

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

二次処理後に固液分離した中和沈澱物をフッ素含有水（原水）によって洗浄し、沈澱物中の Ca と原水のフッ素とを反応させて CaF_2 を生成させることによって中和沈澱物の CaF_2 濃度を高める一次処理工程（高純度化工程）、一次処理したスラリーを沈降分離して CaF_2 主体の濃縮沈澱物を回収する工程（ CaF_2 回収工程）、濃縮沈澱物を分離した残液に石灰類を加えて液中に残るフッ素と反応させて CaF_2 を生成させる二次処理工程（中和工程）、二次処理したスラリーを固液分離して CaF_2 を含む中和沈澱物を回収する工程（中和沈澱物回収工程）、回収した中和沈澱物を一次処理工程に返送する工程（中和沈澱物返送工程）を有することを特徴とするフッ化カルシウムの回収方法。

10

【請求項 2】

一次処理したスラリーを分岐し、一方のスラリーを CaF_2 回収工程に送り、残余のスラリーを二次処理工程に送る請求項 1 に記載するフッ化カルシウムの回収方法。

【請求項 3】

一次処理工程に返送した中和沈澱物を高純度化槽に導入してフッ素含有水（原水）によって洗浄して CaF_2 濃度を高めた後に、この一次処理したスラリーを分岐して CaF_2 回収工程の第 1 凝集槽に導いて高分子凝集剤を添加し、次に第 1 沈降槽に導入して CaF_2 主体の濃縮沈澱物を沈降分離させ、回収した該濃縮沈澱物を第 2 中和槽に導入してアルカリを加えて中和し、脱水して CaF_2 を回収する請求項 1 または請求項 2 に記載するフッ化カルシウムの回収方法。

20

【請求項 4】

中和沈澱物回収工程の固液分離を二段階に行い、二次処理後（中和工程後）のスラリーを 1 段目の第 2 凝集槽に導入し、高分子凝集剤を添加して 1 段目の第 2 沈降槽に導入し、 CaF_2 を含む中和沈澱物を固液分離した後に、この残液を 2 段目の第 3 凝集槽に導入して高分子凝集剤および無機凝集剤を添加して 2 段目の第 3 沈降槽に導入し、懸濁物を沈降させて分離する請求項 1～請求項 3 の何れかに記載するフッ化カルシウムの回収方法。

【請求項 5】

一次処理工程の高純度化槽の pH を 0～4 に制御し、二次処理工程の中和槽の pH を 4～7 に制御する請求項 1～請求項 4 の何れかに記載するフッ化カルシウムの回収方法。

【請求項 6】

高純度化槽のスラリー固体濃度が 60～150 g/L であり、第 2 沈降槽の中和沈澱物のスラリー固体濃度が 300～600 g/L である請求項 1～請求項 5 の何れかに記載するフッ化カルシウムの回収方法。

30

【請求項 7】

一次処理工程に返送した中和沈澱物を導入して原水で洗浄する高純度化槽、高純度化槽から抜き出したスラリーを沈降分離して CaF_2 主体の濃縮沈澱物を回収する第 1 沈降槽、この濃縮沈澱物を分離した残液に石灰類を加えて液中に残るフッ素と反応させて CaF_2 を生成させる第 1 中和槽、第 1 中和槽から抜き出したスラリーを沈降分離して CaF_2 を含む中和沈澱物を回収する第 2 沈降槽、回収した中和沈澱物を一次処理工程に返送する管路を有することを特徴とするフッ化カルシウムの回収装置。

40

【請求項 8】

請求項 7 に記載する回収装置において、高純度化槽と第 1 沈降槽の間に分岐管路が設けられており、該分岐管路の一方は第 1 中和槽に接続し、該分岐管路の他方は第 1 凝集槽を介して第 1 沈降槽に接続しており、該第 1 沈降槽には第 2 中和槽を介して脱水機が接続しているフッ化カルシウムの回収装置。

【請求項 9】

請求項 7 または請求項 8 に記載する回収装置において、第 1 中和槽と第 2 沈降槽の間に第 2 凝集槽が設けられており、第 2 沈降槽には第 3 凝集槽を介して第 3 沈降槽が接続しており、第 2 凝集槽にて高分子凝集剤が添加され、第 2 沈降槽にて CaF_2 を含む中和沈澱物が沈降分離され、第 3 凝集槽にて高分子凝集剤および無機凝集剤が添加され、第 3 沈降槽

50

にて懸濁物が沈降分離されるフッ化カルシウムの回収装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はフッ素含有水からフッ化カルシウムを高濃度で回収する方法と装置に関する。本発明の方法によって回収したフッ化カルシウムは純度が高いので、蛍石鉱石の代替として利用することができ、フッ酸製造の原料として利用することができる。

【背景技術】

【0002】

フロンの分解工程から生じた排水や、半導体工場などで発生する排水には多量のフッ素が含まれており、排水基準に適さないものを未処理のまま排出することはできず、排水に含まれているフッ素を固定化して除去している。

【0003】

従来、排水に消石灰などを加えてフッ素をフッ化カルシウムとして沈澱化して固定し、この汚泥を廃棄する処理方法が行われていた。しかし、この処理方法はフッ化カルシウムの純度が低く、回収した汚泥を蛍石鉱石の代替としては利用することができなかった。フッ化カルシウム純度が低いのは、中和剤として加える消石灰などの残量が多い、重金属が含まれるなどの理由による。

【0004】

そこで、沈澱汚泥からフッ素を有効に回収して利用できるように、汚泥に含まれるフッ化カルシウム純度を高める処理方法が知られている。例えば、特開2005-330171号公報には、フッ素含有排水に石灰を加えて CaF_2 を沈澱させ、この沈澱物を回収して塩酸や硝酸で洗浄することによって CaF_2 以外の難溶性カルシウム塩を可溶化して除去し、この酸洗浄によって純度を高めた CaF_2 を回収する方法が記載されている。

【0005】

また、特開2007-63073号公報には、フッ素含有排水に石灰を添加して CaF_2 を沈澱させる工程を多段に行うことによって CaF_2 純度を高める処理方法が記載されている。さらに、特開2010-194468号公報には、第一反応槽のフッ素含有排水に最終処理槽から回収した二水石膏を導入して、石膏の硫酸イオンを排水中のフッ素イオンと交換させて CaF_2 を沈澱させ、これを固液分離して回収する一方、第二反応槽において塩化カルシウムなどを加えて液中の硫酸イオンと反応させ、生成した二水石膏を固液分離して第一反応槽に返送して循環処理する方法が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2005-330171号公報

【特許文献2】特開2007-63073号公報

【特許文献3】特開2010-194468号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

従来の上記処理方法において、回収汚泥を硝酸や塩酸で洗浄して CaF_2 以外の Ca 塩を除去する方法は硝酸や塩酸のコストが増え、また排水の酸性が高くなるので後処理が必要になる。二水石膏を第一反応槽に返送する処理方法は、反応に非常に長い時間がかかり、また処理水はpHが低くフッ素濃度が排水基準まで下がらないため後処理を必要とする。さらに、初期排水のpHが酸性だと反応性が悪く、pH調整も必要となる。 CaF_2 沈澱工程を多段に行う処理方法は回分式で大量処理が困難であり、排水、処理水、フッ化カルシウム回収物の取り出し口が変更していくため、装置および操作が煩雑になる。また、液性がアルカリになりやすく、フッ素濃度が排水基準を達成しない危険がある。

【0008】

10

20

30

40

50

本発明は従来の上記問題を解決した回収方法および回収装置を提供する。本発明の回収方法によれば、排水の水質変動によらずに、フッ化カルシウム純度が高く、結晶性の良いフッ化カルシウムを容易に回収することができる。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は以下の構成を有するフッ化カルシウムの回収方法および回収装置に関する。

〔1〕二次処理後に固液分離した中和沈澱物をフッ素含有水（原水）によって洗浄し、沈澱物中のCaと原水のフッ素とを反応させてCaF₂を生成させることによって中和沈澱物のCaF₂濃度を高める一次処理工程（高純度化工程）、一次処理したスラリーを沈降分離してCaF₂主体の濃縮沈澱物を回収する工程（CaF₂回収工程）、濃縮沈澱物を分離した残液に石灰類を加えて液中に残るフッ素と反応させてCaF₂を生成させる二次処理工程（中和工程）、二次処理したスラリーを固液分離してCaF₂を含む中和沈澱物を回収する工程（中和沈澱物回収工程）、回収した中和沈澱物を一次処理工程に返送する工程（中和沈澱物返送工程）を有することを特徴とするフッ化カルシウムの回収方法。

〔2〕一次処理したスラリーを分岐し、一方のスラリーをCaF₂回収工程に送り、残余のスラリーを二次処理工程に送る上記〔1〕に記載するフッ化カルシウムの回収方法。

〔3〕一次処理工程に返送した中和沈澱物を高純度化槽に導入してフッ素含有水（原水）によって洗浄してCaF₂濃度を高めた後に、この一次処理したスラリーを分岐してCaF₂回収工程の第1凝集槽に導いて高分子凝集剤を添加し、次に第1沈降槽に導入してCaF₂主体の濃縮沈澱物を沈降分離させ、回収した該濃縮沈澱物を第2中和槽に導入してアルカリを加えて中和し、脱水してCaF₂を回収する上記〔1〕または上記〔2〕に記載するフッ化カルシウムの回収方法。

〔4〕中和沈澱物回収工程の固液分離を二段階に行い、二次処理後（中和工程後）のスラリーを1段目の第2凝集槽に導入し、高分子凝集剤を添加して1段目の第2沈降槽に導入し、CaF₂を含む中和沈澱物を固液分離した後に、この残液を2段目の第3凝集槽に導入して高分子凝集剤および無機凝集剤を添加して2段目の第3沈降槽に導入し、懸濁物を沈降させて分離する上記〔1〕～上記〔3〕の何れかに記載するフッ化カルシウムの回収方法。

〔5〕一次処理工程の高純度化槽のpHを0～4に制御し、二次処理工程の中和槽のpHを4～7に制御する上記〔1〕～上記〔4〕の何れかに記載するフッ化カルシウムの回収方法。

〔6〕高純度化槽のスラリー固体濃度が60～150g/Lであり、第2沈降槽の中和沈澱物のスラリー固体濃度が300～600g/Lである上記〔1〕～上記〔5〕の何れかに記載するフッ化カルシウムの回収方法。

【0010】

また、本発明は以下の構成を有するフッ化カルシウムの回収装置に関する。

〔7〕一次処理工程に返送した中和沈澱物を導入して原水で洗浄する高純度化槽、高純度化槽から抜き出したスラリーを沈降分離してCaF₂主体の濃縮沈澱物を回収する第1沈降槽、この濃縮沈澱物を分離した残液に石灰類を加えて液中に残るフッ素と反応させてCaF₂を生成させる第1中和槽、第1中和槽から抜き出したスラリーを沈降分離してCaF₂を含む中和沈澱物を回収する第2沈降槽、回収した中和沈澱物を一次処理工程に返送する管路を有することを特徴とするフッ化カルシウムの回収装置。

〔8〕上記〔7〕に記載する回収装置において、高純度化槽と第1沈降槽の間に分岐管路が設けられており、該分岐管路の一方は第1中和槽に接続し、該分岐管路の他方は第1凝集槽を介して第1沈降槽に接続しており、該第1沈降槽には第2中和槽を介して脱水機が接続しているフッ化カルシウムの回収装置。

〔9〕上記〔7〕または上記〔8〕に記載する回収装置において、第1中和槽と第2沈降槽の間に第2凝集槽が設けられており、第2沈降槽には第3凝集槽を介して第3沈降槽が接続しており、第2凝集槽にて高分子凝集剤が添加され、第2沈降槽にてCaF₂を含む中和沈澱物が沈降分離され、第3凝集槽にて高分子凝集剤および無機凝集剤が添加され、第3

沈降槽にて懸濁物が沈降分離されるフッ化カルシウムの回収装置。

【発明の効果】

【0011】

本発明の回収方法は、二次処理後に固液分離した中和沈澱物をフッ素含有水（原水）によって洗浄し、沈澱物中のCaと原水のフッ素とを反応させてCaF₂を生成させるので、中和沈澱物に含まれるCaF₂純度を高めることができ、純度90%以上、好ましくは純度95%以上のCaF₂を容易に回収することができる。さらにフッ素の回収率が向上し、好ましくは99%以上の非常に高いフッ素回収率を達成することができる。

【0012】

CaF₂を含む中和沈澱物を固液分離して一次処理工程に返送し、これを原水によって洗浄する循環処理を行うので、中和沈澱物に含まれるCaF₂が種晶となり、原水のフッ素と反応してCaF₂結晶が成長するので、粗粒なCaF₂結晶を得ることができる。

10

【0013】

中和沈澱物を酸洗浄するのではなく、原水によって洗浄するので、排水の酸性度が高くなり、酸使用によるコスト高も無い。また排水のフッ素濃度も低く、排水基準（8mg/L以下）に適合する。

【0014】

一次処理したスラリーを分岐し、一方のスラリーをCaF₂回収工程に送り、残余のスラリーを二次処理工程に送る構成にすれば、第1沈降槽で沈降分離する固形分の濃度管理が容易になる。また第1沈降槽の液量が少なくなるので凝集剤の使用量が低減でき、第1沈降槽の容量を小さくすることができる。

20

【0015】

中和沈澱物回収工程の固液分離を二段階に行い、二次処理後のスラリーを1段目の第2凝集槽に導入して高分子凝集剤を添加した後に1段目の第2沈降槽に導入して中和沈澱物を固液分離し、この残液を2段目の第3凝集槽に導入して高分子凝集剤および無機凝集剤を添加し、2段目の第3沈降槽に導入して懸濁物を沈降分離すれば、微細なフッ化カルシウム微粒子を分離することができ、確実に排水基準以下まで全フッ素濃度を低減することができる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

30

【図1】本発明の回収方法の処理工程図

【図2】本発明の回収方法において、スラリーの分岐と二段階沈降を行う処理工程図

【図3】実施例の中和沈澱物のX線回折結果を示すグラフ

【図4】実施例の濃縮沈澱物のX線回折結果を示すグラフ

【図5】実施例の濃縮沈澱物の顕微鏡写真

【図6】比較例の濃縮沈澱物の顕微鏡写真

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、本発明を実施形態に基づいて具体的に説明する。

本発明の回収方法は、二次処理後に固液分離した中和沈澱物をフッ素含有水（原水）によって洗浄し、沈澱物中のCaと原水のフッ素とを反応させてCaF₂を生成させることによって中和沈澱物のCaF₂濃度を高める一次処理工程（高純度化工程）、一次処理したスラリーを沈降分離してCaF₂主体の濃縮沈澱物を回収する工程（CaF₂回収工程）、濃縮沈澱物を分離した残液に石灰類を加えて液中に残るフッ素と反応させてCaF₂を生成させる二次処理工程（中和工程）、二次処理後のスラリーを固液分離してCaF₂を含む中和沈澱物を回収する工程（中和沈澱物回収工程）、回収した中和沈澱物を一次処理工程に返送する工程（中和沈澱物返送工程）を有することを特徴とするフッ化カルシウムの回収方法である。

40

【0018】

本発明の回収方法ないし回収装置の構成を図1に示す。図示する処理工程において、フッ

50

素含有水（原水）１０は一次処理工程の高純度化槽１１に導入される。さらに高純度化槽１１には二次処理工程から返送された中和沈澱物１７が供給される。一次処理後のスラリーは第１沈降槽１３に導入され、濃縮した沈澱物が沈降分離される。抜き出された濃縮沈澱物は脱水機１４に導入され、フッ化カルシウムが回収される。第１沈降槽１３から抜き出された液分は二次処理工程の中和槽１５に導入される。該中和槽１５には石灰類１８が添加される。

【００１９】

中和槽１５を経たスラリーは第２沈降槽１６に導入され、中和沈澱物１７が沈降分離される。抜き出された中和沈澱物１７は一次処理工程の高純度化槽１１に返送される循環工程が形成されている。一方、第２沈降槽１６から抜き出された二次処理水は系外に排出される。高純度化槽１１、第１沈降槽１３、中和槽１５、第２沈降槽１６にはおのおの攪拌機１２が設けられている。沈降槽１３、１６にはシックナー等を用いることができる。

10

【００２０】

本発明の回収方法において、フッ素含有水（原水）はフロン分解処理から生じる排水や半導体工場の排水、あるいはその他、フッ素を含む水である。

【００２１】

一次処理工程の高純度化槽１１に、フッ素含有水（原水）１０を導入し、さらに二次処理工程から返送された中和沈澱物１７を導入し、フッ素を含む原水によって中和沈澱物１７を洗浄（濯ぎ洗い）する。原水を用いて濯ぎ洗いすることによって沈澱物中のＣａと原水のフッ素が反応してＣａＦ_２が生成し、中和沈澱物のＣａＦ_２純度が高くなると共に原水のフッ素回収率が向上する。

20

【００２２】

高純度化槽１１のｐＨは、ｐＨ＝０～４が良く、ｐＨ＝１．５～３．５が好ましい。このｐＨ範囲では金属水酸化物が析出せず、かつ中和沈澱物中に残留する石灰類が溶解して反応するので好ましい。

【００２３】

高純度化槽のスラリーの固体濃度は６０～１５０ｇ／Ｌが好ましい。該スラリーの固体濃度が６０ｇ／Ｌより低いと、ＣａＦ_２の結晶成長が十分ではなく、粒子径が小さくなる。スラリーの固体濃度が６０ｇ／Ｌ以上では例えば粒径１０μｍ前後のＣａＦ_２結晶を含むフッ化カルシウムを回収することができる。一方、スラリーの固体濃度が１５０ｇ／Ｌより高いと、沈降分離に過度の負荷がかかるので好ましくない。上記ｐＨ範囲およびスラリーの固体濃度範囲になるように原水と中和沈澱物の導入量を制御すると良い。

30

【００２４】

高純度化槽１１において、槽内を攪拌して中和沈澱物を原水で十分に洗浄した後に、槽内のスラリーを第１沈降槽１３に移す。第１沈降槽１３において、スラリーは静置され、濃縮した沈澱物と液分に固液分離される。第１沈降槽１３には必要に応じて高分子凝集剤を添加するとよい。スラリー中の固形分が濃縮分離する時間静置する。この第１沈降槽１３から抜き出された濃縮沈澱物は脱水機１４に導入され、フッ化カルシウムが回収される。なお、濃縮沈澱物の酸度が高い場合には脱水前に中和剤（アルカリ）を加えて中和するとよい。中和剤としては苛性ソーダ、ソーダ灰、炭酸カルシウム、消石灰、生石灰、カーバイド滓などを用いることができる。なお、この脱水機としては加圧ろ過機、フィルタープレス、遠心沈降脱水機、遠心ろ過脱水機、真空ろ過機、ベルトプレス、スクリーンプレス、ハイドロサイクロンなどを使用することができる。

40

【００２５】

一方、第１沈降槽１３から抜き出された液分（残液）は二次処理工程の中和槽１５に導入される。該中和槽１５には石灰類１８が添加される。石灰類１８として炭酸カルシウム、消石灰、生石灰、カーバイド滓などを用いることができる。

【００２６】

中和槽１５において、上記残液は石灰類によって中和され、残液に含まれるフッ素と石灰類が反応してＣａＦ_２が生成する。この中和処理によってフッ素はＣａＦ_２として固定され

50

沈澱する。石灰類の添加量は液中のフッ素量に対してやや過剰量が適当である。石灰類の添加量が少なくなると液中のフッ素残留量が多くなり、中和処理後の排水に含まれるフッ素濃度を排水基準以下に下げることが難しくなる。

【0027】

中和槽15のpHは、pH=4~7が良く、pH=5.5~6.5が好ましい。pHが4より低いと水中のフッ素残留が増えるので好ましくない。またpHが7より高いと石灰類の溶け残りが過大になるので好ましくない。

【0028】

第2沈降槽16のスラリーの固体濃度は300~600g/Lが好ましい。スラリーの固体濃度が300g/Lより低いと種晶が少ないためフッ化カルシウム粒子の結晶性が悪化する。スラリーの固体濃度が600g/Lより高いとスラリーの流動性が低下して配管やポンプを閉塞させる。上記pH範囲およびスラリーの固体濃度範囲になるように液分に対する石灰類の添加量を調整すると良い。

10

【0029】

中和槽15において、槽内を攪拌して十分に中和反応を進めた後に、槽内のスラリーを第2沈降槽16に移す。第2沈降槽16において、スラリーは静置され、濃縮した沈澱物と液分に固液分離される。第2沈降槽16には必要に応じて凝集剤を添加するとよい。凝集剤としては高分子凝集剤、または無機凝集剤、またはその両方を使用することができる。スラリーが沈澱物と上澄み液に分離する時間静置する。第2沈降槽16から抜き出された中和沈澱物は管路を通じて一次処理工程の高純度化槽11に返送される循環処理工程が形成されている。

20

【0030】

中和沈澱物には石灰類が残留しているので、これを高純度化槽11に返送し、中和沈澱物に残留している未反応の石灰類と原水に含まれているフッ素とを反応させて CaF_2 を生成させることによって、中和沈澱物の CaF_2 純度を高めると共に、フッ素の回収率を高める。この洗浄濃縮処理によって、高純度の CaF_2 を回収することができる。

【0031】

原水に重金属類が含まれている場合、原水に石灰類を加えて中和処理する際に、 CaF_2 と共に金属水酸化物が沈澱し、中和沈澱物中にこの金属水酸化物が含まれるが、この中和沈澱物を洗浄槽に返送し、pH=0~4、好ましくはpH=1.5~3.5の範囲で洗浄することによって金属水酸化物は溶解するので、不純物の少ない高純度の CaF_2 を回収することができる。具体的には、純度約90%以上、好ましくは純度約95%の CaF_2 を回収することができる。

30

【0032】

本発明の回収方法において、一次処理したスラリーを分岐して CaF_2 を回収する工程と中和沈澱物の回収と残液の処理を二段階に行う工程を含む処理方法を図2に示す。

【0033】

図2の処理工程では、一次処理工程に返送した中和沈澱物を導入する高純度化槽21と、高純度化槽21から抜き出したスラリーを沈降分離する第1沈降槽22との間に分岐管路23が設けられている。分岐管路23の一方は第1中和槽27に接続しており、分岐管路23の他方は第1凝集槽24を経て第1沈降槽22に接続している。第1沈降槽22には第2中和槽25を経て脱水機26が接続している。

40

【0034】

第2沈降槽29から拔出された中和沈澱物の全部または一部は管路32を通じて高純度化槽21に返送される。高純度化槽21にはフッ素含有水（原水）が導入され、中和沈澱物は原水によって洗浄され、沈澱物中のCaと原水のフッ素が反応して CaF_2 が生成し、沈澱物の CaF_2 純度が高い濃縮澱物が形成される。高純度化槽11のpHは、pH=0~4が良く、pH=1.5~3.5が好ましい。高純度化槽のスラリーの固体濃度は60~150g/Lが好ましい。

【0035】

50

高純度化槽 2 1 から拔出されたスラリーは分岐管路 2 3 を通じて、一方は第 1 中和槽 2 7 に導入され、他方は第 1 凝集槽 2 4 を経て第 1 沈降槽 2 2 に導入される。濃縮澱物のスラリーを分岐して処理することによって、スラリーの処理が容易になる。

【0036】

濃縮澱物スラリーを分岐せずに全量を沈降槽に導入する場合には沈降槽での固形分の濃度管理を十分に行う必要がある。沈降槽からの拔出量が多過ぎると固形分濃度が低下して CaF_2 粒子の成長が進まず、結晶化が抑制されるおそれが生じる。また、拔出量が少ないと固形分濃度が高くなり、機器のトラブルや配管閉塞などを生じるおそれがある。

【0037】

濃縮澱物スラリーを分岐して処理すれば固形分濃度の管理などが容易になる。スラリーの一部は分岐して第 1 中和槽 2 7 に導入されるので、第 1 沈降槽 2 2 では沈降分離した固形分の全量を拔出せばよく、また液量が少なくなるので凝集剤の使用量も低減でき、第 1 沈降槽の容量を小さくすることができる。

【0038】

第 1 沈降槽 2 2 に導入する液量は、高純度化槽 2 1 から拔出したスラリーの全液量に対して 20～80 vol% が適当であり、45%～65 vol% が好ましい。この液量が 20 vol% より少ないと濃縮澱物の拔出量が減少し、系内の固形分濃度が高すぎて機器のトラブルや配管閉塞を招く懸念があり、この液量が 80 vol% より多いと濃縮澱物の拔出量が過大になり固形分濃度が低下してしまうため CaF_2 粒子の成長や結晶化が抑制される懸念がある。

【0039】

分岐された濃縮澱物スラリーは第 1 凝集槽 2 4 に導入され、高分子凝集剤が添加された後に第 1 沈降槽 2 2 に導入され、 CaF_2 濃度の高い沈殿物が沈降分離される。この沈殿物の酸度が高い場合には第 2 中和槽 2 5 に導入し、苛性ソーダ、ソーダ灰、炭酸カルシウム、消石灰、生石灰、カーバイド滓などの中和剤を添加して中和した後に、脱水機 2 6 に導入し、脱水して CaF_2 主体の固形分を回収する。なお、脱水したときに発生する濾過水は二次処理工程の第 2 沈降槽に戻して利用するとよい。

【0040】

さらに、図 2 の処理工程は、中和沈殿物の回収と残液の処理を二段階に行うように形成されている。分岐管路 2 3 の一方に接続している第 1 中和槽 2 7 には第 2 凝集槽 2 8 を経て第 2 沈降槽 2 9 が接続しており、第 2 沈降槽 2 9 には第 3 凝集槽 3 0 を経て第 3 沈降槽 3 1 が接続している。さらに第 2 沈降槽 2 9 には高純度化槽 2 1 に至る返送管路 3 2 が接続している。各槽には攪拌機 3 3 が設けられている。

【0041】

分岐された濃縮澱物スラリーの一部は第 1 中和槽 2 7 に導入され、石灰類が添加されて中和される。濃縮澱物スラリーに含まれるフッ素は石灰類と反応して CaF_2 が生成する。第 1 中和槽 2 7 の pH は、pH = 4～7 が良く、pH = 5.5～6.5 が好ましい。第 2 沈降槽 2 8 のスラリーの固体濃度は 300～600 g/L が好ましい。

【0042】

中和処理したスラリーは第 2 凝集槽 2 8 に導入され、高分子凝集剤を添加した後に第 2 沈降槽 2 9 に導入されて、 CaF_2 を含む中和沈殿物が沈降分離される。分離した中和沈殿物の全部または一部は管路 3 2 を通じて高純度化槽 2 1 に返送される。

【0043】

中和沈殿物が沈降分離された残液を第 3 凝集槽 3 0 に導入して高分子凝集剤および無機凝集剤を添加し、残液に懸濁している微細な CaF_2 粒子を凝集してフロックにする。これを第 3 沈降槽 3 1 に導入し、懸濁物を沈降分離する。

【0044】

上記二段階処理を行わずに中和沈殿物を沈降分離した場合、残液中のフッ素濃度は排水基準値の 8 mg/L 以下に低下しているが、微細なフッ化カルシウム粒子の懸濁物が存在し、この懸濁物によって全フッ素濃度が排水基準より高くなっている場合がある。

10

20

30

40

50

【0045】

上記二段階の処理を行うことによって、残液中の懸濁物を除去してフッ素濃度を大幅に低減することができる。一段目（第2沈降槽）の沈降分離は「粗取り工程」であり、高分子凝集剤を添加し、比較的大きな粒子からなるフロックを形成して沈降させる。このフロックは概ね30分静置後には沈降して濃縮沈澱物になるが、上澄み液（残液）には粒子径5 μ m程度の微粒子が50mg/L～200mg/L程度残留している。このため上澄み液は白く懸濁しており、長時間静置しても清澄化しない。

【0046】

そこで、二段目（第3沈降槽）の沈降分離を行う。この沈降分離は「精密分離」であり、無機凝集剤と高分子凝集剤を併用して微細フッカル粒子を凝集させフロック化する。この二段階処理において、高分子凝集剤は市販の一般品を用いることができる。無機凝集剤としてはポリ硫酸鉄(III)、塩化鉄(III)、硫酸第一鉄、ポリ塩化アルミニウム、硫酸バンドなどを使用することができる。これらのなかでポリ硫酸鉄が好ましい。

10

【0047】

一段目の沈降分離は高分子凝集剤を0.5mg/L～10mg/L程度添加して10分～30分程度静置すればよい。高分子凝集剤の添加量が上記範囲より少ないとフロックが小さいため凝集効果が低く、これより多いと高分子凝集剤が過剰に吸着しすぎて凝集効果が弱くなる。

【0048】

二段目のポリ硫酸鉄は0.1g/L～1g/L程度、好ましくは0.1g/L～0.8g/L程度、および高分子凝集剤を0.5mg/L～10mg/L程度添加して5分～30分程度静置すればよい。これらの添加量が上記範囲より少ないとフロックが小さいため凝集効果が低く、これより多いと回収フッ化カルシウム中の鉄分濃度が上昇するため品質が低下してしまい好ましくない。なお、何れの場合にも、連続的に処理する場合には沈降速度1m/hr以上の沈降槽を用いるとよい。また、第3沈降槽31で沈降分離した沈澱物は二次処理工程に戻さず、フッ化カルシウム回収工程の第2中和槽25に導入するとよい。

20

【実施例】

【0049】

以下、本発明の実施例を比較例と共に示す。洗浄槽および中和槽に代えてポリテトラフルオロエチレン製ビーカーを用い、沈降槽に代えてポリテトラフルオロエチレン製メスシリンダーを用いた。

30

【0050】

フッ素濃度などの測定方法を以下に示す。

〔フッ素濃度〕原水またはスラリーをサンプリングして吸引ろ過し、ろ液に含まれているフッ素濃度をイオンクロマトグラフ法（電気伝導度検出器）にて測定した。サンプルは必要に応じて希釈した。

【0051】

〔沈澱物の蛍光X線分析〕沈澱物をサンプリングして吸引ろ過する。ろ紙上の固形分を105℃で24時間乾燥し、乾燥粉末を乳鉢で粉碎して蛍光X線分析に供し、ガラスビード法によって定性分析した。

40

〔沈澱物の粉末X線回折〕沈澱物をサンプリングして吸引ろ過する。ろ紙上の固形分を105℃で24時間乾燥し、乾燥粉末を乳鉢で粉碎して粉末X線回折(XRD)測定に供した。測定条件は、X線管球：Cu、電圧：40kV、管電流：40mA、発散スリット1°、散乱スリット：1°、受光スリット：0.3mm、2 θ ：2°～70°、スキャンスピード：0.02°/sec。

【0052】

〔スラリーの固体濃度〕所定容量のスラリーをサンプリングする。定量ろ紙にて吸引ろ過する。回収物を105℃で24時間乾燥する。デシケーターにて放冷した後、固形分の重量を測定する。

〔沈降速度〕1Lのメスシリンダーにスラリーを入れる。必要に応じて高分子凝集剤を1

50

～5 mg/L添加する。多孔付き攪拌棒にて約1分間均一攪拌する。攪拌棒を取出してスラリーを静置沈降させる。一定時間経過後の沈降界面を記録し、単位時間あたりの界面の減少速度(＝沈降速度)を計算する。

〔安定容積〕十分に沈降分離した後の沈澱物の容積を計測する。スラリー全容積と沈澱物容積の比(%)を安定容積とする。

【0053】

〔実施例1〕

図1の処理工程に従って実施した。フッ素含有水(原水)1000 mLをビーカー(中和槽)に取り、これに炭酸カルシウム54 g/Lを投入し、30分間マグネティックスターラーにて攪拌した(中和工程)。pHは1.2から5.6に上昇した。反応後に高分子凝集剤を4 mg/L添加し、メスシリンダー(沈降槽)に移して2時間静置して沈降分離させた。上澄み液850 mLを処理水として廃棄し、スラリー状の中和沈澱物150 mLを回収した。回収した中和沈澱物をビーカー(高純度化槽)に移して原水800 mLと混合し、30分間攪拌して中和洗浄物を洗浄した(高純度化工程)。洗浄後に高分子凝集剤を2 mg/L添加し、メスシリンダーに移して1時間静置して沈降分離させた。沈降した濃縮沈澱物の一部を採取した。残りは再びビーカー(中和槽)に移し、炭酸カルシウムを添加し、30分間攪拌して中和反応させ、メスシリンダー(沈降槽)に移して2時間静置して沈降分離させた。処理後のpH＝5.8～6.2であった。上澄み液は処理水として廃棄し、スラリー状の中和沈澱物150 mLを回収した。回収した中和沈澱物をビーカー(高純度化槽)に移して原水800 mLと混合して洗浄した。このときのpH＝1.5であった。この操作を繰返し20回実施した。

【0054】

原水の含有イオンを表1に示す。処理条件を表2に示す。処理結果を表3および表4に示す。回収した濃縮沈澱物の化学成分を表5に示す。中和処理後に取り出した中和沈澱物のX線回折分析結果を図3に示す。5回繰返し処理して洗浄後に取り出した濃縮沈澱物について、X線回折分析結果を図4に示す。また、該濃縮沈澱物の走査型電子顕微鏡写真を図5に示す。粒子径5～10 μm、サイコロ型のCaF₂粒子が多数確認できた。

【0055】

表3に示すように、二次処理後の処理水のフッ素濃度は、処理数5回目以降で8.0 mg/L以下であり、排水基準に適合する。また、表4に示すように、本発明の処理方法は一次処理工程および二次処理工程の沈降速度は処理回数が多いほど早くなり、迅速に処理することができる。また、沈澱物の安定容積は概ね20～30%であり、沈澱物の処理が容易である。さらに、表5に示すように、回収した濃縮沈澱物のCaF₂純度は95 wt%であり、高純度のCaF₂を回収することができる。

【0056】

【表1】

イオン	F	Cl	Ni	Cr	Mo	W	Co	Fe	Al	SO4	PO4
原水 (mg/L)	23g/L	<10	2	1	1	<1	<1	1	<1	16	<10

(注) F以外の単位はg/L、その他はmg/L

【0057】

10

20

30

40

【表 2】

一次処理（高純度化）工程		二次処理（中和）工程	
原水量	730～900mL	一次処理水量	800～970mL
中和沈澱物返送量	100～300mL	CaCO ₃ 平均添加量	54g/L
反応時間	30分	反応時間	30～60分
高分子凝集剤	1～3mg/L	高分子凝集剤	2～5mg/L
沈降時間	30～60分	沈降時間	60分以上

10

【0058】

【表 3】

繰返回数	フッ素濃度 (mg/L)		スラリーの固体濃度 (g/L)	
	一次処理	二次処理	高純度化槽内	濃縮沈殿物
1	18000	14.0	40	330
5	15000	8.0	—	—
7	—	—	139	535
8	17000	3.4	145	484
10	14000	2.9	175	582
15	20000	3.5	87	416
17	20000	2.4	98	376
18	15000	2.6	121	447
20	3200	5.3	143	448

20

(注) フッ素濃度は一次処理後、二次処理後の処理水中の濃度

30

【0059】

【表 4】

繰返回数	一次処理（高純度化）工程		二次処理（中和）工程	
	沈降速度(m/h)	安定容積(%)	沈降速度(m/h)	安定容積(%)
1	10	12.0	濁り	10.5
5	4.2	25.0	2.0	24.5
10	3.9	28.0	3.6	22.2
15	8.4	20.4	4.3	20.6
20	8.1	30.2	6.0	21.7

40

【0060】

【表 5】

	Ca	F	C	O	Na	Si	Fe	S
回収物 (wt%)	48.9	46.2	2.63	1.86	0.21	0.02	0.01	0.02

(注) CaF_2 の純度95wt%

【0061】

〔比較例〕

10

実施例1と同様のフッ素含有水(原水)1000mLをビーカ(中和槽)に取り、炭酸カルシウム70gを投入し、30分間マグネティックスターラーにて攪拌した。このときのpH=5.5であった。反応後に高分子凝集剤を4mg/L添加し、メスシリンダー(沈降槽)に2時間静置して沈降分離した。上澄み液のフッ素濃度を測定したところ11mg/Lであった。一方、分離した濃縮スラリーを回収し、固形分を乾燥させて化学成分を測定したところ、 CaCO_3 が13wt%残留しており、 CaF_2 純度は85wt%であった。回収した CaF_2 の顕微鏡写真を図6に示す。図示するように、比較的小さい CaF_2 粒子が確認され、粒子形態もまばらであった。

【0062】

〔実施例2〕

20

図2の処理工程に従って実施した。二次処理後に回収したスラリー状の中和沈殿物150mLを高純度槽21に戻し、原水850mLを供給して洗浄した。高純度槽21の固形分濃度は80g/Lであり、pHは1.5であった。高純度槽21から抜き出したスラリー1000mLを半々に分岐し、一方(500mL)を第1凝集槽24に導入し、高分子凝集剤を添加した後に第1沈降槽22に導入した。30分間静置後に濃縮沈殿物スラリー75mLを抜き出して、第2中和槽25に導入し、炭酸カルシウム2.5gを添加した後に、脱水機26に導入し、脱水してフッ化カルシウム60wt%の固形分70gを回収した。分岐したスラリーの他方(500mL)を第1中和槽27に導入し、炭酸カルシウム25gを添加した。pHは1.5から6.2に上昇した。固形分濃度は130g/Lであった。これを第2凝集槽28に導入し、高分子凝集剤を2mg添加して第2沈降槽29に導入した。30分間静置して中和沈殿物120mL(スラリー固体濃度540g/L)を沈降分離して回収した。残液(380mL)を第3凝集槽30に導入し、高分子凝集剤2mgとポリ硫酸鉄0.1gを添加して第3沈降槽31に導入し、10分間静置後に沈殿物15mL(スラリー固体濃度15g/L)を沈降分離した。残液のフッ素濃度は3mg/Lであったので系外に放流した。

30

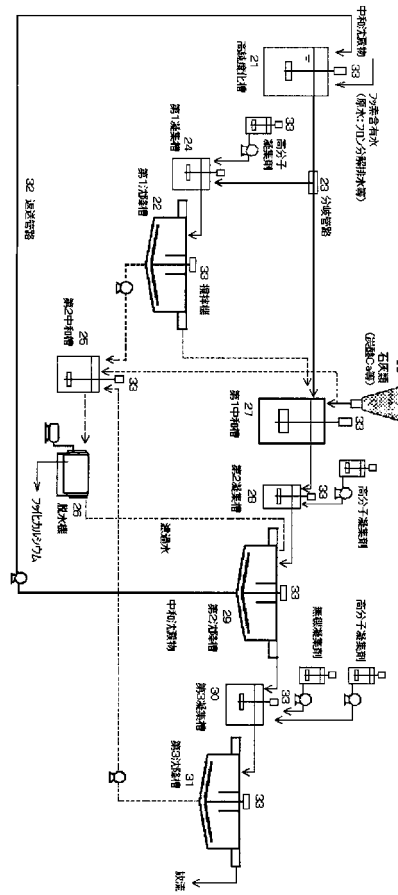
【符号の説明】

【0063】

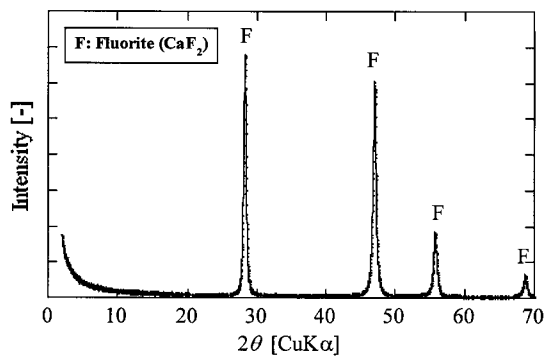
10－原水、11－高純度化槽、12－攪拌機、13－第1沈降槽、14－脱水機、15－中和槽、16－第2沈降槽、17－中和沈殿物、18－石灰類、21－高純度化槽、22－第1沈降槽、23－分岐管路、24－第1凝集槽、25－第2中和槽、26－脱水機、27－第1中和槽、28－第2凝集槽、29－第2沈降槽、30－第3凝集槽、31－第3沈降槽、32－返送管路、33－攪拌機。

40

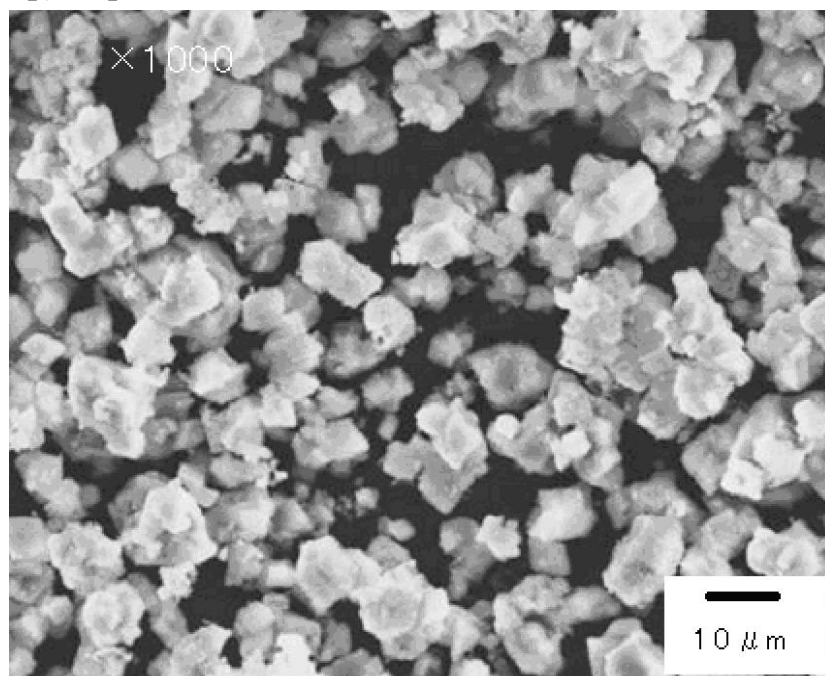
【圖 2】



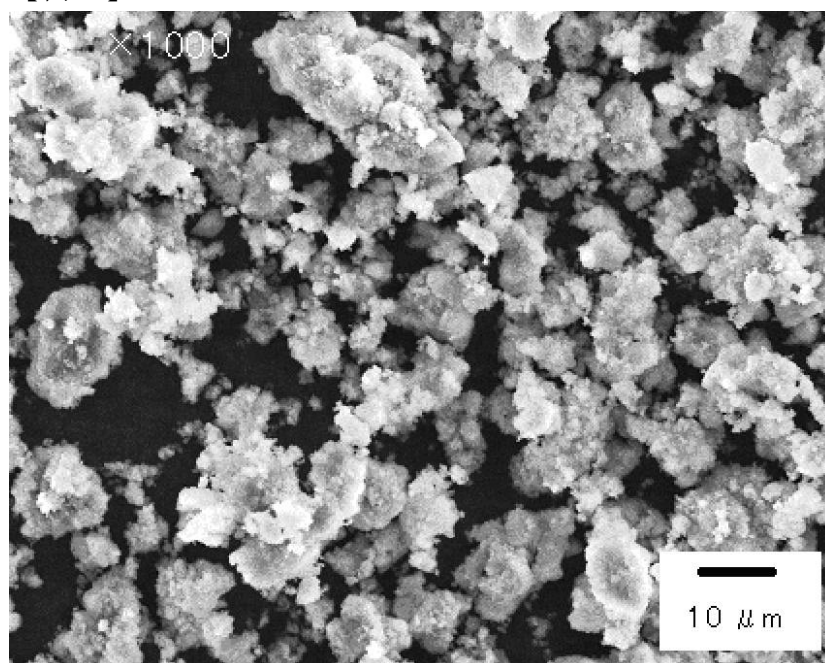
【图 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード (参考)

C O 1 F 11/22

Fターム(参考) 4D038 AA08 AB41 BA02 BA04 BA06 BB13 BB18
4G076 AA05 AB09 AB27 BA15 BB08 BD01 BE11 CA26