

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4139600号
(P4139600)

(45) 発行日 平成20年8月27日 (2008. 8. 27)

(24) 登録日 平成20年6月13日 (2008. 6. 13)

(51) Int. Cl.

F I

C O 2 F 1/58 (2006. 01)
B O 1 D 9/02 (2006. 01)
C O 2 F 1/52 (2006. 01)
C O 2 F 1/60 (2006. 01)
C O 2 F 1/62 (2006. 01)

C O 2 F 1/58 Z A B M
 C O 2 F 1/58 R
 B O 1 D 9/02 G O 1 B
 B O 1 D 9/02 G O 2 E
 B O 1 D 9/02 G O 3 B

請求項の数 3 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-29818 (P2002-29818)
 (22) 出願日 平成14年2月6日 (2002. 2. 6)
 (65) 公開番号 特開2003-225680 (P2003-225680A)
 (43) 公開日 平成15年8月12日 (2003. 8. 12)
 審査請求日 平成16年9月27日 (2004. 9. 27)

(73) 特許権者 000004400
 オルガノ株式会社
 東京都江東区新砂 1 丁目 2 番 8 号
 (74) 代理人 110000589
 特許業務法人センタ国際特許事務所
 (74) 代理人 100112586
 弁理士 橋本 幸治
 (72) 発明者 清水 和彦
 東京都江東区新砂 1 丁目 2 番 8 号 オルガ
 ノ株式会社内

審査官 富永 正史

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ素を含む排水の処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フッ素およびリンを含む排水とカルシウム含有液とを晶析反応槽に供給し、該晶析反応槽内の pH を 3 ~ 4 に維持しつつ、該晶析反応槽内の種晶上にフッ化カルシウムを析出させてペレットを形成させ、フッ素が低減された 1 次処理水を生じさせる晶析処理を行い、次いで、該 1 次処理水に凝集剤を添加して、該 1 次処理水中のフッ素およびリンを凝集沈殿させ、フッ素およびリンが低減された最終処理水を生じさせる凝集沈殿処理を行う、排水処理方法。

【請求項 2】

凝集沈殿処理において、1 次処理水が pH 6 ~ 9 に調整される、請求項 1 記載の排水処理方法。

【請求項 3】

凝集沈殿処理において、1 次処理水に、リン化合物またはリン化合物のイオンが添加される、請求項 1 又は 2 記載の排水処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、フッ素を含む排水から、フッ素が低減された処理水を生じさせる、排水処理方法に関する。また、本発明は、フッ素および共存物質を含む排水から、フッ素および共存物質が低減された処理水を生じさせる、排水処理方法に関する。

10

20

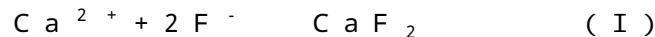
【 0 0 0 2 】

【 従来の技術 】

工場などからの排水の水質については厳しい制限がなされているが、その規制は年々厳しくなる傾向にある。電子産業（特に半導体関連）、発電所、アルミニウム工業などから排出される排水中には、フッ素、リン、金属元素といった、近年厳しい排水基準が設けられている元素が含まれている場合が多い。このため、フッ素、リン、金属元素を排水から効率良く除去することが求められており、そのための従来技術の1つとして晶析除去法が知られている。

【 0 0 0 3 】

フッ素の晶析除去法としては、フッ素を含む排水に、水酸化カルシウム（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）、塩化カルシウム（ CaCl_2 ）、炭酸カルシウム（ CaCO_3 ）をはじめとするカルシウム化合物を添加し、式（I）に示されるように、難溶性のフッ化カルシウムを生じさせることを基本とする。



特願昭59-63884号（特開昭60-206485号）には、フッ素とカルシウムを含有する種晶を充填した反応槽にフッ素含有排水をカルシウム剤と共に導入して、種晶上にフッ化カルシウムを析出させる、いわゆるフッ化カルシウム晶析法が開示されている。この晶析法においては、一般的に、反応槽の底部から排水を導入し、種晶を流動化させながら上向流で通水して処理を行い、必要に応じて反応槽からの流出水を循環している。この方法によると、フッ素含有量が低減された処理水を得ることができるだけでなく、析出するフッ化カルシウムをペレットとして比較的高純度で回収でき、用途に応じてこれを再利用することも可能である。

【 0 0 0 4 】

上述の様な晶析反応においては、晶析反応槽内で、晶析用薬液中のカルシウムとフッ素との存在割合が、晶析化合物の溶解度における過飽和条件の、液中に核が存在しなければ晶析反応を起こさない準安定域に制御されることが要求される。晶析反応装置としては、従来の、公知の晶析反応装置が使用可能であり、具体的には、晶析処理により得られる処理水を晶析反応槽に循環することによって、晶析反応槽内でのカルシウムとフッ素濃度を、晶析反応槽への注入濃度よりも低く（例えば、 $\text{F} = 50 \sim 200 \text{ mg/L}$ 、 $\text{Ca} = 200 \sim 1000 \text{ mg/L}$ ）して、上記準安定域で晶析反応が行われる。

【 0 0 0 5 】

【 発明が解決しようとする課題 】

しかし、フッ素含有排水およびカルシウム含有液の、晶析反応槽での注入点においては、フッ素濃度およびカルシウム濃度がそれぞれ局所的に高くなる場合があり、この場合には、安定域での反応となって微細粒子が生成する。特に、排水中のフッ素濃度が 1000 mg/L を超えると急激に微細粒子の発生量が増加し、該微細粒子は処理水中に排出されるので、処理水質の悪化を招くという問題がある。例えば、排水中のフッ素濃度が 2000 mg/L の場合には、SS（懸濁粒子）として約 500 mg/L （フッ素濃度としては約 250 mg/L に相当）の量の微細粒子が処理水中に含まれる。

このような微細粒子の生成という問題は、上述のようにフッ素濃度が高い場合に限られるものではなく、排水中にフッ素以外の共存元素が含まれている場合にも起こり得る。上述のような電子産業（特に半導体関連）、発電所、アルミニウム工業などから排出される排水中には、フッ素だけでなく、リン、金属元素など、各種元素が含まれていることが多く、晶析反応においては、これらの共存元素が様々な形で関与している。

【 0 0 0 6 】

例えば、排水中にリンがリン酸として含まれる場合には、リンを含む排水に、水酸化カルシウム（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）、塩化カルシウム（ CaCl_2 ）をはじめとするカルシウム化合物が添加されると、式（II）および（III）に示されるように、難溶性のリン酸カルシウムおよびリン酸ヒドロキシアパタイト（以下、リン酸カルシウム等という）が生じる。

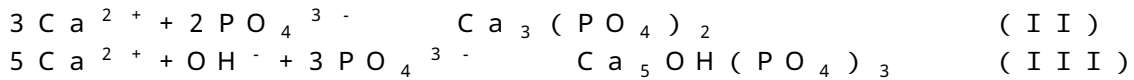
10

20

30

40

50



上述の反応は、リンの晶析除去法として利用されているものである。しかし、フッ素の晶析除去法において、種晶上にフッ化カルシウムとリン酸カルシウム等が同時に析出する場合には、フッ化カルシウムのペレット純度が低下し、該ペレットの再利用の点で問題となる。また、上記リン酸化合物の析出により、フッ化カルシウムのペレット強度が低下し、晶析反応槽内の上向流による流動でペレットが摩耗して微細粒子が形成され、処理水質の悪化をもたらす。

このような、フッ化カルシウム以外の不純物の析出によるペレット強度の低下と、それにより起こる微細粒子の形成は、上記リン酸の共存により生じるだけでなく、ケイ素や金属元素がシリカや金属、金属酸化物などの形態でペレット中に混入することによっても引き起こされる。特に、シリカは排水中にケイフッ酸の形態で、数 10 ～ 数 100 mg/L 以上も含まれる場合があるので問題である。

【0007】

上述のような微細粒子の生成による処理水質の悪化を改善するものとして、特開 2001-96281 号には、晶析処理後の処理水をろ過して、処理水中の微細粒子を除去するという方法が開示されている。

しかし、ろ過装置として膜ろ過装置を用いる場合には、上記晶析処理において形成される微細粒子の粒径が 0.05 ～ 0.5 μm と非常に微細であり、その量も多いことから、膜面積あたりの流量を非常に小さくして運転しなければならず、設備費が顕著に増大するという問題がある。また、ろ過装置として砂ろ過装置を用いる場合には、粒径 0.05 ～ 0.5 μm とした微細粒子は砂ろ過層を通過するという問題もある。また、500 mg/L という高 SS 含量の処理水を砂ろ過装置でろ過するのは、すぐに差圧が上昇して逆洗が必要となるので一般的な解決法ではない。

【0008】

上述のような、共存元素の存在によるペレットの純度低下と、それによる微細粒子の形成を防止するための方法の 1 つとして、フッ化カルシウムの晶析反応を、共存元素がペレットに混入しない条件、すなわち、共存元素が晶析処理水に残留する様な条件で行うことが考えられる。

しかし、処理水中に溶存している共存元素も、最終的には処理水から除去が求められる場合があり、このときには、逆浸透膜装置、イオン交換装置等を用いた除去処理が必要となるが、晶析処理水には晶析反応槽において生じる微細粒子が含まれるため、逆浸透膜装置においては逆浸透膜の閉塞を招き、さらに晶析処理水には過剰に供給されたカルシウムイオンをはじめとする各種イオンが含まれるため、イオン交換装置においては再生頻度の増大を招く等の問題がある。

【0009】

また、共存元素の存在は、晶析処理水中のフッ素含有量の増加を招くという問題もある。具体的には、フッ素のみを含有し、共存元素を含まない排水については、晶析処理によって、10 ～ 20 mg F/L 程度までフッ素濃度を低減できる。しかし、共存元素がイオン、金属、化合物などの形態で存在する場合には、その含有量によっては、処理水中のフッ素濃度が 30 ～ 50 mg F/L 程度まで上昇する場合がある。このとき、処理水をさらに高度に処理するためにフッ素吸着樹脂等を使用することが考えられるが、装置の複雑化、設備費の増大を招くという問題がある。

よって、フッ素を含む排水を晶析処理する場合における上記問題点を解決しなければ、実際に、かかる排水からフッ素を除去する手段として、晶析処理を用いることはできない。特に、半導体工場等から排出されるような、フッ素および共存元素を含む排水から、フッ化カルシウムを高純度、高回収率で回収して、フッ化カルシウムの廃棄物を出すことなく再利用し、かつ、処理水が純水製造の原料として利用できる程度にまで処理することができなくなる。

【0010】

本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであって、フッ素を含む排水から、高純度のフッ化カルシウムを回収すると共に、フッ素が高度に低減された処理水を得ることができる排水処理方法を提供することを目的とする。

また、本発明は、フッ素および共存元素を含む排水から、高純度のフッ化カルシウムを回収すると共に、フッ素および共存元素が高度に低減された処理水を得ることができる排水処理方法を提供することを目的とする。

【 0 0 1 1 】

【課題を解決するための手段】

本発明は請求項 1 として、フッ素およびリンを含む排水とカルシウム含有液とを晶析反応槽に供給し、該晶析反応槽内の pH を 3 ~ 4 に維持しつつ、該晶析反応槽内の種晶上にフッ化カルシウムを析出させてペレットを形成させ、フッ素が低減された 1 次処理水を生じさせる晶析処理を行い、次いで、該 1 次処理水に凝集剤を添加して、該 1 次処理水中のフッ素およびリンを凝集沈殿させ、フッ素およびリンが低減された最終処理水を生じさせる凝集沈殿処理を行う、排水処理方法を提供する。

10

本発明は請求項 2 として、凝集沈殿処理において、1 次処理水が pH 6 ~ 9 に調整される、請求項 1 記載の排水処理方法を提供する。

本発明は請求項 3 として、凝集沈殿処理において、1 次処理水に、リン化合物またはリン化合物のイオンが添加される、請求項 1 又は 2 記載の排水処理方法を提供する。

【 0 0 1 2 】

【発明の実施の形態】

20

本発明は、フッ素を含む排水とカルシウム含有液とを晶析反応槽に供給し、該晶析反応槽内の種晶上にフッ化カルシウムを析出させてペレットを形成させ、フッ素が低減された 1 次処理水を生じさせる晶析処理を行い、次いで、該 1 次処理水に凝集剤を添加して、該 1 次処理水中のフッ素を凝集沈殿させ、フッ素が低減された最終処理水を生じさせる凝集沈殿処理を行う、排水処理方法に関する。

本発明の排水処理方法においては、まず、第 1 の工程として、晶析処理が行われ、次いで、第 2 の工程として凝集沈殿処理が行われる。本発明はこの 2 つの工程を組み合わせることにより、晶析処理だけで得られる処理水よりも、高度にフッ素が低減された処理水を回収することを可能にする。

【 0 0 1 3 】

30

本発明の排水処理方法で処理される排水は、フッ素を含むものであれば、如何なる由来の排水であっても良く、例えば、半導体関連産業をはじめとする電子産業、発電所、アルミニウム工業などから排出される排水が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、本発明の排水処理方法で処理される排水はフッ素以外の元素（以下、共存元素という）を含んでいても良い。ここで、共存元素とは、フッ素以外の元素であって、本発明の排水処理方法における凝集沈殿処理工程において、該元素が凝集沈殿されるような元素をいう。具体的には、リン、ケイ素、金属元素等が挙げられるが、上記定義に包含されるものであれば、これらに限定されるものではない。共存元素に包含される金属元素としては、例えば、Al、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、Ag、Cd、Hg、Sn、Pb、Te が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

40

【 0 0 1 4 】

本発明において、排水がフッ素と共存元素を含む場合の態様として、フッ素および共存元素を含む排水とカルシウム含有液とを晶析反応槽に供給し、該晶析反応槽内の種晶上にフッ化カルシウムを析出させてペレットを形成させ、フッ素が低減された 1 次処理水を生じさせる晶析処理を行い、次いで、該 1 次処理水に凝集剤を添加して、該 1 次処理水中のフッ素および共存元素を凝集沈殿させ、フッ素および共存元素が低減された最終処理水を生じさせる凝集沈殿処理を行う、排水処理方法が挙げられる。

この態様においては、高度にフッ素が低減されるだけでなく、排水中に存在する共存元素も同時に低減することができるという利点があり、特に、共存元素が最終処理水中に高濃度に存在することが望まれない、リン、金属元素等の場合に特に有用である。

50

【 0 0 1 5 】

排水中に含まれるフッ素は晶析反応により晶析するのであれば、任意の状態では排水中に存在することが可能である。また、共存元素は凝集沈殿処理により凝集沈殿除去できるのであれば、任意の状態では排水中に存在することができる。排水中に溶解しているという観点から、フッ素および共存元素はイオン化した状態であるのが好ましいが、化合物、金属など排水中に溶解していない状態でも良い。イオン化した状態とは、フッ素イオン (F^-)、および銅イオン (Cu^{2+}) 等をはじめとする金属イオンなど、元素がそのままイオン化したもの、また、共存元素を含む化合物がイオン化したもの、例えば、共存元素がリンの場合には、メタリン酸、ピロリン酸、オルトリン酸 (単にリン酸ともいう、 H_3PO_4)、三リン酸、四リン酸、亜リン酸等をはじめとする化合物がイオン化したもの、共存元素がケイ素の場合には、オルトケイ酸 (H_4SiO_4)、メタケイ酸、メソニケイ酸、メソ三ケイ酸などのケイ酸をはじめとする化合物がイオン化したもの、さらに、金属錯イオン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。排水中に含まれるフッ素については、フッ酸 (HF) および / またはフッ素イオンの形態で存在するのが好ましい。共存元素については、金属イオンの場合には、金属元素イオン、金属元素錯イオンとして存在するのが好ましく、リンの場合にはリン酸イオンとして、また、ケイ素の場合にはケイ酸イオンとして存在するのが好ましい。

10

【 0 0 1 6 】

晶析処理工程において使用されるカルシウム含有液としては、カルシウムを含んでおり、フッ素を晶析除去できる液であれば、任意のカルシウム化合物を含む液を使用することができる。また、カルシウム含有液を構成する液体媒体としては、本発明の目的に反しない限りは任意の物質が可能であり、好ましくは水である。カルシウム含有液においてカルシウムの供給源となるカルシウム化合物としては、水酸化カルシウム、塩化カルシウム、炭酸カルシウム等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、カルシウム含有液は、これらカルシウム化合物の 1 種類から調製されるものであっても良いし、2 以上の化合物から調製されるものであっても良い。さらに、カルシウム含有液は、カルシウムが完全に液体媒体中に溶解された溶液状態であっても良いし、カルシウム化合物の全部または一部が固体として残存するスラリーの状態でも良い。カルシウム含有液中のカルシウムの濃度は、排水中のフッ素および / または共存元素濃度、晶析反応槽の処理能力、循環される処理水量等に応じて適宜設定される。

20

30

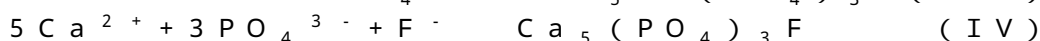
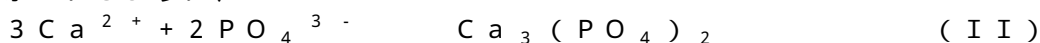
【 0 0 1 7 】

本発明の排水処理方法においては、排水を晶析処理して得られる 1 次処理水をさらに凝集沈殿処理するので、晶析処理においてフッ化カルシウムの微細粒子が形成されたとしても、該微細粒子は凝集沈殿処理により低減、除去される。晶析処理においては、排水中のフッ素濃度が高くなると、フッ化カルシウムの微細粒子の形成が促進される。よって、このような高濃度のフッ素を含む排水を、晶析処理だけで有効に処理するのは困難である。本発明の排水処理方法においては、排水を晶析処理して得られる 1 次処理水を凝集沈殿処理することにより、微細粒子を低減できるので、排水中のフッ素が高濃度であっても、該排水を有効に処理できる。具体的には、本発明の方法で処理可能な排水中のフッ素濃度としては、 2000 mg/L 以下であり、好ましくは、 1000 mg/L 以下まで、より好ましくは、 500 mg/L 以下まで処理可能である。

40

【 0 0 1 8 】

排水が上述のような共存元素を含む場合には、晶析処理において形成されるフッ化カルシウムペレット中に共存元素が混入し、ペレットのフッ化カルシウムの純度が低下する場合がある。例えば、共存元素がリンの場合には、式 (I I)、(I I I) および (I V) に示されるように、



の反応が晶析反応槽内で起こって、リンが難溶性のリン酸カルシウム、リン酸ヒドロキシ

50

アパタイト、およびフルオロアパタイトとしてフッ化カルシウムと共に析出し、ペレット中のフッ化カルシウム含有率が低くなる。

また、排水中の共存元素がケイ素であって、ケイ酸イオンの形態で存在している場合には、難溶性のケイ酸カルシウム等がペレット中に混入することにより、ペレット中のフッ化カルシウム含有率が低くなる。さらに、排水中に金属元素が共存元素として存在する場合には、金属酸化物、金属等により、ペレット中のフッ化カルシウム含有率が低くなる。

【 0 0 1 9 】

本発明者は、晶析処理工程において、晶析処理の際の晶析反応槽内の pH を所定の範囲に維持することにより、晶析処理の結果得られるペレット中のフッ化カルシウムの含有率を高純度、例えば、95重量%以上、好ましくは、97重量%以上、より好ましくは、98重量%以上にできることを見出した。

すなわち、本発明の排水処理方法においては、晶析処理で得られるペレット中のフッ化カルシウム含有率が95重量%以上、好ましくは、97重量%以上、より好ましくは、98重量%以上となるように、晶析処理時の晶析反応槽内の pH が維持される。上述のフッ化カルシウム含有率を達成するために必要な pH は、排水中に含まれる共存元素の種類によって異なるが、具体的には pH 3 以上である。代表的な共存元素についての pH は、リンの場合は pH 3 ~ 5、好ましくは、3 ~ 4 であり；ケイ素の場合は pH 3 ~ 7、好ましくは、pH 3 ~ 5 であり；鉄の場合は pH 3 ~ 4、好ましくは、pH 3 ~ 3.5 であり；アルミニウムの場合は pH 3 ~ 6、好ましくは、pH 3 ~ 4 であり；銅の場合は pH 3 ~ 8、好ましくは、pH 3 ~ 6 である。本発明は、排水中に含まれる共存元素の含有率が高い場合であっても、高純度のフッ化カルシウムが回収できるという点で、従来法と比較してより有利な排水処理方法である。本発明の方法においては、晶析処理によって排水中に含まれるフッ素がフッ化カルシウムとして晶析除去されるので、得られる1次処理水は、フッ素が低減されている。なお、本明細書においては、特に示されていない場合には、数値範囲はその境界値を含む。

本発明において晶析処理される排水に含まれるフッ素および共存元素の比率は特に限定されるものではないが、排水中の共存元素含有量が排水中のフッ素含有量の $1/10$ (重量比；フッ素元素および共存元素としての重量比) 以上の場合にも適用でき、好ましくは、該比率が $1/5$ (重量比) 以上の場合にも適用でき、より好ましくは、該比率が $3/10$ (重量比) 以上の場合にも適用できる。

【 0 0 2 0 】

本発明の晶析処理工程において、晶析反応槽内の pH が所定の範囲に維持される場合であって、pH の調整が必要となる場合には、pH 調整剤を晶析反応槽内に供給することにより pH の調整を行うことができる。pH 調整剤としては、晶析反応槽内の pH を変動させることができる任意の酸、またはアルカリを含んでいれば良く、酸またはアルカリの種類は本発明の目的に反しない限りは特に限定されるものではない。好ましくは、pH 調整剤に使用される酸としては、塩酸等が挙げられ、アルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。pH 調整剤の供給方法としては、晶析反応槽に pH 調整剤供給手段を設け、該手段から直接に晶析反応槽内に pH 調整剤を供給するような態様が可能である。また、他の態様としては、pH 調整剤を、晶析反応槽に供給されるカルシウム含有液、排水および/または循環処理水に添加して、これらと共に晶析反応槽内に供給するような態様も可能である。また、晶析反応槽内の pH をモニターするために、任意に、pH メーターを晶析反応槽に設置することができる。また、晶析反応槽内の pH をモニターするために、晶析反応槽から排出される1次処理水の pH をモニターする態様も可能である。

【 0 0 2 1 】

本発明の排水処理方法においては、第2の工程として、凝集沈殿処理が行われる。該凝集沈殿処理工程においては、晶析処理により得られた1次処理水中に残存するフッ素が凝集沈殿により低減、除去され、排水中に共存元素が存在する場合には、該共存元素も凝集沈殿により低減、除去される。

凝集沈殿処理は、１次処理水に凝集剤を添加することにより行われる。凝集剤としては、ポリ塩化アルミニウム（ＰＡＣ）、硫酸バンド、塩化第２鉄、硫酸第１鉄、硫酸第２鉄をはじめとする無機凝集剤が挙げられる。これら、無機凝集剤を１次処理水に添加することにより、晶析反応時に形成されるフッ化カルシウム、金属酸化物、リン酸カルシウム等の微細粒子が、無機凝集剤から形成される水酸化物、炭酸塩等のフロックと共沈することにより、凝集沈殿させられる。

また、フッ素および共存元素が溶解された状態で１次処理水に存在する場合には、例えば、共存元素がリンの場合には、１次処理水中のリン酸をはじめとするリン元素が無機凝集剤と反応して難溶性の化合物を形成し、同時に形成される水酸化物、炭酸塩等のフロックとの共沈作用によって、リンが沈殿除去される。リン以外の、ケイ素、金属元素の場合であつても、これら元素が無機凝集剤と反応して難溶性の化合物を形成することにより、同様に凝集沈殿される。

また、凝集沈殿処理で使用される凝集剤としては、上記無機凝集剤だけでなく、カチオン系高分子凝集剤、アニオン系高分子凝集剤、ノニオン系高分子凝集剤をはじめとする有機高分子凝集剤も挙げられ、該有機高分子凝集剤を単独で、または無機凝集剤と併用して使用することも可能である。無機凝集剤と高分子凝集剤は併用されるのが好ましい。無機凝集剤と高分子凝集剤が併用される場合には、これら凝集剤は任意の順序で適用可能であるが、１次処理水に無機凝集剤が添加された後に、高分子凝集剤が添加されることが好ましい。

【００２２】

１次処理水中に含まれる共存元素が、凝集沈殿処理においてフッ素と難溶性化合物を形成する場合には、凝集沈殿処理による、さらなるフッ素の低減が可能となる。例えば、共存元素がリンの場合には、共存するカルシウム、フッ素と共に、難溶性物質であるフルオロアパタイトを形成し、これがフロックと共沈することにより、さらなるフッ素の除去が可能となる。上述のような共存元素とフッ素による難溶性化合物の形成は、凝集沈殿処理の際のｐＨに応じて変化する。

このような観点から、凝集沈殿処理が行われる際のｐＨは、フッ素および共存元素が、上述のような難溶性化合物を形成させることができるｐＨであるのが好ましく、より好ましくは、ｐＨ５以上であり、さらにより好ましくは、ｐＨ６～９である。

【００２３】

凝集沈殿処理における１次処理水のｐＨの調整は、凝集剤の添加前に行われても良いし、凝集剤の添加と同時にあつても良いし、凝集剤添加後であつても良い。好ましくは、あらかじめ溶存フッ素および共存元素を難溶性物質に転化するとの観点から、凝集沈殿処理における１次処理水のｐＨの調整は凝集剤の添加前に行われ、この場合、ｐＨ調整槽を設け、該ｐＨ調整槽でｐＨを調整することができる。

凝集沈殿処理におけるｐＨの調整に使用されるｐＨ調整剤としては、凝集沈殿処理における１次処理水のｐＨを変動させることができる任意の酸、またはアルカリを含んでいれば良く、酸またはアルカリの種類は本発明の目的に反しない限りは特に限定されるものではない。好ましくは、ｐＨ調整に使用される酸としては、塩酸等が挙げられ、アルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。

【００２４】

凝集沈殿処理においては、形成される難溶性物質が汚泥として分離され、フッ素および共存元素が低減された最終処理水が得られる。本発明の排水処理方法で得られる最終処理水においては、フッ素濃度が８ｍｇ／Ｌ以下、好ましくは、５ｍｇ／Ｌ以下、より好ましくは、３ｍｇ／Ｌ以下である。最終処理水中の共存元素濃度は、共存元素の種類、当初排水中に含まれる共存元素の量、最終処理水に望まれる共存元素の濃度等によって異なるが、例えば、リンの場合には、１ｍｇ／Ｌ以下、好ましくは、０．５ｍｇ／Ｌ以下、より好ましくは、０．２ｍｇ／Ｌ以下である。

【００２５】

本発明の排水処理方法においては、凝集沈殿処理工程においてフルオロアパタイトをはじ

10

20

30

40

50

めとする難溶性フッ素化合物を形成させ、これを沈殿除去することにより、1次処理水中に残存するフッ素を高度に除去することを可能にしている。よって、最終処理水において、1次処理水と比較してさらなるフッ素の低減を図るために、排水または1次処理水、好ましくは1次処理水に、任意のソースから得られる、リン酸イオンをはじめとするリン化合物イオンを添加することも可能である。ここで、リン化合物イオンのソースとしては、市販のリン化合物、もしくはリン化合物を水などの溶媒に溶解させた溶液、リン化合物を含む排水、または本発明の凝集沈殿処理工程でリンを含む排水を処理して回収された汚泥、もしくは該汚泥を酸やアルカリで溶解した溶液等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

また、本発明の凝集沈殿処理工程で回収される汚泥には、無機凝集剤、添加される場合には高分子凝集剤、フッ化カルシウム等の難溶性化合物が含まれているので、これを溶解してまたはそのまま1次処理水に添加することにより、先に述べたリンの補給だけでなく、フロックの導入による凝集沈殿処理の促進が可能になると共に、無機凝集剤、高分子凝集剤の使用量を低減することも可能になる。

【0026】

図1に本発明の排水処理方法に使用可能な排水処理装置の1態様を示し、これに基づいて、本発明を詳述する。晶析反応装置は、排水中のフッ素が低減された処理水を排出する晶析反応槽1と、排水を晶析反応槽1に供給する排水供給手段と、晶析用薬液であるカルシウム含有液を晶析反応槽1に供給する晶析用薬液供給手段とを具備し、任意に、該晶析反応槽から排出される処理水の少なくとも一部を晶析反応槽1に返送する処理水循環手段とを具備する。晶析反応槽1の内部には晶析処理前に種晶が充填され、該種晶の表面上に、排水に含まれるフッ素と、カルシウムとの反応物であるフッ化カルシウムを析出させてフッ化カルシウムペレット2を形成させることにより、フッ素濃度が低下した1次処理水を排出させる。晶析反応槽1は前記機能を有するものであれば、長さ、内径、形状などについては、任意の態様が可能であり、特に限定されるものではない。

【0027】

晶析反応槽1に充填される種晶の充填量は、フッ素を晶析反応により除去できるのであれば特に限定されるものではなく、フッ素濃度、カルシウム濃度、また、晶析反応装置の運転条件等に応じて適宜設定される。晶析反応装置においては、晶析反応槽1内に上向流を形成し、該上向流によってペレット2が流動するような流動床の晶析反応槽1が好ましいので、種晶は流動可能な量で晶析反応槽1に充填されるのが好ましい。

種晶は、本発明の目的に反しない限りは、任意の材質が可能であり、例えば、ろ過砂、活性炭、およびジルコンサンド、ガーネットサンド、サクランダム（商品名、日本カートリット株式会社製）などをはじめとする金属元素の酸化物からなる粒子、並びに、晶析反応による析出物であるフッ化カルシウムからなる粒子等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。種晶上で晶析反応が起こりやすいという点、また、生成するペレット2から、より純粋なフッ化カルシウムを回収できるという観点から、フッ化カルシウム（蛍石）が種晶として使用されるのが好ましい。種晶の形状、粒径は、晶析反応槽1内での流速、晶析対象成分の濃度等に応じて適宜設定され、本発明の目的に反しない限りは特に限定されるものではない。

【0028】

排水供給手段は、排水を晶析反応槽1に供給できるものであれば任意の態様が可能である。図1の態様においては、晶析反応槽1に連結された排水供給ライン3から、排水が晶析反応槽1に供給される。排水中のフッ素濃度を一定にするために、排水供給ライン3には、排水を一旦貯留することができる排水タンクが連結されていても良い。

晶析用薬液供給手段は、カルシウム含有液を晶析反応槽1に供給できるものであれば任意の態様が可能である。図1の態様においては、晶析反応槽1に連結されたカルシウム含有液供給ライン4から、カルシウム含有液が晶析反応槽1に供給される。

【0029】

排水供給ライン3およびカルシウム含有液供給ライン4は晶析反応槽1の任意の部分に接

10

20

30

40

50

続することができる。本発明の晶析反応装置においては、晶析反応槽 1 内に上向流を形成すると、効率的に晶析反応を行うことができるという観点から、排水供給ライン 3 およびカルシウム含有液供給ライン 4 は晶析反応槽 1 の底部に接続されるのが好ましい。また、図 1 の態様においては、排水供給ライン 3 およびカルシウム含有液供給ライン 4 はそれぞれ 1 つであるが、これに限定されるものではなく、これらが複数設けられていても良い。また、図 1 の態様においては、pH 調整剤を晶析反応槽 1 に供給するために、晶析反応槽 1 に pH 調整剤供給ライン 7 が設けられており、さらに、晶析反応槽 1 内の pH をモニターするために、晶析反応槽 1 に pH メーターが設置されている。

【0030】

晶析反応槽 1 は、晶析反応により、フッ素が低減された 1 次処理水を該晶析反応槽 1 の外部に排出する。1 次処理水は、晶析反応槽 1 における液体の流れに従って任意の部分から排出される。晶析反応槽 1 内で上向流が形成される場合には、晶析反応槽 1 の上部から 1 次処理水が排出される。図 1 の態様では、晶析反応槽 1 の上部から排出される 1 次処理水は、処理水排出ライン 5 を通って最終的に系外に排出される。

図 1 の晶析処理装置は、晶析反応槽 1 から排出される 1 次処理水の少なくとも一部を該晶析反応槽 1 に返送する処理水循環手段を有する。処理水循環手段としては、1 次処理水の少なくとも一部を晶析反応槽 1 に返送できるものであれば任意の態様が可能であり、特に限定されるものではない。図 1 の態様においては、処理水循環手段として、処理水排出ライン 5 から分岐し、晶析反応槽 1 に連結された処理水循環ライン 6 が設けられており、該処理水循環ライン 6 には 1 次処理水移送のためのポンプが介装されている。処理水循環手段は、1 次処理水を晶析反応槽 1 に循環させることにより、晶析反応槽 1 内に供給された排水を希釈すると共に、カルシウム含有液と排水を混合し、さらに、晶析反応槽 1 内で所定の流れ、特に上向流を形成させるものである。よって、晶析反応槽 1 内で上向流が形成される場合には、図 1 のように、処理水循環ライン 6 は晶析反応槽 1 の底部に接続されるような態様が好ましい。

【0031】

次いで、1 次処理水は処理水排出ライン 5 を介して、pH 調整槽 8 に移送され、必要な場合には pH の調整が行われる。次いで、1 次処理水は凝集処理が行われる凝集槽 9 に移送される。凝集槽 9 においては、1 次処理水に無機凝集剤が添加され、難溶性化合物が形成される。図 1 の態様においては、pH 調整槽 8 で pH の調整が行われ、凝集槽 9 で無機凝集剤が添加されているが、pH の調整と無機凝集剤の添加は同じ槽で行われても良い。また、任意に、pH 調整槽 8 または凝集槽 9 において、リン酸を添加して、溶解性フッ素の難溶性化合物への転化を促進させることも可能である。図 1 の態様においては、pH 調整槽 8 に pH メーターが設けられているが、pH メーターの設置は任意である。pH 調整槽 8 で処理後の処理水は凝集槽 9 に移行し、さらに、処理水は、フロック形成槽 10 に移行し、任意に、高分子凝集剤が添加されて凝集処理が行われ、フロックの形成が促進される。pH 調整槽 8、凝集槽 9 およびフロック形成槽 10 には、攪拌手段を設けることも可能である。フロック形成槽 10 で凝集処理された処理水は沈殿槽 11 に移送され、難溶性化合物が沈殿し、該沈殿物が汚泥として分離され、フッ素が低減された最終処理水が得られる。本発明における凝集沈殿処理に使用可能な装置としては、フッ素を沈殿除去することができるものであれば、図 1 に示される態様に限らず任意の態様が可能であり、特に限定されるものではない。また、各槽の形状、大きさなども特に限定されるものではない。以下、実施例で本発明をより具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0032】

【実施例】

実施例 1 ~ 7 および比較例 1 ~ 3

フッ化ナトリウムをフッ素濃度で 500 mg F / L、およびリン酸をリン酸濃度で 200 mg PO₄ / L (リン濃度に換算すると 65 mg P / L) となるように精製水に溶解したものを模擬排水として、図 1 に示す態様の排水処理装置で、フッ素およびリンの除去試験

を行った。晶析反応槽としては、内径50mm×高さ2500mmの円柱型アクリルカラムを使用した。晶析部には種晶として蛍石（98.0%フッ化カルシウム含有）を充填量1000mLで充填した。晶析反応槽に供給される模擬排水の流量は19.6L/時間であった。また、1次処理水の循環量は58.9L/時間であった。カルシウム含有液として、10%塩化カルシウムを0.46L/時間で、晶析反応槽に供給した。pH調整剤として、塩酸または水酸化ナトリウムを使用して、各実施例および比較例において、晶析反応槽内のpH、および凝集沈殿処理工程におけるpH調整槽のpHを表1に示されるように調整した。凝集沈殿処理工程におけるpH調整槽は5Lであり、凝集槽は2L、フロック形成槽は2L、沈殿槽は内径200mm×高さ1000mmの容量であった。また、無機凝集剤として、ポリ塩化アルミニウム300mg/Lを、有機高分子凝集剤として、アニオン系高分子凝集剤である、オルフロックOA-23（オルガノ株式会社製）2mg/Lを使用した。

10

排水処理開始から、5時間後の1次処理水および最終処理水について、各処理水中に含まれるフッ素およびリン酸の濃度を測定した。該実施例および比較例において測定され、表1に示されるフッ素濃度は、1次処理水または最終処理水に酸を添加して、これら処理水中の微細粒子を溶解した後に、該溶解液中のフッ素濃度を測定することにより得られるトータルフッ素濃度である。

また、晶析反応槽において形成されたペレットを回収し、ペレット中のフッ化カルシウムの含有率を測定した。晶析反応槽、pH調整槽でのpH、および晶析、凝集沈殿処理の結果を表1に示す。なお、フッ素濃度の測定は、ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法に基づいて行われ、リン酸濃度の測定はモリブデン青吸光光度法に基づいて行われた。

20

【0033】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1	比較例 2	比較例 3
晶析反応槽のpH	3	4	5	4	4	4	4	2.5	6	7
1次処理水中のフッ素 (mgF/L)	10	10	11	10	10	10	10	370	13	15
1次処理水中のリン酸 (mgPO ₄ /L)	198	184	160	184	184	184	184	200	55	3
晶析反応槽での ペレット中のCaF ₂ 含有率(%)	99.5	99.1	97.8	99.1	99.1	99.1	99.1	-	90.1	87.2
凝集沈殿処理工程での pH調整槽のpH	7	7	7	6	9	5	10	7	7	7
最終処理水中のフッ素 (mgF/L)	2	2	2	2	3	5	9	22	12	14
最終処理水中のリン酸 (mgPO ₄ /L)	<1	<1	<1	3	<1	12	<1	<1	<1	<1

【 0 0 3 4 】

実施例 1 ~ 7 の結果から明らかなように、晶析反応槽の pH が 3 ~ 5 の範囲においては、1 次処理水中のトータルフッ素濃度が 10 ~ 11 mg F / L まで低減されると共に、ペレット中のフッ化カルシウム含有率も 99 % 以上という高純度であった。また、凝集沈殿処理後は、トータルフッ素濃度は 2 ~ 9 mg F / L まで低減され、リン濃度は、pH 5 で 12 mg PO₄ / L、pH 6 では 3 mg PO₄ / L、pH 7 以上では 1 mg PO₄ / L 以下まで低減され、本発明の方法がフッ素およびリンを高度に除去できる排水処理方法であることが示された。特に、凝集処理時の pH (pH 調整槽の pH) が 6 ~ 9 の範囲においては、フッ素およびリンの顕著な低減が認められた。

これに対して、晶析反応槽の pH が 2 . 5 である比較例 1 では、フッ素の晶析除去が不十分であった。また、晶析反応槽の pH が 6 および 7 (比較例 2 および 3) の場合には、晶

10

20

30

40

50

析反応槽におけるフッ素の晶析除去が不十分であり、さらにペレット中のフッ化カルシウム含有率も90%程度もしくはそれ以下であり、高純度の回収を達成することができなかった。また、最終処理水中のフッ素濃度も12mgF/L以上であり、十分なものとはいえなかった。

【0035】

実施例8～11および比較例4

フッ化ナトリウムをフッ素濃度で1000mgF/L、およびシリカ(SiO_2)を100mg SiO_2 /Lとなるように精製水に溶解したものを模擬排水として、図1に示す態様の排水処理装置で、フッ素およびシリカの除去試験を行った。晶析反応槽としては、内径50mm×高さ2500mmの円柱型アクリルカラムを使用した。晶析部には種晶として螢石(98.0%フッ化カルシウム含有)を充填量1000mLで充填した。晶析反応槽に供給される模擬排水の流量は10.0L/時間であった。また、1次処理水の循環量は58.9L/時間であった。カルシウム含有液として、10%塩化カルシウムを0.46L/時間で、晶析反応槽に供給した。pH調整剤として、塩酸または水酸化ナトリウムを使用して、各実施例および比較例において、晶析反応槽内のpHを4とし、凝集沈殿処理工程におけるpH調整槽のpHを表2に示されるように調整した。凝集沈殿処理工程におけるpH調整槽は5Lであり、凝集槽は2L、フロック形成槽は2L、沈殿槽は内径150mm×高さ1000mmの容量であった。また、無機凝集剤として、ポリ塩化アルミニウム300mg/Lを、有機高分子凝集剤として、アニオン系高分子凝集剤である、オルフロックOA-23(オルガノ株式会社製)2mg/Lを使用した。また、実施例11においては、pH調整槽においてリン酸を150mg PO_4 /Lの量で添加した。なお、比較例4においては、晶析処理後、凝集沈殿を行わなかった。

排水処理開始から、5時間後の1次処理水および最終処理水について、各処理水中に含まれるフッ素およびシリカの濃度を測定した。溶解性フッ素濃度としては、1次処理水を0.2μmフィルターでろ過処理して得られるろ過水中のフッ素含量を測定し、これを溶解性フッ素濃度とした。また、トータルフッ素濃度としては、1次処理水または最終処理水に酸を添加して、これら処理水中の微細粒子を溶解した後に該溶解液中のフッ素濃度を測定し、これをトータルフッ素濃度とした。

また、晶析反応槽において形成されたペレットを回収し、ペレット中のフッ化カルシウムの含有率を測定した。なお、フッ素濃度の測定は、ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法に基づいて行われ、シリカ濃度の測定はモリブデン青吸光光度法に基づいて行われた。pH調整槽でのpH、および晶析、凝集沈殿処理の結果を表2に示す。

【0036】

【表2】

10

20

30

	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	比較例 4
1次処理水中の溶解性フッ素 (mgF/L)	12	12	12	12	12
1次処理水中のトータルフッ素 (mgF/L)	120	120	120	120	120
1次処理水中のシリカ (mgSiO ₂ /L)	98	98	98	98	98
晶析反応槽での ペレット中のCaF ₂ 含有率(%)	99.4	99.4	99.4	99.4	99.4
凝集沈殿処理工程での pH調整槽のpH	6	7	8	8	—
リン酸添加量 (mgPO ₄ /L)	なし	なし	なし	150	—
最終処理水中のトータルフッ素 (mgF/L)	10	10	10	2	—
最終処理水中のシリカ (mgSiO ₂ /L)	63	18	12	12	—

【0037】

実施例8～11および比較例4の結果から明らかなように、フッ素濃度が1000mgF/Lと高いので、溶解性フッ素は12mgF/Lと低減されていたが、トータルフッ素量が120mgF/Lであり、このことは、フッ素を含有する微細粒子が1次処理水中に高濃度で含まれていることを示す。本発明の方法である実施例8～10においては、最終処理水中のトータルフッ素含有量が10mgF/Lまで低減されており、凝集沈殿処理により、フッ素を含有する微細粒子が顕著に除去されたことを示す。また、実施例11においては、凝集沈殿処理においてリン酸を添加することにより、最終処理水中のトータルフッ素が2mgF/Lと顕著に低減されており、これは溶解性フッ素の顕著な低減を示すものであった。また、共存元素の化合物であるシリカは、晶析反応においてはほとんど除去されないが、凝集沈殿処理によって除去されたことを示す。

【0038】

【発明の効果】

以上、説明したように、本発明は、晶析処理、特に、晶析反応槽内のpHを所定の範囲に維持して晶析処理した後に、得られる処理水を凝集沈殿処理することにより、膜ろ過装置のような莫大な設備費を要する装置を使用することなく、フッ素を含む排水、特に高濃度でフッ素を含む排水から、高純度のフッ化カルシウムを回収すると共に、フッ素が高度に低減された処理水を得ることができるという有利な効果を有する。

また、本発明は、排水がフッ素と共に共存元素を含む場合であっても、高純度のフッ化カルシウムを回収できると共に、フッ素および共存元素が高度に低減された処理水を得ることができるという有利な効果を有する。

【図面の簡単な説明】

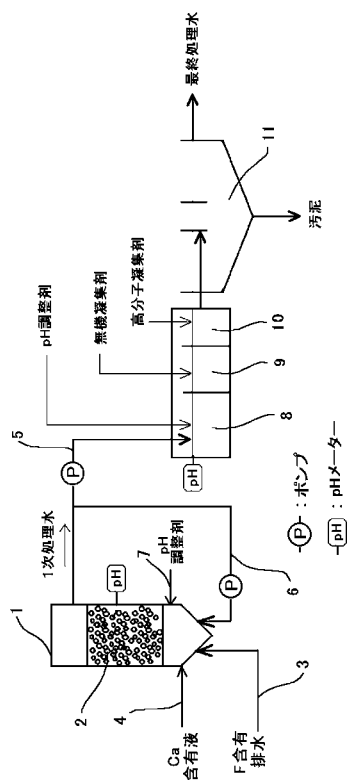
【図1】 図1は、本発明の排水処理方法に使用可能な排水処理装置の1態様を示す概略図である。

【符号の説明】

- 1 晶析反応槽
- 2 ペレット
- 3 排水供給ライン
- 4 カルシウム含有液供給ライン
- 5 処理水排出ライン
- 6 処理水循環ライン
- 7 pH調整剤供給ライン
- 8 pH調整槽
- 9 凝集槽
- 10 フロック形成槽
- 11 沈殿槽

10

【図1】



 フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

B 0 1 D	9/02	6 0 8 A
B 0 1 D	9/02	6 1 9 Z
B 0 1 D	9/02	6 2 5 E
C 0 2 F	1/52	J
C 0 2 F	1/52	K
C 0 2 F	1/60	
C 0 2 F	1/62	B
C 0 2 F	1/62	C
C 0 2 F	1/62	D
C 0 2 F	1/62	E
C 0 2 F	1/62	Z

(56)参考文献 特開平 1 0 - 0 8 5 7 6 1 (J P , A)
 特開平 1 0 - 1 2 8 3 4 4 (J P , A)
 特開平 0 6 - 3 1 2 1 9 0 (J P , A)
 特開 2 0 0 2 - 0 3 5 7 6 6 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C02F 1/52-1/64
 B01D 9/02