

特集●水環境技術の課題と対策 —液体清澄化と排水処理の最新技術—

晶析装置による 排水処理・有価物回収 技術

清水 和彦*

2001年6月に排出基準値が15から8 mg-F/L以下に強化されたフッ素の排出源は、エレクトロニクス関連およびその周辺産業、鉄鋼業、金属材料、光学系材料産業などである。とくに、エレクトロニクス関連産業の工場では、ウェハの洗浄薬品やエッチング薬品としてフッ酸やパッファードフッ酸（主原料フッ化アンモニウム）が多量に使用される。これらの薬品は数%の高濃度で使用された後、その他の薬品や洗浄水と混合され、フッ化物イオンとして数百～数千 mg/l の濃度で工程から排出される。近年、エレクトロニクス工場での使用済みの高濃度フッ酸

は不純物が少ないため、鉄鋼業などの他産業で再利用されるようになってきているが、その排水量や廃棄物量の観点から、フッ素含有排水の効率的な処理や環境対策は大きな課題である。

フッ素含有排水の処理には、従来から凝集沈殿法が行われてきた。この方法は、排水に消石灰を添加してフッ化カルシウムを生成させ、これに無機凝集剤と高分子凝集剤を併用添加してフロックを形成させ、沈殿分離する方法である（図1）。沈殿分離した汚泥は、脱水機で脱水され、廃棄物として場外処分される。

この従来の処理方法には、以下の問題がある。

- (1) 沈殿槽のLVが1～2 m/hと小さく、装置が大型化するため、設置スペース、設備費とも肥大化する。
- (2) 生成した脱水汚泥は、廃棄物として場外処分する必要があるため、処理費用および環境負荷が高い。

汚泥の処分方法としては、セメント原料として回収する方法がとられる場合もあるが、今後、受入れ量の限界や受入費用の増大の問題が出てくるものと考えられる。これらの問題を解決するものとして、晶析法を利用したフッ化カルシウムの粒状結晶生成装置が開発され、フッ酸排水処理および回収装置「エコクリスタ」として実用化されている。

* Kazuhiko SHIMIZU；オルガノ（株）総合研究所 開発センター（Tel. 048-446-1889）

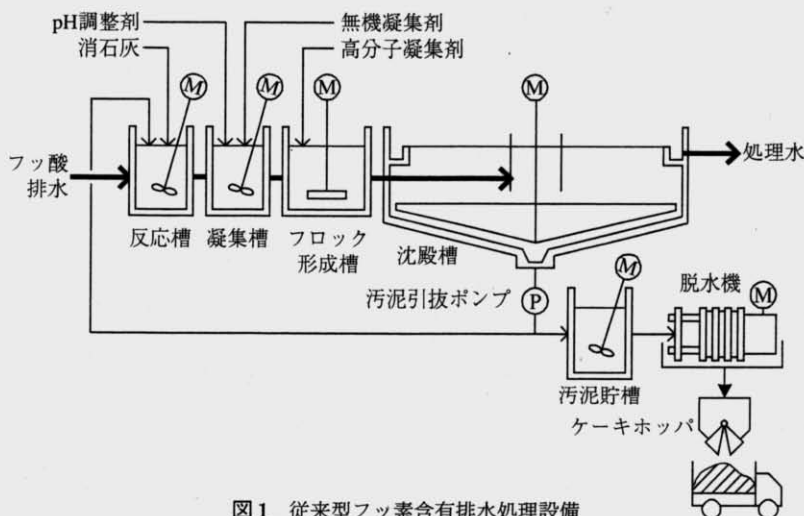


図1 従来型フッ素含有排水処理設備

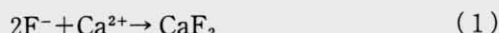
従来の凝集沈殿法で生成した脱水汚泥は、フッ化カルシウムを主成分とするものの、無機凝集剤（鉄、アルミニウムなど）や原水由来の不純物（シリカ、重金属など）や水分を多量に含んでいる。このため、フッ酸製造の原料である蛍石（主成分：フッ化カルシウム）に代わる原料として回収・再利用することは困難であった。しかし、本装置によって、排水中からフッ素をフッ化カルシウムの粒状の結晶として高純度で回収することで、原料としてリサイクルすることに成功し、環境配慮型の循環システム（図2）を世界ではじめて成立させている。

フッ素リサイクルシステムを成立させるためには、表1のような高純度、低含水率の非常に高い性能が要求されるが、2001年より実用機の安定運転、リサイクルシステムの稼働に至っている。

1. 装置概要

1-1. 原理

原水中のフッ素イオンとカルシウム剤（塩化カルシウム、消石灰）として注入したカルシウムイオンの反応は(1)式で表わされる。



凝集沈殿法では、フッ化カルシウムの微細粒子を生成させ、これを凝集フロックに捕捉させて分離するが、晶析法では、凝集沈殿法のような微細粒子の生成を抑制し、100～300 μmのシード剤（種晶）表面にフッ化カルシウムを晶析させ、1mm程度の粒状の結晶（ペレット）に成長させる（図3）。

(1)式の反応は溶解度積を表す(2)式に従い、処理水中のカルシウム濃度を高めるほど、フッ素濃度は低下する。しかし、実際の排水での $[Ca][F]^2$ は K_{sp} より数倍高いことから、処理水中のカルシウム

濃度を数百 mg/l で運転する。このときの処理水フッ素濃度は5～20 mg/l となる。

$$[Ca][F]^2 = K_{sp} = 3.45 \times 10^{-11} \quad (2)$$

$[Ca]$ ：液中のカルシウム濃度 (mol/l)

$[F]$ ：液中のフッ素濃度 (mol/l)

フッ化カルシウムの晶析において、微細粒子の発生を抑制するためには、反応時のフッ素およびカルシウム濃度を結晶化が起こる濃度条件である準安定域（図4）に制御することが重要である。このため、本装置では、処理水の一部を反応塔に循環し、原水を希釈しながら適度なフッ素濃度にして、カルシウムと反応させている。その他、重要な晶析条件としては、反応 pH や混合攪拌が挙げられる。

1-2. プロセスフロー

図5に本装置のフローを示す。原水の pH を適切に調整した後、晶析反応塔に供給する。また、処理水の一部は晶析反応塔に循環する。原水、循環水お

表1 フッ化カルシウムリサイクル品質要求度

項 目	従来技術 凝集沈殿性能	リサイクル品質
品 質	含水率	40～60%
	CaF ₂	50～70%
	SiO ₂	数%
	As	不明
	Cl	水分中に含有
	その他金属類	1～5%
適用性	リサイクル不可	フッ酸製造用

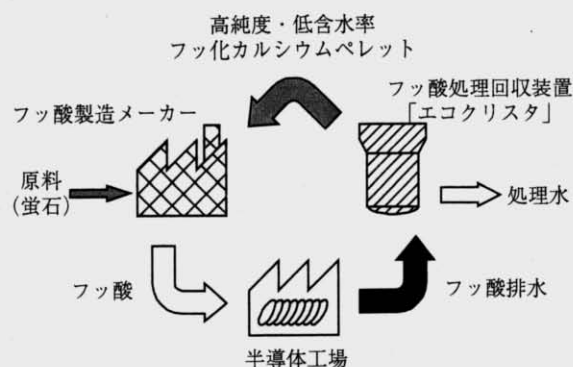


図2 フッ素リサイクルシステム概念図

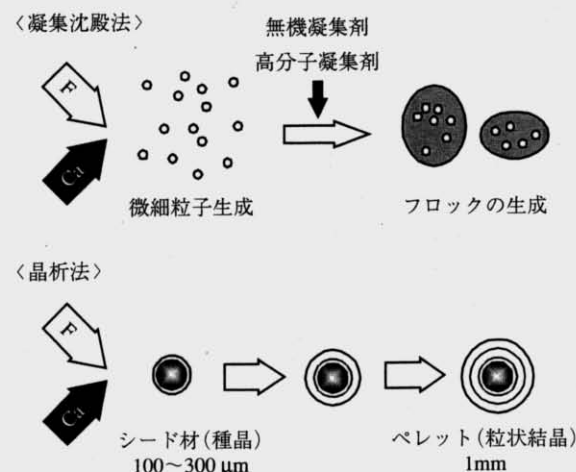


図3 ペレット生成モデル

よびカルシウム剤は、晶析塔に別々に供給され、塔内で反応するように構成されている。

図6に晶析反応塔の模式図を示す。図は、以下の(1)～(3)の運転状態を表わしている。

- (1) 反応塔にシード材を投入し、ペレットを流動させながら原水のフッ素とカルシウムを反応させる。
 - (2) ペレットは徐々に粒径が大きくなり、ペレット界面が上昇する。
 - (3) 比較的大粒径のペレットを反応塔下部から抜き出し、同時にシード材を補給する。
- (2)～(3)の状態を繰り返す。

反応塔は円筒状であり、特殊形状の原水ノズル、循環水ノズルとカルシウム剤注入ノズルが下部に配置されており、適切なディストリビューションを達

成するとともに、混合・希釈などの晶析環境を良好に形成している。抜き出したペレット(写真1)はコンテナバックなどに貯留し、自然に水切りをする。この状態で含水率5～10%の低含水率フッ化カルシウムペレットが得られる。

1-3. 特徴

図7はフッ素処理に係わる凝集沈殿法と本装置を採用した場合の設備構成の比較である。凝集沈殿法の各工程を本装置単独で対応でき、装置構成も非常にシンプルとなる。本装置の特徴を以下にまとめる。

(1) 廃棄物ゼロ

生成フッ化カルシウムペレットの純度が高く、低含水率のため、回収・再利用が可能である。回収・再利用を望まない場合でも、凝集沈殿法に比較して廃棄物量が1/3になるメリットがある。

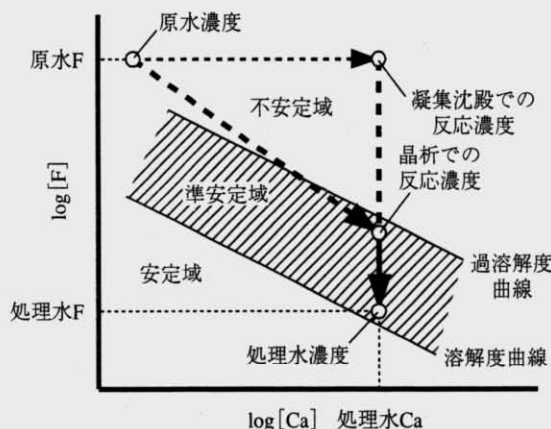


図4 晶析に適する濃度条件の概念図

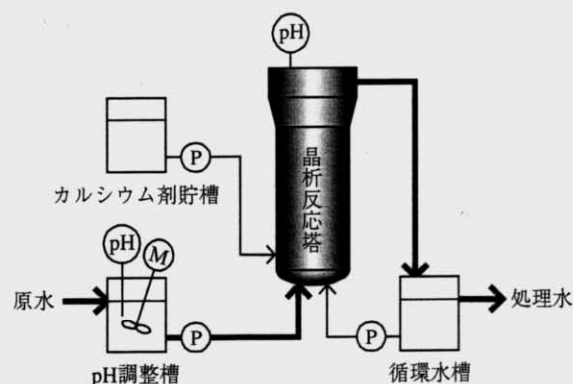


図5 晶析装置「エコクリスタ」のフロー

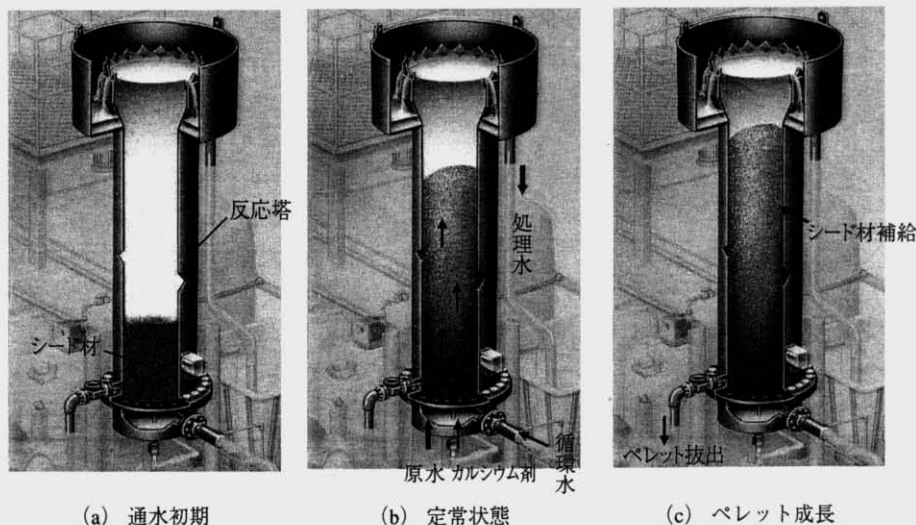


図6 晶析反応塔の模式図

(2) 装置がコンパクト

最大LV=40 m/hの処理が可能であり、従来型の凝集沈殿装置のような大型の沈殿槽が不要である。また、含水率が低く脱水設備が不要である。

(3) 設備費が安価

脱水機などの付帯設備が不要である。

(4) ペレットの取り扱いが容易

ペレットの取り扱いが容易で、脱水機のように頻繁な清掃・洗浄が必要ない。

2. 運 転 例

2-1. 実装置の運転状況

表2に電子デバイス製造工場である(株)リコーやしろ工場に設置された装置の仕様および運転条件を示す(写真2参照)。

図8に原水および処理水水質の経時変化を示す。2001年3月に設置されて以来、原水フッ素濃度＝

400～1,200 mg/lに対して、処理水フッ素濃度＝5～18 mg/lの安定した処理水水質が得られている。一方、生成フッ化カルシウムペレットの純度は約90%である。ペレット中の不純物は、フッ素と同時に除去している原水に含まれるリン酸カルシウムおよび硫酸カルシウムが主である。本装置で生成したフッ化カルシウムペレットは、約1m³のコンテナバックに収集された後、フッ酸製造メーカーに搬出され、順調に原料として回収されている。

2-2. パイロット試験

原水中のリン酸イオン、シリカ、金属類がペレットの純度および含水率に及ぼす影響をパイロット試験で検討した結果を表3に示す。ケイフッ酸排水やリン酸含有排水においても、晶析条件を最適化する

表2 実装置の仕様

設備	エコクリスタ	1,000 mmφ×3,300 mmH	
	ろ過器	2,000 mmφ×1,950 mmH	
	流量 (m ³ /日)	48	
原水	水質 (mg/l)	F	900
		PO ₄	400
		SO ₄	2,500
		NO ₃	200
		NH ₄	300



写真1 フッ化カルシウムペレット

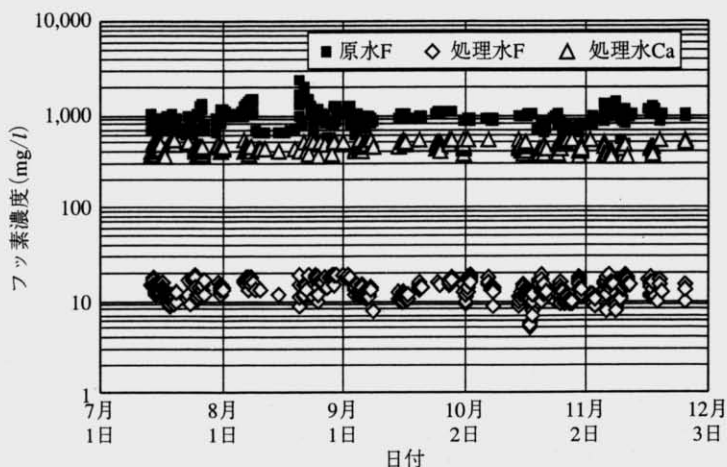


図7 (株)リコーやしろ工場運転状況

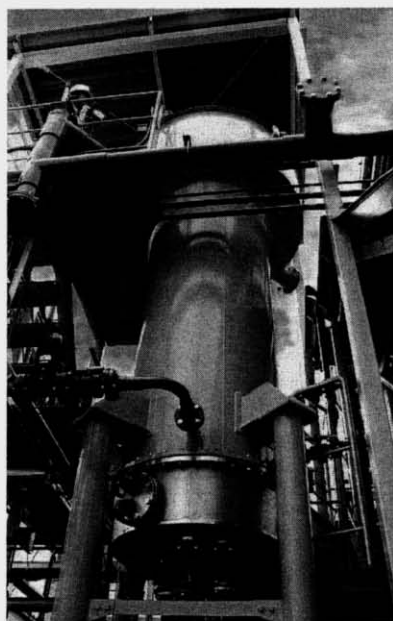


写真2 (株)リコーやしろ工場実装置

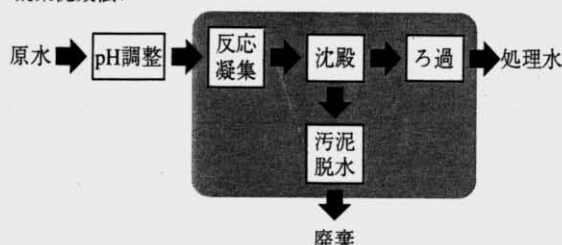
表3 ペレット純度および含水率の例

項目		原料受入 基準値例 (フッ酸製造)	回収ペレット 目標値	実施例 1	実施例 2
				A 社 ケイフッ酸排水	B 社 リン含有排水
品 質	含水率*	10%以下	10%以下	5%	6%
	CaF ₂	97%以上	85%以上**	96.5%	92.5%以上
	SiO ₂	0.8%以下	2%以下	0.6%	N.D
	As	0.0003%以下	0.001%以下	0.0007%	0.00002%
	Cl	0.005%以下	0.01%以下	<0.005%	<0.005%
	その他金属類	0.05%以下	0.1%以下	0.007%	0.02%

* フッ酸製造時工程において、原料の乾燥工程の費用に影響

** 硫酸イオンのように、硫酸カルシウムとして一部含有しても、フッ酸製造時に原料の溶解に硫酸を使用しているため問題ない場合もある

〈凝集沈殿法〉



〈晶析法〉



図8 凝集沈殿法と本装置の設備比較

ことで、90%以上の高純度を達成できている。

エレクトロニクス産業から大量に排出されるフッ化カルシウムを有価物として回収リサイクルし、環境負荷の低減を本装置により達成することができる。現在、本装置によるフッ素のリサイクル量は微々たるものであり、フッ酸リサイクルは始まったばかりである。しかし、将来の環境対策や廃棄物事情に十分応えられるものと考えられる。

本装置は、金属材料、光学系材料産業などのフッ素排水にも適用可能である。また、本技術を、リンや重金属などのさまざまな晶析装置として応用することも可能である。

なお、本装置は2002年「第28回優秀環境装置経済産業大臣賞」を受賞している。

書評

『プラント操作の基礎知識』

今西 忠 著 A5判

310頁・定価3,000円/発行 工業日報社

化学プラントが使われる業界には薬品・化粧品・食品・繊維・製紙・肥料などがあり、その範囲は非常に広い。しかしながら、それぞれのプロセスを細かく見ていくと、ある共通した操作が組み合わされていることが分かる。

本書はこれらの化学プラントにお

ける運転操作に必要な基礎知識を実用的な視点からまとめられたものである。著者はこれまで化学プラントの建設や装置設計、運転・生産管理などに従事してきた経験から、温度や圧力、流量の捉え方を中心に、現場の運転操作に必要な基本的な知識をやさしく解説している。

化学プラントの運転に携わる初心者はもちろんのこと、ベテランの皆さんにもお勧めの一冊といえる。

