ふつ素含有廃水の高度処理法

Advanced Water Treatment for Fluorides-containing Waste Water

ふっ化物を含む廃水の処理には、従来は消石灰、塩化カルシウムなどのカルシウム塩を投入し、難溶性のふっ化カルシウムとして沈殿除去していたが、この方法ではふっ素を8ppm以下に処理することは困難である。

一方,水質規制の強化,水不足などの背景から処理水の再利用も含めた高度処理の必要性が増してきた。今回,高度処理法として,(1)凝集沈殿法,(2)吸着法,(3)イオン交換樹脂法,(4)逆浸透法の実験及び検討を行ない,一部を除いて実用化への見通しがついた。これらの各処理法はそれぞれ特徴をもっているので,原水に含まれるふっ化物の組成,処理目的,及び経済性などを考慮し,総合的見地から最適処理法を選定する必要がある。

大坪光作* Kôsaku Ôtsubo 山崎 征* Sei Yamazaki

桜庭義昭* Yoshiaki Sakuraba

□ 緒 言

電子部品製造工業、溶融塩電解工業、原子力工業、鋳造工業などの一部工場から、ふっ化物を含む廃水が排出される。このうち電子部品製造工場では、半導体の表面処理及び洗浄処理工程にふっ酸を含む混酸が広く用いられていることが多い。ふっ素は化学反応上非常に活性の強い元素であり、人体には歯、甲状腺、血液などに悪影響を及ぼすといわれている。このため廃水中のふっ素の規制基準は厳しくなってきている。日立プラント建設株式会社は、電子部品製造工場向けに多くのふっ素処理装置を納めたが、これらの処理実績及び現在開発中の高度処理システムの実験検討結果について述べる。

2 廃水の水質

ふっ化物を含む廃水を排出する工場廃水の水質例を表1に示す。ここでは、ふっ酸は他の酸と混合された混酸の形で用いられており、混合される酸としては、硝酸、塩酸、硫酸、りん酸、酢酸、しゅう酸及びくえん酸などが挙げられる。B社のように混酸の中の有機酸の量が多いと、生物化学的酸素要求量〔以下、BODと略す〕又は化学的酸素要求量〔以下、CODと略す〕〕値が高くなり、ふっ素のほかにBOD(又はCOD)の処理が必要になる。このBOD(又はCOD)を活性炭汚泥法で処理することは、微生物の生育を阻害するふっ素や硫酸根などが廃水中に共存するため困難とされてきた。しかし、日立プラント建設株式会社は、種々検討の結果この問題を解決し、このBOD(又はCOD)を活性汚泥法で処理するプロセスを開発して実装置化した。これについては別の機会に述べる。

3 廃水の規制基準

事業所から排出される廃水中のふっ素の規制基準は、全国一律基準で現在15ppm以下とされている。しかし、ふっ素の有害性により将来は有害物質項目としての指定が検討されている。そして規制値は相当に厳しくなることが予想される。また、現状でも一部の地方自治体は、全国一律基準より厳

しい、いわゆる上のせ規制値を制定している。この例を表2

4 処理実績

4.1 処理プロセスの基本フローシート

従来,ふっ酸などふっ素化合物を含む廃水の処理は,消石 灰又は塩化カルシウムなどのカルシウム塩を添加し,ふっ素

表 I ふっ化物を含む工場廃水の水質例 ふっ素のほかにB社のようにBODやCODが高い場合がある。

項 目	単 位	A 社	C 社	B 社
рΗ		1 - 3	2 ~ 6	2 ~ 6
F-	ppm	600~1,600	50~200	200~1,500
BOD	ppm	5 以下	10~30	200~600
COD-Mn	ppm	"	"	200~300

表 2 地方自治体の条例によるふっ素排出規制値の例地域によっては非常に厳しい基準になっている。

自治体名称		水	域	ふっ素許容 濃 度(ppm)
1.東京都		全	域	15
		水質保全	新設の場合	
		湖沼など	新設以外の場合	0.8
	甲水域	水質保全	新設の場合	"
		湖沼以外	新設以外の場合	8
2.神奈川県			新設の場合	15
	乙 7	火 域	新設以外の場合	n n
			新設の場合	"
	海	域	新設以外の場合	"

注:東京都基準神奈川県基準

昭和47年3月発令の「東京都公害防止条例」 昭和46年8月発令の「神奈川県公害防止条例」

に示す。

^{*}日立プラント建設株式会社

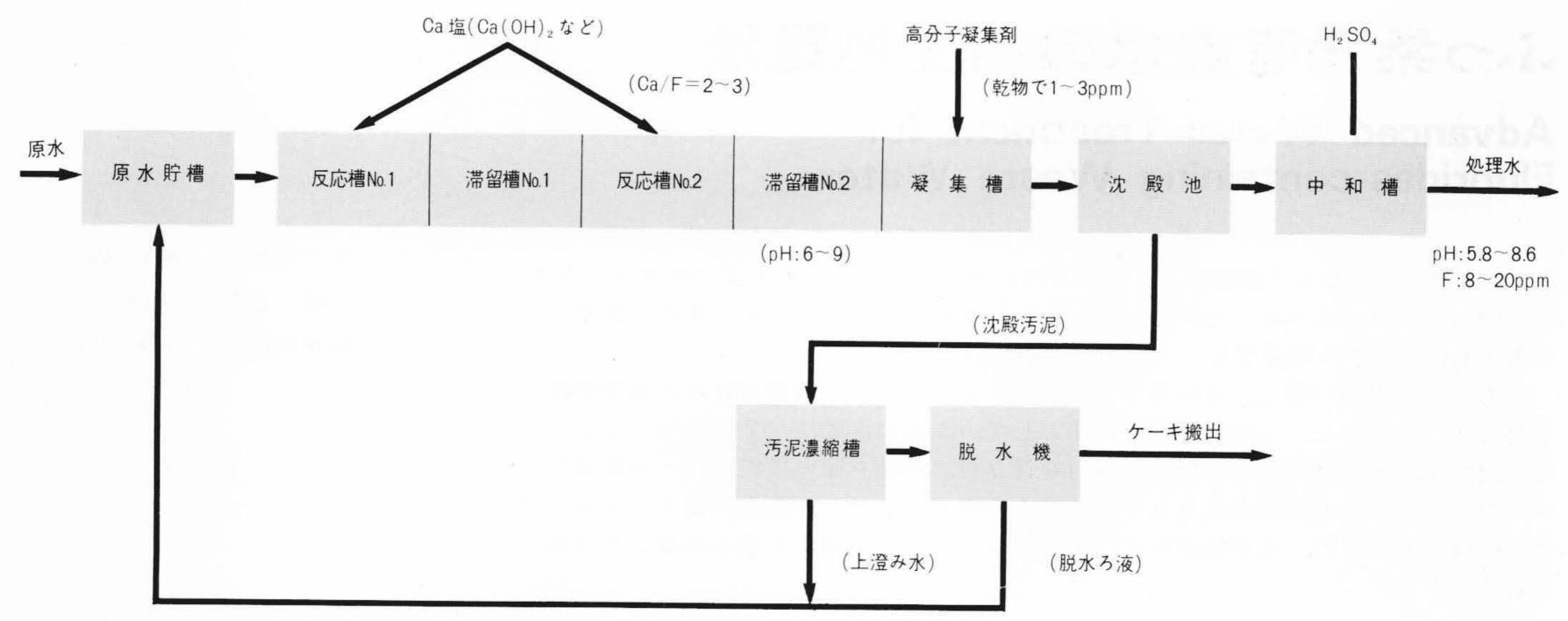


図 I ふっ素含有廃水処理の標準フローシート 反応槽及び滞留槽は、それぞれ I 槽にまとめることもある。

を難溶性のふっ化カルシウムとして沈殿させ、廃水中から除去してきた。この反応式を(1)式に示す。

$$2 F^- + Ca^{++} \longrightarrow CaF_2$$
(1)

ふっ化カルシウムとほかのふっ素化合物の二つについて溶解度を比較してみると、通常のふっ素化合物の中ではふっ化カルシウムが最も小さい。また、ふっ化カルシウムはpH6~9のとき溶解度が最も減少する。カルシウム塩は、カルシウムとしてふっ素の2~3倍当量加えることがふっ素の除去性、経済性などから判断して適当であるとしてきた。

従来法の標準フロシートを図1に示す。

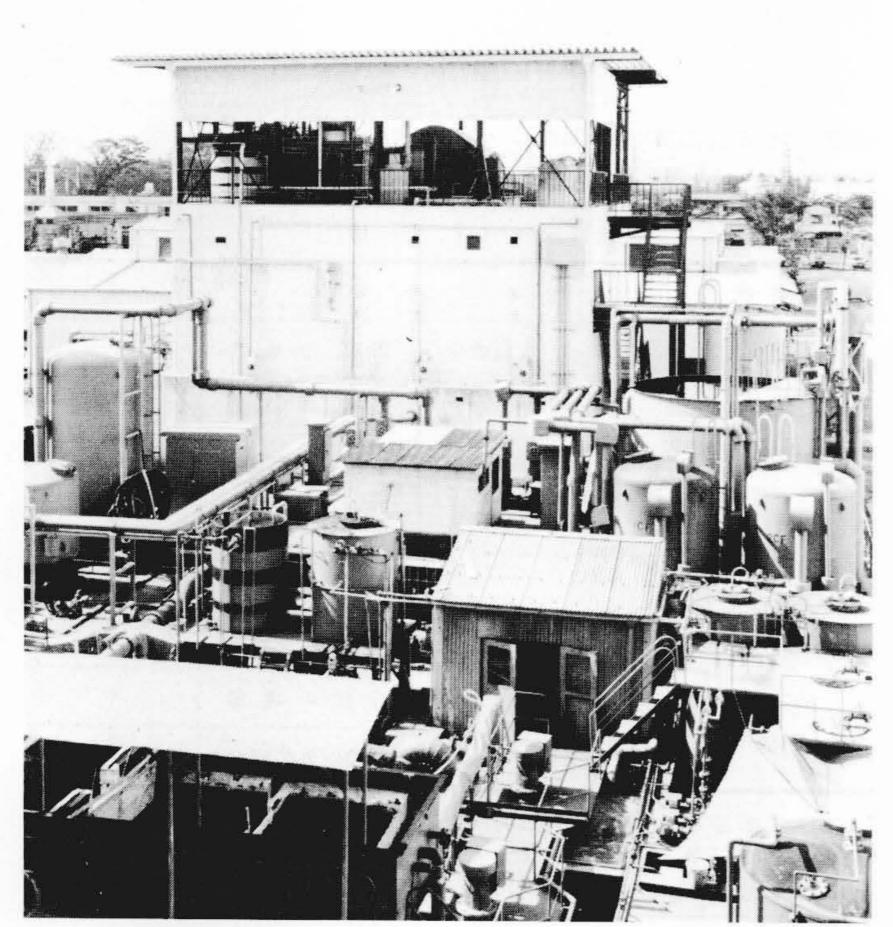


図 2 装置の外観 C社納入のもので、処理量は150m3/hである。

4.2 実装置の処理成績及び検討

実装置の一例を**図2**に、また既設設備のふっ素の処理成績 例を**表3**にそれぞれ示す。

A社では、カルシウム塩生成の従来法の処理水を更に砂ろ過して、より安定した処理水を得ている。

またC社では、A社及びB社の例に比べて処理性能がやや 劣るが、この原因は原水中にふっ素の錯化合物が比較的多く 含まれていることと、原水中のふっ素濃度が低いためである と推測される。

これらの処理結果をまとめてみるとカルシウム塩注入による従来法では、ふっ化カルシウムの溶解度15ppm(このときのふっ素は約8ppm)以下にふっ素処理することは困難ある。その主な理由は、廃水中の一部のふっ素は、ほうふっ化水素酸及びその塩類(以下、ほうふっ化物と記す)や、けいふっ化水素酸及びその塩類(以下、けいふっ化物と記す)などの無機錯化合物並びに有機物との錯化合物の状態で存在していることが多いが、従来法ではこの錯化合物の処理が困難なためである。

表2に一例を示したとおり、上のせ規制値でふっ素を8ppm 以下に規制する地方自治体もある。これらの地域では、錯化 合物を全く含まないふっ素廃水を従来法で理想的に処理でき たとしても、ふっ素処理設備出口で上のせ規制値基準に合格 させることは困難である。このような理由から、従来法の処 理水を更に高度処理する必要が生じてくる。

り ふっ素含有廃水高度処理法の検討

5.1 高度処理法の考え方

筆者らは、廃水中のふっ素を1ppm以下までに処理することを目標とし実験及び検討を行なったが、ここではこの1ppm以下にする処理法を高度処理法と呼ぶ。

現状では技術面、あるいは経済性の面から、すべての廃水 に画一的に適用できるふっ素廃水の高度処理法は、まだ確立 されていない。

従って、その廃水の水質、処理目的に応じて最適な処理法を 選択し、それらを組み合わせる以外に方法はない。処理コストの低減のためには、廃水の水質について共存する物質の種 類、濃度及びふっ素錯化合物の有無を、また処理目的につい

表 3 ふっ素含有廃水処理設備による処理成績例 処理水中の残留ふっ素は、ほぼ 8~20ppmである。

<i>*</i> .1. *	7 4-			処理成績	Company of the control of the contro	集による 素量	/# # <u>/</u>
納ノ	入先	採水年月日	原 水 (ppm)	処理水 (ppm)	原 水 (ppm)	処理水 (ppm)	備考
Α	社	昭46. 10. 8 同年 10. 1 昭48. 10. 5	0 1.430	8.2 9.6 8.8	1,400 以下	10 以下	処理プロセスは 従来法による。 処理水を砂ろ過 処理している。
С	社	昭49. 3. 2 同年 3. 2 同年 4. 3	95.0	15.2 22.6 18.0	100 以下	20 以下	処理プロセスは従来法による。
В	社	昭46.8.2 昭48.7.1 同年 II.8	2 750	18.5 14.0 12.5	1,500以下	40 以下	処理プロセスは従来法による。

注:従来法とは、図 | の標準フローシートに準じたものをいう。

表 4 硫酸アルミニウムによるふっ素処理結果 ふっ素濃度 I ppm 以下まで処理可能である。この原水のように、ふっ素初濃度が高い場合は直接 処理すると多量の硫酸アルミニウムが必要となる。

No.	硫酸アルミニウム 18水塩添加量(ppm)	AI ³⁺ /F ⁻ 当量比	ろ過水pH	残存ふっ素(ppm)
0	0	0	2.5	150
ı	100	0.114	5.7	140
2	500	0.570	5.3	112
3	1,000	1.14	6.2	97
4	5,000	5.70	6.1	16.6
5	10,000	11.4	6.0	4.4
6	50,000	57.0	5.7	0.37

注:試料 C社廃水をそのまま使用

表 5 カルシウム塩及び硫酸アルミニウムによる処理の残存ふっ素 濃度 従来法で処理後、硫酸アルミニウムを加えれば必要量が少なくて済む。

カルシウム 塩 添 加 量	硫酸アルミニウム・18水塩添加量 (ppm)							
Ca ²⁺ /F ⁻ 当量比	500	1,000	3,000	5,000				
0	22.2	11.5	2.70	1.02				
3	16.2	8.8	2.10	0.93				
5	15.0	8.3	2.05	0.90				
10	14.7	7.4	1.52	0.83				
30	13.5	7.2	1.48	0.70				

注:試料 D社廃水(ふっ素濃度;50ppm)

て、放流か再利用かの別、また再利用の場合は再利用のため の要求水質などを十分に考慮する必要がある。

5.2 高度処理法の種類

ふっ素の高度処理法を大別すると、(1)凝集沈殿法、(2)吸着法、(3)イオン交換樹脂法、(4)逆浸透法に分類される。これら各処理法について、その詳細と実際の廃水に適用した実験結果を、またパイロット テスト段階のものについては、フローシート及び処理結果を次に述べる。

5.3 凝集沈殿法による高度処理

共沈されるものと考えられる。

5.3.1 硫酸アルミニウムによる処理

ふっ素は、錯化合物を含む場合でも、多量のアルミニウムの水酸化物により、pH6~7の領域において次式のように固定され除去される。

Al
$$(OH)_3+F^-\longrightarrow Al (OH)_2F \cdots (2)$$

Al $(OH)_2F+F^-\longrightarrow Al (OH)_F_2\cdots (3)$
Al $(OH)_F_2+F^-\longrightarrow AlF_3 \clubsuit \cdots (4)$

この場合,ふっ素錯化合物は水酸化アルミニウムに吸着,

表 4 は、前述の C 社廃水(原水)に硫酸アルミニウムを添加し、処理した場合の残留ふっ素濃度を測定した結果を示すものである。

またD社廃水を従来法で処理後、硫酸アルミニウムを添加 し処理した結果を**表5**に示す。

表4,5の結果から分かるように、この処理法ではふっ素濃度を1ppm以下に処理するためには多量の硫酸アルミニウムが必要である。また処理水中の塩類が増加し、多量の沈殿スラッジが発生するので、大量の廃水の処理や処理水の再利用を目的とした場合には不向きである。

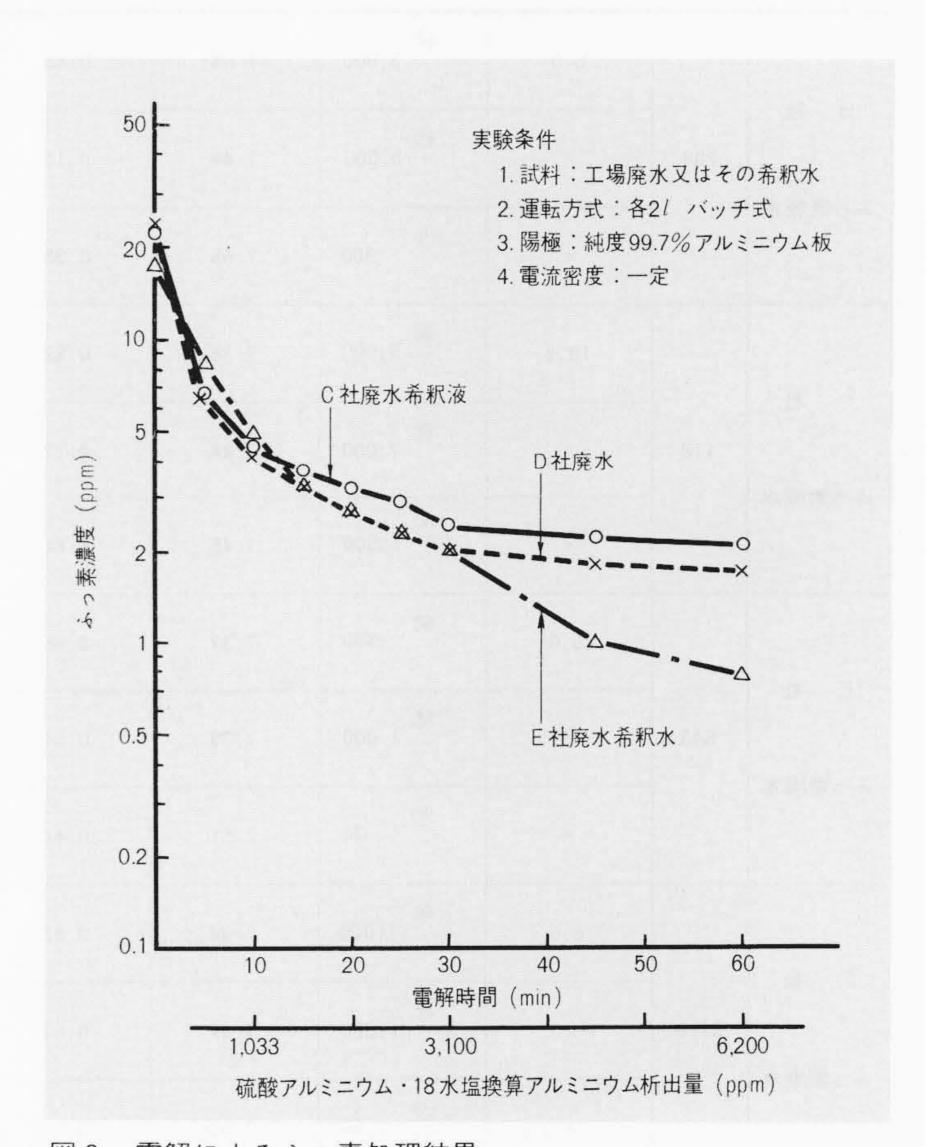


図3 電解によるふっ素処理結果 E社廃水だけは処理水中のふっ素がIppm以下になっている。

5.3.2 電解法による処理

電解法、すなわちアルミニウム板を陽極とし、低電流密度で水酸化アルミニウムを析出させる方法は、本質的には硫酸アルミニウムによる処理法と同じであるが、塩類の増加を防ぐことができる点は大きな利点である。

図3に3種類のふっ素廃水を希釈し,ふっ素濃度を約20ppm とした廃水をバッチ式で電解処理した結果を示す。

5.3.3 りん酸カルシウムによる処理

ふっ素は, りん酸及びカルシウムイオンと反応し, 次式のように溶解度の低いふっ素りん灰石を作って沈殿除去される。

D社廃水をカルシウム塩だけで処理した結果と、カルシウム塩及びりん酸塩を用いて処理した結果とを表6に示す。

このD社廃水の場合、カルシウム塩だけの添加では処理性能が悪いが、これはカルシウムに対するマスキング剤の共存を示すものと考えられる。しかし、このような場合でもりん酸の共用により、ふっ素は1ppm以下にまで処理できている。

5.3.4 酸化処理を併用する処理

錯化合物を分解する手段として、過マンガン酸カリウム,

表 7 酸化処理を併用した場合のふっ素処理結果

酸化処理を併用すると硫酸アルミニウム,又はりん酸の必要量が迄~½ぐらいで,ふっ素はIppm以下になる。

表 6	カルシ	ウム塩及びり	ん酸塩に	よるふ	っ素処理	結果	
この廃	水の場合,	カルシウム塩	だけでは処	理が困難	であるが,	りん酸塩を同	司時
に添加	すればふっ	素をIppm以	下に処理で	きる。			

カルシウム塩 添加量	Ca ²⁺ /F ⁻ 当量比	0	3	5	10	30
残存ふっ素	濃度 (ppm)	50	42	41.5	41	17.4

(a)カルシウム塩だけを用いた場合の残存ふっ素濃度(ppm)

カルシウム塩 添加量	りん酸塩添加量(りん酸イオン換算) (ppm)							
Ca ²⁺ /F ⁻ 当量比	700	1,400	3,500	7,000				
約 I	28.0	19.8	13.0	9.4				
約 3	15.2	2.49	0.29	0.19				
約 5	11.7	2.31	0.1以下	0.1以下				
約 10	9.9	2.06	0.1以下	0.1以下				

注:試料 D社廃水(ふっ素濃度;50ppm)

(b)カルシウム塩及びりん酸塩を用いた場合の残存ふっ素濃度(ppm)

	原水中		酸化処理な	こしの場合			酸化処	理を併用し	た場合		
試 料 名	ふっ素 (ppm)	一次処理水	硫酸アルミニ ウム, 又は	高度	処 理 水	酸化剤添加量	一次処理水	硫酸アルミニ ウム, 又は	高度	処 理 水	
		ふっ素 (ppm)	りん酸添加量 (ppm)	pH (20°C)	ふっ素 (ppm)	(ml/l-廃水)	ふっ素 (ppm)	りん酸添加量 (ppm)	pH (20°C)	ふっ素 (ppm)	
		8.0	3,000	7.54	0.85	6% KMnO ₄	5.2	500	7.34	0.89	
B 社	208	"	爺 5,000	7.49	0.16	10% NaOCI	4.8	(iii)	7.41	0.54	
ふっ素廃水		"	300	7.55	0.58	30% H ₂ O ₂	5.2	① 100	7.50	0.42	
		19.8	5,000	7.36	0.88	6% KMnO ₄	8.5	爾 1,000	7.29	0.91	
C 社	118	"	癒 7,000	7.44	0.72	NaOCI 1.0	8.9	[®] 300	7.40	0.78	
ふっ素廃水		"	® 1,500	7.45	0.62	30% H ₂ O ₂ 2.0	8.0	爺 1,400	7.42	0.79	
		5.0	爺 500	7.37	0.66	6% KMnO ₄	3.7	① 10	7.34	0.40	
E 社	643	643	"	m ۱,000	7.39	0.51	10% NaOCI 0.5	3.5	100	7.41	0.60
ふっ素廃水		"	① 30	7.51	0.44	30% H ₂ O ₂ 0.5	"	300	7.55	0.46	
		8.6	1,000	7.34	0.82	6% KMnO ₄	4.7	爾 "	7.32	0.74	
F 社	81.5	"	0,500	7.42	0.67	10% NaOCI	4.9	300	7.44	0.66	
ふっ素廃水		"	① 60	7.55	0.66	30% H ₂ O ₂	5.1	① 20	7.50	0.61	

注:表中爾,りは硫酸アルミニウム,りん酸を添加したことを示す。

次亜塩素酸ナトリウム及び過酸化水素などによる酸化処理が効果のあることに着目し、4種類の廃水について実験した結果を表7に、またこの処理プロセスのフローシートを図4に示す⁽¹⁾。これは、一次処理として従来法に加えて酸化法を用い、これらの処理水に二次処理として硫酸アルミニウム、又はりん酸を添加したものである。

表7から明らかなように、これらの廃水は酸化処理を一次処理に加えるならば、従来法を単独に用いた一次処理の場合に比べて硫酸アルミニウム、又はりん酸の消費量が約½~½。に減少することが分かる。

5.4 吸着法による処理

吸着法については、まだ問題も多く開発途上にあるため、 幾つかの実験結果の紹介、又はその解説だけにとどめる。

5.4.1 活性炭による吸着効果

丸一(2)は、Mckee 及び Tohnston が活性炭を井戸水に対し

 $0.08\sim0.2\%$ 添加し、pH3以下の状態でふっ素濃度 $8\sim10$ ppm のものを $80\sim100\%$ 除去した例を紹介している。これから活性炭のふっ素吸着量を計算すると、活性炭グラム当たり、 $4\sim40$ mgとなり、割合低い値である。

筆者らはpH3以下で、ピッツバーグ炭を用いてふっ素含有量約20ppmの廃水の吸着平衡を測定した。

その結果は**表 8** に示すとおりで、ふっ素は 1 ppm 以下にはできなかった。

これらのことから、廃水のように有機物や塩類が共存する場合は、ふっ素は十分に吸着されないものと推定される。

5.4.2 活性アルミナによる吸着効果

丸一⁽²⁾はまた、市販の空気脱湿用の活性アルミナゲルを硫酸アルミニウム水溶液で再生加工したものを吸着剤として使用し、効果があるとしている。これについては、筆者らも現在検討中である。

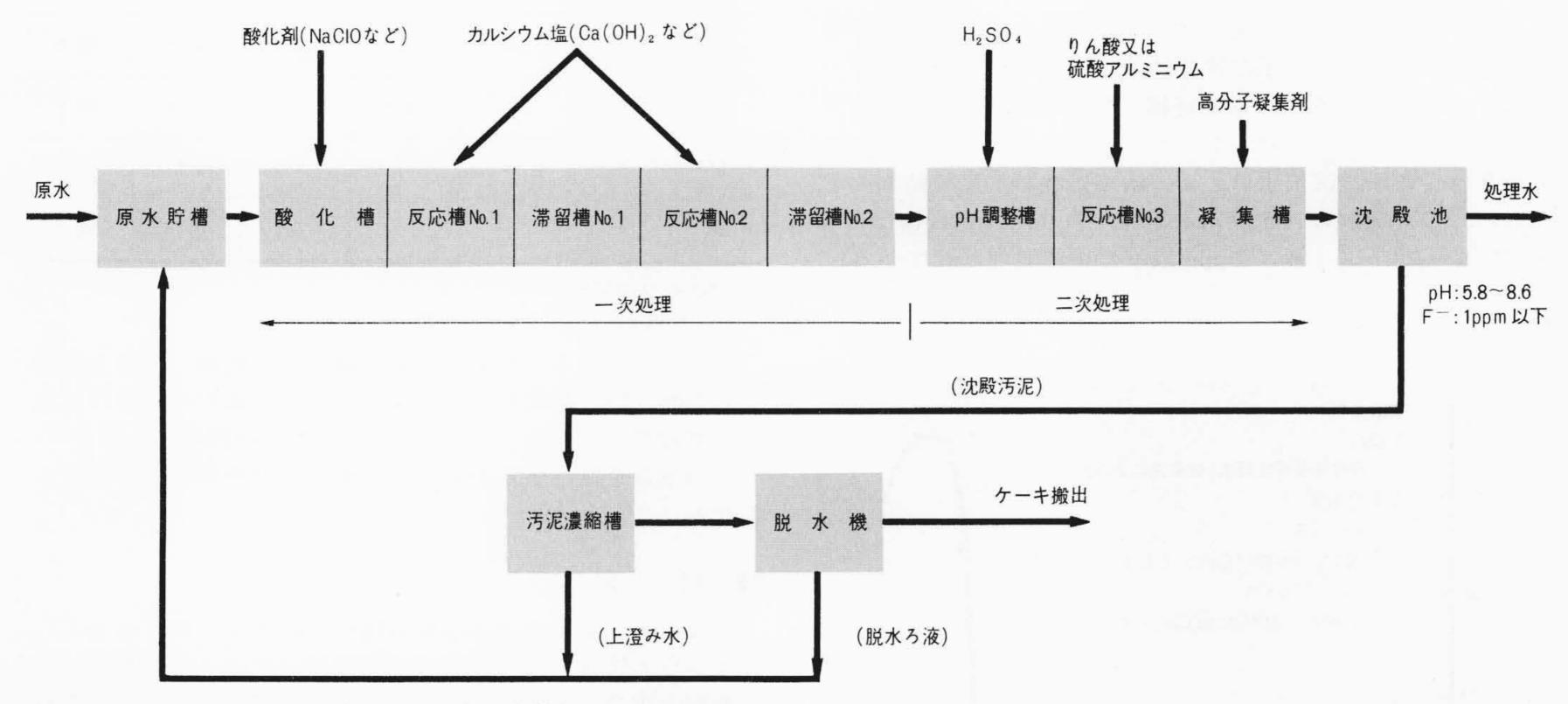


図4 酸化処理を併用した場合のふっ素の高度処理フローシート 反応槽及び滞留槽はそれぞれ | 槽にまとめることもある。

表 8 活性炭吸着によるふっ素処理結果 これらの廃水は、ふっ素20ppmで活性炭グラム当たり 8~12mgの吸着量があるが、除去率が悪くふっ素を1ppm以下にすることは無理である。

試料名	C社廃水希釈水			D社廃水希釈水			E社廃水希釈水		
活性炭 添加量(ppm)	吸 着 後 pH(20°C)	残存ふっ素 (ppm)	吸 着 量 (mg/g-c)	吸 着 後 pH(20℃)	残 存 ふっ 素 (ppm)	吸 着 量 (mg/g-c)	吸 着 後 pH	残存ふっ素 (ppm)	吸 着 量 (mg/g-c)
0	2.65	20.0		2.65	22.0		2.86	20.0	
100	"	19.8	8.0	"	21.8	8.0	2.70	19.7	12.0
500	"	19.3	5.6	"	21.3	5.6	2.76	19.3	5.6
٥٥0, ا	2.70	18.8	4.8	"	21.0	4.0	2.82	18.1	7.6
2,500	2.75	18.3	2.7	2.75	20.0	3.2	2.96	15.5	7.2
5,000	"	17.5	2.0	"	18.7	2.1	3.00	13.3	5.4

注:実験条件

- 1. 使用活性炭 ピッツバーグ300
- 2. 接触時間, 温度 16時間, 20°C (恒温室中)

5.5 イオン交換樹脂法による処理

B社の処理水(表3参照)をイオン交換樹脂で処理実験した結果を図5に示す。この実験は,強酸性陽イオン交換樹脂(PK-220)と強塩基性陰イオン交換樹脂(PA-314)とを用いた2床3 塔式及び強塩基性陰イオン交換樹脂(PA-314)を用いた1塔式で行なったものである。

図5から明らかなように、2床3塔式で処理を行なえばふっ素は1ppm以下にまで除去され、この処理水は純水として再利用可能である。

このように、イオン状のふっ素及び錯化合物をイオン交換 樹脂で処理することは、技術的には可能である。しかし、ふ っ素に対して特に強い選択性をもつ交換樹脂が開発されない 限り、ふっ素以外の溶解塩類が多く共存しているふっ素含有 廃水の処理には、コスト面で不利となる場合が多い。

5.6 逆浸透法による処理

一般的に全溶解塩類が1,000ppm以上の場合は、コストの面から逆浸透法がイオン交換樹脂法より有利とされている。逆浸透法では遊離ふっ素イオンはもちろん、これよりはるかにイオン半径の大きい錯化合物が除去されることは容易に理解できるが、イオン半径だけでは論じきれない場合もあり、錯イオン除去のメカニズムの詳細についてはまだ解明されていない。

表9は、逆浸透法により、ふっ素を処理した実験結果を示すもの、この実験は人工原水を用いており、錯化合物は含まれていないが、ふっ素は1ppm以下にまで処理されている。

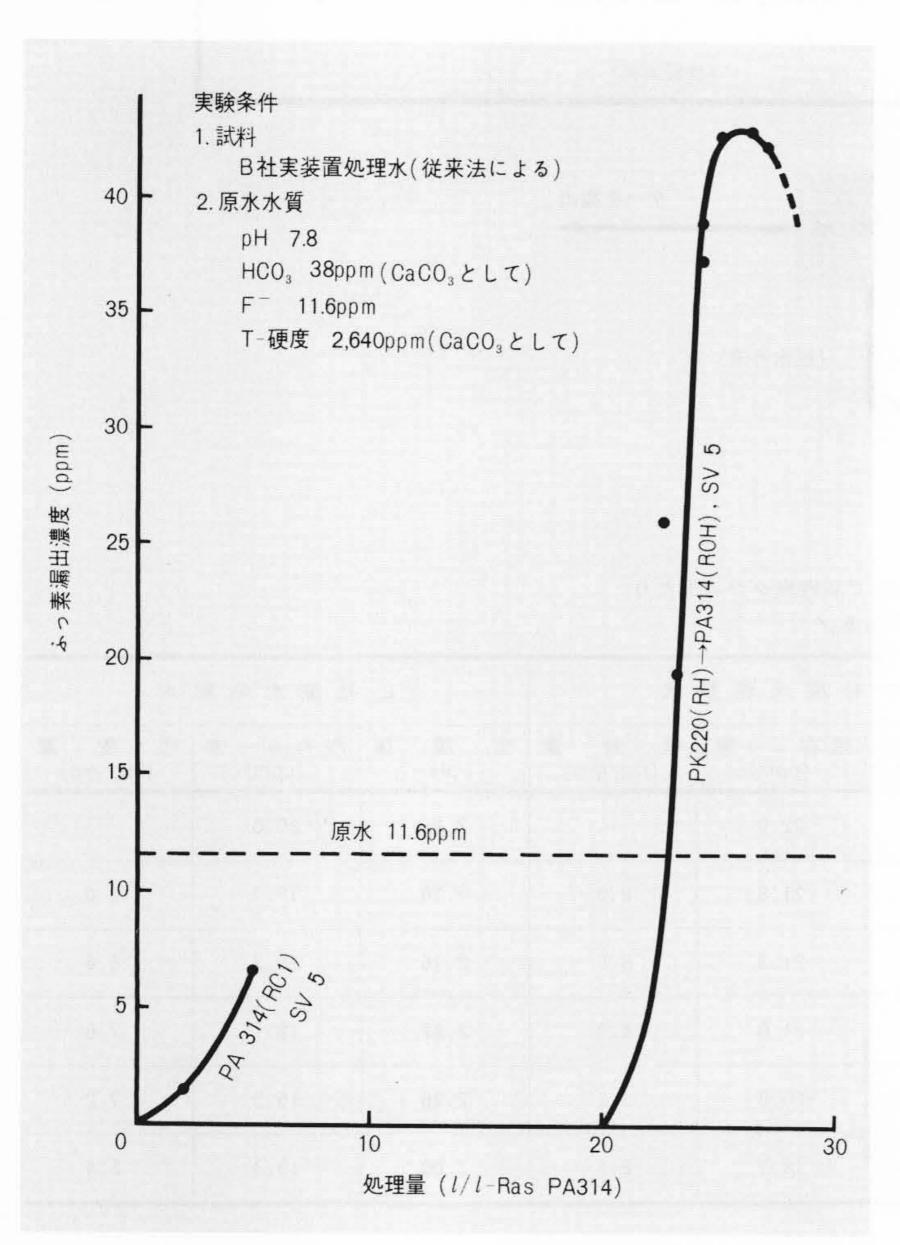


図 5 イオン交換樹脂によるふっ素の処理結果 原水中に塩類が多量 共存しているが、2床3塔式でふっ素はIppm以下に処理できている。

表 9 逆浸透法によるふっ素の処理結果 原水は人工原水であり錯化合物は含まれていないが、処理水中のふっ素は Ippm以下になっている。

テスト	実	験 条	件	実験結果				
No.	膜の種類	圧 カ (kg/cm²)	処 理 量 (l/min)	原水ふっ素 (ppm)	処理水ぶっ素 (ppm)	除去率(%)		
Ĭ	No. I	40	11.5	10.1	0.14	98.6		
2	"	"	6.5	7.6	0.11	98.5		
3	"	50	"	7.0	0.10	98.6		
4	.11	"	"	7.1	"	n		
5	"	n	<i>y</i> -	7.5	"	98.7		
6	No. 2	40	"	7.2	0.28	96.1		
7	"	"	"	7.0	"	96.0		
8	ĬI.	"	11.5	6.9	0.23	96.7		
9	:#	50	"	4.4	0.15	96.6		
10	"	"	6.5	"	0.18	95.9		
11	"	"	"	4.3	0.17	96.0		
12	"	"	"	8.5	0.26	96.9		

注:試料 人工原水

1. 使用膜の型式 チューブラ型

逆浸透法によるふっ素の処理は継続して実験、検討を進めているが、処理性能や経済面などからその適用の可能性は大いに期待できるものである。特に処理水を再利用する場合は、多くの塩類を処理するためにも重要な役割をもつものと考えられる。

6 結 言

既設のふっ素含有廃水処理設備の性能をまとめてみると、カルシウム塩を入れて処理する従来法プロセス(図1参照)では処理水中にふっ素が8~20 ppm 残留している。その主な理由は廃水中にけいふっ化物やほうふっ化物などのふっ素錯化合物が含まれるためである。

ふっ素の有害性により今後もふっ素の規制は強化され、このため、再利用処理をも含めた高度処理の必要性が増してくるものと考えられる。

本稿では(1)凝集沈殿法,(2)吸着法,(3)イオン交換樹脂法,及び(4)逆浸透法について,実験検討の結果について述べた。

これらの処理法はそれぞれ特徴をもっているが, どの処理 法にするかは原水に含まれるふっ化物の組成, 処理目的, 経 済性などを考慮し総合的見地から選択する必要がある。

我々は、ふっ素廃水の高度処理については本稿で述べた以 外に引き続き開発を継続している。

参考文献

- (1) 大坪, 塚原, 岩佐:「ふっ素廃水の高度処理法の開発」, 用水と廃水17, 47(昭50-1)
- (2) 丸一:「ふっ素イオンの除去」,水処理技術 4,25(昭和50-10)