

(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
2010年11月25日(25.11.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/134573 A1

- (51) 国際特許分類:
C02F 1/58 (2006.01) C02F 11/00 (2006.01)
B09C 1/02 (2006.01) B09C 17/06 (2006.01)
B09C 1/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/058536
- (22) 国際出願日: 2010年5月20日(20.05.2010)
- (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 2009-122969 2009年5月21日(21.05.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社(DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 松岡隆晴(MATSUOKA Takaharu) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP). 前田巖(MAEDA Iwao) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP). 小泉道宣(KOIZUMI Michinobu) [JP/JP];

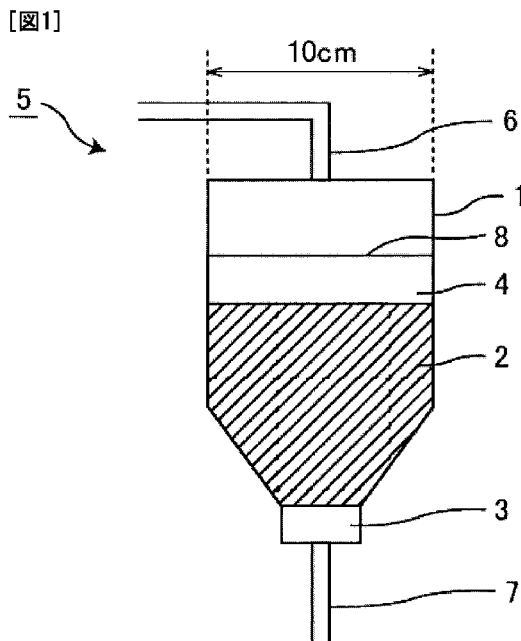
〒5668585 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP). 乙井健治(OTOI Kenji) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP).

- (74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所 (YASUTOMI & Associates); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番36号 Osaka (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, JP, 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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF,

[続葉有]

(54) Title: TREATMENT AGENT AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF, AND TREATMENT METHOD

(54) 発明の名称: 処理剤及びその製造方法、並びに、処理方法



(57) Abstract: Disclosed are a treatment agent and a treatment method which enable the removal of fluorine contained in a liquid waste in a simple manner and with high efficiency. Specifically disclosed are: a treatment agent which is characterized by comprising calcium hydrogenphosphate dihydrate (A) and particles (B) that carry calcium hydrogenphosphate dihydrate (A); a treatment method which is characterized by comprising a step of bringing a fluorine containing liquid to be treated into contact with the treatment agent to remove fluorine contained in the liquid; and a treatment method which is characterized by comprising a step of mixing a fluorine-containing soil with the treatment agent to insolubilize fluorine in the soil.

(57) 要約: 簡便、かつ効率よく排水中のフッ素を除去することができる処理剤及び処理方法を提供する。リン酸水素カルシウム二水和物(A)と、前記リン酸水素カルシウム二水和物(A)を担持した粒子(B)と、を含むことを特徴とする処理剤である。また、上記処理剤とフッ素を含有する処理対象水とを接触させて、該処理対象水中のフッ素を除去する工程を含むことを特徴とする処理方法、

及び、上記処理剤とフッ素を含有する土壌とを混合し、該土壌中のフッ素を不溶化する工程を含むことを特徴とする処理方法にも関する。

WO 2010/134573 A1



BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, 添付公開書類:
SN, TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： 処理剤及びその製造方法、並びに、処理方法 技術分野

[0001] 本発明は、処理剤及びその製造方法、並びに、処理方法に関する。

背景技術

[0002] フッ素はアルミニウムの電解精錬工程、リン酸肥料の製造工程、ステンレス鋼等のピクリング工程、シリコン等の電気部品の洗浄工程から排出される排水や、ごみ焼却場洗煙排水、石炭火力排煙脱硫排水等に含有されているが、既に排水基準が設定されており、その基準値をクリアするように除去処理が実施されている。

[0003] 現在、実用化されているフッ素の処理方法としては、カルシウム塩を添加して難溶性のフッ化カルシウム (CaF_2) を生成し沈殿分離する方法、アルミニウム塩を添加して水酸化アルミニウム ($\text{Al}(\text{OH})_3$) と共沈させ分離する方法、あるいはカルシウム塩による凝集沈殿方法とアルミニウム塩による凝集沈殿方法を組み合わせる方法が一般的である（例えば、非特許文献 1 参照。）。

[0004] 一方、最近では、フッ素の排水基準や環境基準が厳しくなり、フッ素を含む排水を高度に処理する必要が生じてきたが、従来のカルシウム塩による凝集沈殿方法では、排水基準である 8 mg/L 以下にすることは、非常に困難であった。

[0005] また、水酸化アルミニウムによる共沈方法では、凝集剤として硫酸バンド ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$) を添加する技術が知られている（例えば、特許文献 1 参照。）。しかしながら、これらの従来技術では、添加する硫酸バンドと同量以上の共沈物からなる汚泥と処理水とを分離処理する必要があり、さらには、分離した汚泥をフッ素が溶出しないような処置をした上で地中へ埋め立てるなど、煩雑な処理プロセスが必要であった。

[0006] これらの従来技術を解決するため、排水基準をクリアできるフッ素処理剤と

して、最近では、難溶性リン酸塩を用いて、排水中のフッ素をフルオロアパタイトとして固定化して除去する方法が開示されている（例えば、特許文献2及び3参照。）。

[0007] また、特許文献2によれば、リン酸塩類および／又はリン酸化合物の添加のみで、排水中のフッ素濃度を0.8 mg/L以下にできるとされている。

[0008] しかしながら、一般的にリン酸塩類および／又はリン酸化合物を用いて行う、フッ素を含む排水の処理方法は、リン酸塩類および／又はリン酸化合物とフッ素が、それらの化学組成から決定される比率で複合塩を形成することを特徴としており、最大で化学両論量のフッ素を除去することができるが、そのためには、実質的にリン酸塩類および／又はリン酸化合物を微細な粉末にして使用する必要がある。

[0009] 微細な粉末状のリン酸塩類および／又はリン酸化合物と、フッ素を含む排水を接触させるための処理プロセスとしては、分散方式の接触槽を用いる例が挙げられる（例えば、特許文献4及び5参照。）。

[0010] また、より簡便な処理方法としては、上述の微細な粉末状のリン酸塩類および／又はリン酸化合物を密に充填した充填層に、フッ素を含む排水を流通させてフッ素を除去するプロセスが一般的である。

[0011] ところで、フッ素の溶出を抑制するための技術として、フッ素汚染土壌中のフッ素を不溶化する処理剤として、リン酸水素カルシウム二水和物の粉状粒子を水に懸濁処理して、その粒子表面を活性化したものが開示されている（例えば、特許文献6参照。）。また、含有フッ素の溶出を低減させる石膏の処理方法として、フッ素を含有する石膏を、該石膏中の硫酸カルシウム二水和物100質量部あたり1～5質量部の割合となる量のリン酸水素カルシウム二水和物の存在下に、水中で所要期間養生した後、回収する方法が開示されている（例えば、特許文献7参照。）。

先行技術文献

特許文献

[0012] 特許文献1：特開2005-324137号公報

特許文献2：特許第3504248号公報

特許文献3：特開2004-358309号公報

特許文献4：特開2004-122113号公報

特許文献5：特開2006-305555号公報

特許文献6：特開2007-216156号公報

特許文献7：特開2008-297172号公報

非特許文献

- [0013] 非特許文献1：朝田裕之、恵藤良弘、「フッ素とホウ素の処理技術」、環境技術、2000年、vol. 29、No. 4、p. 283-289

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0014] しかしながら、特許文献4及び5のように、接触槽で微細な粉末状のリン酸塩類および／又はリン酸化合物を分散させる方法は、リン酸塩類および／又はリン酸化合物とフッ素を反応させながら、それらの流出を抑制することを特徴としているが、リン酸塩類および／又はリン酸化合物に対し、フッ素を化学両論量比まで固定化するためには、できるだけリン酸塩類および／又はリン酸化合物を微粉化して使用する必要があり、そのような微粉は処理速度を低下させる場合があった。
- [0015] また、上述したように、微細な粉末状のリン酸塩類および／又はリン酸化合物を密に充填した充填層に、フッ素を含む排水を流通させてフッ素を除去する方法は、充填するリン酸塩類および／又はリン酸化合物が微粉状であればあるほど、充填層の透水性が低下するだけでなく、圧力損失が大きいために、充填層を耐圧仕様にしなければならないという課題や、微細な粉末であるため、水に懸濁した状態となり、水と分離しにくいという課題があった。
- [0016] 逆に、充填するリン酸塩類および／又はリン酸化合物を粒状にし、その粒度を大きくして透水性を上げた充填層とすると、リン酸塩類および／又はリン酸化合物は、その粒子の表面でフッ素と反応するので、リン酸塩類および／又はリン酸化合物の単位重量当りのフッ素除去量が低下する課題があった。

[0017] 本発明は、上述のような従来の方法における課題を解決して、簡便、かつ効率よく排水中のフッ素を除去することができる処理剤及び処理方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0018] 本発明は、リン酸水素カルシウム二水和物（A）と粒子（B）とを含み、リン酸水素カルシウム二水和物（A）が粒子（B）に担持されていることを特徴とする処理剤である。

[0019] 本発明はまた、上記処理剤を製造する方法であって、リン酸水素カルシウム二水和物（A）及び粒子（B）を、傾胴型重力式ミキサーを用いて混合する工程を含む処理剤の製造方法でもある。

[0020] 本発明は更に、上記処理剤とフッ素を含有する処理対象水とを接触させて、該処理対象水中のフッ素を除去する工程を含む処理方法でもある。

[0021] 本発明はそして、上記処理剤とフッ素を含有する土壌とを混合し、該土壌中のフッ素を不溶化する工程を含む処理方法でもある。

以下に本発明を詳述する。

[0022] 本発明は、リン酸水素カルシウム二水和物（A）と粒子（B）（但し、リン酸水素カルシウム二水和物（A）の粒子を除く）とを含む処理剤である。リン酸水素カルシウム二水和物（A）が粒子（B）に担持されていることによって、本発明の処理剤にフッ素を含む処理対象水を透水することで、長期にわたって粉末状のリン酸水素カルシウム二水和物（A）が実質的に流出せず、更に、長期にわたって透水性に優れ、かつ、長期にわたって処理水中のフッ素濃度を 0.8 mg/L 以下にすることができる。ここで、担持とは、担体である粒子（B）がリン酸水素カルシウム二水和物（A）を担ぐように支持することをいう。

[0023] 本発明の処理剤は、粉末状のリン酸水素カルシウム二水和物（A）と粒子（B）とを混合することにより得られ、リン酸水素カルシウム二水和物（A）が粒子（B）に担持されており、従って粒径が大きいのでダマ（凝集物）になりにくく、透水性に優れるものとなる。また、リン酸水素カルシウム二水

和物（A）を粒子（B）に担持させることによって、飛散しにくい処理剤となり、取り扱い性に優れるものとなる。更に、リン酸水素カルシウム二水和物（A）自体の粒径は小さい状態（微粉状態）で保持されるため、フッ素除去量も充分なものとなる。

[0024] 本発明の処理剤は、リン酸水素カルシウム二水和物（A）を含むため、該処理剤に水等を接触させることで、水等の中のフッ素を除去することができる。また、フッ素汚染土壌と混合すると、該フッ素汚染土壌中のフッ素をフッ素アパタイトとして不溶化することができ、土壌からのフッ素の溶出を抑制することができる。リン酸水素カルシウム二水和物（A）は、フッ素汚染土壌中のフッ素をフッ素アパタイトとして不溶化することに対して、特に優れた効果を発揮する。例えば、リン酸カルシウム（ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ）にもフッ素汚染土壌中のフッ素を不溶化する作用効果は認められるが、リン酸水素カルシウム二水和物（A）と比較すると劣るものである。

[0025] フッ素アパタイト自体は天然のリン鉱石の主成分であり、他に有機物質や重金属類等を使用しないこともあって、かかる本発明の処理剤によると、二次的な環境汚染を引き起こすことなく、簡単な作業で、経済的に、且つ確実にフッ素汚染土壌からのフッ素の溶出量を土壌環境基準の 0.8 mg/L 以下に低減することができる。

[0026] 上記処理剤は、粒子（B）100質量部に対して、リン酸水素カルシウム二水和物（A）が1～100質量部であることが好ましい。上記範囲に設定することによって、リン酸水素カルシウム二水和物（A）が粒子（B）に効率よく担持され、より透水性、フッ素除去性に優れる処理剤となる。より好ましくは、粒子（B）100質量部に対して、リン酸水素カルシウム二水和物（A）5～50質量部であり、更に好ましくは、7～15質量部である。

[0027] 上記リン酸水素カルシウム二水和物（A）は、粉末であることが好ましく、その平均粒子径が $30 \sim 70 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。上記範囲の平均粒子径であることによって、効率的にリン酸水素カルシウムが粒子（B）に担持されるとともに、フッ素除去性に優れる処理剤とすることができる。

- [0028] 上記リン酸水素カルシウム二水和物（A）の平均粒子径は、日機装株式会社製のマイクロトラック 9320HRA を用いて、レーザー回折錯乱法により測定したものである。
- [0029] 上記リン酸水素カルシウム二水和物（A）は、粒子表面を活性化したものであることも好ましい形態の一つである。上記フッ素を不溶化する作用は、リン酸水素カルシウム二水和物（A）の粉状粒子を水に懸濁処理してその粒子表面を活性化するとより増大する。
- [0030] リン酸水素カルシウム二水和物（A）の粉状粒子を水に懸濁して攪拌又は振とうすることにより懸濁液から回収した粒子は、その表面に大きさが数十 nm 程度の多数の微細結晶を均一に析出した構造のものとなる。このような粒子はその表面が活性化されており、例えば、フッ素汚染土壤中のフッ素をより効率的に不溶化することができる。したがって、本発明の処理剤に用いるリン酸水素カルシウム二水和物（A）としては、リン酸水素カルシウム二水和物（A）の粉状粒子を水に懸濁処理してその粒子表面を活性化したものが好ましい。
- [0031] 上記粒子（B）は、リン酸水素カルシウム二水和物（A）を担持可能な粒子である。リン酸水素カルシウム二水和物（A）が粒子（B）に担持されることによって、透水性、フッ素除去性に優れる処理剤とすることができる。
- [0032] 上記粒子（B）としては、例えば、一般的に水の浄化に用いられる濾過砂、濾過砂利等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。粒子（B）として、砂を用いることも好ましい。
- [0033] 上記粒子（B）は、実質的に、粒子径が 0.3 ～ 3.0 mm の粒子であることが好ましく、実質的に粒子径が 0.3 ～ 3.0 mm の粒子のみからなることがより好ましい。粒子（B）としては、粒子（B）全体の 90 質量%以上の粒子が 0.3 ～ 3.0 mm の粒子径を有するものであることが好ましく、より好ましい比率は 99 質量%以上であり、更に好ましい比率は 99.9 質量%以上である。粒子（B）は、粒子径が 0.3 mm 未満である粒子を含まず、粒子径が 3.0 mm を超える粒子を含まないことが特に好ましい。粒子

径が上記範囲であることによって、リン酸水素カルシウム二水和物（A）が効率的に担持されるため、より透水性、含フッ素化合物の除去性に優れる処理剤とすることができる。粒子（B）は、実質的に、粒子径が2.8mmを超える粒子を含まないことが最も好ましい。

[0034] 上記粒子（B）の粒子径は、標準ふるい器（JIS Z8801、呼び寸法：0.3～3.0mm、ふるい器の大きさ：φ200、深さ45mm）を用いて手動でふるい分け試験を行い求める。粒子径が2.8mmを超える粒子を含まないようにする場合には、呼び寸法2.8mmのふるい器を用いる。

[0035] 上記粒子（B）は、均等係数が1.5以下であることが好ましい。均等係数が上記範囲であることによって、効率的にリン酸水素カルシウム二水和物（A）が担持され、より透水性に優れ、かつ上記含フッ素化合物の除去性に優れる処理剤とすることができる。

上記粒子（B）の均等係数は、JWWA A103-1：2004に沿って測定する。

[0036] 本発明の処理剤は、本発明の目的を損なわない範囲で、所望によりリン酸水素カルシウム二水和物（A）及び粒子（B）以外の成分を含むものであってもよいが、リン酸水素カルシウム二水和物（A）及び粒子（B）が合計で99質量%以上を占めるものが好ましい。

[0037] 本発明の処理剤は、フッ素含有水用の処理剤であることが好ましく、フッ素含有土壌用の処理剤であることも好ましい。

[0038] 本発明は、上記処理剤を製造する方法であって、該製造方法は、リン酸水素カルシウム二水和物（A）及び粒子（B）を傾胴型重力式ミキサーを用いて混合する工程を含む処理剤の製造方法でもある。

[0039] 傾胴型重力式ミキサーは、リン酸水素カルシウム二水和物（A）及び粒子（B）を混合するための混合容器が傾胴機構に取り付けられたものであり、一般的に傾胴型重力式ミキサーと称されるものであればよい。傾胴機構とは、上記混合容器を傾斜させるための機構である。

- [0040] 傾胴型重力式ミキサーの形態としては、例えば、截頭円錐形状の容器を合体させ、一端部を開口させると共に、他端部を閉塞させた混合容器を傾胴機構に取り付け、該混合容器の内周壁に混合するための羽根を取り付けたもの等が挙げられる。上記混合容器は、回転可能であることが好ましい。
- [0041] 上記リン酸水素カルシウム二水和物（A）及び粒子（B）を混合する場合、通常、傾胴機構を作動させてドラムの開口部を上方に向け、混合容器を一定方向に回転させながらリン酸水素カルシウム二水和物（A）及び粒子（B）を投入する。投入された各材料は羽根により持ち上げられては下方に落とされるという動作が繰り返されて混合される。
- 傾胴型重力式ミキサーは、投入された材料の挙動によって混合が促進されるため、リン酸水素カルシウム二水和物（A）が粒子（B）に担持された状態を良好に保持しながら混合することができる。そのため、上記処理剤の製造に特に優れた効果を発揮する。
- [0042] 上記処理剤の製造方法としては、リン酸水素カルシウム二水和物（A）及び粒子（B）を傾胴型重力式ミキサーの混合容器中に入れ、必要に応じて水を添加し、混合することが好ましい。
- [0043] 本発明は、上記処理剤とフッ素を含有する処理対象水とを接触させて、該処理対象水中のフッ素を除去する工程を含む処理方法（以下、「フッ素除去処理方法」ともいう。）でもある。
- [0044] 上記処理対象水と処理剤との接触は、処理対象水に処理剤を添加する回分式の接触であってもよいし、処理剤を充填したカラムに処理対象水を流通させる連続式の接触であってもよい。また、回分式の接触で複数回処理してもよいし、連続式の接触で複数回処理してもよいし、回分式の接触と連続式の接触を組み合わせた処理をしてもよい。なお、連続式の接触における充填カラムは、移動層式、固定層式、又は、流動層式のいずれであってもよい。
- [0045] 本発明のフッ素除去処理方法は、フッ素濃度が 0.8 mg/L 以下の処理水を回収する工程を含むものであってもよい。上記処理剤は透水性及び反応効率に優れるため、処理対象水に含有されているフッ素を効率よく除去し、水

中のフッ素濃度を 0.8 mg/L 以下にできる。また、上記処理剤は、リン酸水素カルシウム二水和物（A）が比較的粒径の大きい粒子（B）に担持されているため、処理対象水が懸濁することを抑制することができ、処理剤と処理水とを容易に分離することができる。

[0046] 処理対象水のフッ素含有量は特に限定されず、含有量が少なくても、また、多くても優れたフッ素除去能を発揮することができるが、例えば、 0.1 mg/L 以上であることが好ましい。本発明の効果をより発揮する観点からは、 0.8 mg/L を超えるものであることがより好ましい。

[0047] 本発明において、フッ素含有水中のフッ素イオン濃度は、JIS K0102に準拠した方法により測定することができる。

[0048] 上記処理剤と接触させる処理対象水としては、フッ素を含有する水（フッ素含有水）であれば特に限定されないが、工場排水、温泉水、河川の水等が挙げられる。工場排水としては、シリコンウェハ製造工場、半導体製造工場等から排出されるフッ素含有排水、金属工場から排出される酸洗排水、アルミニウム表面処理排水、フッ酸製造排水、肥料製造排水、ごみ焼却排水等が挙げられる。

[0049] 上記処理対象水は、フッ素イオンの高い除去効率を得られる点で、pHが3以上であることが好ましい。従って、本発明のフッ素除去処理方法によって得られる処理水（以下、単に「処理水」ともいう。）もpHが3以上であることが好ましい。上記pHはいずれも4以上であることがより好ましい。上記処理対象水又は処理水のpHが3未満である場合、若しくは、各工程中にpHが3未満となる場合、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム等でpHを3以上に調整してもよい。

[0050] また、上記処理対象水及び処理水は、pHが11以下であることが好ましい。pHが11を超えると、リン酸水素カルシウム二水和物（A）とフッ素イオンとの反応が進行しにくくなるおそれがある。上記フッ素含有水又は処理水のpHが11を超える場合、若しくは、各工程中にpHが11を超える場合、塩酸等でpHを11以下に調整してもよい。

- [0051] 上記フッ素除去処理方法によれば、リン酸水素カルシウム二水和物（A） 1 g あたりのフッ素除去量を $1 \text{ mg} - \text{F} / \text{g}$ 以上、好ましくは $10 \text{ mg} - \text{F} / \text{g}$ 以上とすることができる。
- [0052] 本発明のフッ素除去処理方法は、処理対象水にカルシウムイオンを添加してフッ化カルシウム（ CaF_2 ）を生成させる工程、及び、生成したフッ化カルシウムを除去してフッ素イオン濃度が低減された処理対象水を回収する工程を含むものであってもよい。これらの工程は、処理剤とフッ素を含有する処理対象水とを接触させて、該処理対象水中のフッ素を除去する工程の前に行うことが好ましい。これらの工程は、比較的低コストであるカルシウム化合物を使用するため、特に処理対象水のフッ素イオン濃度が高い場合にコストを削減できる。上記カルシウムイオンは、消石灰（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）、炭酸カルシウム（ CaCO_3 ）、塩化カルシウム（ CaCl_2 ）等のカルシウム化合物として添加されることが好ましい。
- [0053] 上記処理水は、フッ素が十分に除去されたものとなり、フッ素濃度が低く（例えば、 $0.8 \text{ mg} / \text{L}$ 以下）、環境基準を満たすものとなる。
- [0054] 本発明は更に、上記処理剤とフッ素を含有する土壌とを混合し、該土壌中のフッ素を不溶化する処理方法（以下、「フッ素不溶化処理方法」ともいう。）でもある。上記処理剤とフッ素を含有する土壌とを混合する場合、リン酸水素カルシウム二水和物（A）は土壌中に存在する可溶性のフッ素イオンと反応して、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ で表されるフルオロアパタイトを形成して不溶化する。
- リン酸水素カルシウム二水和物（A）単独でフッ素を含有する土壌と混合する場合、リン酸水素カルシウムがダマ（凝集物）になり、十分に分散させることができない。しかしながら、本発明の処理剤は、リン酸水素カルシウムが粒子（B）に担持されているため、分散性に優れ、効率よくフッ素含有土壌と混合することができる。
- [0055] 上記フッ素不溶化処理方法は、例えば、リン酸水素カルシウム二水和物（A）及び粒子（B）を混合して上記処理剤を製造する工程と、上記処理剤をフ

ッ素を含有する土壤に添加する工程と、添加された処理剤とフッ素を含有する土壤を混合する工程とを含むものであることが好ましい。

[0056] リン酸水素カルシウム二水和物（A）及び粒子（B）を混合して上記処理剤を製造する方法は特に限定されず、例えば、上述の傾胴型重力式ミキサーを用いる方法等が挙げられる。

[0057] 上記フッ素を含有する土壤のフッ素溶出量は、特に限定されないが、例えば、 0.1 mg/L 以上、さらには 0.8 mg/L 以上であってもよい。

[0058] 上記土壤としては、例えば、土又は汚泥であることが好ましい。

[0059] 上記土としては、一般的に土と称されるものであれば、特に限定されず用いることができ、例えば、砂土、砂壤土、壤土、埴壤土、埴土等のいずれも使用することができる。さらに、水成岩粉碎物、軽石粉碎物及び火山灰土等を適宜混合して調整した土等も挙げられる。また、家庭園芸で用土として用いられる土等でもよい。

[0060] 上記汚泥としては、例えば、下水処理場の処理過程や工場の廃液処理過程などで生じる、有機質の最終生成物が凝集して出来た固体を挙げることができ、これをスラッジともいう。また、好気性菌などの微生物群によって水処理を行ったときに生じる微生物の集塊である活性汚泥等も挙げられる。

発明の効果

[0061] 本発明の処理剤は、上記構成よりなるものであるため、簡便に且つ経済的に、フッ素が充分に除去された処理水を得ることができるし、また、処理された土壤からのフッ素の溶出量を土壤環境基準の 0.8 mg/L 以下にすることができる。

図面の簡単な説明

[0062] [図1] 図1は、実施例1における濾過装置を示す模式図である。

[図2] 図2は、比較例1における濾過装置を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0063] 以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0064] (実施例 1)

傾胴型重力式ミキサー（容量 110 L）に、急速濾過用砂（トーケミ製、「日本水道協会規格 JWWA A103-1:2004 規格品、有効径：0.6 mm、均等係数：1.5 以下、最大径 2.8 mm 以下、最小径 0.3 mm 以上」）及びリン酸水素カルシウム二水和物の粉末（太平化学産業製、「平均粒径：54 μ m」（以下、DCPD という。））の合計 100 質量部当たり、急速濾過用砂を 90 質量部、DCPD を 10 質量部の割合で投入し、3 分間混合を行った。

[0065] 図 1 は、実施例 1 に係る濾過装置を示す模式図である。図 1 に示す通り、ガラス製カラム筐体 1（ ϕ 10 cm）に、上記混合により得られた急速濾過用砂と DCPD との混合物 2 及びガラスウール 3 を充填して濾過装置 5 とした。

次に、フッ素を含む処理対象水を流速 50 mL/min にて、濾過装置 5 の上部に接続した管 6 から注入し、装置下部に接続した管 7 より処理水を得た。フッ素を含む処理対象水 4 は、図 1 中に示すように、カラム筐体 1 中で混合物 2 に透水させることで処理が行われる。本実施例において、混合物 2 の透水性は、水面 8 の水位の変化で評価した。表 1 に処理対象水の流量、フッ素濃度及び水位、ならびに、処理水の流量とフッ素濃度を示す。なお、フッ素を含む処理対象水及び処理水中のフッ素濃度は、JIS K0102 に準拠した方法により測定した。

[0066] [表 1]

処理日数	対象水			処理水	
	流量 (mL/min)	水位	フッ素濃度 (mg/L)	流量 (mL/min)	フッ素濃度 (mg/L)
1 日	50	変化せず	3.3	50	0.4
10 日	50	変化せず	3.0	50	0.3
30 日	50	変化せず	2.9	50	0.2
60 日	50	変化せず	3.1	50	0.1
90 日	50	変化せず	3.3	50	0.1
120 日	50	変化せず	3.8	50	0.2

[0067] 透水開始から 120 日経っても、処理水のフッ素濃度は環境基準値以下に維

持された。また、120日後でも水位は変化しなかった。すなわち、透水性は変化しなかった。

[0068] (実施例2)

傾胴型重力式ミキサー（容量110L）に、土木・建築用途として使用されているモルタル・コンクリート等用の一般的な砂（有効径：0.1～5mm、最大径3.0mm超、5.0mm以下）及びDCPDの合計100質量部当たり、砂を90質量部、DCPDを10質量部の割合で投入し、3分間混合を行った。

[0069] 実施例1と同様にして、得られた混合物をガラス製カラム筐体に充填し、濾過装置を作成し、フッ素を含む処理対象水を濾過装置の上部から注入して、透水性を評価し、フッ素濃度を測定した。結果を表2に示す。

[0070] [表2]

処理日数	対象水			処理水	
	流量 (mL/min)	水位	フッ素濃度 (mg/L)	流量 (mL/min)	フッ素濃度 (mg/L)
1日	50	1cm上昇	3.2	45	0.8

[0071] 実施例1及び実施例2の結果を対比すると、急速濾過用砂にDCPDを担持させたほうが一般的な砂にDCPDを担持させるよりも、透水性が優れる。これらの結果は、担体となる粒子（B）の粒子径が透水性の向上に重要であることを示す。また、急速濾過用砂が一般的な砂よりも多くの水分を含有することも注目される。しかし、本発明者らが行った実験では一般的な砂を純水に浸してからDCPDと混合すると一部のDCPDの凝集が観察された。

[0072] (比較例1)

急速濾過用砂とDCPDとの混合物の代わりに、DCPDを単独で用いたこと以外は、実施例1と同様の方法で実験を行った。図2に示すように、ガラス製カラム筐体1（φ10cm）に、DCPD9及びガラスウール3を充填して濾過装置5aとした。DCPDは、実施例1と同一である。

次に、フッ素を含む対象水を、流速50mL/minにて装置上部に接続した管6から注入したところ、注入後まもなくフッ素を含む処理対象水の水面

8が上昇して装置上面まで達したため、処理水は得られなかった。表3に処理対象水の流量、フッ素濃度及び水位、ならびに、処理水の流量とフッ素濃度を示す。なお、処理水は得られなかったため、処理水のフッ素濃度は測定不可能であった。

[0073] [表3]

処理時間	対象水			処理水	
	流量 (mL/min)	水位	フッ素濃度 (mg/L)	流量 (mL/min)	フッ素濃度 (mg/L)
1分	50	直ちに上昇	3.2	0	—

[0074] (比較例2)

傾胴型重力式ミキサー（容量110L）に、手芸・装飾用途として一般的に使用されている材質がガラスおよび樹脂であるビーズ（有効径：2～4mm）及びDCPDの合計100質量部当たり、ビーズを90質量部、DCPDを10質量部の割合で投入し、3分間混合を行った。

[0075] 実施例1と同様にして、得られた混合物をガラス製カラム筐体に充填し、濾過装置を作成し、フッ素を含む処理対象水を濾過装置の上部から注入したところ、ビーズが浮遊し始め、濾過装置上部の処理水が白濁した。実施例1と同様にして、透水性を評価し、フッ素濃度を測定した。結果を表4に示す。これらの結果は、DCPDがビーズに十分に担持されないことを示す。

[0076] [表4]

処理時間	対象水			処理水	
	流量 (mL/min)	水位	フッ素濃度 (mg/L)	流量 (mL/min)	フッ素濃度 (mg/L)
1分	50	変化せず	3.2	50	3.0

産業上の利用可能性

[0077] 本発明の処理剤は、上記構成よりなるものであるため、電気めっき業、半導体製造業、電子管製造業、ガラス工業等のフッ素を含有する水や、フッ素を含有する土壌が生成される分野において好適に利用可能である。

符号の説明

[0078] 1：ガラス製カラム筐体

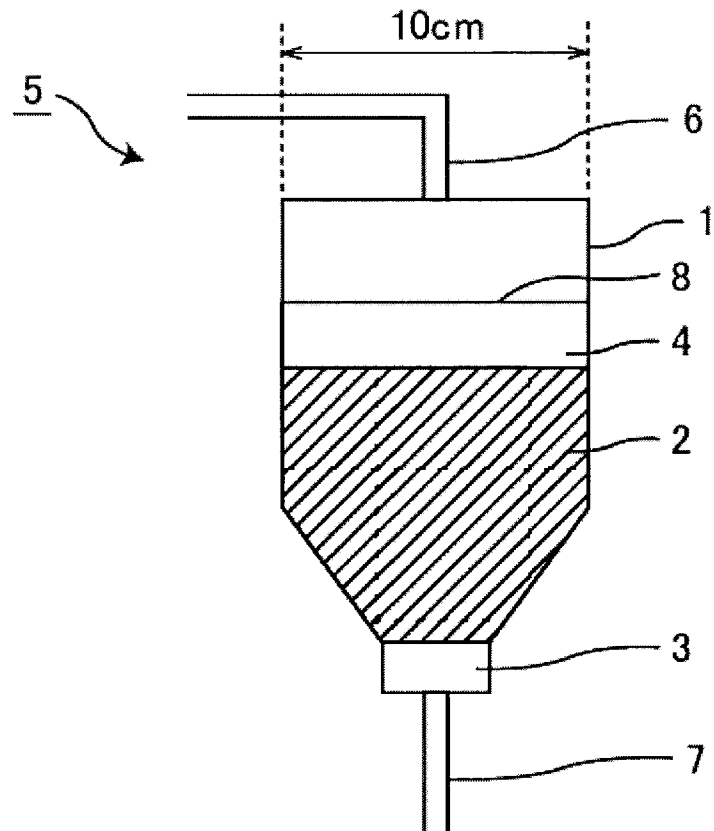
2：急速濾過用砂とDCPDとの混合物

- 3 : ガラスウール
- 4 : フッ素を含む処理対象水
- 5、5 a : 濾過装置
- 6、7 : 管
- 8 : 水面
- 9 : D C P D

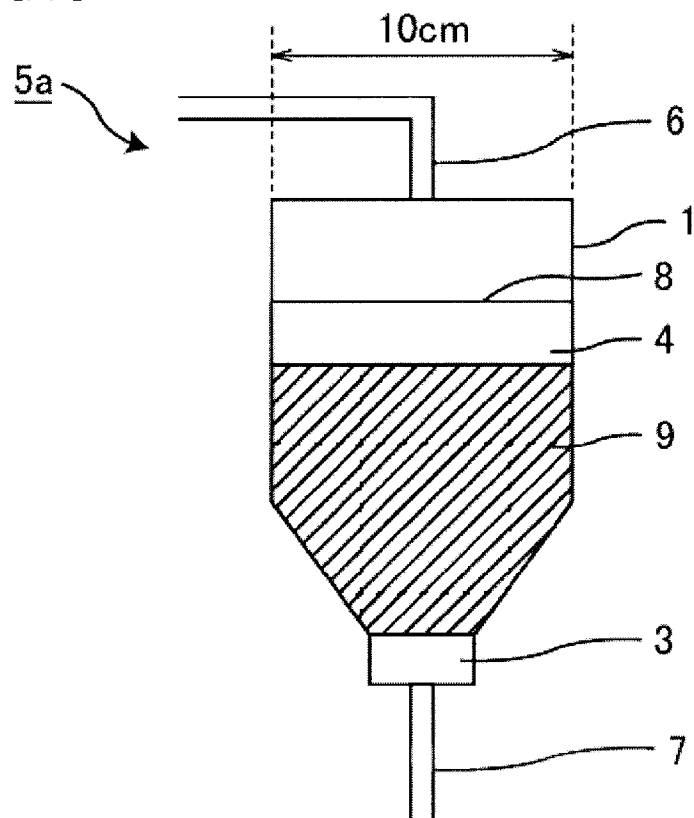
請求の範囲

- [請求項1] リン酸水素カルシウム二水和物（A）と粒子（B）とを含み、リン酸水素カルシウム二水和物（A）が粒子（B）に担持されていることを特徴とする処理剤。
- [請求項2] 粒子（B）は、実質的に、粒子径が0.3～3.0mmの粒子である請求項1記載の処理剤。
- [請求項3] 粒子（B）は、均等係数が1.5以下である請求項1又は2記載の処理剤。
- [請求項4] リン酸水素カルシウム二水和物（A）は、平均粒子径が30～70 μ mである請求項1、2又は3記載の処理剤。
- [請求項5] 請求項1、2、3又は4記載の処理剤を製造する方法であって、リン酸水素カルシウム二水和物（A）及び粒子（B）を、傾胴型重力式ミキサーを用いて混合する工程を含むことを特徴とする処理剤の製造方法。
- [請求項6] 請求項1、2、3又は4記載の処理剤とフッ素を含有する処理対象水とを接触させて、該処理対象水中のフッ素を除去する工程を含むことを特徴とする処理方法。
- [請求項7] 請求項1、2、3又は4記載の処理剤とフッ素を含有する土壌とを混合し、該土壌中のフッ素を不溶化する工程を含むことを特徴とする処理方法。
- [請求項8] 前記土壌は、土又は汚泥である請求項7記載の処理方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/058536

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C02F1/58(2006.01)i, B09C1/02(2006.01)i, B09C1/08(2006.01)i, C02F11/00(2006.01)i, C09K17/06(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)

C02F1/58-1/64, C02F11/00-11/20, B09B1/00-B09C1/10, B01F9/00-13/10

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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.
Y	Masamoto TAFU, Tetsuji CHOJI, "Reaction of Calcium Hydrogenphosphate Dihydrate (DCPD) with a Solution Containing a Small Amount of Fluoride", Journal of the Ceramic Society of Japan, 01 May 2005 (01.05.2005), vol.113, no.1317, pages 363 to 367	1-8
Y	JP 2004-358309 A (NGK Insulators, Ltd.), 24 December 2004 (24.12.2004), examples 1 to 5 (Family: none)	1-8
Y	JP 2007-216156 A (Institute of National Colleges of Technology, Japan), 30 August 2007 (30.08.2007), claims (Family: none)	1-8

☒ 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
08 June, 2010 (08.06.10)

Date of mailing of the international search report
22 June, 2010 (22.06.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/058536

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 58-199091 A (Hitachi Plant Engineering & Construction Co., Ltd.), 19 November 1983 (19.11.1983), claims; page 2, lower left column, lines 18 to 20 (Family: none)	1-8
Y	JP 2001-232167 A (Yugen Kaisha Shimooka Kogyo), 28 August 2001 (28.08.2001), claims; paragraph [0015]; fig. 1 to 2 (Family: none)	1-8

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, B09C1/02(2006.01)i, B09C1/08(2006.01)i, C02F11/00(2006.01)i, C09K17/06(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. C02F1/58-1/64, C02F11/00-11/20, B09B1/00-B09C1/10, B01F9/00-13/10

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 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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
Y	袋布昌幹, 丁子哲治, リン酸水素カルシウム二水和物（DCPD）と水溶液中低濃度フッ化物イオンとの反応, Journal of the Ceramic Society of Japan（日本セラミックス協会学術論文誌）, 2005.05.01, Vol.113, No.1317, P.363-367	1-8
Y	JP 2004-358309 A（日本碍子株式会社）2004.12.24, 実施例1～5（ファミリーなし）	1-8

☒ 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

0 8 . 0 6 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 2 . 0 6 . 2 0 1 0

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）

目代 博茂

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

4 D

9 6 3 0

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
Y	JP 2007-216156 A (独立行政法人国立高等専門学校機構) 2007. 08. 30, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 58-199091 A (日立プラント建設株式会社) 1983. 11. 19, 特許請求の範囲、第 2 頁左下欄第 18~20 行 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2001-232167 A (有限会社下岡工業) 2001. 08. 28, 特許請求の範囲、段落 0015、図 1~2 (ファミリーなし)	1-8