると、含水率25~35%程度のフッ化カルシウムを得ることができる。さらに、遠心脱水機もしくはフィルタープレスを用いると含水率を15~20%程度に容易に低減でき、通常のフッ素固定化処理で得られている含水率

50～60%と比較すると半分以下でありうる。得られるフッ化カルシウムを硫酸と反応させてフッ化水素を製造するに際し、含水率40%以下のフッ化カルシウムを用いるのが好適であり、さらに好適には含水率25%以下である。

さらに、本発明において得られるフッ化カルシウムは、乾燥後（120℃、2時間）の灼熱減量（500℃、1時間）が、5%以下、好ましくは3%以下、通常2%前後であり、通常のフッ素固定化処理で得られているものが7～10%であるのと差異がある。

このように、本発明において得られるフッ化カルシウムは、水分および灼熱減量が少ないために少ないエネルギーで乾燥でき、フッ化水素製造用原料として適している。

まず、嵩比重が蛍石と比較して1/2～1/3程度と小さい。これは蛍石がほとんど結晶状態であるのに対して、多孔質なためである。このことはフッ化水素生成反応（ $\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 + 2\text{HF}$ ：式（3））の反応性に良好な影響を及ぼす。

フッ化水素製造用原料に使用されている蛍石は、一般に、平均粒径50～100 μm 程度の粉体で飛散防止のために約10%の水分を含ませた状態で全量を海外から輸入している。結晶性のよい蛍石と硫酸との反応は、蛍石の表面から徐々に進行し、生成した硫酸カルシウムで被覆されるために、十分に混和させた後にロータリーキルンを用いて400～500℃の温度で、6～8時間かけて行なわれるのが通常である。しかしながら、おおきな粒子は完全には反応しないで、芯部にフッ化カルシウムが残ることになる。

一方、本発明において得られるフッ化カルシウムは多孔質・多結晶性であり、上記の式（3）の反応が円滑に起こるので、通常200℃、1時間程度で反応が完結し、150℃以下でも可能である。このように、比較的温和な反応条件により、装置材料および反応器

の選択の幅が拡がり、安価でコンパクトな装置の設計を可能にする。このように、本発明においては、固定化により得られたフッ化カルシウムを硫酸と反応させてフッ化水素を製造するに際し、反応を通常250℃以下、好ましくは100～200℃で行うことができる。使用するフッ化カルシウムの含量は高いほうが好ましいが、後述するように含量60%程度でも不純物の大部分が硫酸カルシウムであるので問題がない。

さらに、式(2)の反応により得られたフッ化カルシウムは、蛍石の主要不純物であるシリカ分をほとんど含有しないので、問題となる副生ケイフッ化水素酸を生成しない利点も有する。

使用する硫酸としては発煙硫酸、または発煙硫酸と硫酸の混合物が挙げられ、硫酸の量はフッ化カルシウムの含量に比例するが、フッ化カルシウム量に対し当量以下の硫酸を用いるのが好適である。過剰量の硫酸は生成した硫酸カルシウム中に残留するため無駄となり好ましくない。一方、当量より少ないと未反応のフッ化カルシウムが残るが、次のフッ素の固定化に供しうる。フッ化水素の回収率および装置の耐食性を高めるために、反応系に存在する水分を極力避けるのが好ましい。このため硫酸中の水分とフッ化カルシウムの灼熱減量に相当する水分量に見合う発煙硫酸を使用するか、もしくは予め発煙硫酸と硫酸を混合して10%程度の発煙硫酸を調製しておくのが好適である。このように、本発明においてはフッ化カルシウム量に対し当量～0.8倍当量の硫酸を用いるのが最も好適である。

この反応で副生する硫酸カルシウムを主成分とする固形分は、フッ素含有溶液中のフッ素の固定化処理に使用するために、平均粒径200μm以下に粉砕するのが好ましい。粉砕は乾式、湿式のいずれであってもよい。また、反応性を高めるために、消石灰、水酸化

ナトリウム等のアルカリ性物質を添加してフッ素含有溶液のpHを5～9に調整するのが好適である。

以上のように、本発明によれば、フッ化水素製造時に副生する硫酸カルシウムをフッ素含有溶液中のフッ素の固定化に使用し、ここで得られたフッ化カルシウムを硫酸と反応させてフッ化水素を製造し、副生した硫酸カルシウムを上記のフッ素含有溶液中のフッ素の固定化に使用するフッ素リサイクルシステムを提供しうる。その概要を図1に示す。

さらに、本発明においては、硫酸カルシウムをフッ素含有溶液と混合して、該溶液中のフッ素をフッ化カルシウムとして固定化して回収する方法において、硫酸カルシウムの粒径が10～200 μm であり、かつフッ素に対する硫酸カルシウムにおけるカルシウムのモル比 ($M_{Ca} / 2 M_F$) (ここで、 M_{Ca} はカルシウムのモル数； M_F はフッ素のモル数) が0.8以上、1.2未満であることを特徴とする。モル比は好適には0.8以上、1.1未満である。

このような構成を採用することにより、各種のフッ素含有溶液からフッ素を粒径が比較的大きく濾過性が良好なフッ化カルシウムとして固定化して回収しうる。この方法は得られるフッ化カルシウムをフッ化水素の製造に使用しないで、中空糸膜、フィルタープレス等の膜を使用して回収する場合に特に有用である。

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

実施例 1

フッ酸製造プラントにおいて副生した無水石膏を粉砕したもの (平均粒径65 μm) 1,000gと無機フッ化物合成排水 (フッ素濃度8,800ppm) 40kgを、攪拌器を備えた50Lのポリエチレン製反応容器に入れ、1時間攪拌後、暫く固形物を沈降させた後

、上澄み液を除き、吸引濾過器を用いて脱水し、固形物 820 g を回収した。120℃に設定した温風乾燥機にて2時間乾燥後（乾燥減量26.5%）して、固形物（灼熱減量1.7%、フッ化カルシウム含量87.8%、硫酸カルシウム含量10.5%）603 g を得た。この際、処理水のフッ素濃度は1,700 ppmに下がっていた。

実施例 2

実施例1で得た固形物（灼熱減量1.7%、フッ化カルシウム含量87.8%、硫酸カルシウム含量10.5%）250.5 g を図2のフッ素樹脂 PFA 製の容器（1）に入れ、反応器に入れたフッ化カルシウムの理論量に相当する98%硫酸285.9 g をフッ素樹脂 PFA 製の硫酸滴下ロート（2）に秤取り、図2に示すようにセットした（Aはフッ化カルシウム、Bは硫酸、Cはシリコンオイル、そしてDは氷/食塩）。硫酸をゆっくり滴下し、硫酸がフッ化カルシウムと十分に馴染んだことを確認してから、徐々にオイルバス（3）の温度を上げ、3時間かけて180℃まで昇温させた（（4）はフッ素樹脂 PFA 製冷却器）。この時点で反応は完結しており、92.5 g のフッ化水素がフッ素樹脂 PFA 製のフッ化水素回収トラップ（5）に溜まっていた（回収率82.2%）（（6）はデュワー瓶）。反応容器を冷却後、中から固形物433.9 g を回収した。

回収した固形物をすりつぶして200 μm以下にし、その内353.2 g と無機フッ化物合成排水（フッ素濃度12,000 ppm）10 kg を10Lの攪拌器を備えたポリエチレン製反応容器に入れて攪拌した。スラリー液のpHを中性にするために25.1%の水酸化ナトリウム水溶液を81.5 g 加えた。1時間後、攪拌を止めて暫く固形物を沈降させた後、上澄液を除き、吸引濾過器を用いて

脱水し、固形物 337.8 g を回収した。120℃に設定した温風乾燥機にて2時間乾燥（乾燥減量 32.1%）して固形物（灼熱減量 2.1%、フッ化カルシウム含量 90.8%、硫酸カルシウム含量 7.1%）229.3 g を得た。

実施例 3

実施例 2 と同様の方法で回収した固形物をすりつぶさないで同様にフッ素の固定化を行った。得られた固形物中のフッ化カルシウム含量は 56% であった。

実施例 4

フッ化カルシウム含量の低い固形物（灼熱減量 2.3%、フッ化カルシウム含量 58.0%、硫酸カルシウム含量 39.7%）300.1 g をフッ素樹脂 PFA 製の容器に入れ、反応器に入れたフッ化カルシウムの理論量に相当する 98% 硫酸 233.3 g をフッ素樹脂 PFA 製の硫酸滴下ロートに秤取り、図 2 に示すようにセットした。硫酸をゆっくり滴下し、硫酸がフッ化カルシウムと十分に馴染んだことを確認してから、徐々にオイルバスの温度を上げ、3時間かけて 180℃まで昇温させた。この時点で反応は完結しており、58.9 g のフッ化水素がフッ素樹脂 PFA 製のフッ化水素回収トラップに溜まっていた（回収率 66.1%）。反応容器を冷却後、中から固形物 460.5 g を回収した。

回収した固形物をすりつぶして 200 μ m 以下にし、その内 350.1 g と無機フッ化物合成排水（フッ素濃度 12,000 ppm）10 kg を 10L の攪拌器を備えたポリエチレン製反応容器に入れて攪拌した。スラリー液の pH を中性にするために 25.1% の水酸化ナトリウム水溶液を 92.0 g 加えた。1時間後、攪拌を止めて暫く固形物を沈降させた後、上澄液を除き、吸引濾過器を用いて脱水し、固形物 375.1 g を回収した。120℃に設定した温風

乾燥機にて2時間乾燥（乾燥減量28.2%）して固形物（灼熱減量2.3%、フッ化カルシウム含量91.6%、硫酸カルシウム含量7.1%）269.2gを得た。

実施例5

実施例1で得た固形物（灼熱減量1.7%、フッ化カルシウム含量87.8%、硫酸カルシウム含量10.5%）252.3gをフッ素樹脂PFA製の容器に入れ、反応器に入れたフッ化カルシウムの理論量に相当する5%発煙硫酸（硫酸と25%発煙硫酸を混ぜて調製したもの）278.3gをフッ素樹脂PFA製の硫酸滴下ロートに秤取り、図2に示すようにセットした。5%発煙硫酸をゆっくり滴下し、硫酸がフッ化カルシウムと十分に馴染んだことを確認してから、徐々にオイルバスの温度を上げ、3時間かけて180℃まで昇温させた。この時点で反応は完結しており、105.2gのフッ化水素がフッ素樹脂PFA製のフッ化水素回収トラップに溜まっていた（回収率92.6%）。反応容器を冷却後、中から固形物418.9gを回収した。

回収した固形物をすりつぶして200 μ m以下にし、その内350.6gと無機フッ化物合成排水（フッ素濃度12,000ppm）10kgを10Lの攪拌器を備えたポリエチレン製反応容器に入れて攪拌した。スラリー液のpHを中性にするために25.1%の水酸化ナトリウム水溶液を20.4g加えた。1時間後、攪拌を止めて暫く固形物を沈降させた後、上澄液を除き、吸引濾過器を用いて脱水し、固形物287.2gを回収した。120℃に設定した温風乾燥機にて2時間乾燥（乾燥減量26.8%）して固形物（灼熱減量2.1%、フッ化カルシウム含量91.6%、硫酸カルシウム含量6.3%）210.2gを得た。

実施例6

硫酸カルシウムと無機フッ素化合物合成排液の処理により得られた固形物（灼熱減量1.8%、フッ化カルシウム含量91.2%、硫酸カルシウム含量7.0%）7,003gを攪拌機、スチームジャケット、温度計等を備えたハステロイC22製の10L反応容器（11）に入れ、反応容器に入れたフッ化カルシウムの理論量に相当する5%発煙硫酸（硫酸と25%発煙硫酸を混ぜて調製したもの）8,034gをフッ素樹脂PFA製の硫酸滴下ロート（12）に秤取り、図3に示すようにセットした（Aはフッ化カルシウム、Bは硫酸）。攪拌しながら5%発煙硫酸をゆっくり滴下した後、ジャケット部（13）にスチームを流して徐々に温度を上げた。約3時間かけて内温を150℃まで昇温させた（（14）はSUS316製冷却器）。この時点で反応は完結しており、2,997gのフッ化水素がSUS316製のフッ化水素回収トラップ（15）に溜まっていた（回収率91.5%）。反応容器を冷却後、中から固形物1,922gを回収した。

回収した固形物をすりつぶして200 μ m以下にし、その全量が無機フッ化物合成排水（フッ素濃度12,000ppm）300Lを500Lの攪拌器を備えたポリエチレン製反応容器に入れて攪拌した。スラリー液のpHを中性にするために20%の水酸化カルシウム水溶液を670g加えた。1時間後、攪拌を止めて暫く固形物を沈降させた後、上澄液を除き、吸引濾過器を用いて脱水し、固形物8,498gを回収した。120℃に設定した温風乾燥機にて2時間乾燥（乾燥減量17.5%）して固形物（灼熱減量2.3%、フッ化カルシウム含量91.5%、硫酸カルシウム含量7.2%）7,011gを得た。

実施例7

実施例6で得られた固形物（灼熱減量2.3%、フッ化カルシウ

ム含量 91.5%、硫酸カルシウム含量 7.2%) 6,998 g を攪拌機、スチームジャケット、温度計等を備えたハステロイ C22 製の 10 L 反応容器に入れ、反応容器に入れたフッ化カルシウムの理論量に相当する 5% 発煙硫酸 (硫酸と 25% 発煙硫酸を混ぜて調製したもの) 8,045 g をフッ素樹脂 PFA 製の硫酸滴下ロートに秤取り、図 3 に示すようにセットした。攪拌しながら 5% 発煙硫酸をゆっくり滴下した後、ジャケット部にスチームを流して徐々に温度を上げた。約 3 時間かけて内温を 150℃ まで昇温させた。この時点で反応は完結しており、2,969 g のフッ化水素が SUS 316 製のフッ化水素回収トラップに溜まっていた (回収率 90.3%)。反応容器を冷却後、中から固形物 11,908 g を回収した。

回収した固形物をすりつぶして 200 μ m 以下にし、その全量が無機フッ化物合成排水 (フッ素濃度 12,000 ppm) 300 L を 500 L の攪拌器を備えたポリエチレン製反応容器に入れて攪拌した。スラリー液の pH を中性にするために 20% の水酸化カルシウム水溶液を 712 g 加えた。1 時間後、攪拌を止めて暫く固形物を沈降させた後、上澄液を除き、吸引濾過器を用いて脱水し、固形物 8,416 g を回収した。120℃ に設定した温風乾燥機にて 2 時間乾燥 (乾燥減量 16.8%) して固形物 (灼熱減量 2.0%、フッ化カルシウム含量 92.2%、硫酸カルシウム含量 5.8%) 7,002 g を得た。

産業上の利用の可能性

本発明によれば、溶液中のフッ素の固定化処理を効率的に行ない、同時に資源的に乏しい天然のフッ化カルシウム (蛍石) を使用しないでフッ素化学産業のキーマテリアルであるフッ化水素を製造し

、ここで副生した硫酸カルシウムを排水中のフッ素の固定化に使用するフッ素リサイクルシステムを提供しうる。

請 求 の 範 囲

1. フッ化水素を製造する際に副生する硫酸カルシウムをフッ素含有溶液中のフッ素の固定化に使用し、固定化により得られたフッ化カルシウムを硫酸と反応させてフッ化水素を製造し、そこで副生する硫酸カルシウムを前記のフッ素含有溶液中のフッ素の固定化工程に供することを特徴とするフッ化水素の製造方法。

2. フッ素の固定化に使用する硫酸カルシウムの平均粒径が200 μm 以下である請求項1記載のフッ化水素の製造方法。

3. フッ素含有排水中のフッ素の固定化に際し、フッ素含有溶液のpHを5～9に調整する請求項1もしくは2記載のフッ化水素の製造方法。

4. 固定化により得られたフッ化カルシウムが、乾燥（120℃、2時間）後の灼熱（500℃、1時間）減量が5%以下である請求項1～3のいずれか記載のフッ化水素の製造方法。

5. 固定化により得られたフッ化カルシウムを硫酸と反応させてフッ化水素を製造するに際し、反応を250℃以下で行う請求項1～4のいずれか記載のフッ化水素の製造方法。

6. 反応を100～200℃で行う請求項5記載のフッ化水素の製造方法。

7. 固定化により得られるフッ化カルシウムを硫酸と反応させてフッ化水素を製造するに際し、フッ化カルシウム量に対し当量以下の硫酸を用いる請求項1～6のいずれか記載のフッ化水素の製造方法。

8. フッ化カルシウム量に対し当量～0.8倍当量の硫酸を用いる請求項7記載のフッ化水素の製造方法。

9. 硫酸が、発煙硫酸、または発煙硫酸と硫酸の混合である請求

項 1 ～ 8 のいずれか記載のフッ化水素の製造方法。

10. 粒径が 10 ～ 200 μm 硫酸カルシウムをフッ素含有溶液と混合して、該溶液中のフッ素をフッ化カルシウムとして固定化して回収する方法において、硫酸カルシウムの粒径が 10 ～ 200 μm であり、かつフッ素に対する硫酸カルシウムにおけるカルシウムのモル比 ($M_{\text{Ca}} / 2 M_{\text{F}}$) (ここで、 M_{Ca} はカルシウムのモル数； M_{F} はフッ素のモル数) が 0.8 以上、1.2 未満であることを特徴とするフッ素の回収方法。

11. モル比が 0.8 以上、1.1 未満である請求項 10 記載の方法。

Fig.1

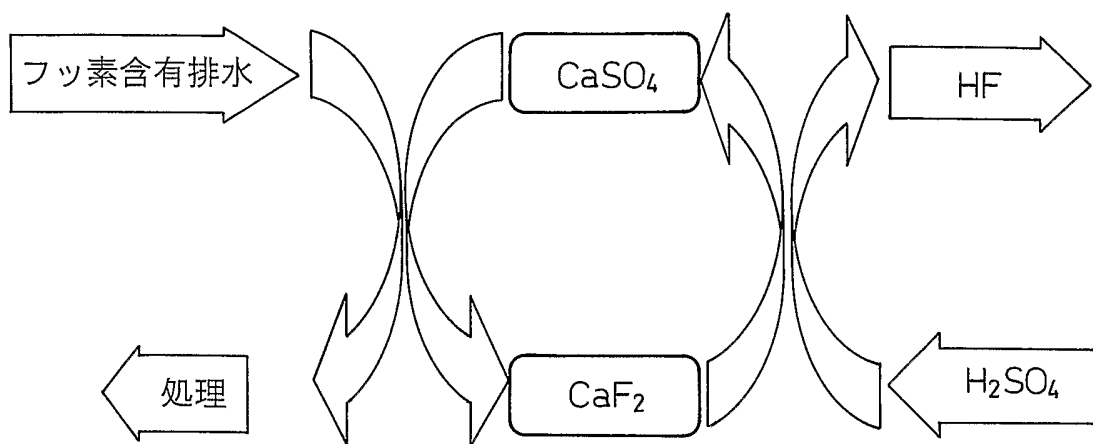


Fig.2

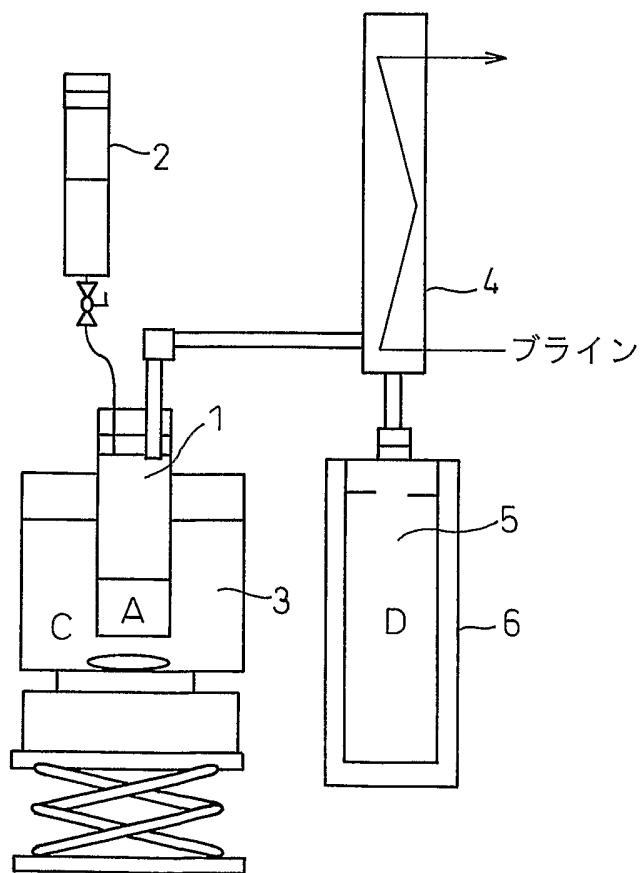
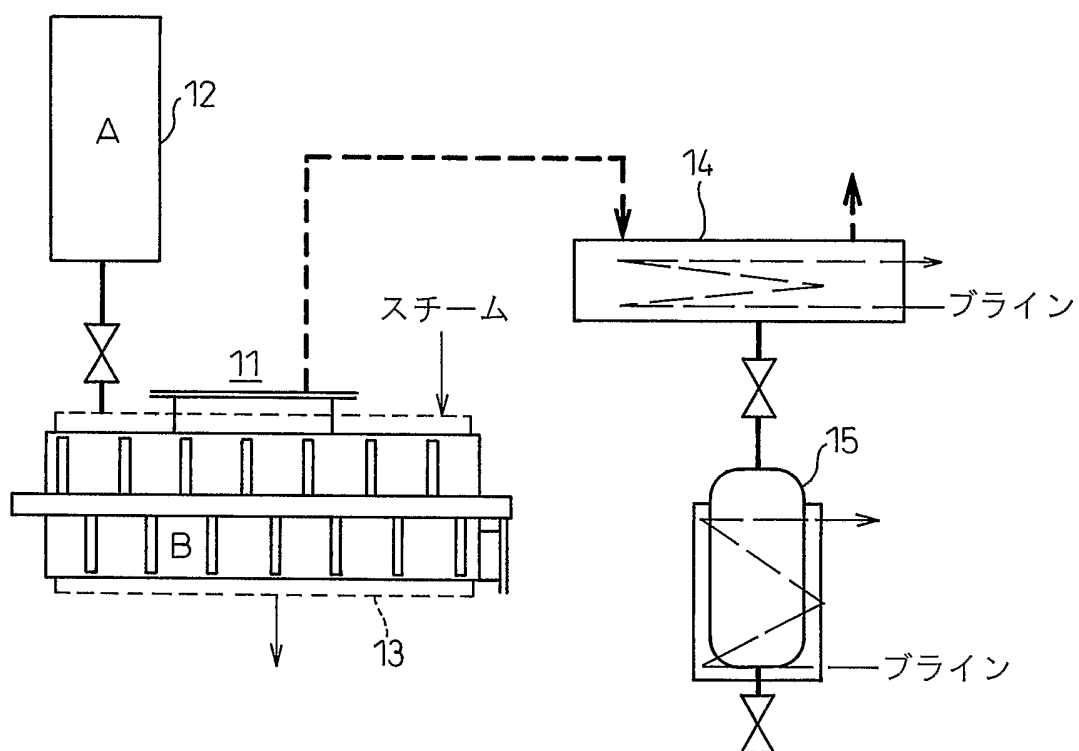


Fig.3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000552

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C01B7/19, C02F1/58										
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC										
B. FIELDS SEARCHED										
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ C01B7/19, C02F1/58, C01F11/22, C01F11/46										
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:33%;">Jitsuyo Shinan Koho</td> <td style="width:15%;">1922-1996</td> <td style="width:33%;">Jitsuyo Shinan Toroku Koho</td> <td style="width:19%;">1996-2005</td> </tr> <tr> <td>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1971-2005</td> <td>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1994-2005</td> </tr> </table>			Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005	Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005
Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005							
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005							
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)										
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT										
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.								
X	JP 49-122880 A (Mitsubishi Chemical Industries Ltd.), 25 November, 1974 (25.11.74), Claims; examples; page 1, lower right column, line 18 to page 2, upper right column, line 1 (Family: none)	10, 11								
A	JP 2004-846 A (Teiryō MURAKAMI), 08 January, 2004 (08.01.04), Claims; examples; comparative examples; Figs. 1 to 5 (Family: none)	1-11								
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.										
<table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:50%; border:none;"> * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </td> <td style="width:50%; border:none;"> "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family </td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family						
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family									
Date of the actual completion of the international search 18 April, 2005 (18.04.05)	Date of mailing of the international search report 10 May, 2005 (10.05.05)									
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer									
Facsimile No.	Telephone No.									

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000552

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6-262170 A (NEC Corp.), 20 September, 1994 (20.09.94), Claims; examples; Fig. 1 (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl.⁷ C01B7/19, C02F1/58

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C01B7/19, C02F1/58, C01F11/22, C01F11/46

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 49-122880 A (三菱化成工業株式会社) 1974. 11. 25, 特許請求の範囲、実施例、第1頁右下欄第18行-第2頁右上欄第1行 (ファミリーなし)	10, 11
A	JP 2004-846 A (村上定瞭) 2004. 01. 08, 特許請求の範囲、実施例、比較例、図1-5 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 6-262170 A (日本電気株式会社) 1994. 09. 20, 特許請求の範囲、実施例、図1 (ファミリーなし)	1-11

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
 18. 04. 2005

国際調査報告の発送日
 10. 5. 2005

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 大工原 大二
 電話番号 03-3581-1101 内線 3416