

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4110604号
(P4110604)

(45) 発行日 平成20年7月2日 (2008.7.2)

(24) 登録日 平成20年4月18日 (2008.4.18)

(51) Int. Cl.

F 1

C O 2 F 1/58 (2006.01)
B O 1 D 61/02 (2006.01)
B O 1 J 49/00 (2006.01)
C O 2 F 1/42 (2006.01)

C O 2 F 1/58 C D G M
 B O 1 D 61/02 5 O O
 B O 1 J 49/00 F
 C O 2 F 1/42 B

請求項の数 1 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-24516
 (22) 出願日 平成10年2月5日 (1998.2.5)
 (65) 公開番号 特開平11-221579
 (43) 公開日 平成11年8月17日 (1999.8.17)
 審査請求日 平成16年9月22日 (2004.9.22)

(73) 特許権者 000001063
 栗田工業株式会社
 東京都新宿区西新宿 3 丁目 4 番 7 号
 (74) 代理人 100067839
 弁理士 柳原 成
 (72) 発明者 松溪 直樹
 東京都新宿区西新宿 3 丁目 4 番 7 号 栗田
 工業株式会社内
 (72) 発明者 高土居 忠
 東京都新宿区西新宿 3 丁目 4 番 7 号 栗田
 工業株式会社内
 審査官 柳引 明佳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ素含有水の処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フッ素 $1 \sim 20 \text{ mg/l}$ 、カルシウム $2 \sim 50 \text{ mg/l}$ のフッ素含有水を N a 形強酸性カチオン交換樹脂と接触させて、原水中のカルシウムイオンを交換吸着除去して軟化処理水を得るイオン交換工程、

カルシウムイオンを交換吸着したカチオン交換樹脂を 5 ~ 20 重量%塩化ナトリウム水溶液と接触させて N a 形に再生する再生工程、

イオン交換工程の軟化処理水を逆浸透膜分離して透過液と濃縮液とに分離する逆浸透工程、

逆浸透工程の濃縮液と再生工程から排出される再生排水とを反応させ、濃縮液中のフッ素をフッ化カルシウムとして不溶化する不溶化工程、ならびに

不溶化工程の反応液を固液分離する固液分離工程

を含むフッ素含有水の処理方法。

【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水を逆浸透膜で脱塩する処理方法、特にフッ素を含有する用水を逆浸透膜で脱塩して飲料水に処理する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

逆浸透膜（以下、RO膜という）は、水を透過させ、塩分の透過を阻止する細孔を有する半透膜であり、原水側から加圧することにより水を透過させ、脱塩を行うために用いられている。このような逆浸透膜による脱塩技術は塩分除去手段として一般に適用されているが、カルシウムとフッ素を含む系では濃縮度を上げるとフッ化カルシウムがスケールとなって膜面に析出して水の透過を阻止するため、フッ化カルシウムのスケールが生成しない程度の濃縮度で運転することとなり、水回収率は低くなる。このようにRO法では膜へのスケール付着による膜交換費増大、洗浄頻度の増大、水回収率が低いために造水コストの高揚などの問題があった。

【0003】

一方地下水や河川水からフッ素を除去して飲料水にする従来技術としては、水道施設設計指針・解説（日本水道協会誌（1990）第313～314頁）には、アルミニウム系の凝集剤により水酸化アルミニウムのフロックを生成させ、この生成フロックにフッ素を吸着させて固液分離する方法が示されている。しかしこの方法では、水酸化アルミニウムのフッ素吸着量が少ないために多量の薬品添加が必要となり、その結果水酸化アルミニウムの汚液が多く発生し、その処分に過大な費用を要する。

【0004】

また他の従来法として活性アルミナや骨炭を濾材としてフッ素を吸着する方法が提案されているが、活性アルミナ法では濾材の再生に硫酸アルミニウムを用いるので、再生排水の中和によって過大な汚泥が発生する。また骨炭法では再生の繰り返しによって性能低下（吸着量の低下）が生じ、長期の使用に耐えるものではない。

このほか従来法として原水に炭酸カルシウムを添加して電解しフッ化カルシウムとして不溶化分離する方法が提案されているが、この方法では電解処理の際に、 $MgCl_2$ や $NaCl$ をも添加するので処理水の硬度や塩類増加が生じ、飲料水としては不適當である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、RO膜の目詰まりなしにフッ素含有水をRO膜により効率よく処理して水回収率を高めることができ、原水中に含まれるフッ素は少ない薬品量で効率よく処理して不溶化することができるフッ素含有水の処理方法を得ることである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、フッ素1～20mg/l、カルシウム2～50mg/lのフッ素含有水をNa形強酸性カチオン交換樹脂と接触させて、原水中のカルシウムイオンを交換吸着除去して軟化処理水を得るイオン交換工程、

カルシウムイオンを交換吸着したカチオン交換樹脂を5～20重量%塩化ナトリウム水溶液と接触させてNa形に再生する再生工程、

イオン交換工程の軟化処理水を逆浸透膜分離して透過液と濃縮液とに分離する逆浸透工程、

逆浸透工程の濃縮液と再生工程から排出される再生排水とを反応させ、濃縮液中のフッ素をフッ化カルシウムとして不溶化する不溶化工程、ならびに

不溶化工程の反応液を固液分離する固液分離工程

を含むフッ素含有水の処理方法である。

【0007】

本発明において処理の対象となるフッ素含有水はフッ素を主としてフッ化物イオンとして含有する水であり、河川水、湖沼水、地下水などがあげられるが、これらに限定されない。処理の対象として適したフッ素含有水は河川水、湖沼水、地下水などのフッ素1～20mg/l、カルシウム2～50mg/lの淡水があげられ、本発明はこれらの原水を処理して飲用水その他の用水を得る系に適用するのに適している。

【0008】

一般にこのような淡水はフッ素1～10mg/l、カルシウム2～50mg/l程度含有しており、これをRO膜により濃縮すると、フッ化カルシウムが析出してRO膜が目詰ま

10

20

30

40

50

りする。本発明ではこれを防ぐために、カルシウムを除去する。上記のような低濃度のフッ素を除去することは困難であるが、カルシウムはイオン交換することにより、フッ化カルシウムの析出を防止できる程度に除去することができる。

【0009】

そこで本発明ではイオン交換工程において、フッ素含有水（原水）をNa形強酸性カチオン交換樹脂と接触させて、原水中のカルシウムイオンを交換吸着除去して軟化処理水を得る。

【0010】

原水とカチオン交換樹脂との接触方法は特に制限されず、例えば塔内にNa形強酸性カチオン交換樹脂を充填した軟化塔が使用でき、この軟化塔に原水を通水することにより行うことができる。通水は上向流でも下向流でもよい。通水によりイオン交換反応が生じ、カルシウムイオンがイオン交換樹脂に吸着除去され、処理水として脱カルシウム水（軟化処理水）が得られる。

【0011】

イオン交換工程の継続により、イオン交換樹脂へのカルシウムイオンの吸着量が飽和に近づき、カルシウムイオンがリークし始める（貫流点）。この時点で、あるいは定期的にイオン交換樹脂の再生工程に移る。

【0012】

再生は、カルシウムイオンを交換吸着したカチオン交換樹脂を再生剤と接触させることにより行うことができる。Na形に再生する再生剤としては、5～20重量%塩化ナトリウム水溶液が使用できる。再生剤の塩化ナトリウム濃度は、好ましくは10重量%前後がよい。このようにして再生することにより、カルシウムイオンを含んだ再生排液が得られる。

【0013】

前記イオン交換工程の軟化処理水はRO膜装置に供給して膜分離を行い、透過液と濃縮液に分離する。RO膜はイオン交換工程の軟化処理水を脱塩してフッ素を除去するもので、0.5～100nmの細孔を有する酢酸セルロース、ポリアミド、ポリスルホン等、一般に脱塩に使用されているRO膜を用いる。RO膜の形態も、平膜、スパイラル、中空糸、チューブラ形など、一般に脱塩に用いられているものが用いられる。

【0014】

イオン交換工程の軟化処理水をRO膜で膜分離することにより、フッ素その他の塩分は濃縮液側に濃縮され、フッ素を含まない透過液が得られる。このとき酸で濃縮液をpH4～6、好ましくはpH4.5～5.5に調整することにより、RO膜へのフッ化カルシウムその他の不溶化物の析出を防止する。膜分離は分離液の80～95%を透過させ、5～20%を濃縮液として残すように運転する。透過液は最終処理水として飲用その他の用水に用いられる。

【0015】

濃縮液は不溶化工程において、前記再生工程の再生排液を反応させることにより、濃縮液中のフッ素をフッ化カルシウムとして不溶化する。反応は濃縮液と再生排液とを混合することにより行うことができ、これにより濃縮中のフッ素が再生排液中のカルシウムと反応してフッ化カルシウムとして不溶化する。

【0016】

不溶化工程の反応液は固液分離工程において固液分離を行い、分離液と汚泥に分離する。固液分離手段としては沈殿が一般的であるが、遠心分離、濾過分離、膜分離などを用いることができる。分離液は処理液として系外に排出してもよく、また原水と混合して再度処理を行ってもよい。分離汚泥は、脱水等の後処理は容易であり、カルシウム源あるいはフッ素源として利用することができる。

【0017】

このように本発明ではフッ素含有水をRO膜で膜分離する際、膜濃縮で生成するフッ化カルシウムのスケール化を防ぐために、あらかじめ原水中のカルシウムイオンを軟化処理で

10

20

30

40

50

イオン交換吸着し、この再生排液中のカルシウムを膜濃縮液中のフッ素とを反応させてフッ化カルシウムとして不溶化処理しているので、原水中のカルシウムが再利用でき、薬品使用量の節減と汚泥発生の減量化が図られる。

【0018】

【発明の効果】

以上の通り本発明によれば、フッ素 $1 \sim 20 \text{ mg/l}$ 、カルシウム $2 \sim 50 \text{ mg/l}$ のフッ素含有水をNa形強酸性カチオン交換樹脂と接触させて、原水中のカルシウムイオンを交換吸着除去して軟化処理水を得るイオン交換工程、カルシウムイオンを交換吸着したカチオン交換樹脂を $5 \sim 20$ 重量%塩化ナトリウム水溶液と接触させてNa形に再生する再生工程、イオン交換工程の軟化処理水を逆浸透膜分離して透過液と濃縮液とに分離する逆浸透工程、逆浸透工程の濃縮液と再生工程から排出される再生排液とを反応させ、濃縮液中のフッ素をフッ化カルシウムとして不溶化する不溶化工程、ならびに不溶化工程の反応液を固液分離する固液分離工程を含むので、RO膜の目詰まりなしにフッ素含有水をRO膜により効率よく処理して水回収率を高めることができ、原水中に含まれるフッ素は少ない薬品量で効率よく処理して不溶化することができる。

10

【0019】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を図面により説明する。

図1は実施形態のフッ素含有水の処理方法を示す系統図である。図1において、1は軟化塔であり、内部にNa形強酸性カチオン交換樹脂が充填され、カチオン交換樹脂層2が形成されている。3は循環槽、4はRO膜装置、5は反応槽、6は沈殿槽である。

20

【0020】

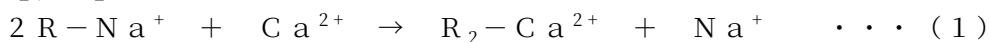
処理方法はイオン交換工程として、原水路11から原水（フッ素含有水）を軟化塔1に導入し、カチオン交換樹脂層2を下向流で通水してカルシウムイオンを交換吸着し、原水中からカルシウムを除去して軟化する。これにより、カルシウム濃度がほぼゼロになった軟化処理水が得られる。

【0021】

原水中のカルシウムイオンの形態は一次硬度 $[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2]$ と二次硬度 $[\text{CaCl}_2]$ 、 $[\text{CaSO}_4]$ 、 $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$ があるが、これらがカチオン交換樹脂層2を通過する際、Na形強酸性カチオン交換樹脂に交換吸着する。この反応は(1)式で表される。

30

【化1】



【0022】

イオン交換処理した軟化処理水は系路12から循環槽3に導入して一時貯留した後、系路13からRO膜装置4に供給してRO膜14により脱塩処理する。RO膜装置4ではRO膜14を透過した透過液が脱塩された処理水として処理水路15から取り出され、フッ素が濃縮された濃縮液は循環路16から循環槽3に循環される。

【0023】

RO膜14では流入水の80～95%が透過液（処理水）となり、残り5～20%が濃縮液となる。RO膜14の膜材質、型式、形状は限定されるものではない。濃縮液はフッ素濃度として原水フッ素濃度の5～20倍程度に濃縮される。

40

【0024】

軟化塔1によるイオン交換処理の継続により、イオン交換樹脂層2へのカルシウムイオンの吸着量が飽和に近づき、カルシウムイオンがリークし始める貫通点に達するか、あるいは所定期間が経過した後、イオン交換樹脂層2を形成するNa形強酸性カチオン交換樹脂の再生を行う。

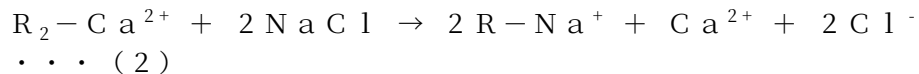
【0025】

再生は薬注路21から再生剤として塩化ナトリウム水溶液を軟化塔1に導入し、イオン交換樹脂層2を下向流で通水して行う。この再生処理により、カルシウムイオンを吸着したカチオン交換樹脂がNa形に再生され、カルシウムイオンが濃縮された再生排液が排出さ

50

れる。再生排液はカルシウム濃度として原水カルシウム濃度の5～20倍程度に濃縮される。再生反応は式(2)で表される。

【化2】



【0026】

軟化塔1から排出される再生排液は系路22から反応槽5に導入し、循環槽3から系路23を通して反応槽5に導入する循環槽槽内液と混合し、攪拌機24で攪拌する。

反応槽5では再生排液中に高濃度で含まれているカルシウムイオンと循環槽槽内液中に高濃度で含まれているフッ素イオンとが反応し、不溶性のフッ化カルシウムが生成して析出する。この反応は式(3)で表される。

【化3】



【0027】

反応槽5の反応液は系路25から沈殿槽6に入って固液分離され、上澄液は処理水として処理水路26から取り出され、分離汚泥は汚泥路27から取り出される。

再生の終了したカチオン交換樹脂層2には、前記と同様に原水を通水して処理を再開する。

【0028】

【実施例】

以下、本発明の実施例について説明する。

実施例1

フッ素濃度4mg/l、Caイオン濃度7mg/l、pH7.8の地下水を、Na形強酸性カチオン交換樹脂を充填した軟化塔にSV=8 liter/hrで通水し、Caイオン濃度検出限界以下の軟化処理水を得た。この軟化処理水を回収率90%でポリアミド系RO膜に通水し、フッ素濃度0.2mg/lの透過水と、フッ素濃度39mg/lの濃縮水を得た。

【0029】

樹脂容積の200ベッドボリューム(Bed Volume)を通水した時点でCaリークが発生し、食塩水による再生を実施した。再生排液中のCa濃度は75mg/lであった。

この再生排液と前記膜濃縮水とを混合、攪拌した後静置し、上澄水と沈殿汚泥を得た。

上澄水のフッ素濃度は11mg/l、Ca濃度は45mg/lとなり、28mg/lのフッ素がCaと反応し、CaF₂として沈殿、除去することができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施形態のフッ素含有水の処理方法を示す系統図である。

【符号の説明】

- 1 軟化塔
- 2 カチオン交換樹脂層
- 3 循環槽
- 4 RO膜装置
- 5 反応槽
- 6 沈殿槽
- 11 原水路
- 12、13、22、23、25 系路
- 14 RO膜
- 15、26 処理水路
- 16 循環路
- 21 薬注路
- 24 攪拌機
- 27 汚泥路

10

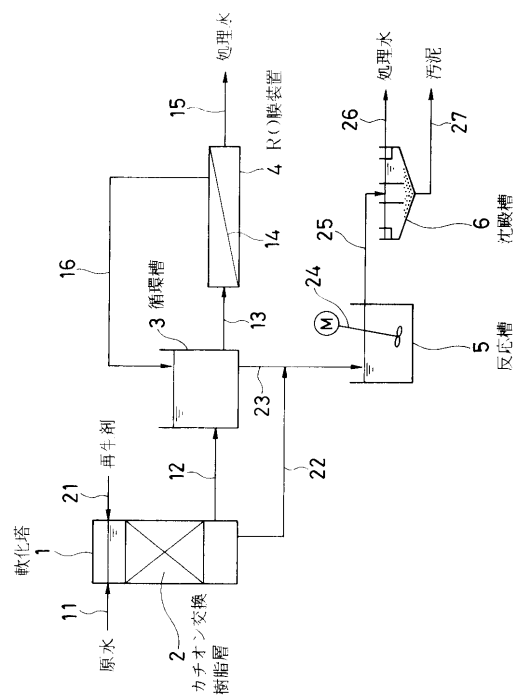
20

30

40

50

【図 1】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平05-269472 (JP, A)
特開昭51-006351 (JP, A)
特開平05-208189 (JP, A)
実開昭62-056192 (JP, U)
特開昭51-006350 (JP, A)
特開平03-008489 (JP, A)
特開昭52-073545 (JP, A)
特公昭62-001192 (JP, B1)
特開平07-039870 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C02F 1/00-1/62

B01D 61/02

B01J 49/00

C02F 1/42