

フッ素の処理技術 と 処理装置



株式会社 リファインウェーブ科学技術研究所

はじめに

フッ素は1999年2月に要監視項目から公共用水域および地下水について環境基準健康項目に移行された。さらに、中央環境審議会に水質汚濁防止法に基づく排出水の排出、地下浸透水の浸透等の規制に係わる項目追加の諮問が付議されており、今後排水基準が設定され、その対策が必要となると予想される。

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等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。

フッ素については、すでに生活環境項目で排水基準が設けられていることもあり、凝集沈殿処理や吸着処理等多くの処理装置が実用化されており、改良の余地はあるもののほぼ確立された技術である。

本報では、現状での処理技術を紹介するとともに、今後の課題についても言及したい。

1. 凝集沈殿処理

1-1. カルシウム塩による凝集沈殿処理

一般に、カルシウム塩を添加し、難溶性のフッ化カルシウムを生成し沈殿分離する場合、pHは中性付近が最適である。

カルシウム塩による処理ではフッ化カルシウムの溶解度からフッ素は約8mg/lまで処理できると考えられが、実際の排水では処理水に10～40mg/lのフッ素が残留する場合が多い。これは、共存塩類濃度が高くなるにつれてフッ化カルシウムの溶解度が増加することや、反応を阻害する炭酸イオン、シリカ、硫酸イオン等の影響だと考えられる。

リン酸が共存する排水の場合、リン酸を利用することで低濃度まで処理可能となる。この場合、カルシウムイオンおよびリン酸イオンはフッ素イオンに対する当量値が大きいため、1段目はリン酸をあまり沈殿させないpH4～5とし、フッ化カルシウム(CaF_2)主体の沈殿物を生成させ、大部分のフッ素を除去した後、さらにカルシウム塩を添加し、pH6付近(リンも除去するのであればpH9以上)とすることで、より溶解度の低いアパタイト($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$)主体の沈殿物として除去する2段法を用いる。

1. 凝集沈殿処理

1-2. アルミニウム塩による凝集沈殿処理

アルミニウムによるフッ素除去形態は、水酸化アルミニウムによる共沈であり、 Al^{3+} から $\text{Al}(\text{OH})_3$ が生成される過程でフッ素が吸着除去される。pHは水酸化アルミニウムの溶解度の低い7付近が最適である。

アルミニウム塩による処理では、フッ素を 1mg/l 以下の低濃度まで除去可能であるが、処理性能は共存塩類(特にアニオン)の影響を受ける。本処理法は、高濃度のフッ素含有水では添加量や汚泥発生量が多くなるため、カルシウム塩による処理後適用するのが有利である。

1. 凝集沈殿処理

1-3. マグネシウム塩による凝集沈殿処理

石炭火力排煙脱硫排水のようにマグネシウムイオンが共存する排水では、その有効利用によるフッ素の高度処理が可能である。pH上昇により水酸化マグネシウムが生成し、フッ素が共沈処理される。マグネシウムによるフッ素の除去量は、アルミニウムによる場合の約4分の1である。

本法はpHを上げて処理するため重金属類も処理する場合に最適である。排水中マグネシウム濃度が増加すると同一pHでも除去マグネシウム量が異なり、除去マグネシウム量をpHで制御することはできない。すなわち、pHを一定に制御した場合、排水中マグネシウム濃度が高くなるほど除去マグネシウム量は多くなる。

そこで、本法の処理制御方法としては、苛性ソーダを定量注入する方法を採用している。苛性ソーダ添加量と除去マグネシウム量は次式で示す反応式とよく一致し、苛性ソーダ添加量を一定量に制御しておくことにより、除去マグネシウム量を一定に制御でき、除去フッ素量も一定に制御できる。



1段目をカルシウム塩法あるいはアルミニウム塩法、2段目をマグネシウム塩法とし、析出した水酸化マグネシウムを原水に返送し、pH中性以下で全量溶解させる循環法を適用すると、マグネシウムはフッ素処理に必要な分だけ系内を循環し、それ以外は処理水中に溶解して排出される。したがって、汚泥として排出されるマグネシウムはほとんどなくなり、発生汚泥量を少なくできる。

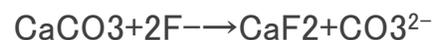
2. 吸着処理

活性アルミナによる吸着処理は、共存塩類が吸着性能に大きく影響すること、再生剤(硫酸バンド)の使用量が多いこと、繰り返し通水による性能劣化が激しいことから、排水処理に適用されている例はほとんど見あたらない。最近、共存塩類濃度の高い排水からフッ素を選択的に吸着除去でき、性能劣化も極めて小さい機能性吸着剤が開発され、実用化されている。吸着、再生反応は次式に示すように一般のイオン交換樹脂と同様に表せる。



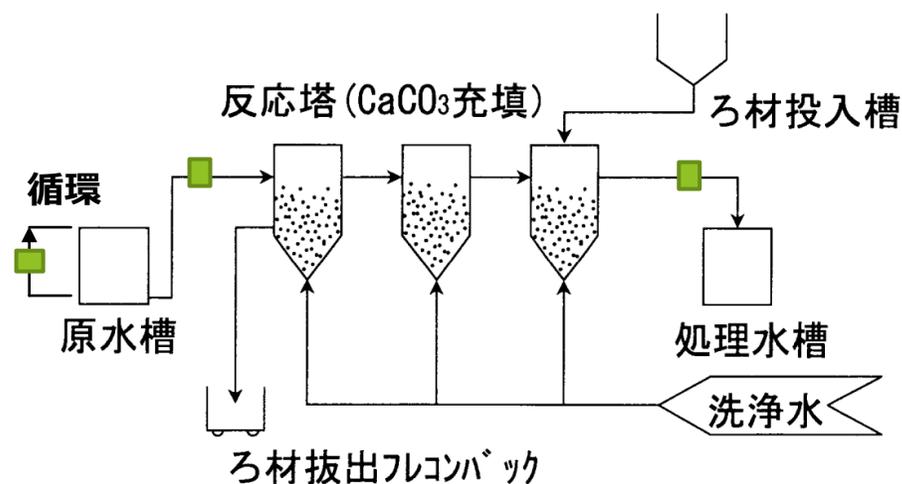
3. フッ素回収処理

粒状の炭酸カルシウムと排水中のフッ素イオンを次式のように反応させ、フッ素イオンが炭酸カルシウムの炭酸イオンと置換反応して固定化される。



反応は炭酸カルシウム粒子表面から層状に内部へと進行し、反応前の大きさ、形を変えずに粒子がすべてフッ化カルシウムに変換する。本処理装置の構成を図-1に示す。粒状炭酸カルシウムが充填された3塔の反応塔に直列で通水を行う。3塔を設置しているのはメリーゴーランド運転を行うことにより、排水中のフッ素イオンを十分に除去すると同時に、純度の高いフッ化カルシウムを生成させるためである。

最終処理水の原水に対するフッ素除去率は95%以上である。また、生成フッ化カルシウムの純度は98%以上であり、天然資源のホタル石の代替として利用できる。



■ : 50A

図-1