

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2012年2月2日(02.02.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/014582 A1

- (51) 国際特許分類:
C02F 1/58 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/063584
- (22) 国際出願日: 2011年6月14日(14.06.2011)
- (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 2010-169378 2010年7月28日(28.07.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 栗田工業株式会社 (KURITA WATER INDUSTRIES LTD.) [JP/JP]; 〒1608383 東京都新宿区西新宿三丁目4番7号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 佐藤 伸 (SATO, Shin) [JP/JP]; 〒1608383 東京都新宿区西新宿三丁目4番7号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP). 伊澤 周平 (IZAWA, Shuhei) [JP/JP]; 〒1608383 東京都新宿区西新宿三丁目4番7号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 重野剛 (SHIGENO, Tsuyoshi); 〒1600022 東京都新宿区新宿二丁目5番10号日伸ビル9階 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, LR, 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 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

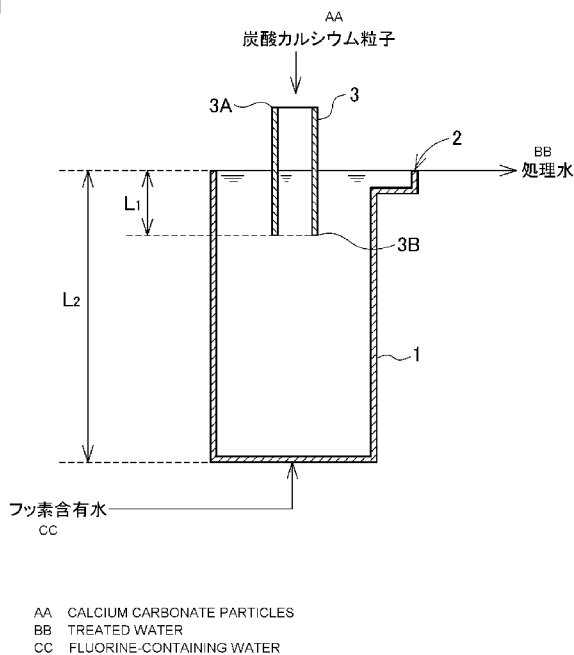
添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR TREATING FLUORINE-CONTAINING WATER

(54) 発明の名称: フッ素含有水の処理方法

[図1]



(57) Abstract: Calcium carbonate particles having a small particle diameter and having excellent reactivity and flowability are used and fluorine-containing water is passed upward through a reaction tower by a once-through operation to thereby effectively remove and recover the fluorine. Disclosed is a method for treating fluorine-containing water which comprises passing the fluorine-containing water upward from a lower part of a reaction tower (1), converting the fluorine contained in the fluorine-containing water into calcium fluoride through reaction with calcium carbonate particles present in the reaction tower (1), thereby removing the fluorine, and taking out the treated water from which the fluorine has been removed, from an upper part of the reaction tower (1), wherein calcium carbonate particles are introduced from an upper part of the reaction tower (1) into the reaction tower (1) through which the fluorine-containing water is being passed. Thus, use is made of not a method in which the fluorine-containing water is passed after calcium carbonate particles having a small particle diameter are packed into the reaction tower (1) to form a packing layer but a method in which calcium carbonate particles having a small particle diameter are introduced from above the reaction tower (1) when the fluorine-containing water is being passed upward through the reaction tower (1). As a result, the calcium carbonate particles can be efficiently reacted with the fluorine contained in the fluorine-containing water.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/014582 A1



反応活性及び流動性に優れた小粒径の炭酸カルシウム粒子を用いて、反応塔にフッ素含有水を一過式で上向流通水することにより、フッ素を効率的に除去、回収する。反応塔 1 の下部からフッ素含有水を上向流で通水して、反応塔 1 内の炭酸カルシウム粒子とフッ素含有水中のフッ素との反応でフッ素をフッ化カルシウムとして除去し、フッ素が除去された処理水を反応塔 1 の上部より取り出すフッ素含有水の処理方法において、フッ素含有水が通水されている反応塔 1 に、反応塔 1 の上部から炭酸カルシウム粒子を投入する。小粒径の炭酸カルシウム粒子を、反応塔 1 に充填して充填層を形成してからフッ素含有水を通水するのではなく、反応塔 1 に上向流でフッ素含有水を通水している際に反応塔 1 の上方から小粒径の炭酸カルシウム粒子を投入することにより、フッ素含有水中のフッ素と効率的に反応させることができる。

明 細 書

発明の名称： フッ素含有水の処理方法

技術分野

[0001] 本発明はフッ素含有水の処理方法に係り、詳しくは、フッ素含有水を反応塔に上向流通水して反応塔内で炭酸カルシウム粒子と接触させてフッ素をフッ化カルシウムとして効率的に除去して回収する方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体製造分野やその関連分野、太陽電池製造分野、各種金属材料、単結晶材料、光学系材料等の表面処理分野では、フッ素を含む廃水が排出される。

[0003] 従来、フッ素含有水の処理方法として、フッ素含有水を炭酸カルシウム充填塔に通液して、フッ素を結晶性の良いフッ化カルシウムに転換して除去、回収する方法が提案されている。また、このような方法において、炭酸カルシウム充填塔を2塔以上直列に連結し、フッ素含有水を、第1塔内の炭酸カルシウムが、フッ素含有水中のフッ素と反応して完全にフッ化カルシウムとなるまで第1塔より最終塔まで順次通水し、第1塔の炭酸カルシウムが完全にフッ化カルシウムになったとき、第1塔内のフッ化カルシウムを抜き出した後に新しい炭酸カルシウムを充填し、この塔を最終塔として設置して通水を行う所謂メリーゴーランド方式でフッ素含有水を処理することにより、高純度のフッ化カルシウムを回収する方法も知られている（例えば、特許文献1～3）。

[0004] 従来、このようなフッ素含有水の処理に用いられる炭酸カルシウム充填塔に充填する炭酸カルシウム粒子としては、過度に粒径の小さい炭酸カルシウム粒子ではフッ素含有水中に溶解して反応に寄与しなくなることから、通常、粒径が0.3mm程度のものが用いられている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平6－254571号公報

特許文献2：特開平7－136667号公報

特許文献3：特開平5－253578号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、粒径0.3mm程度の炭酸カルシウム粒子では、以下の1)、2)の欠点がある。

1) 粒子が比較的大きいために充填塔内で流動し難く、このために塔内で固着し易い。

2) 粒子の小さいものに比べて比表面積が小さいため、フッ素との反応速度が遅い。

[0007] これらの問題を解決するために、従来では、充填塔内にフッ素含有水を上向流で通水し、塔上部から取り出した処理水の一部を塔下部に循環する循環方式として塔内線速度を高めることにより、塔内の炭酸カルシウム粒子を流動させて固着を防止し、また、循環通水とすることで反応を十分に進行させるようにしている。しかし、この循環通水方式では、循環のための動力、循環通水とするための反応塔容積が大きく、工業的に不利である。

[0008] これに対して、粒径0.05mm以下の小粒径の炭酸カルシウム粒子であれば、流動性が高く、固着し難く、また、比表面積が大きいことからフッ素との反応速度も速いために、循環方式とすることなく一過式で通水することができる。しかし、小粒径の炭酸カルシウムは以下のi)、ii)の問題がある。

i) 水に溶解し易く、このためにフッ素との反応に寄与する割合が少ない。

ii) 一過式の通水では、塔内線速度が小さく、炭酸カルシウム粒子の流動の偏りが起きる結果、塔底部などで死水域（デッドスペース）が形成され、この部分の炭酸カルシウム粒子が反応に寄与しなくなる或いは固着する。

[0009] 本発明は、反応活性及び流動性に優れた小粒径の炭酸カルシウム粒子を用いて、反応塔にフッ素含有水を一過式で上向流通水することにより、フッ素

を効率的に除去、回収する方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

- [0010] 本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、小粒径の炭酸カルシウム粒子を反応塔に充填してからフッ素含有水を通水するのではなく、反応塔に上向流でフッ素含有水を通水している際に反応塔の上方から小粒径の炭酸カルシウム粒子を投入することにより、フッ素含有水中のフッ素と効率的に反応させることができることを見出した。
- [0011] 本発明はこのような知見に基いて達成されたものであり、以下を要旨とする。
- [0012] 第1態様のフッ素含有水の処理方法は、反応塔下部からフッ素含有水を上向流で通水して、該反応塔内の炭酸カルシウム粒子と該フッ素含有水中のフッ素との反応で該フッ素をフッ化カルシウムとして除去し、フッ素が除去された処理水を該反応塔上部より取り出すフッ素含有水の処理方法において、該フッ素含有水が通水されている該反応塔に、該反応塔上部から炭酸カルシウム粒子を投入することを特徴とする。
- [0013] 第2態様のフッ素含有水の処理方法は、第1態様において、前記炭酸カルシウム粒子は、粉体として前記反応塔に投入されることを特徴とする。
- [0014] 第3態様のフッ素含有水の処理方法は、第1又は第2態様において、前記反応塔への炭酸カルシウム粒子の投入量が、該反応塔に通水されるフッ素含有水中のフッ素の反応当量に対して0.9～1.1倍当量であることを特徴とする。
- [0015] 第4態様のフッ素含有水の処理方法は、第1ないし第3態様のいずれかにあって、前記反応塔への炭酸カルシウム粒子の投入量を、該反応塔から取り出される処理水のpHが6以下となるように制御することを特徴とする。
- [0016] 第5態様のフッ素含有水の処理方法は、第4態様において、前記反応塔への炭酸カルシウム粒子の投入量を、該反応塔から取り出される処理水のpHが4.5～5となるように制御することを特徴とする。
- [0017] 第6態様のフッ素含有水の処理方法は、第1ないし第5態様のいずれかに

において、前記炭酸カルシウム粒子の粒径が 0.05 mm 以下であることを特徴とする。

[0018] 第7態様のフッ素含有水の処理方法は、第6態様において、前記炭酸カルシウム粒子の平均粒径が $0.01\sim0.03\text{ mm}$ であることを特徴とする。

[0019] 第8態様のフッ素含有水の処理方法は、第1ないし第7態様のいずれかにおいて、前記反応塔内上部に設けた筒状の炭酸カルシウム粒子投入部材の筒内を経て前記炭酸カルシウム粒子の投入を行う方法であって、該筒状の炭酸カルシウム粒子投入部材の上端は、該反応塔の上部水面より上方に突出し、下端は、該反応塔の処理水取出部水位よりも 30 cm 以上下方に位置することを特徴とする。

[0020] 第9態様のフッ素含有水の処理方法は、第8態様において、前記炭酸カルシウム粒子投入部材の下端と前記反応塔の処理水取出部水位との距離 L_1 が $25\sim100\text{ cm}$ で、前記反応塔の全有効塔高さ L_2 の $1/20\sim1/5$ であることを特徴とする。

[0021] 第10態様のフッ素含有水の処理方法は、第8又は第9態様において、有底円筒形状の前記反応塔に対して円筒状の前記炭酸カルシウム粒子投入部材が同心状に設けられており、前記反応塔の直径（内径）に対して前記炭酸カルシウム粒子投入部材の直径（内径）が $1/5\sim1/10$ であることを特徴とする。

[0022] 第11態様のフッ素含有水の処理方法は、第8ないし第10態様のいずれかにおいて、有底円筒形状の前記反応塔の直径が $300\sim1500\text{ mm}$ で、前記フッ素含有水の上向流速が $150\sim5000\text{ L/h}$ 、前記炭酸カルシウム粒子の投入量が $3\sim100\text{ L/h}$ であることを特徴とする。

[0023] 第12態様のフッ素含有水の処理方法は、第8ないし第10態様のいずれかにおいて、有底円筒形状の前記反応塔の直径が $1500\sim3000\text{ mm}$ で、前記フッ素含有水の上向流速が $5000\sim20000\text{ L/h}$ 、前記炭酸カルシウム粒子の投入量が $100\sim400\text{ L/h}$ であることを特徴とする。

[0024] 第13態様のフッ素含有水の処理方法は、第8ないし第10態様のいずれ

かにおいて、有底円筒形状の前記反応塔の直径が3000～50000mmで、前記フッ素含有水の上向流速が2000～60000L/h、前記炭酸カルシウム粒子の投入量が400～1200L/hであることを特徴とする。

[0025] 第14態様のフッ素含有水の処理方法は、第1ないし第13態様のいずれかにおいて、前記フッ素含有水を前記反応塔に一過式で通水することを特徴とする。

[0026] 第15態様のフッ素含有水の処理方法は、第1ないし第14態様のいずれかにおいて、2塔以上の反応塔を直列に連結して前記フッ素含有水を1段目の反応塔から各反応塔に順次通水し、該1段目の反応塔の流入水の水質と流出水の水質がほぼ同一となった後に、該1段目の反応塔への通水を中止して2段目の反応塔に通水を切り替え、該1段目の反応塔内のフッ化カルシウムを含む粒子を取り出し、該1段目の反応塔を前記2塔以上の反応塔の最後段の反応塔として順次通水する工程を繰り返すメリーゴーランド方式で通水を行う方法であって、該フッ素含有水が通水される最後段の反応塔に対して前記炭酸カルシウム粒子の投入を行うことを特徴とする。

[0027] 第16態様のフッ素含有水の処理方法は、第15態様において、前記炭酸カルシウム粒子を投入する最後段の反応塔は、前記フッ素含有水の通水に先立ち予め炭酸カルシウム充填層が形成されることなく、前記フッ素含有水の通水と炭酸カルシウム粒子の投入が行われることを特徴とする。

[0028] 第17態様のフッ素含有水の処理方法は、第15又は第16態様において、前記最後段の反応塔に、前段の反応塔の処理水であるフッ素濃度1000～30000mg/Lのフッ素含有水が一過式で上向流通水されることを特徴とする。

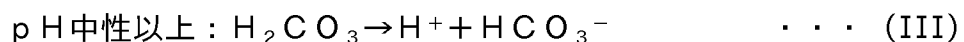
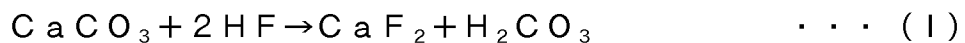
発明の効果

[0029] 本発明によれば、反応活性及び流動性に優れた小粒径、例えば粒径0.05mm以下の炭酸カルシウム粒子を用い、これを予め反応塔内に充填して充填層を形成してからフッ素含有水を通水するのではなく、フッ素含有水を上

向流通水する際に反応塔上部から粉体として投入することにより、反応塔での炭酸カルシウム粒子の流動の偏りによる死水域の形成が防止される。

[0030] 小粒径の炭酸カルシウム粒子は、溶解し易いものではあるが、pH値に基いて炭酸カルシウム粒子の投入制御を行うことにより、炭酸カルシウムの溶解も防止することができる。

[0031] 即ち、炭酸カルシウムとフッ素、例えばフッ化水素との反応は下記反応式(I)で表され、pH酸性条件下では、反応により生成した炭酸は、下記式(II)に従って、直ちに炭酸ガスとして水中に溶解することなく系外へ排出されるため、炭酸カルシウムに影響を及ぼさないが、pH中性以上の条件下では、下記式(III)に従って、重炭酸イオンとなる。生成した重炭酸イオンは酸として作用し、炭酸カルシウムを溶解させてしまう。



[0032] 従って、本発明では、反応塔への炭酸カルシウム粒子の投入量を、好ましくは反応塔から取り出される処理水のpHが6以下となるように制御することにより、炭酸カルシウムの溶解を防止する。

[0033] 反応塔への炭酸カルシウム粒子の投入量は、反応塔に通水されるフッ素含有水中のフッ素の反応当量に対して0.9～1.1倍当量であることが、フッ素含有水中のフッ素を高度に除去、回収する上で好ましい。

[0034] また、本発明において、炭酸カルシウム粒子の投入は、反応塔内上部に設けた筒状の炭酸カルシウム粒子投入部材であって、上端が反応塔の上部水面より上方に突出し、下端が反応塔の処理水取出部水位よりも30cm以上下方に位置する炭酸カルシウム粒子投入部材の筒内を経て投入することが好ましい。

[0035] 即ち、小粒径の炭酸カルシウム粒子を粉体のまま投入する際、この粉体中には微粉状のものも一部含まれているため、この微粉状の炭酸カルシウムが、投入直後に反応塔のオーバーフロー口から処理水と共に反応塔から流出し

てしまい、反応に寄与しなくなるおそれがある。このような小粒径の炭酸カルシウム粒子を投入する際に、上述のような炭酸カルシウム粒子投入部材を用いると、炭酸カルシウム粒子投入部材の筒内部で微粉状の炭酸カルシウムが滞留して塔内の水と十分に接触し、反応に寄与することができるようになる。

[0036] 本発明は、特に2塔以上の反応塔を直列に連結してメリーゴーランド方式でフッ素含有水の通水を行う際に、フッ素含有水が通水される最後段の反応塔に対して適用することが好ましく、この場合において、炭酸カルシウム粒子を投入する最後段の反応塔には、フッ素含有水の通水に先立ち予め炭酸カルシウム充填層を形成することなく、フッ素含有水の通水と炭酸カルシウム粒子の投入とを行うことが、塔内の偏流を防止して死水域の形成を防ぐ上で好ましい。

図面の簡単な説明

[0037] [図1]本発明が適用される反応塔の一例を示す模式的な断面図である。

発明を実施するための形態

[0038] 以下に図面を参照して本発明のフッ素含有水の処理方法の実施の形態を詳細に説明する。

[0039] 図1は、本発明が適用される反応塔1の一例を示す模式的な断面図であり、この反応塔1は、上部が開放した有底円筒形状であり、底部からフッ素含有水が導入され、上部のオーバーフロー口2から処理水が取り出されるように構成されている。3は炭酸カルシウム粒子投入部材であり、図1において、炭酸カルシウム粒子投入部材3は、反応塔1と同心状に反応塔1の上部に固定されており、その上端3Aは反応塔1の水面から突出し、下端3Bは反応塔1の水面下、反応塔1のオーバーフロー口2の水位より下方位置となるように鉛直方向に設けられている。

[0040] フッ素含有水は反応塔1の底部から導入されて上記のオーバーフロー口2から流出する。このフッ素含有水の上向流通水時に、本発明では、反応塔1の上部から、炭酸カルシウム粒子投入部材3の筒内を経て、炭酸カルシウム

粒子を投入する。フッ素含有水内のフッ素は投入された炭酸カルシウム粒子と反応してフッ化カルシウムとして析出し、フッ素含有水から除去される。

[0041] 反応塔 1 上部から投入する炭酸カルシウム粒子は、粒径が過度に大きいとフッ素との反応速度が遅く、小粒径の炭酸カルシウムを用いて反応速度を高めるといふ本発明の目的を達成し得ない。従って、本発明で用いる炭酸カルシウム粒子の粒径は 0.05 mm 以下、好ましくは 0.03 mm 以下で、平均粒径として 0.01 ~ 0.03 mm 程度、特に 0.02 ~ 0.03 mm 程度のものが好ましい。

[0042] また、投入する炭酸カルシウム粒子量が少な過ぎるとフッ素含有水中のフッ素を十分に除去し得ず、多過ぎても徒に炭酸カルシウム粒子使用量が増加して不経済である上に、未反応の炭酸カルシウムが残ると、フッ化カルシウムに転換されずに高純度のフッ化カルシウムが得られないという問題がある。従って、炭酸カルシウム粒子の投入量は、反応塔 1 に通水するフッ素含有水中のフッ素に対して反応当量の 0.9 ~ 1.1 当量倍、特に 0.95 ~ 1.05 当量倍とすることが好ましい。

[0043] なお、本発明において、炭酸カルシウム粒子は粉体のまま反応塔に投入する。炭酸カルシウム粒子を水スラリーとして投入した場合、スラリーとして添加される水量分の反応塔容量を必要とする上に、移送のためのポンプが必要となり、また、炭酸カルシウム粒子とフッ素含有水中のフッ素との反応効率の面でも粉体として投入することが好ましい。

[0044] 炭酸カルシウム粒子の投入は、連続的に行ってもよく、また、例えば 5 ~ 300 分に 1 回の頻度で間欠的に行ってもよい。連続的に投入する場合の所定時間当りの炭酸カルシウム粒子の投入量、或いは間欠的に投入する場合の 1 回当りの炭酸カルシウム粒子の投入量は、上記のフッ素含有水中のフッ素の反応当量に対する割合や、以下に記載する塔内の好適 pH 値に応じて適宜決定される。

[0045] 前述の如く、本発明で用いる小粒径の炭酸カルシウム粒子は、水に溶解し易いという欠点を有するが、pH 値に基いて炭酸カルシウム粒子の投入制御

を行うことにより、炭酸カルシウムの溶解を防止することができる。

[0046] 本発明では、炭酸カルシウムの溶解を防止するために、反応塔内の反応液のpHが6以下、特に5以下となるように制御することが望ましい。一般にフッ素含有水に炭酸カルシウムを添加するとpHは高くなるため、炭酸カルシウム粒子が溶解し易くなる。このため、pHの低い状態で炭酸カルシウム粒子を少量ずつ投入することが炭酸カルシウム粒子の溶解防止の点からは好ましい。

[0047] 従って、本発明では、反応塔1から流出する処理水又は反応塔上部の水のpHを測定し、このpHが6以下、特に5以下となるように炭酸カルシウムの投入量を制御することが好ましい。なお、このpH値は、炭酸カルシウム粒子の溶解防止の点からは低い方が望ましいが、フッ素との反応に必要な量の炭酸カルシウム粒子の投入量を確保する上で通常4.5以上である。

[0048] また、炭酸カルシウム粒子の投入は、フッ素含有水が上向流で流れている反応塔に直接行くと、投入された炭酸カルシウム粒子の一部が処理水と共に反応塔から流出してしまい、反応に寄与しなくなるばかりか、処理水水質を低下させる原因となる。

即ち、前述の如く、小粒径の炭酸カルシウム粒子を粉体のまま投入する際、この粉体中には微粉状のものも一部含まれているため、この微粉状の炭酸カルシウムがオーバーフロー口から処理水と共に投入直後に反応塔から流出してしまい、反応に寄与しなくなるおそれがある。

[0049] 従って、本発明では、図1に示す如く、反応塔1に筒状の炭酸カルシウム粒子投入部材3を設け、この炭酸カルシウム粒子投入部材3の筒内を経て炭酸カルシウム粒子を反応塔1に投入することが好ましい。前述の如く、この炭酸カルシウム粒子投入部材3は、反応塔1と同心状に反応塔1の上部に固定されており、その上端3Aは反応塔1の水面から突出し、下端3Bは反応塔1の水面下、反応塔1のオーバーフロー口2の水位より下方位置となるように鉛直方向に設けられている。このような炭酸カルシウム粒子投入部材3を用い、炭酸カルシウム粒子投入部材3の筒内部で微粉状の炭酸カルシウム

を滞留させて塔内の水と十分に接触させることにより、このような微粉状の炭酸カルシウム粒子を反応に寄与させることができるようになる。

[0050] この炭酸カルシウム粒子投入部材3の下端3Bと反応塔1のオーバーフロー口2の水位との距離 L_1 は、過度に短いとこのような炭酸カルシウム粒子投入部材3を設けることによる上記の効果を十分に得ることができず、過度に長いとフッ素含有水の上向流との接触効率が悪くなる。従って、この距離 L_1 は、25～100cm、例えば50cm程度で、反応塔の全有効塔高さ L_2 の $1/20 \sim 1/5$ 程度であることが好ましい。

[0051] また、例えば、図1に示すような有底円筒形状の反応塔1に対して円筒状の炭酸カルシウム粒子投入部材3を設ける場合、反応塔1の直径（内径）に対して炭酸カルシウム粒子投入部材3の直径（内径）を $1/5 \sim 1/10$ 程度とし、炭酸カルシウム粒子投入部材3は反応塔1と同心状に設けることが、微粉状の炭酸カルシウム粒子の流出防止、フッ素含有水との接触効率の向上の面で好ましい。

[0052] 反応塔1へのフッ素含有水の上向流速は、反応塔1の上部から投入される炭酸カルシウム粒子との接触効率が十分に確保できるように、反応塔の直径や炭酸カルシウム粒子の投入量との相関において、適宜調整することが好ましく、例えば以下のような条件とすることが好ましい。

- i) 反応塔の直径：300～1500mmの場合
フッ素含有水の上向流速：150～5000L/h
炭酸カルシウム粒子の投入量：3～100L/h
- ii) 反応塔の直径：1500～3000mmの場合
フッ素含有水の上向流速：5000～20000L/h
炭酸カルシウム粒子の投入量：100～400L/h
- iii) 反応塔の直径：3000～50000mmの場合
フッ素含有水の上向流速：2000～60000L/h
炭酸カルシウム粒子の投入量：400～1200L/h

[0053] なお、本発明を適用する反応塔には、フッ素含有水を一過式で通水しても

循環通水してもよいが、小粒径の炭酸カルシウム粒子を用いて循環通水することなく、高い反応効率を得るといふ本発明の効果を有効に発揮させるために、一過式で通水することが好ましい。

[0054] このような処理を継続すると、反応塔内にフッ素との反応でフッ化カルシウムとなった粒子が堆積するため、適宜通水を停止して、このフッ化カルシウム粒子を取り出す。

[0055] 本発明においては、反応塔内の偏流を少なくして、塔底部などで死水域が発生するのを防止する上で、また、炭酸カルシウム粒子の溶解を防止する上で、炭酸カルシウム粒子は、予め炭酸カルシウム粒子が充填されている反応塔に投入するよりも、炭酸カルシウム粒子の充填層が形成されていない反応塔に少量ずつ投入することが好ましい。従って、本発明は特に、2塔以上の反応塔を直列に連結してメリーゴーランド方式でフッ素含有水の通水を行う際に、該フッ素含有水が通水される最後段の反応塔に対して、炭酸カルシウム粒子の充填層を形成することなく適用することが好ましい。

[0056] 即ち、通常のメリーゴーランド方式による処理では、前回のサイクルにおいて、最前段の反応塔内のフッ素含有水中のフッ素と反応してフッ化カルシウムとなった粒子を塔外へ排出した後、新品の炭酸カルシウム粒子を添加して塔内に充填層を形成して最終段の反応塔とするが、本発明においては、この反応塔に炭酸カルシウム粒子の充填層を形成せずに最後段の反応塔とし、この炭酸カルシウム充填層の形成されていない最終段の反応塔に対して、前段の反応塔の処理水であるフッ素濃度 $1000 \sim 30000 \text{ mg/L}$ 程度のフッ素含有水を一過式で上向流通水すると共に、上部から炭酸カルシウム粒子を投入することが好ましい。

[0057] なお、このメリーゴーランド方式の通水の切り替え自体は、常法に従って、例えば、以下のように行うことができる。即ち、特許文献3に記載されるように、2塔以上、例えば2～4塔の複数の反応塔を直列に連結し、各反応塔の入口及び出口にフッ素濃度計又はpH計を設けておく。また、最後段の反応塔以外には炭酸カルシウム粒子の充填層を形成しておき、1段目の反応

塔から順次フッ素含有水を上向流通水すると共に、最後段の反応塔に炭酸カルシウム粒子を投入する。１段目の反応塔の入口直前のフッ素濃度計又はｐＨ計とこの１段目の反応塔の出口に設けたフッ素濃度計又はｐＨ計の数値がほぼ同一になるまで通水処理し、ほぼ同一になった後に、１段目の反応塔への通水を中止して、２段目の反応塔に通水を切り替え、同時に、通水を中止した反応塔内のフッ化カルシウムを含む粒子を取り出し、新規の炭酸カルシウム粒子を添加することなく、これを最後段の反応塔として連結し、第２段目の反応塔から順次フッ素含有水を通水する。以下同様の手順で順次１段目反応塔を最後段に連結するメリーゴーランド方式の切り替えを行う。

[0058] このように、炭酸カルシウム粒子の充填層が形成されていない反応塔に対して本発明を適用した場合、本発明の効果が有効に発揮される。

実施例

[0059] 以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

[0060] [実施例１]

図１に示す反応塔１を用い、フッ素濃度 10000 mg/L のフッ素含有水を 50 L/h の流速で一過式にて上向流通水すると共に、反応塔１の上部に設けた炭酸カルシウム粒子投入部材３を経て、粒径 0.05 mm 以下、平均粒径 0.03 mm の炭酸カルシウム粒子を 10 分に 1 回の頻度で、 $1/3\text{ L/回}$ の投入量で、処理水のｐＨが 5 以下、具体的には $4.5\sim 5.0$ となるように投入した。炭酸カルシウム粒子の投入量は、通水したフッ素含有水のフッ素の反応当量に対して 1.02 倍当量であった。

[0061] なお、反応塔１は直径 300 mm 、高さ 300 cm （即ち、 $L_2=300\text{ cm}$ ）の有底円筒形状であり、塔上端のオーバーフロー口２から処理水がオーバーフローすることにより取り出される。また、反応塔１に設けた炭酸カルシウム粒子投入部材３は、直径 100 mm 、長さ 400 mm の円筒形であり、反応塔１に対して同心的に設けられている。この炭酸カルシウム粒子投入部材３の下端３Ｂは、反応塔のオーバーフロー口よりも 30 cm 下方（即ち、 $L_1=30\text{ cm}$ ）に位置している。

[0062] 30時間連続通水したところ、反応塔1内には60Lの粒子（反応により少なくとも一部がフッ化カルシウムとなった炭酸カルシウム粒子）が残留していた。この粒子を反応塔底部から抜き出したが、粒子の固着等はみられなかった。

また、この処理で得られた処理水のフッ素濃度は、100～300mg/Lでフッ素が高度に除去されていた。

[0063] [比較例1]

実施例1において、炭酸カルシウム粒子の投入を行わず、フッ素含有水の通水に先立ち、予め、60Lの炭酸カルシウム粒子（粒径及び平均粒径は実施例1で用いたものと同一である。）を反応塔に充填して充填層を形成しておいたこと以外は同様にしてフッ素含有水の上向流通水を行った。

20時間連続して通水したところ、反応塔内の粒子は、炭酸カルシウムの溶解のために48Lに減少していた。また、この粒子のうち5Lは、反応塔底部に固着していた。

また、この処理で得られた処理水のフッ素濃度は800～1500mg/Lでフッ素の除去効率も悪かった。

[0064] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更が可能であることは当業者に明らかである。

なお、本出願は、2010年7月28日付で出願された日本特許出願（特願2010-169378）に基づいており、その全体が引用により援用される。

請求の範囲

- [請求項1] 反応塔下部からフッ素含有水を上向流で通水して、該反応塔内の炭酸カルシウム粒子と該フッ素含有水中のフッ素との反応で該フッ素をフッ化カルシウムとして除去し、フッ素が除去された処理水を該反応塔上部より取り出すフッ素含有水の処理方法において、
- 該フッ素含有水が通水されている該反応塔に、該反応塔上部から炭酸カルシウム粒子を投入することを特徴とするフッ素含有水の処理方法。
- [請求項2] 請求項1において、前記炭酸カルシウム粒子は、粉体として前記反応塔に投入されることを特徴とするフッ素含有水の処理方法。
- [請求項3] 請求項1又は2において、前記反応塔への炭酸カルシウム粒子の投入量が、該反応塔に通水されるフッ素含有水中のフッ素の反応当量に対して0.9～1.1倍当量であることを特徴とするフッ素含有水の処理方法。
- [請求項4] 請求項1ないし3のいずれか1項において、前記反応塔への炭酸カルシウム粒子の投入量を、該反応塔から取り出される処理水のpHが6以下となるように制御することを特徴とするフッ素含有水の処理方法。
- [請求項5] 請求項4において、前記反応塔への炭酸カルシウム粒子の投入量を、該反応塔から取り出される処理水のpHが4.5～5となるように制御することを特徴とするフッ素含有水の処理方法。
- [請求項6] 請求項1ないし5のいずれか1項において、前記炭酸カルシウム粒子の粒径が0.05mm以下であることを特徴とするフッ素含有水の処理方法。
- [請求項7] 請求項6において、前記炭酸カルシウム粒子の平均粒径が0.01～0.03mmであることを特徴とするフッ素含有水の処理方法。
- [請求項8] 請求項1ないし7のいずれか1項において、前記反応塔内上部に設けた筒状の炭酸カルシウム粒子投入部材の筒内を経て前記炭酸カルシ

ウム粒子の投入を行う方法であって、該筒状の炭酸カルシウム粒子投入部材の上端は、該反応塔の上部水面より上方に突出し、下端は、該反応塔の処理水取出部水位よりも30cm以上下方に位置することを特徴とするフッ素含有水の処理方法。

[請求項9] 請求項8において、前記炭酸カルシウム粒子投入部材の下端と前記反応塔の処理水取出部水位との距離 L_1 が25～100cmで、前記反応塔の全有効塔高さ L_2 の $1/20 \sim 1/5$ であることを特徴とするフッ素含有水の処理方法。

[請求項10] 請求項8又は9において、有底円筒形状の前記反応塔に対して円筒状の前記炭酸カルシウム粒子投入部材が同心状に設けられており、前記反応塔の直径（内径）に対して前記炭酸カルシウム粒子投入部材の直径（内径）が $1/5 \sim 1/10$ であることを特徴とするフッ素含有水の処理方法。

[請求項11] 請求項8ないし10のいずれか1項において、有底円筒形状の前記反応塔の直径が300～1500mmで、前記フッ素含有水の上向流速が150～5000L/h、前記炭酸カルシウム粒子の投入量が3～100L/hであることを特徴とするフッ素含有水の処理方法。

[請求項12] 請求項8ないし10のいずれか1項において、有底円筒形状の前記反応塔の直径が1500～3000mmで、前記フッ素含有水の上向流速が5000～20000L/h、前記炭酸カルシウム粒子の投入量が100～400L/hであることを特徴とするフッ素含有水の処理方法。

[請求項13] 請求項8ないし10のいずれか1項において、有底円筒形状の前記反応塔の直径が3000～50000mmで、前記フッ素含有水の上向流速が2000～60000L/h、前記炭酸カルシウム粒子の投入量が400～1200L/hであることを特徴とするフッ素含有水の処理方法。

[請求項14] 請求項1ないし13のいずれか1項において、前記フッ素含有水を

前記反応塔に一過式で通水することを特徴とするフッ素含有水の処理方法。

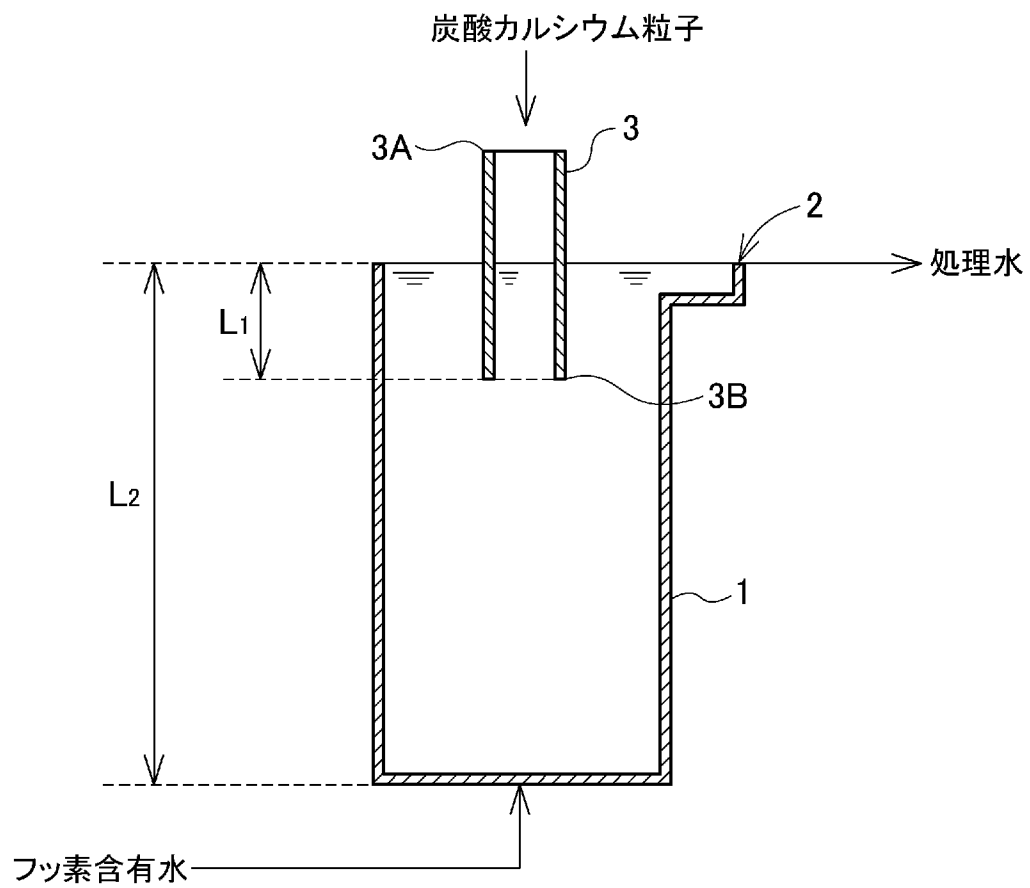
[請求項15] 請求項1ないし14のいずれか1項において、2塔以上の反応塔を直列に連結して前記フッ素含有水を1段目の反応塔から各反応塔に順次通水し、該1段目の反応塔の流入水の水質と流出水の水質がほぼ同一となった後に、該1段目の反応塔への通水を中止して2段目の反応塔に通水を切り替え、該1段目の反応塔内のフッ化カルシウムを含む粒子を取り出し、該1段目の反応塔を前記2塔以上の反応塔の最後段の反応塔として順次通水する工程を繰り返すメリーゴーランド方式で通水を行う方法であって、

該フッ素含有水が通水される最後段の反応塔に対して前記炭酸カルシウム粒子の投入を行うことを特徴とするフッ素含有水の処理方法。

[請求項16] 請求項15において、前記炭酸カルシウム粒子を投入する最後段の反応塔は、前記フッ素含有水の通水に先立ち予め炭酸カルシウム充填層が形成されることなく、前記フッ素含有水の通水と炭酸カルシウム粒子の投入が行われることを特徴とするフッ素含有水の処理方法。

[請求項17] 請求項15又は16において、前記最後段の反応塔に、前段の反応塔の処理水であるフッ素濃度1000～30000mg/Lのフッ素含有水が一過式で上向流通水されることを特徴とするフッ素含有水の処理方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/063584

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C02F1/58(2006.01) i

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)

C02F1/58

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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 Y	JP 60-225691 A (Ryoju Kankyo Ryutsu Engineering Kabushiki Kaisha), 09 November 1985 (09.11.1985), claims; page 3, lower right column, line 17 to page 4, lower left column, line 14; fig. 1 (Family: none)	1-14 15-17
X Y A	JP 7-242417 A (Kurita Water Industries Ltd.), 19 September 1995 (19.09.1995), claim 1; paragraph [0021]; fig. 1 (Family: none)	1-7, 14 15, 17 8-13, 16
X A	JP 11-157834 A (Kabushiki Kaisha Ultra Clean Technology Kaihatsu Kenkyusho), 15 June 1999 (15.06.1999), claim 1; paragraphs [0036], [0046]; fig. 3 (Family: none)	1-7, 14 15, 17 8-13, 16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* 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
19 July, 2011 (19.07.11)Date of mailing of the international search report
02 August, 2011 (02.08.11)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/063584

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-70962 A (Organo Corp.), 07 March 2000 (07.03.2000), paragraph [0034] (Family: none)	15-17
Y	JP 2000-5770 A (Fujitsu Ltd.), 11 January 2000 (11.01.2000), paragraph [0013] (Family: none)	15-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/063584

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention in claim 1 does not have novelty in the light of the disclosures in JP 60-225691 A, JP 7-242417 A and JP 11-157834 A. Consequently, any same or corresponding special technical feature cannot be found between the invention in claim 1 and the inventions in claims 2-17.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C02F1/58(2006.01)i

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（I P C））

Int.Cl. C02F1/58

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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 請求項の番号
X Y	JP 60-225691 A（菱重環境流通エンジニアリング株式会社） 1985.11.09, 特許請求の範囲、第3頁右下欄第17行－第4頁左下 欄第14行、第1図（ファミリーなし）	1 - 1 4 1 5 - 1 7
X Y A	JP 7-242417 A（栗田工業株式会社）1995.09.19, 【請求項1】、【0 0 2 1】、図1（ファミリーなし）	1 - 7、1 4 1 5、1 7 8 - 1 3、 1 6

☒ 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

1 9 . 0 7 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

0 2 . 0 8 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

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）

片山 真紀

4 D

4 5 0 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 1

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T 規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明はJP 60-225691 A、JP 7-242417 A、JP 11-157834 Aにより新規性を有しない。よって、請求項1に係る発明と請求項2－17に係る発明との間で同一の又は対応する特別な技術的特徴を見いだすことができない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

C (続き) . 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 請求項の番号
X A	JP 11-157834 A (株式会社ウルトラクリーンテクノロジー開発研究所) 1999.06.15, 【請求項1】、【0036】、【0046】、図3 (ファミリーなし)	1-7、14 15、17 8-13、 16
Y	JP 2000-70962 A (オルガノ株式会社) 2000.03.07, 【0034】 (ファミリーなし)	15-17
Y	JP 2000-5770 A (富士通株式会社) 2000.01.11, 【0013】 (ファミリーなし)	15-17