

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5393409号
(P5393409)

(45) 発行日 平成26年1月22日 (2014. 1. 22)

(24) 登録日 平成25年10月25日 (2013. 10. 25)

| | | | | | |
|---------------|------|-----------|------|------|---|
| (51) Int. Cl. | | F I | | | |
| CO2F | 1/58 | (2006.01) | CO2F | 1/58 | M |
| CO2F | 1/28 | (2006.01) | CO2F | 1/28 | L |
| CO2F | 1/00 | (2006.01) | CO2F | 1/00 | L |

請求項の数 13 (全 15 頁)

| | | | |
|-----------|-------------------------------|-----------|----------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2009-258961 (P2009-258961) | (73) 特許権者 | 000006208 |
| (22) 出願日 | 平成21年11月12日 (2009. 11. 12) | | 三菱重工株式会社 |
| (65) 公開番号 | 特開2011-104454 (P2011-104454A) | | 東京都港区港南二丁目16番5号 |
| (43) 公開日 | 平成23年6月2日 (2011. 6. 2) | (74) 代理人 | 100089118 |
| 審査請求日 | 平成24年1月20日 (2012. 1. 20) | | 弁理士 酒井 宏明 |
| | | (74) 代理人 | 100118762 |
| | | | 弁理士 高村 順 |
| | | (72) 発明者 | 嬉野 絢子 |
| | | | 東京都港区港南二丁目16番5号 三菱重工業株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 塚原 千幸人 |
| | | | 東京都港区港南二丁目16番5号 三菱重工業株式会社内 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排水処理装置及び排水処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

フッ化水素を含有する排水にカルシウム化合物を添加し、閉鎖空間でフッ化生成物を生成させる反応管と、

第1の排水供給管を介して前記反応管に連結され、前記フッ化生成物が大気と反応してフッ素が溶出する前に前記排水中から当該フッ化生成物を除去するろ過管と、第2の排水供給管を介して前記ろ過管に連結され、前記排水中のフッ素イオン、フッ化水素、フッ化生成物を吸着する吸着材を備えた吸着管と、を有することを特徴とする排水処理装置。

【請求項2】

請求項1において、

前記ろ過管、前記吸着管の何れか一方又は両方を少なくとも2つ有し、前記ろ過管同士及び前記吸着管同士が、各々並列に配置されることを特徴とする排水処理装置。

【請求項3】

請求項1又は2において、

前記反応管が、その内部に少なくとも1つ以上の邪魔板を有することを特徴とする排水処理装置。

【請求項4】

請求項3において、

前記邪魔板が、前記カルシウム化合物、クリーニング剤の何れか一方又は両方を噴霧する噴霧孔を有することを特徴とする排水処理装置。

【請求項 5】

請求項 1 乃至 4 の何れか一つにおいて、

前記過管、前記吸着管の何れか一方又は両方の後流側に設けられ、排水中のフッ素濃度を検出するフッ素濃度測定部を有することを特徴とする排水処理装置。

【請求項 6】

請求項 5 において、

前記過管から排出される排水、前記吸着管から排出される排水の何れか一方又は両方を前記反応管の上流側に還流させる排水還流手段を有することを特徴とする排水処理装置。

【請求項 7】

請求項 1 乃至 6 の何れか一つにおいて、

前記排水が、太陽電池工場、液晶パネル工場から排出される排水であることを特徴とする排水処理装置。

【請求項 8】

フッ化水素を含有する排水を送給する反応管内にカルシウム化合物を添加し、閉鎖空間でフッ化生成物を生成する反応工程と、

第 1 の排水供給管を介して前記反応管に連結されたる過管で、前記フッ化生成物が大気と反応してフッ素が溶出する前に当該フッ化生成物を除去するろ過工程と、第 2 の排水供給管を介して前記ろ過管に連結されると共に、吸着材を備えた吸着管で、前記ろ過工程後の排水中のフッ素イオン、フッ化水素、フッ化生成物を吸着・除去する吸着工程と、を含むことを特徴とする排水処理方法。

【請求項 9】

請求項 8 において、

前記ろ過工程、前記吸着工程の何れか一方又は両方を少なくとも 2 つ有し、前記ろ過工程同士及び前記吸着工程同士が、各々並列で処理されることを特徴とする排水処理方法。

【請求項 10】

請求項 8 又は 9 において、

前記反応工程において、前記反応管内に設けられた邪魔板の噴霧孔を介して前記カルシウム化合物、クリーニング剤の何れか一方又は両方を噴霧することを特徴とする排水処理方法。

【請求項 11】

請求項 8 乃至 10 の何れか一つにおいて、

前記ろ過工程、前記吸着工程の何れか一方又は両方の後流側で排水中のフッ素濃度を検出するフッ素濃度測定工程を有することを特徴とする排水処理方法。

【請求項 12】

請求項 11 において、

前記フッ素濃度測定工程で検出される排水中のフッ素濃度が所定値を超えた場合、前記排水を前記反応管の上流側に還流させることを特徴とする排水処理方法。

【請求項 13】

請求項 8 乃至 12 の何れか一つにおいて、

前記排水が、太陽電池工場、液晶パネル工場から排出される排水であることを特徴とする排水処理方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、排水中のフッ化水素（HF）を効率良く処理するのに有効な HF を含有する排水の排水処理装置及び排水処理方法に関する。

【背景技術】

【0002】

太陽電池工場、液晶パネル工場、半導体製造工場、金属表面処理工場など各種の工場が

10

20

30

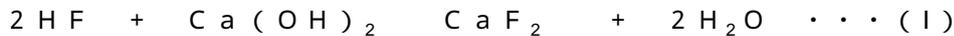
40

50

らHFを含有する排水(HF含有排水)が排出されるため、このHF含有排水を放流するにあたってHF含有排水中に含まれるフッ素(F)をスクラバに通してHFとして処理し、排水中のフッ素濃度(F濃度)を所定の排水基準値(例えば約8ppm)以下にする必要がある。

【0003】

従来、HF含有排水からHFを処理する方法として、例えばフッ化カルシウム(CaF₂)沈殿法が一般に用いられている。CaF₂沈殿法とは、HF含有排水に水酸化カルシウム(Ca(OH)₂)等のカルシウム塩を添加して難溶性のCaF₂として沈殿させ、回収する方法である。CaF₂沈殿法によりHFは下記式のように反応してCaF₂となり、回収される。このCaF₂沈殿法は、バッチ式、連続式の何れでも行うことができる。



【0004】

図6は、従来のCaF₂沈殿法を用いた従来の排水処理装置を簡略に示す図である。図6に示すように、排水処理装置100は、HFを含有する排水101A中にカルシウム化合物102、pH調整剤103を添加してCaF₂を生成するCaF₂反応槽104と、CaF₂を含む排水101Bに凝集沈殿剤105を添加する凝集槽106と、CaF₂が除去された処理水107とCaF₂を含む沈殿物108とを分離して回収する沈殿槽109とを有している(例えば、特許文献1、2参照)。

【0005】

排水処理装置100では、HFを含有する排水101AをCaF₂反応槽104に送給し、CaF₂反応槽104内にカルシウム化合物102としてCa(OH)₂などを添加し、CaF₂を生成する。このCaF₂反応槽104において排水101AのF濃度を規制値以下にする。生成したCaF₂は軽く、微粒子として排水101B中に存在し、沈殿し難いため、CaF₂を含む排水101Bは凝集槽106において排水101B中に凝集沈殿剤105としてポリ塩化アルミニウム(PAC)等を加えてCaF₂を凝集させる。その後、凝集したCaF₂の沈殿物108を含む排水101Cを沈殿槽109に送給し、沈殿槽109において処理水107とCaF₂を含む沈殿物108とに分離する。処理水107は沈殿槽109の上澄み液として排出され、CaF₂を含む沈殿物108は沈殿槽109の塔底部から抜き出され、スラリー脱水器などで脱水された後、産業廃棄物として廃棄処理される。

【0006】

排水処理装置100により排水101Aが処理された後の処理水107のF濃度は例えば約8ppm程度である。また、処理水107中のF濃度が1サイクルで所定の濃度にまで下げられない場合には、2又は3サイクルで複数行い、排水101A中のCaF₂の処理を行う。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開平08-197070号公報

【特許文献2】特開平09-10548号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

ここで、近年では、環境保全の立場から処理水107中のF濃度は排水基準値として8mg/l以下まで処理する必要があるが、排水処理装置100では、排水101A中のHF濃度によってはCaF₂反応槽104において排水101A中のフッ素イオン(F⁻)の溶解量の変動し、安定して処理水107中のF濃度を低下させることができない場合がある、という問題がある。

【0009】

また、CaF₂は、下記式のように、時間の経過と共に大気中のCO₂を取り込み、生成

した CaF_2 の Ca が CO_2 と反応するため、 F^- が再度排水中に溶出してしまふ、という問題がある。



【0010】

また、この CaF_2 は微細であるため効率よく凝集して回収するのは困難である、という問題がある。

【0011】

更に、処理槽を設置するために大きな場所を確保することが必要である、という問題がある。

【0012】

本発明は、前記問題に鑑み、フッ素イオンの再溶出を防止し、排水中のフッ化水素を更に効率良く処理することが可能な排水処理装置及び排水処理方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

上述した課題を解決するための本発明の第1の発明は、フッ化水素を含有する排水にカルシウム化合物を添加し、閉鎖空間でフッ化生成物を生成させる反応管と、第1の排水供給管を介して前記反応管に連結され、前記フッ化生成物が大気と反応してフッ素が溶出する前に前記排水中から当該フッ化生成物を除去するろ過管と、第2の排水供給管を介して前記ろ過管に連結され、前記排水中のフッ素イオン、フッ化水素、フッ化生成物を吸着する吸着材を備えた吸着管と、を有することを特徴とする排水処理装置である。

【0014】

第2の発明は、第1の発明において、前記ろ過管、前記吸着管の何れか一方又は両方を少なくとも2つ有し、前記ろ過管同士及び前記吸着管同士が、各々並列に配置されることを特徴とする排水処理装置である。

【0015】

第3の発明は、第1又は2の発明において、前記反応管が、その内部に少なくとも1つ以上の邪魔板を有することを特徴とする排水処理装置である。

【0016】

第4の発明は、第3の発明において、前記邪魔板が、前記カルシウム化合物、クリーニング剤の何れか一方又は両方を噴霧する噴霧孔を有することを特徴とする排水処理装置である。

【0017】

第5の発明は、第1乃至4の何れか一つの発明において、前記ろ過管、前記吸着管の何れか一方又は両方の後流側に設けられ、排水中のフッ素濃度を検出するフッ素濃度測定部を有することを特徴とする排水処理装置である。

【0018】

第6の発明は、第5の発明において、前記ろ過管から排出される排水、前記吸着管から排出される排水の何れか一方又は両方を前記反応管の上流側に還流させる排水還流手段を有することを特徴とする排水処理装置である。

【0019】

第7の発明は、第1乃至6の何れか一つの発明において、前記排水が、太陽電池工場、液晶パネル工場から排出される排水であることを特徴とする排水処理装置である。

【0020】

第8の発明は、フッ化水素を含有する排水を送給する反応管内にカルシウム化合物を添加し、閉鎖空間でフッ化生成物を生成する反応工程と、第1の排水供給管を介して前記反応管に連結されたるろ過管で、前記フッ化生成物が大気と反応してフッ素が溶出する前に当該フッ化生成物を除去するろ過工程と、第2の排水供給管を介して前記ろ過管に連結されると共に、吸着材を備えた吸着管で、前記ろ過工程後の排水中のフッ素イオン、フッ化水素、フッ化生成物を吸着・除去する吸着工程と、を含むことを特徴とする排水処理方法で

10

20

30

40

50

ある。

【 0 0 2 1 】

第 9 の発明は、第 8 の発明において、前記ろ過工程、前記吸着工程の何れか一方又は両方を少なくとも 2 つ有し、前記ろ過工程同士及び前記吸着工程同士が、各々並列で処理されることを特徴とする排水処理方法である。

【 0 0 2 2 】

第 1 0 の発明は、第 8 又は 9 の発明において、前記反応工程において、前記反応管内に設けられた邪魔板の噴霧孔を介して前記カルシウム化合物、クリーニング剤の何れか一方又は両方を噴霧することを特徴とする排水処理方法である。

【 0 0 2 3 】

第 1 1 の発明は、第 8 乃至 1 0 の何れか一つの発明において、前記ろ過工程、前記吸着工程の何れか一方又は両方の後流側で排水中のフッ素濃度を検出するフッ素濃度測定工程を有することを特徴とする排水処理方法である。

【 0 0 2 4 】

第 1 2 の発明は、第 1 1 の発明において、前記フッ素濃度測定工程で検出される排水中のフッ素濃度が所定値を超えた場合、前記排水を前記反応管の上流側に還流させることを特徴とする排水処理方法である。

【 0 0 2 5 】

第 1 3 の発明は、第 8 乃至 1 2 の何れか一つの発明において、前記排水が、太陽電池工場、液晶パネル工場から排出される排水であることを特徴とする排水処理方法である。

【発明の効果】

【 0 0 2 6 】

本発明によれば、排水中のフッ化水素 (H F) を閉鎖空間でフッ化生成物とし、フッ化生成物が生成された直後にろ過しているため、フッ素イオンの溶出を防止し、排水中の H F を短時間に効率良く処理することができる。排水中のフッ素濃度を更に低くすることができ、排出される排水のフッ素濃度の排水基準値を確実に満たして排出することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 7 】

【図 1】図 1 は、本発明の実施の形態に係る排水処理装置の構成を示す概略図である。

【図 2】図 2 は、反応管内の構成の一部を切り欠いた斜視図である。

【図 3】図 3 は、反応管内の他の形状の場合の構成を切り欠いた斜視図である。

【図 4】図 4 は、本発明の第 2 の実施の形態に係る排水処理装置の構成の一部のみを簡略に示す図である。

【図 5】図 5 は、本発明の第 3 の実施の形態に係る排水処理装置の構成を簡略に示す図である。

【図 6】図 6 は、従来の C a F₂ 沈殿法を用いた従来の排水処理装置を簡略に示す図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 8 】

以下、この発明につき図面を参照しつつ詳細に説明する。なお、この実施の形態によりこの発明が限定されるものではない。また、下記実施の形態における構成要素には、当業者が容易に想定できるもの、あるいは実質的に同一のものが含まれる。

【 0 0 2 9 】

[第 1 の実施の形態]

本発明による第 1 の実施の形態に係る排水処理装置について、図面を参照して説明する。

図 1 は、本発明の実施の形態に係る排水処理装置の構成を示す概略図である。

図 1 に示すように、本実施の形態に係る排水処理装置 1 0 は、フッ化水素 (H F) を含有する排水 1 1 A にカルシウム化合物 (C a 化合物) 1 2 を添加し、閉鎖空間でフッ化生

10

20

30

40

50

成物としてフッ化カルシウム (CaF_2) を生成する反応管 (反応部) 13 と、この反応管 13 の直後に配置され、反応管 13 で生成される CaF_2 を排水 11 B 中から除去するろ過管 (ろ過部) 14 - 1 ~ 14 - 3 と、排水 11 C 中のフッ素イオン (F^-)、 HF 、 CaF_2 を除去する吸着材 15 を備えた吸着管 (吸着部) 16 - 1 ~ 16 - 3 と、を有するものである。

また、反応管 13 の上流側は排水供給管 17 と連結され、反応管 13 とろ過管 14 - 1 ~ 14 - 3 との間は排水供給管 18 で連結され、ろ過管 14 - 1 ~ 14 - 3 と吸着管 16 - 1 ~ 16 - 3 との間は排水供給管 19 で連結され、吸着管 16 - 1 ~ 16 - 3 の下流側は排水供給管 20 と連結されている。

【0030】

本実施の形態に係る排水処理装置 10 は、以下の 2 つの工程からなるものである。

1) HF を含有する排水 11 A を送給する反応管 (排水路) 13 内に Ca 化合物 12 を添加し、 CaF_2 を生成する反応工程 I

2) 排水 11 A 中に生成された CaF_2 を反応管 13 の直後に配置されたるろ過管 14 - 1 ~ 14 - 3 において排水 11 B 中から除去するろ過工程 II

【0031】

更に好ましくは、ろ過工程 II の後に下記工程を設けるようにしてもよい。また、ろ過工程 II に代えて吸着工程 III を用いるようにしてもよい。

3) 排水 11 C 中の F^- 、 HF 、 CaF_2 を吸着する吸着材 15 を備えた吸着管 16 - 1 ~ 16 - 3 において除去する吸着工程 III

【0032】

(反応工程 I)

排水 11 A は太陽電池工場、液晶パネル工場などから排出される HF を含む使用済み排水であり、排水供給管 17 を介して反応管 13 に送給される。排水 11 A の供給割合はポンプ 22 により調整される。反応管 13 には、その上流側に Ca 化合物 12 を反応管 13 内に供給するカルシウム (Ca) 化合物供給管 23 が連結されている。 Ca 化合物 12 は、カルシウム (Ca) 化合物供給部 24 より Ca 化合物供給管 23 を介して反応管 13 内に供給される。排水 11 A に Ca 化合物 12 を添加することで、排水 11 A 中の HF の F^- は反応管 13 内に供給された Ca 化合物 12 と下記式 (1) のように反応し、 CaF_2 を生成する。尚、排水 11 A の pH 調整の必要がある場合には、 pH 調整剤を添加して調整する。 pH 調整剤としては、例えば水酸化ナトリウム (NaOH) 等が挙げられる。



【0033】

反応管 13 の直後にろ過管 14 - 1 ~ 14 - 3 が配置されているため、反応管 13 に送給された排水 11 A は、後述のように、反応管 13 で CaF_2 が生成された直後に 3 つのろ過管 14 - 1 ~ 14 - 3 に送給される。よって、反応管 13 内で生成された CaF_2 を含む排水 11 B をろ過管 14 - 1 ~ 14 - 3 に送給することで、反応管 13 内で生成された CaF_2 は生成された直後にろ過管 14 - 1 ~ 14 - 3 でろ過することができる。

また、本発明において、直後とは、反応管 13 とろ過管 14 - 1 ~ 14 - 3 との距離が反応管 13 内で HF が Ca 化合物 12 と反応して CaF_2 を生成し、直ちにろ過管 14 - 1 ~ 14 - 3 に送給できる距離をいう。最短時間としてはフッ化生成物ができる反応時間であり、最長時間としてはフッ化生成物が大気と反応して F が溶出し出す時間までをいう。反応管 13 の直後にろ過管 14 - 1 ~ 14 - 3 が配置されることで、排水 11 A が反応管 13 内に送給されてからろ過管 14 - 1 ~ 14 - 3 に到達するまでに要する時間 (T) は、反応管 13 の径と流量にもよるが、例えば、反応管 13 の直径が 10 cm 以上 20 cm 以下の場合、流速が 0.1 m/sec、滞留時間が 100 秒とすると、時間 (T) は 30 秒から 1 分程度となり、反応管 13 の長さは 10 m 程度となる。

【0034】

また、排水 11 A 中の HF は反応管 13 内で反応しているため、 HF が Ca 化合物 12 と反応して生成される CaF_2 が大気と接触するのを防止することができる。このため、

10

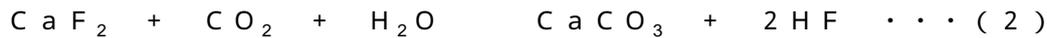
20

30

40

50

大気中の CO_2 により CaF_2 が下記式(2)のように反応し、再溶解するのを防ぐことができる。



【0035】

また、添加するCa化合物12としては、水酸化カルシウム(Ca(OH)_2)、塩化カルシウム(CaCl_2)、酸化カルシウム(CaO)等が挙げられる。Ca化合物12の添加量としては、排水の水質によるが、通常、排水中のフッ素(F)の重量に対して、例えば、約1.5倍程度である。

【0036】

また、Ca化合物12は反応管13の上流側に供給するようにしているが、これに限定されるものではなく、Ca化合物12は反応管13の全長にわたって供給するようにしてもよいし、中流域に供給するようにしてもよい。

【0037】

また、反応管13内には、複数の邪魔板25が設けられている。図2は、反応管内の構成の一部を切り欠いた斜視図である。図2に示すように、邪魔板25は反応管13内の内壁に対向して所定間隔をもって排水11Aの流れ方向に複数配置され、それらの邪魔板25同士が交互に入り込みつつ配設されている。よって、反応管13内に邪魔板25同士を交互に入り込みつつ配設することで、反応管13内を流れる排水11AとCa化合物12との混合を促進することができると共に、反応管13内を流れる排水11Aの流れを乱し、反応管13内で乱流とすることができるため、排水11A中のHFの F^- とCa化合物12との反応を促進することができる。

【0038】

また、反応管13の構成は図2に示すように筒状の場合に限定されるものではなく、他の形状でもよい。図3は、反応管内の他の形状の場合の構成を切り欠いた斜視図である。図3に示すように、反応管13が円筒形状においても同様に、邪魔板25は反応管13内の内壁に対向して所定間隔をもって排水11Aの流れ方向に邪魔板25同士が交互に入り込んで配設される。

【0039】

また、反応管13内には邪魔板25が7つ設けられているが、これに限定されるものではなく、邪魔板25は1つでもよいし、2つ以上設けるようにしてもよい。

【0040】

(ろ過工程II)

反応管13に送給された排水11Aは反応管13で CaF_2 が生成された後、反応管13で生成した CaF_2 を含む排水11Bは、排水供給管18を通過して分岐管26-1~26-3を介して3つのろ過管14-1~14-3に送給される。ろ過管14-1~14-3には、排水11B中の CaF_2 をろ過するフィルタ27が設けられている。ろ過管14-1~14-3は反応管13の直後に配置されているため、ろ過管14-1~14-3に送給された排水11B中の CaF_2 は、反応管13で生成された直後にフィルタ27で除去することができる。

【0041】

フィルタ27は、排水11Bから CaF_2 をろ過することができるものであれば特に限定されるものではなく、例えば、アルカリ土類金属の各種塩類、又は、水酸化物若しくは酸化物の1種又はこれらの混合物の1種以上をフィルタ状に形成したものなどが用いられる。フィルタ27としては、例えば、炭酸カルシウム(CaCO_3)、炭酸バリウム(BaCO_3)、炭酸マグネシウム(MgCO_3)、炭酸ストロンチウム(SrCO_3)等の炭酸塩、硫酸カルシウム(CaSO_4)、硫酸バリウム(BaSO_4)、硫酸マグネシウム(MgSO_4)、硫酸ストロンチウム(SrSO_4)等の硫酸塩、硝酸カルシウム($\text{Ca(NO}_3)_2$)、硝酸バリウム($\text{Ba(NO}_3)_2$)、硝酸マグネシウム($\text{Mg(NO}_3)_2$)、硝酸ストロンチウム($\text{Sr(NO}_3)_2$)等の硝酸塩、蔞酸カルシウム($(\text{COO})_2\text{Ca}$)、蔞酸バリウム($(\text{COO})_2\text{Ba}$)、蔞酸マグネシウム($(\text{COO})_2\text{Mg}$)、蔞酸ストロン

10

20

30

40

50

チウム ($(\text{COO})_2\text{Sr}$) 等の蓚酸塩、水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)、水酸化バリウム ($\text{Ba}(\text{OH})_2$)、水酸化マグネシウム ($\text{Mg}(\text{OH})_2$)、水酸化ストロンチウム ($\text{Sr}(\text{OH})_2$) 等の水酸化物、あるいは、酸化カルシウム (CaO)、酸化バリウム (BaO)、酸化マグネシウム (MgO)、酸化ストロンチウム (SrO) 等の酸化物等が挙げられる。

【0042】

また、ろ過管 14-1 ~ 14-3 は並列に 3 つ設けられ、ろ過管 14-1 ~ 14-3 の上流側と連結する分岐管 26-1 ~ 26-3 には、 CaF_2 を含む排水 11B の流量を調整する調節弁 V11 ~ V13 が設けられている。調節弁 V11 ~ V13 により、 CaF_2 を含む排水 11B のろ過管 14-1 ~ 14-3 への供給量を調整することができる。このため、排水 11B 中の CaF_2 を連続して回収しつつ、ろ過管 14-1 ~ 14-3 を交換することができる。

10

【0043】

(吸着工程 I I I)

ろ過管 14-1 ~ 14-3 で CaF_2 がろ過された排水 11C は、排水供給管 19 を通過して分岐管 28-1 ~ 28-3 を介して 3 つの吸着管 16-1 ~ 16-3 に送給される。吸着管 16-1 ~ 16-3 はその内部に吸着材 15 が充填されているため、排水 11C 中になお残存する F^- 、 HF 、 CaF_2 を吸着材 15 に吸着させることができる。

吸着管 16-1 ~ 16-3 の上流側と連結する分岐管 28-1 ~ 28-3 には、排水 11C の送給量を調整する調節弁 V21 ~ V23 が設けられている。

20

【0044】

吸着材 15 としては、 F^- 、 HF 、 CaF_2 を吸着できるものであれば特に限定されるものではなく、例えば、日本板硝子 (株) 製の粒状の「アドセラ (商品名)」、あるいはスラリー状又は粉末状の「アドセラ (商品名)」を所定の粒径 (例えば 0.5 mm 以上) に成形したものなどの重金属吸着剤を挙げることができる。

【0045】

また、吸着管 16-1 ~ 16-3 は並列に 3 つ設けられ、ろ過管 14-1 ~ 14-3 と各々の吸着管 16-1 ~ 16-3 との間に設けた調節弁 V21 ~ V23 により吸着管 16-1 ~ 16-3 への排水 11C の流量を調整することができる。このため、排水 11C 中に残留する CaF_2 を連続して回収しつつ、吸着管 16-1 ~ 16-3 の何れかを交換することができる。

30

【0046】

吸着管 16-1 ~ 16-3 から排出された排水 11D は、排水 11D 中の F 濃度を基準値以下としてポンプ 29 により排出され、外部に放流される。これにより、排水 11D 中に含まれる F 濃度を 1 ppm 以下と基準値以下に抑えて、排水基準を確実に満たした状態で排出することができる。

【0047】

また、吸着管 16-1 ~ 16-3 から排出される排水 11D は中性付近であるため、放流に際してあらためて中和処理をする必要がないが、吸着管 16-1 ~ 16-3 から排出される排水 11D 中に pH 調整剤 30 を供給し、排水 11D の pH を調整するようによい。吸着管 16-1 ~ 16-3 から排出される排水 11D 中に pH 調整剤 30 を供給することで、排水 11D の状態、排水基準などをより確実に満たした状態で排出することができる。

40

【0048】

本実施の形態に係る排水処理装置 10 を用いることにより、反応管 13 に送給される排水 11A 中の F 濃度が 200 ppm 以上 6000 ppm 以下のとき、ろ過管 14-1 ~ 14-3 から排出される CaF_2 を含む排水 11C 中の F 濃度が 10 ppm 以下であり、吸着管 16-1 ~ 16-3 から排出される排水 11D 中の F 濃度を 1 ppm 以下とすることができる。

【0049】

50

このように、本実施の形態に係る排水処理装置 10 によれば、排水 11A 中の HF を反応管 13 の閉鎖空間で CaF_2 とし、 CaF_2 が生成された直後にろ過管 14-1 ~ 14-3 でろ過しているため、 CO_2 に起因して CaF_2 が再溶解して F^- が溶出するのを防止し、排水 11A 中の HF を更に効率良く処理することができる。このため、吸着管 16-1 ~ 16-3 から最終的に排出される排水 11D の F 濃度を更に低くすることができ、1 ppm 以下とすることができるため、排水基準を確実に満たした状態で排出することができる。

【0050】

また、図 6 に示すような従来 of 排水処理装置 100 では、 CaF_2 反応槽 104、凝集槽 106、沈殿槽 109 などの処理槽を各々設け、 CaF_2 反応槽 104、凝集槽 106、沈殿槽 109 に排水 101A ~ 101C を各々貯留して処理するため、従来 of 排水処理装置 100 は大きな設置場所が必要であり、処理に長時間を要する。本実施の形態に係る排水処理装置 10 は、 CaF_2 の生成、ろ過、 F^- 、HF、 CaF_2 の吸着を全て各々配管内で行なうことができ、排水 11A を反応管 13 に順次送給し、 CaF_2 の生成、ろ過、 F^- 、HF、 CaF_2 の吸着用の配管内を順次通過させるだけで行なうことができる。このため、本実施の形態に係る排水処理装置 10 によれば、従来 of 排水処理装置 100 に比べ排水に含まれる HF の処理用の設備の設置場所を削減することができ、装置の小型化を図ることができると共に、排水 11A 中の HF の処理を短時間で行なうことができる。

また、本実施の形態に係る排水処理装置 10 は、図 6 に示すような従来 of 排水処理装置 100 のように、凝集沈殿剤 105 を添加する必要がないため、凝集沈殿剤 105 を添加することで生じる産業廃棄物の発生を削減することができる。

【0051】

更に、本実施の形態に係る排水処理装置 10 は、 CaF_2 のろ過管 14-1 ~ 14-3、吸着管 16-1 ~ 16-3 を各々並列に複数設置しているため、 CaF_2 のろ過、 F^- 、HF、 CaF_2 の吸着を連続して行ないつつ、ろ過管 14-1 ~ 14-3、吸着管 16-1 ~ 16-3 のメンテナンスや、ろ過材や吸着剤の交換を行なうことができる。

【0052】

また、本実施の形態に係る排水処理装置 10 においては、ろ過管 14-1 ~ 14-3、吸着管 16-1 ~ 16-3 を各々 3 つ並列に配置しているが、これに限定されるものではなく、ろ過管、吸着管の何れか一方又は両方を 1 つだけ設けるようにしてもよいし、ろ過管、吸着管の何れか一方又は両方を 2 つ又は 4 つ以上を並列に設けるようにしてもよい。

【0053】

また、本実施の形態に係る排水処理装置 10 においては、ろ過管 14-1 ~ 14-3、吸着管 16-1 ~ 16-3 の両方を設けるようにしているが、これに限定されるものではなく、ろ過管 14-1 ~ 14-3、吸着管 16-1 ~ 16-3 の何れか一方のみを設けるようにしてもよい。

【0054】

また、本実施の形態に係る排水処理装置 10 においては、反応管 13、ろ過管 14-1 ~ 14-3、吸着管 16-1 ~ 16-3 を管状構造としているが、これに限定されるものではなく、何れも断面形状を排水供給管より所定形状大きくした容器としてもよい。

【0055】

また、本実施の形態に係る排水処理装置 10 においては、太陽電池工場、液晶パネル工場から排出される HF を含有する排水を対象として説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、半導体工場等のように HF を含有する排水を含む施設、F 濃度が比較的低い家庭用排水等にも用いることができる。

【0056】

また、本実施の形態に係る排水処理装置 10 は、HF を含有する排水の処理用に用いるのに限定されるものではなく、HF 以外のフッ素化合物を含有する排水の処理についても用いることができる。

【0057】

10

20

30

40

50

[第 2 の実施の形態]

本発明による第 2 の実施の形態に係る排水処理装置について、図面を参照して説明する。

本実施の形態に係る排水処理装置は、図 1 に示す本発明の第 1 の実施の形態に係る排水処理装置 10 の構成と同様であるため、本実施例においては、反応管の一部の構成を示す図のみを用いて説明する。

図 4 は、本発明の第 2 の実施の形態に係る排水処理装置の構成の一部のみを簡略に示す図である。なお、第 1 の実施の形態と同様の部材については、同一符号を付してその説明は省略する。

図 4 に示すように、本実施の形態に係る排水処理装置は、図 1 に示す第 1 の実施の形態に係る排水処理装置 10 の反応管 13 が、その内部に邪魔板 25 の噴霧孔 25 a を介して Ca 化合物 12 を噴霧するようにしたものである。

【 0058 】

Ca 化合物供給管 23 には送給ポンプ 31 が設けられ、Ca 化合物供給部 24 から供給される Ca 化合物 12 を送給ポンプ 31 により加圧して反応管 13 を介して邪魔板 25 に送給される。送給ポンプ 31 で Ca 化合物 12 を加圧して反応管 13 の噴霧孔 25 a に送給することで、Ca 化合物 12 を噴霧孔 25 a から反応管 13 内に噴出させることができる。

【 0059 】

Ca 化合物 12 を邪魔板 25 の噴霧孔 25 a から噴霧することで、排水 11 A に Ca 化合物 12 を効率よく供給することができるため、排水 11 A 中の HF と Ca 化合物 12 との反応を促進し、CaF₂ の生成効率を向上させることができる。

【 0060 】

また、反応管 13 には、その内部に邪魔板 25 の噴霧孔 25 a を介してクリーニング剤 32 を供給するクリーニング剤供給管 33 が連結されている。クリーニング剤供給部 34 よりクリーニング剤 32 を送給ポンプ 35 により加圧して反応管 13 を介して邪魔板 25 に送給することで、邪魔板 25 の噴霧孔 25 a から反応管 13 内にクリーニング剤 32 を噴霧することができる。これにより、フッ素に起因して生じる反応管 13 の内壁、邪魔板 25 の汚れを除去し、反応管 13 の内壁、邪魔板 25 を洗浄することができる。

【 0061 】

また、クリーニング剤 32 としては、反応管 13 内を洗浄することができるものであればよく、例えば、塩酸 (HCl) などが挙げられる。

【 0062 】

また、クリーニング剤 32 は、Ca 化合物 12 と同時に噴霧孔 25 a から反応管 13 内に噴霧してもよいし、クリーニング剤 32 のみを噴霧孔 25 a から反応管 13 内に噴霧してもよい。

【 0063 】

[第 3 の実施の形態]

本発明による第 3 の実施の形態に係る排水処理装置について、図面を参照して説明する。

図 5 は、本発明の第 3 の実施の形態に係る排水処理装置の構成を簡略に示す図である。なお、第 1、2 の実施の形態と同様の部材については、同一符号を付してその説明は省略する。

図 5 に示すように、本実施の形態に係る排水処理装置 40 は、図 1 に示す第 1 の実施の形態に係る排水処理装置 10 のろ過管 14 - 1 ~ 14 - 3 の後流側に設けられ、排水 11 C 中の F 濃度を検出する第 1 のフッ素 (F) 濃度測定部 41 - 1 と、吸着管 16 - 1 ~ 16 - 3 の後流側に設けられ、排水 11 D 中の F 濃度を検出する第 2 のフッ素 (F) 濃度測定部 41 - 2 とを有するものである。第 1 の F 濃度測定部 41 - 1、第 2 の F 濃度測定部 41 - 2 は、排水供給管 19、20 内にセンサを投入し、第 1 の F 濃度測定部 41 - 1 は、ろ過管 14 - 1 ~ 14 - 3 から排出される排水 11 C 中の F 濃度を検出し、第 2 の F 濃

10

20

30

40

50

度測定部 41 - 2 は、吸着管 16 - 1 ~ 16 - 3 から排出される排水 11 D 中の F 濃度を検出するようにしている。

【0064】

第 1 の F 濃度測定部 41 - 1、第 2 の F 濃度測定部 41 - 2 は F 濃度検出用の検知センサを排水供給管 19、20 内にセンサを投入し、排水 11 C、11 D の F 濃度を測定するようにしているが、これに限定されるものではなく、排水 11 C、11 D 中の F 濃度を検出することができる方法であれば、他の方法を用いるようにしてもよい。例えば、イオンクロマトグラフ法 (IC 法) などを用いてもよい。

【0065】

また、本実施の形態に係る排水処理装置 40 は、ろ過管 14 - 1 ~ 14 - 3 から排出される排水 11 C を反応管 13 の上流側に還流させる排水還流手段として第 1 の排水還流管 42 - 1 と、吸着管 16 - 1 ~ 16 - 3 から排出される排水 11 D を反応管 13 の上流側に還流させる排水還流手段として第 2 の排水還流管 42 - 2 とを有している。よって、ろ過管 14 - 1 ~ 14 - 3 から排出される排水 11 C、吸着管 16 - 1 ~ 16 - 3 から排出される排水 11 D の各々の F 濃度が所定値を越えた場合には、反応管 13 の上流側に還流させ、反応管 13 に送給することで、排水 11 C、11 D 中に含まれる F^- 、HF、 CaF_2 を処理することができる。

【0066】

排水 11 C の F 濃度の所定値は排水 11 A の性状にもよるが、例えば 200 ppm 程度であり、吸着管 16 - 1 ~ 16 - 3 の F 濃度の所定値は、例えば 1 ppm 程度である。第 1 の F 濃度測定部 41 - 1 において、ろ過管 14 - 1 ~ 14 - 3 から排出される排水 11 C 中の F イオン濃度が 200 ppm 程度を超えた場合には、第 1 の排水還流管 42 - 1 よりろ過管 14 - 1 ~ 14 - 3 から排出される排水 11 C を反応管 13 の上流側に還流させ、再度、反応管 13 で排水 11 A 中に含まれる F^- 、HF、 CaF_2 を処理する。

【0067】

また、第 2 の F 濃度測定部 41 - 2 において、吸着管 16 - 1 ~ 16 - 3 から排出される排水 11 D 中の F イオン濃度が 1 ppm 程度を超えた場合には、第 2 の排水還流管 42 - 2 より吸着管 16 - 1 ~ 16 - 3 から排出される排水 11 D を反応管 13 の上流側に還流させ、再度、反応管 13 で排水 11 A 中に含まれる F^- 、HF、 CaF_2 を処理する。

【0068】

また、本実施の形態に係る排水処理装置 40 においては、ろ過管 14 - 1 ~ 14 - 3 から排出される排水 11 C、吸着管 16 - 1 ~ 16 - 3 から排出される排水 11 D を第 1 の排水還流管 42 - 1、第 2 の排水還流管 42 - 2 を介して反応管 13 の上流側に還流させるようにしているが、これに限定されるものではなく、生成された CaF_2 を再度除去する程度の場合には、反応管 13 とろ過管 14 - 1 ~ 14 - 3 との間、或いはろ過管 14 - 1 ~ 14 - 3 と吸着管 16 - 1 ~ 16 - 3 との間に還流させるようにしてもよい。

【0069】

よって、本実施の形態に係る排水処理装置 40 によれば、第 1 の F 濃度測定部 41 - 1、第 2 の F 濃度測定部 41 - 2 で、排水 11 C、11 D の F 濃度を検知し、排水 11 C、11 D の F 濃度に応じて第 1 の排水還流管 42 - 1、第 2 の排水還流管 42 - 2 によりろ過管 14 - 1 ~ 14 - 3 から排出される排水 11 C、吸着管 16 - 1 ~ 16 - 3 から排出される排水 11 D の F 濃度に応じて反応管 13 で再度排水 11 C、11 D 中に含まれていた F^- 、HF、 CaF_2 を処理することができる。従って、吸着管 16 - 1 ~ 16 - 3 から最終的に排出される排水 11 D 中における F 濃度は 1 ppm 以下とすることができるため、排水基準を確実に満たした状態で排出することができる。

【産業上の利用可能性】

【0070】

以上のように、本発明に係る排水処理装置は、排水中の HF を効率的に除去することができるため、太陽電池工場、液晶パネル工場など各種工場から排出される HF を含有する排水を処理する排水処理装置に用いるのに適している。

10

20

30

40

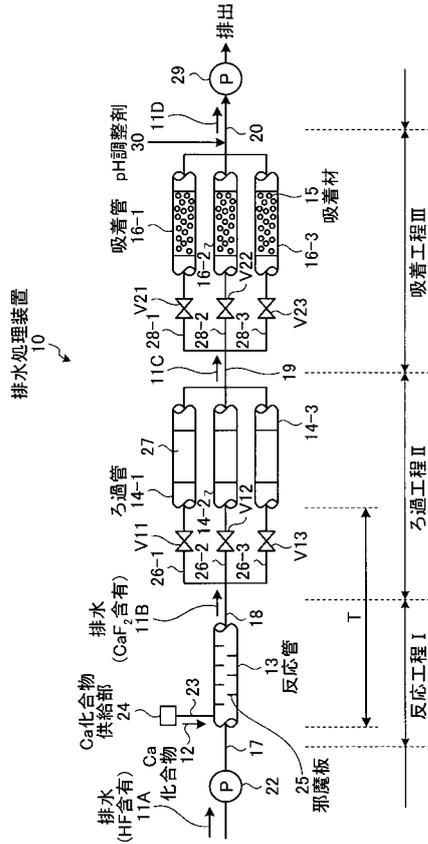
50

【符号の説明】

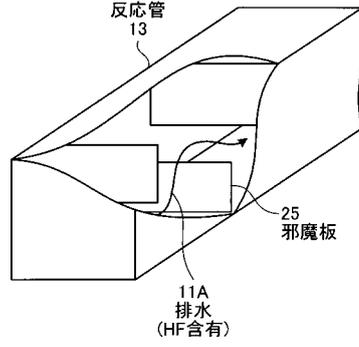
【0071】

- 10、40 排水処理装置
- 11A～11D 排水
- 12 カルシウム化合物
- 13 反応管（反応部）
- 14-1～14-3 ろ過管（ろ過部）
- 15 吸着材
- 16-1～16-3 吸着管（吸着部）
- 17、18、19、20 排水供給管 10
- 22、29 ポンプ
- 23 Ca化合物供給管
- 24 Ca化合物供給部
- 25 邪魔板
- 26a 噴霧孔
- 26-1～26-3、28-1～28-3 分岐管
- 27 フィルタ
- 30 pH調整剤
- 31、35 送給ポンプ
- 32 クリーニング剤 20
- 33 クリーニング剤供給管
- 34 クリーニング剤供給部
- 41-1 第1のフッ素濃度測定部
- 41-2 第2のフッ素濃度測定部
- 42-1 第1の排水還流管
- 42-2 第2の排水還流管
- V11～V13、V21～V23 調節弁

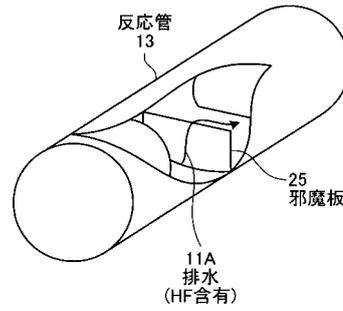
【図1】



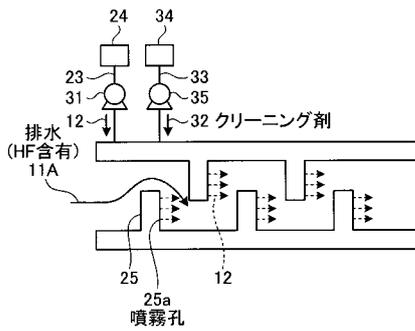
【図2】



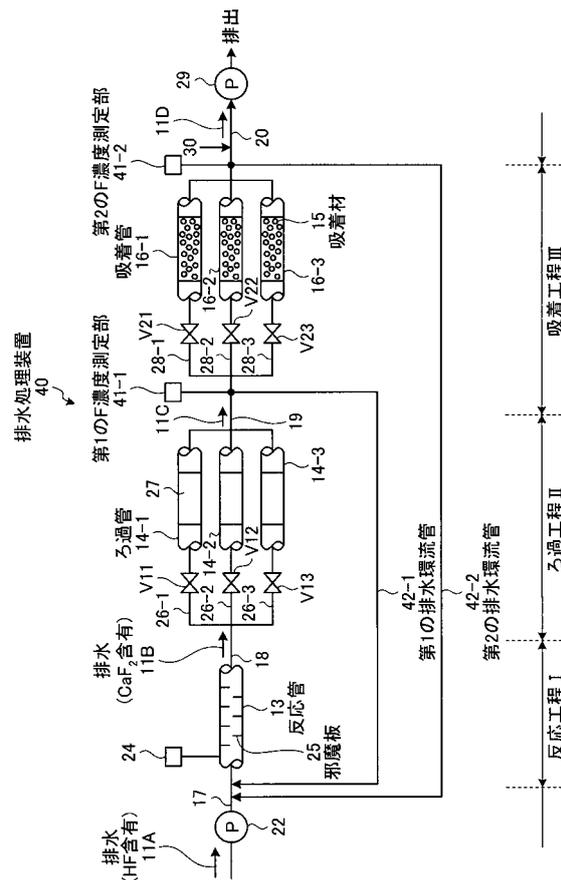
【図3】



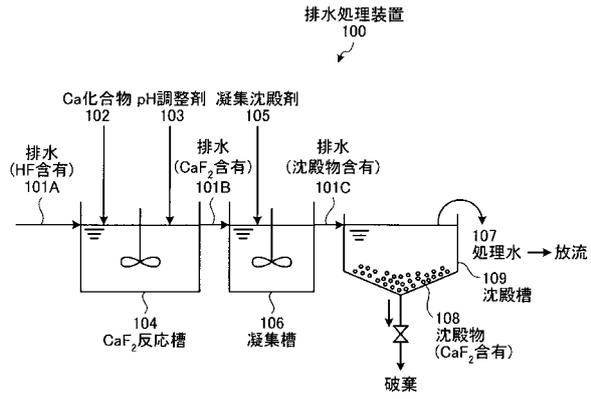
【図4】



【図5】



【 図 6 】



フロントページの続き

- (72)発明者 土橋 晋作
東京都港区港南二丁目16番5号 三菱重工業株式会社内
- (72)発明者 高見 和男
東京都港区港南二丁目16番5号 三菱重工業株式会社内
- (72)発明者 熊谷 日出生
長崎市深堀町五丁目717番地1 三菱エンジニアリング株式会社内

審査官 金 公彦

- (56)参考文献 特開2004-249251(JP,A)
特開2005-330171(JP,A)
特開2004-074039(JP,A)
特開2009-195893(JP,A)
特開2003-260344(JP,A)
特開昭54-127064(JP,A)
特開2002-292205(JP,A)
特開平07-236882(JP,A)
特開2001-096281(JP,A)
特開2004-321972(JP,A)
特開2006-159176(JP,A)
特開2006-212471(JP,A)
特開2003-334566(JP,A)
特開平07-047371(JP,A)
特開平04-371292(JP,A)
特開平03-118897(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C02F 1/58 - 1/64
C02F 1/28