



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년08월07일
 (11) 등록번호 10-1294490
 (24) 등록일자 2013년08월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C02F 1/58 (2006.01) C09K 17/06 (2006.01)
 B09C 1/02 (2006.01) B09C 1/08 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2011-7027668
 (22) 출원일자(국제) 2010년05월20일
 심사청구일자 2011년11월21일
 (85) 번역문제출일자 2011년11월21일
 (65) 공개번호 10-2012-0022996
 (43) 공개일자 2012년03월12일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2010/058536
 (87) 국제공개번호 WO 2010/134573
 국제공개일자 2010년11월25일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2009-122969 2009년05월21일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2004358309 A*
 KR1019890003882 B1*
 KR100354888 B1
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
다이킨 교교 가부시킴가이샤
 일본국 오사카시 기타구 나가자끼니시 2쵸메 4반
 12고우메다센터빌딩
 (72) 발명자
마즈오가 다카하루
 일본 5668585 오사카후 셋쓰시 니시히또쓰야 1방
 1고 다이킨 교교 가부시킴가이샤 요도가와 세이사
 꾸쇼 내
마에다 이와오
 일본 5668585 오사카후 셋쓰시 니시히또쓰야 1방
 1고 다이킨 교교 가부시킴가이샤 요도가와 세이사
 꾸쇼 내
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
이중희, 장수길

전체 청구항 수 : 총 8 항

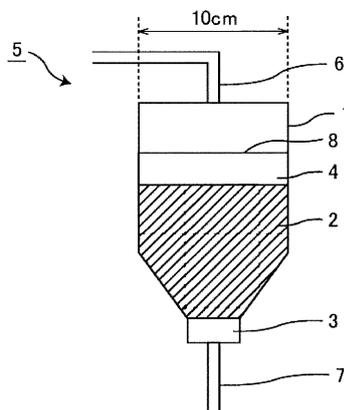
심사관 : 김종규

(54) 발명의 명칭 처리제 및 그의 제조 방법, 및 처리 방법

(57) 요약

본 발명은 간편하면서 효율적으로 배수 중의 불소를 제거할 수 있는 처리제 및 처리 방법을 제공한다. 인산수소칼슘 2수화물(A)과, 상기 인산수소칼슘 2수화물(A)을 담지한 입자(B)를 포함하는 것을 특징으로 하는 처리제이다. 또한, 상기 처리제와 불소를 함유하는 처리 대상수를 접촉시켜서 상기 처리 대상수 중의 불소를 제거하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 처리 방법, 및 상기 처리제와 불소를 함유하는 토양을 혼합하여 상기 토양 중의 불소를 불용화하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 처리 방법에도 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

고이즈미 미찌노부

일본 5668585 오사카후 셋쯔시 니시히또쯔야 1방
1고 다이킨 교교 가부시키키가이샤 요도가와 세이사
꾸쇼 내

오토이 겐지

일본 5668585 오사카후 셋쯔시 니시히또쯔야 1방
1고 다이킨 교교 가부시키키가이샤 요도가와 세이사
꾸쇼 내

특허청구의 범위

청구항 1

인산수소칼슘 2수화물(A)과 입자(B)를 포함하고, 인산수소칼슘 2수화물(A)이 입자(B)에 담지되어 있으며, 입자(B)는 여과 모래, 여과 자갈 또는 모래인 것을 특징으로 하는 처리제.

청구항 2

제1항에 있어서, 입자(B)는 입자(B) 전체의 90질량% 이상의 입자가 0.3 내지 3.0mm의 입자 직경을 갖는 처리제.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 입자(B)는 균등 계수가 1.5 이하인 처리제.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 인산수소칼슘 2수화물(A)은 평균 입자 직경이 30 내지 70 μ m인 처리제.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 기재된 처리제를 제조하는 방법이며,

인산수소칼슘 2수화물(A) 및 입자(B)를 경동형(傾胴型) 중력식 믹서를 사용하여 혼합하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 처리제의 제조 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 기재된 처리제와 불소를 함유하는 처리 대상수를 접촉시켜서 상기 처리 대상수 중의 불소를 제거하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 처리 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 기재된 처리제와 불소를 함유하는 토양을 혼합하여 상기 토양 중의 불소를 불용화하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 처리 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 토양은 흙 또는 오니인 처리 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 처리제 및 그의 제조 방법, 및 처리 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 불소는 알루미늄의 전해정련 공정, 인산비료의 제조 공정, 스테인리스강 등의 피클링 공정, 실리콘 등의 전기 부품의 세정 공정으로부터 배출되는 배수나, 쓰레기 소각장 세연 배수, 석탄 화력 배연 탈황 배수 등에 함유되어 있지만, 이미 배수 기준이 설정되어 있고, 그 기준값을 만족하도록 제거 처리가 실시되고 있다.

[0003] 현재, 실용화되어 있는 불소의 처리 방법으로서, 칼슘염을 첨가하여 난용성의 불화칼슘(CaF_2)을 생성하여 침전 분리하는 방법, 알루미늄염을 첨가하여 수산화알루미늄($\text{Al}(\text{OH})_3$)과 공침시켜 분리하는 방법, 혹은 칼슘염에 의한 응집 침전 방법과 알루미늄염에 의한 응집 침전 방법을 조합하는 방법이 일반적이다(예를 들어, 비특허문헌 1 참조).

[0004] 한편, 최근에는 불소의 배수 기준이나 환경 기준이 엄격해져, 불소를 포함하는 배수를 고도로 처리할 필요가 생

기게 되었지만, 종래의 칼슘염에 의한 응집 침전 방법에서는 배수 기준인 8mg/L 이하로 하는 것은 매우 곤란하였다.

- [0005] 또한, 수산화알루미늄에 의한 공침 방법에서는, 응집제로서 황산알루미늄($Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$)을 첨가하는 기술이 알려져 있다(예를 들어, 특허문헌 1 참조). 그러나, 이들 종래 기술에서는 첨가하는 황산알루미늄과 동량 이상의 공침물로 이루어지는 오니와 처리수를 분리 처리할 필요가 있고, 나아가, 분리한 오니를 불소가 용출되지 않는 것과 같은 처치를 한 후에 땅 속에 매립하는 등, 번잡한 처리 프로세스가 필요하였다.
- [0006] 이들 종래 기술을 해결하기 위해, 배수 기준을 만족할 수 있는 불소 처리제로서, 최근에는 난용성 인산염을 사용하여, 배수 중의 불소를 플루오로아파타이트로서 고정화하여 제거하는 방법이 개시되어 있다(예를 들어, 특허문헌 2 및 3 참조).
- [0007] 또한, 특허문헌 2에 따르면, 인산염류 및/또는 인산 화합물의 첨가만으로, 배수 중의 불소 농도를 0.8mg/L 이하로 할 수 있다고 되어 있다.
- [0008] 그러나, 일반적으로 인산염류 및/또는 인산 화합물을 사용하여 행하는 불소를 포함하는 배수의 처리 방법은, 인산염류 및/또는 인산 화합물과 불소가, 이들의 화학 조성으로부터 결정되는 비율로 복합염을 형성하는 것을 특징으로 하고 있고, 최대로 화학양론량의 불소를 제거할 수 있지만, 이를 위해서는 실질적으로 인산염류 및/또는 인산 화합물을 미세한 분말로 하여 사용할 필요가 있다.
- [0009] 미세한 분말 형태의 인산염류 및/또는 인산 화합물과, 불소를 포함하는 배수를 접촉시키기 위한 처리 프로세스로서는, 분산 방식의 접촉조를 이용하는 예를 들 수 있다(예를 들어, 특허문헌 4 및 5 참조).
- [0010] 또한, 보다 간편한 처리 방법으로서, 상술한 미세한 분말 형태의 인산염류 및/또는 인산 화합물을 치밀하게 충전한 충전층에, 불소를 포함하는 배수를 유통시켜서 불소를 제거하는 프로세스가 일반적이다.
- [0011] 그런데, 불소의 용출을 억제하기 위한 기술로서, 불소 오염 토양 중의 불소를 불용화하는 처리제로서, 인산수소칼슘 2수화물의 분말 형태 입자를 물에 현탁 처리하여, 그 입자 표면을 활성화한 것이 개시되어 있다(예를 들어, 특허문헌 6 참조). 또한, 함유 불소의 용출을 저감시키는 석고의 처리 방법으로서, 불소를 함유하는 석고를 상기 석고 중의 황산칼슘 2수화물 100질량부당 1 내지 5질량부의 비율로 되는 양의 인산수소칼슘 2수화물의 존재 하에 수중에서 소요 기간 양생한 후, 회수하는 방법이 개시되어 있다(예를 들어, 특허문헌 7 참조).

선행기술문헌

특허문헌

- [0012] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2005-324137호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 제3504248호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2004-358309호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특허 공개 제2004-122113호 공보
- (특허문헌 0005) 일본 특허 공개 제2006-305555호 공보
- (특허문헌 0006) 일본 특허 공개 제2007-216156호 공보
- (특허문헌 0007) 일본 특허 공개 제2008-297172호 공보

비특허문헌

- [0013] (비특허문헌 0001) 아사다 히로유키, 에토 요시히로, 「불소와 붕소의 처리 기술」, 환경기술, 2000년, vol.29, No.4, p.283-289

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0014] 그러나, 특허문헌 4 및 5와 같이, 접촉조에서 미세한 분말 형태의 인산염류 및/또는 인산 화합물을 분산시키는 방법은 인산염류 및/또는 인산 화합물과 불소를 반응시키면서 이들의 유출을 억제하는 것을 특징으로 하고 있지만, 인산염류 및/또는 인산 화합물에 대하여 불소를 화학양론량비까지 고정화하기 위해서는, 가능한 한 인산염류 및/또는 인산 화합물을 미분화하여 사용할 필요가 있고, 그러한 미분은 처리 속도를 저하시키는 경우가 있었다.
- [0015] 또한, 상술한 바와 같이, 미세한 분말 형태의 인산염류 및/또는 인산 화합물을 치밀하게 충전한 충전층에, 불소를 포함하는 배수를 유통시켜서 불소를 제거하는 방법은, 충전하는 인산염류 및/또는 인산 화합물이 미분 형태일수록 충전층의 투수성이 저하될 뿐만 아니라 압력 손실이 크기 때문에, 충전층을 내압 사양으로 해야만 한다는 과제나, 미세한 분말이기 때문에 물에 현탁된 상태가 되어 물과 분리하기 어렵다는 과제가 있었다.
- [0016] 반대로, 충전하는 인산염류 및/또는 인산 화합물을 알갱이 형태로 하고, 그의 입도를 크게 하여 투수성을 높은 충전층으로 하면, 인산염류 및/또는 인산 화합물은 그의 입자 표면에서 불소와 반응하므로, 인산염류 및/또는 인산 화합물의 단위 중량당의 불소 제거량이 저하되는 과제가 있었다.
- [0017] 본 발명은 상술한 바와 같은 종래의 방법에 있어서의 과제를 해결하여, 간편하면서 효율적으로 배수 중의 불소를 제거할 수 있는 처리제 및 처리 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0018] 본 발명은, 인산수소칼슘 2수화물(A)과 입자(B)를 포함하고, 인산수소칼슘 2수화물(A)이 입자(B)에 담지되어 있는 것을 특징으로 하는 처리제이다.
- [0019] 본 발명은 또한, 상기 처리제를 제조하는 방법이며, 인산수소칼슘 2수화물(A) 및 입자(B)를, 경동형(傾胴型) 중력식 믹서를 이용하여 혼합하는 공정을 포함하는 처리제의 제조 방법이기도 하다.
- [0020] 본 발명은 또한, 상기 처리제와 불소를 함유하는 처리 대상수를 접촉시켜서, 상기 처리 대상수 중의 불소를 제거하는 공정을 포함하는 처리 방법이기도 하다.
- [0021] 본 발명은 그리고, 상기 처리제와 불소를 함유하는 토양을 혼합하고, 상기 토양 중의 불소를 불용화하는 공정을 포함하는 처리 방법이기도 하다.
- [0022] 이하에 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [0023] 본 발명은 인산수소칼슘 2수화물(A)과 입자(B)(단, 인산수소칼슘 2수화물(A)의 입자를 제외함)를 포함하는 처리제이다. 인산수소칼슘 2수화물(A)이 입자(B)에 담지되어 있음에 따라, 본 발명의 처리제에 불소를 포함하는 처리 대상수를 투수함으로써, 장기에 걸쳐 분말 형태의 인산수소칼슘 2수화물(A)이 실질적으로 유출되지 않고, 또한 장기에 걸쳐 투수성이 우수하면서 장기에 걸쳐 처리수 중의 불소 농도를 0.8mg/L 이하로 할 수 있다. 여기서, 담지란, 담체인 입자(B)가 인산수소칼슘 2수화물(A)을 짊어지거나 지지하는 것을 말한다.
- [0024] 본 발명의 처리제는 분말 형태의 인산수소칼슘 2수화물(A)과 입자(B)를 혼합함으로써 얻어지고, 인산수소칼슘 2수화물(A)이 입자(B)에 담지되어 있고, 따라서 입경이 크므로 명울(응집물)이 되기 어려워, 투수성이 우수해지게 된다. 또한, 인산수소칼슘 2수화물(A)을 입자(B)에 담지시킴으로써, 비산하기 어려운 처리제가 되어, 취급성이 우수해지게 된다. 또한, 인산수소칼슘 2수화물(A) 자체의 입경은 작은 상태(미분 상태)에서 유지되기 때문에, 불소 제거량도 충분해지게 된다.
- [0025] 본 발명의 처리제는 인산수소칼슘 2수화물(A)을 포함하기 때문에, 상기 처리제에 물 등을 접촉시킴으로써, 물 등 안의 불소를 제거할 수 있다. 또한, 불소 오염 토양과 혼합하면, 상기 불소 오염 토양 중의 불소를 불소 아파타이트로서 불용화할 수 있어, 토양으로부터의 불소의 용출을 억제할 수 있다. 인산수소칼슘 2수화물(A)은 불소 오염 토양 중의 불소를 불소 아파타이트로서 불용화하는 것에 대하여 특히 우수한 효과를 발휘한다. 예를 들어, 인산칼슘($Ca_3(PO_4)_2$)에도 불소 오염 토양 중의 불소를 불용화하는 작용 효과는 보이지만, 인산수소칼슘 2수화물(A)과 비교하면 떨어지는 것이다.
- [0026] 불소 아파타이트 자체는 천연의 인광석의 주성분으로서, 이외에 유기 물질이나 중금속류 등을 사용하지 않을 수도 있어서, 이러한 본 발명의 처리제에 따르면, 이차적인 환경 오염을 일으키지 않고 간단한 작업으로 경제적이

면서 확실하게 불소 오염 토양으로부터의 불소의 용출량을 토양 환경 기준인 0.8mg/L 이하로 저감할 수 있다.

- [0027] 상기 처리제는 입자(B) 100질량부에 대하여 인산수소칼슘 2수화물(A)이 1 내지 100질량부인 것이 바람직하다. 상기 범위로 설정함으로써, 인산수소칼슘 2수화물(A)이 입자(B)에 효율적으로 담지되어, 보다 투수성, 불소 제거성이 우수한 처리제가 된다. 보다 바람직하게는, 입자(B) 100질량부에 대하여 인산수소칼슘 2수화물(A) 5 내지 50질량부이며, 더욱 바람직하게는 7 내지 15질량부이다.
- [0028] 상기 인산수소칼슘 2수화물(A)은 분말인 것이 바람직하고, 그의 평균 입자 직경이 30 내지 70 μ m인 것이 보다 바람직하다. 상기 범위의 평균 입자 직경임으로써, 효율적으로 인산수소칼슘이 입자(B)에 담지됨과 함께, 불소 제거성이 우수한 처리제로 할 수 있다.
- [0029] 상기 인산수소칼슘 2수화물(A)의 평균 입자 직경은 닛끼소 가부시끼가이샤 제의 마이크로트랙 9320HRA를 이용하여 레이저 회절 착란법에 의해 측정된 것이다.
- [0030] 상기 인산수소칼슘 2수화물(A)은 입자 표면을 활성화한 것인 것도 바람직한 형태의 하나이다. 상기 불소를 불용화하는 작용은 인산수소칼슘 2수화물(A)의 가루 형태 입자를 물에 현탁처리하여 그의 입자 표면을 활성화하면 보다 증대한다.
- [0031] 인산수소칼슘 2수화물(A)의 가루 형태 입자를 물에 현탁하여 교반 또는 진탕함으로써 현탁액으로부터 회수한 입자는 그의 표면에 크기가 수십 nm 정도인 다수의 미세 결정을 균일하게 석출한 구조의 것이 된다. 이러한 입자는 그의 표면이 활성화되어 있고, 예를 들어 불소 오염 토양 중의 불소를 보다 효율적으로 불용화할 수 있다. 따라서, 본 발명의 처리제에 사용하는 인산수소칼슘 2수화물(A)로서는, 인산수소칼슘 2수화물(A)의 가루 형태 입자를 물에 현탁처리하여 그의 입자 표면을 활성화한 것이 바람직하다.
- [0032] 상기 입자(B)는 인산수소칼슘 2수화물(A)을 담지 가능한 입자이다. 인산수소칼슘 2수화물(A)이 입자(B)에 담지됨으로써, 투수성, 불소 제거성이 우수한 처리제로 할 수 있다.
- [0033] 상기 입자(B)로서는, 예를 들어 일반적으로 물의 정화에 사용되는 여과 모래, 여과 자갈 등을 들 수 있지만, 본 발명은 이들로 한정되는 것은 아니다. 입자(B)로서 모래를 사용하는 것도 바람직하다.
- [0034] 상기 입자(B)는 실질적으로 입자 직경이 0.3 내지 3.0mm의 입자인 것이 바람직하고, 실질적으로 입자 직경이 0.3 내지 3.0mm의 입자만으로 이루어지는 것이 보다 바람직하다. 입자(B)로서는, 입자(B) 전체의 90질량% 이상의 입자가 0.3 내지 3.0mm의 입자 직경을 갖는 것이 바람직하고, 보다 바람직한 비율은 99질량% 이상이며, 더욱 바람직하는 비율은 99.9질량% 이상이다. 입자(B)는 입자 직경이 0.3mm 미만인 입자를 포함하지 않고, 입자 직경이 3.0mm를 초과하는 입자를 포함하지 않는 것이 특히 바람직하다. 입자 직경이 상기 범위임으로써, 인산수소칼슘 2수화물(A)이 효율적으로 담지되기 때문에, 보다 투수성, 불소 함유 화합물의 제거성이 우수한 처리제로 할 수 있다. 입자(B)는 실질적으로 입자 직경이 2.8mm를 초과하는 입자를 포함하지 않는 것이 가장 바람직하다.
- [0035] 상기 입자(B)의 입자 직경은 표준망체기(JIS Z8801, 호칭 치수: 0.3 내지 3.0mm, 체기의 크기: ϕ 200, 깊이 45mm)를 이용하여 수동으로 체 분류 시험을 행하여 구한다. 입자 직경이 2.8mm를 초과하는 입자를 포함하지 않도록 하는 경우에는 호칭 치수 2.8mm의 체기를 사용한다.
- [0036] 상기 입자(B)는 균등 계수가 1.5 이하인 것이 바람직하다. 균등 계수가 상기 범위임으로써, 효율적으로 인산수소칼슘 2수화물(A)이 담지되어, 보다 투수성이 우수하면서 상기 불소 함유 화합물의 제거성이 우수한 처리제로 할 수 있다.
- [0037] 상기 입자(B)의 균등 계수는 JWVA A103-1:2004에 따라 측정한다.
- [0038] 본 발명의 처리제는 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에서, 원한다면 인산수소칼슘 2수화물(A) 및 입자(B) 이외의 성분을 포함하는 것일 수도 있지만, 인산수소칼슘 2수화물(A) 및 입자(B)가 합계로 99질량% 이상을 차지하는 것이 바람직하다.
- [0039] 본 발명의 처리제는 불소 함유수용 처리제인 것이 바람직하고, 불소 함유 토양용 처리제인 것도 바람직하다.
- [0040] 본 발명은, 상기 처리제를 제조하는 방법이며, 상기 제조 방법은 인산수소칼슘 2수화물(A) 및 입자(B)를 경동형 중력식 믹서를 사용하여 혼합하는 공정을 포함하는 처리제의 제조 방법이기도 하다.
- [0041] 경동형 중력식 믹서는 인산수소칼슘 2수화물(A) 및 입자(B)를 혼합하기 위한 혼합 용기가 경동 기구에 설치된

것이며, 일반적으로 경동형 중력식 믹서라 칭해지는 것이면 된다. 경동 기구란, 상기 혼합 용기를 경사지게 하기 위한 기구이다.

- [0042] 경동형 중력식 믹서의 형태로서는, 예를 들어 절두 원추 형상의 용기를 합체시키고, 일단부를 개구시킴과 함께, 타단부를 폐색시킨 혼합 용기를 경동 기구에 설치하고, 상기 혼합 용기의 내주벽에 혼합하기 위한 블레이드를 설치한 것 등을 들 수 있다. 상기 혼합 용기는 회전 가능한 것이 바람직하다.
- [0043] 상기 인산수소칼슘 2수화물(A) 및 입자(B)를 혼합하는 경우, 통상, 경동 기구를 작동시켜서 드럼의 개구부를 상방으로 향하게 하고, 혼합 용기를 일정 방향으로 회전시키면서 인산수소칼슘 2수화물(A) 및 입자(B)를 투입한다. 투입된 각 재료는 블레이드에 의해 들어 올려진 후에 하방으로 떨어뜨려지는 동작이 반복되어서 혼합된다.
- [0044] 경동형 중력식 믹서는, 투입된 재료의 거동에 의해 혼합이 촉진되기 때문에, 인산수소칼슘 2수화물(A)이 입자(B)에 담지된 상태를 양호하게 유지하면서 혼합할 수 있다. 그로 인해, 상기 처리제의 제조에 특히 우수한 효과를 발휘한다.
- [0045] 상기 처리제의 제조 방법으로서, 인산수소칼슘 2수화물(A) 및 입자(B)를 경동형 중력식 믹서의 혼합 용기 중에 넣고, 필요에 따라 물을 첨가하여 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0046] 본 발명은 상기 처리제와 불소를 함유하는 처리 대상수를 접촉시켜서, 상기 처리 대상수 중의 불소를 제거하는 공정을 포함하는 처리 방법(이하, 「불소 제거 처리 방법」이라고도 함)이기도 하다.
- [0047] 상기 처리 대상수와 처리제와의 접촉은 처리 대상수에 처리제를 첨가하는 회분식의 접촉일 수도 있고, 처리제를 충전한 컬럼에 처리 대상수를 유통시키는 연속식의 접촉일 수도 있다. 또한, 회분식의 접촉으로 복수회 처리할 수도 있고, 연속식의 접촉으로 복수회 처리할 수도 있으며, 회분식의 접촉과 연속식의 접촉을 조합한 처리를 할 수도 있다. 또한, 연속식의 접촉에 있어서의 충전 컬럼은 이동층식, 고정층식, 또는 유동층식 중 어느 것이든 좋다.
- [0048] 본 발명의 불소 제거 처리 방법은 불소 농도가 0.8mg/L 이하인 처리수를 회수하는 공정을 포함하는 것일 수도 있다. 상기 처리제는 투수성 및 반응 효율이 우수하기 때문에, 처리 대상수에 함유되어 있는 불소를 효율적으로 제거하여, 수중의 불소 농도를 0.8mg/L 이하로 할 수 있다. 또한, 상기 처리제는 인산수소칼슘 2수화물(A)이 비교적 입경이 큰 입자(B)에 담지되어 있기 때문에, 처리 대상수가 현탁하는 것을 억제할 수 있어, 처리제와 처리수를 용이하게 분리할 수 있다.
- [0049] 처리 대상수의 불소 함유량은 특별히 한정되지 않으며, 함유량이 적더라도, 또한 많더라도 우수한 불소 제거능을 발휘할 수 있지만, 예를 들어 0.1mg/L 이상인 것이 바람직하다. 본 발명의 효과를 보다 발휘하는 관점에서는 0.8mg/L를 초과하는 것인 것이 보다 바람직하다.
- [0050] 본 발명에 있어서, 불소 함유수 중의 불소 이온 농도는 JIS K0102에 준거한 방법에 의해 측정할 수 있다.
- [0051] 상기 처리제와 접촉시키는 처리 대상수로서는, 불소를 함유하는 물(불소 함유수)이면 특별히 한정되지 않지만, 공장 배수, 온천수, 하천수 등을 들 수 있다. 공장 배수로서는, 실리콘 웨이퍼 제조공장, 반도체 제조공장 등에서 배출되는 불소 함유 배수, 금속공장에서 배출되는 산 세정 배수, 알루미늄 표면 처리 배수, 불산 제조 배수, 비료 제조 배수, 쓰레기 소각 배수 등을 들 수 있다.
- [0052] 상기 처리 대상수는 불소 이온의 높은 제거 효율이 얻어지는 점에서, pH가 3 이상인 것이 바람직하다. 따라서, 본 발명의 불소 제거 처리 방법에 의해 얻어지는 처리수(이하, 간단히 「처리수」라고도 함)도 pH가 3 이상인 것이 바람직하다. 상기 pH는 모두 4 이상인 것이 보다 바람직하다. 상기 처리 대상수 또는 처리수의 pH가 3 미만인 경우, 혹은 각 공정 중에 pH가 3 미만이 되는 경우, 수산화나트륨, 수산화칼슘 등으로 pH를 3 이상으로 조정할 수도 있다.
- [0053] 또한, 상기 처리 대상수 및 처리수는 pH가 11 이하인 것이 바람직하다. pH가 11을 초과하면, 인산수소칼슘 2수화물(A)과 불소 이온과의 반응이 진행되기 어려워질 우려가 있다. 상기 불소 함유수 또는 처리수의 pH가 11을 초과하는 경우, 혹은 각 공정 중에 pH가 11을 초과하는 경우, 염산 등으로 pH를 11 이하로 조정할 수도 있다.
- [0054] 상기 불소 제거 처리 방법에 따르면, 인산수소칼슘 2수화물(A) 1g당의 불소 제거량을 1mg-F/g 이상, 바람직하게는 10mg-F/g 이상으로 할 수 있다.
- [0055] 본 발명의 불소 제거 처리 방법은 처리 대상수에 칼슘 이온을 첨가하여 불화칼슘(CaF₂)을 생성시키는 공정 및 생

성된 불화칼슘을 제거하여 불소 이온 농도가 저감된 처리 대상수를 회수하는 공정을 포함하는 것일 수도 있다. 이들 공정은 처리제와 불소를 함유하는 처리 대상수를 접촉시켜서 상기 처리 대상수 중의 불소를 제거하는 공정 전에 행하는 것이 바람직하다. 이들 공정은 비교적 저비용인 칼슘 화합물을 사용하기 때문에, 특히 처리 대상수의 불소 이온 농도가 높은 경우에 비용을 삭감할 수 있다. 상기 칼슘 이온은 소석회(Ca(OH)₂), 탄산칼슘(CaCO₃), 염화칼슘(CaCl₂) 등의 칼슘 화합물로서 첨가되는 것이 바람직하다.

- [0056] 상기 처리수는 불소가 충분히 제거되게 되어 불소 농도가 낮아(예를 들어, 0.8mg/L 이하), 환경 기준을 만족시키는 것이 된다.
- [0057] 본 발명은 또한, 상기 처리제와 불소를 함유하는 토양을 혼합하고, 상기 토양 중의 불소를 불용화하는 처리 방법(이하, 「불소 불용화 처리 방법」이라고도 함)이기도 하다. 상기 처리제와 불소를 함유하는 토양을 혼합하는 경우, 인산수소칼슘 2수화물(A)은 토양 중에 존재하는 가용성의 불소 이온과 반응하여, Ca₁₀(PO₄)₆F₂로 표시되는 플루오로아파타이트를 형성하여 불용화한다.
- [0058] 인산수소칼슘 2수화물(A) 단독으로 불소를 함유하는 토양과 혼합하는 경우, 인산수소칼슘이 명울(응집물)이 되어, 충분히 분산시킬 수 없다. 그러나, 본 발명의 처리제는 인산수소칼슘이 입자(B)에 담지되어 있기 때문에, 분산성이 우수하여, 효율적으로 불소 함유 토양과 혼합할 수 있다.
- [0059] 상기 불소 불용화 처리 방법은, 예를 들어 인산수소칼슘 2수화물(A) 및 입자(B)를 혼합하여 상기 처리제를 제조하는 공정과, 상기 처리제를 불소를 함유하는 토양에 첨가하는 공정과, 첨가된 처리제와 불소를 함유하는 토양을 혼합하는 공정을 포함하는 것인 것이 바람직하다.
- [0060] 인산수소칼슘 2수화물(A) 및 입자(B)를 혼합하여 상기 처리제를 제조하는 방법은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 상술한 경동형 중력식 믹서를 사용하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0061] 상기 불소를 함유하는 토양의 불소 용출량은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 0.1mg/L 이상, 나아가 0.8mg/L 이상일 수도 있다.
- [0062] 상기 토양으로서는, 예를 들어 흙 또는 오니인 것이 바람직하다.
- [0063] 상기 흙으로서는, 일반적으로 흙이라 칭해지는 것이면 특별히 한정되지 않고 사용할 수 있으며, 예를 들어 사토, 사양토, 양토, 식양토, 식토 등 모두 사용할 수 있다. 또한, 수성암 분쇄물, 경석 분쇄물 및 화산재토 등을 적절히 혼합하여 조정된 흙 등도 들 수 있다. 또한, 가정원예에서 용토로서 사용되는 흙 등일 수도 있다.
- [0064] 상기 오니로서는, 예를 들어 하수 처리장의 처리 과정이나 공장의 폐액 처리 과정 등에서 발생하는, 유기질의 최종 생성물이 응집해서 생긴 고체를 들 수 있고, 이것을 슬러지라고도 한다. 또한, 호기성 균 등의 미생물군에 의해 수처리를 행했을 때에 발생하는 미생물의 집괴인 활성 오니 등도 들 수 있다.

발명의 효과

- [0065] 본 발명의 처리제는 상기 구성으로 이루어진 것이기 때문에, 간편하면서 경제적으로, 불소가 충분히 제거된 처리수를 얻을 수 있고, 또한 처리된 토양으로부터의 불소의 용출량을 토양 환경 기준인 0.8mg/L 이하로 할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0066] 도 1은 실시예 1에 있어서의 여과 장치를 나타내는 모식도이다.
- 도 2는 비교예 1에 있어서의 여과 장치를 나타내는 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0067] 이하에, 실시예를 들어서 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예로 한정되는 것은 아니다.
- [0068] (실시예 1)
- [0069] 경동형 중력식 믹서(용량 110L)에, 급속 여과용 모래(도케미제, 「일본수도협회 규격 JWWA A103-1:2004 규격품, 유효 직경: 0.6mm, 균등 계수: 1.5 이하, 최대 직경 2.8mm 이하, 최소 직경 0.3mm 이상」) 및 인산수소칼슘 2수

화물의 분말(다이헤이 가가꾸 산교제, 「평균 입경: 54 μ m」 (이하, DCPD라고 함))의 합계 100질량부당 급속 여과용 모래를 90질량부, DCPD를 10질량부의 비율로 투입하고, 3분간 혼합을 행하였다.

[0070] 도 1은 실시예 1에 따른 여과 장치를 나타내는 모식도이다. 도 1에 나타낸 바와 같이, 유리제 컬럼 하우징(1) (Φ 10cm)에, 상기 혼합에 의해 얻어진 급속 여과용 모래와 DCPD와의 혼합물(2) 및 글래스 울(3)을 충전하여 여과 장치(5)로 하였다.

[0071] 이어서, 불소를 포함하는 처리 대상수를 유속 50ml/분으로 여과 장치(5)의 상부에 접속한 관(6)으로부터 주입하고, 장치 하부에 접속한 관(7)으로부터 처리수를 얻었다. 불소를 포함하는 처리 대상수(4)는, 도 1 중에 나타낸 바와 같이, 컬럼 하우징(1) 내에서 혼합물(2)에 투수시킴으로써 처리가 행해진다. 본 실시예에 있어서, 혼합물(2)의 투수성은 수면(8)의 수위의 변화로 평가하였다. 표 1에 처리 대상수의 유량, 불소 농도 및 수위, 및 처리수의 유량과 불소 농도를 나타낸다. 또한, 불소를 포함하는 처리 대상수 및 처리수 중의 불소 농도는 JIS K0102에 준거한 방법에 의해 측정하였다.

표 1

처리일수	대상수			처리수	
	유량 (mL/min)	수위	불소 농도 (mg/L)	유량 (mL/min)	불소 농도 (mg/L)
1일	50	변화하지 않음	3.3	50	0.4
10일	50	변화하지 않음	3.0	50	0.3
30일	50	변화하지 않음	2.9	50	0.2
60일	50	변화하지 않음	3.1	50	0.1
90일	50	변화하지 않음	3.3	50	0.1
120일	50	변화하지 않음	3.8	50	0.2

[0072]

[0073] 투수 개시로부터 120일이 경과하더라도 처리수의 불소 농도는 환경 기준값 이하로 유지되었다. 또한, 120일 후에도 수위는 변화하지 않았다. 즉, 투수성은 변화하지 않았다.

[0074] (실시예 2)

[0075] 경동형 증력식 믹서(용량 110L)에, 토목·건축 용도로서 사용되고 있는 모르타르·콘크리트용 등의 일반적인 모래(유효 직경: 0.1 내지 5mm, 최대 직경 3.0mm 초과, 5.0mm 이하) 및 DCPD의 합계 100질량부당 모래를 90질량부, DCPD를 10질량부의 비율로 투입하고, 3분간 혼합을 행하였다.

[0076] 실시예 1과 마찬가지로 하여, 얻어진 혼합물을 유리제 컬럼 하우징에 충전하여 여과 장치를 제조하고, 불소를 포함하는 처리 대상수를 여과 장치의 상부로부터 주입하여, 투수성을 평가하고, 불소 농도를 측정하였다. 결과를 표 2에 나타내었다.

표 2

처리일수	대상수			처리수	
	유량 (mL/min)	수위	불소 농도 (mg/L)	유량 (mL/min)	불소 농도 (mg/L)
1일	50	1cm 상승	3.2	45	0.8

[0077]

[0078] 실시예 1 및 실시예 2의 결과를 대비하면, 급속 여과용 모래에 DCPD를 담지시키는 편이 일반적인 모래에 DCPD를 담지시키는 것보다 투수성이 우수하다. 이들 결과는 담체가 되는 입자(B)의 입자 직경이 투수성의 향상에 중요함을 나타낸다. 또한, 급속 여과용 모래가 일반적인 모래보다도 많은 수분을 함유하는 것도 주목된다. 그러나, 본 발명자들이 행한 실험에서는 일반적인 모래를 순수에 침지하고 나서 DCPD와 혼합하자 일부의 DCPD의 응집이 관찰되었다.

[0079] (비교예 1)

[0080] 급속 여과용 모래와 DCPD와의 혼합물 대신에 DCPD를 단독으로 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 실험을 행하였다. 도 2에 나타낸 바와 같이, 유리제 컬럼 하우징(1)(Φ 10cm)에, DCPD(9) 및 글래스 울(3)을 충전하여 여과 장치(5a)로 하였다. DCPD는 실시예 1과 동일하다.

[0081] 이어서, 불소를 포함하는 대상수를, 유속 50ml/분으로 장치 상부에 접속한 관(6)으로부터 주입한 바, 주입 후 얼마 안 되어 불소를 포함하는 처리 대상수의 수면(8)이 상승하여 장치 상면까지 도달했기 때문에, 처리수는 얻어지지 않았다. 표 3에 처리 대상수의 유량, 불소 농도 및 수위, 및 처리수의 유량과 불소 농도를 나타내었다. 또한, 처리수는 얻어지지 않았기 때문에, 처리수의 불소 농도는 측정 불가능하였다.

표 3

처리시간	대상수			처리수	
	유량 (mL/min)	수위	불소 농도 (mg/L)	유량 (mL/min)	불소 농도 (mg/L)
1분	50	즉시 상승	3.2	0	-

[0082]

[0083] (비교예 2)

[0084] 경동형 중력식 믹서(용량 110L)에, 수예·장식 용도로서 일반적으로 사용되고 있는 재질이 유리 및 수지인 비드(유효 직경: 2 내지 4mm) 및 DCPD의 합계 100질량부당 비드를 90질량부, DCPD를 10질량부의 비율로 투입하고, 3분간 혼합을 행하였다.

[0085] 실시예 1과 마찬가지로 하여, 얻어진 혼합물을 유리제 컬럼 하우징에 충전하여 여과 장치를 제조하고, 불소를 포함하는 처리 대상수를 여과 장치의 상부로부터 주입한 바, 비드가 부유하기 시작하였고, 여과 장치 상부의 처리수가 백탁하였다. 실시예 1과 마찬가지로 하여 투수성을 평가하고, 불소 농도를 측정하였다. 결과를 표 4에 나타내었다. 이들 결과는 DCPD가 비드에 충분히 담지되지 않음을 나타낸다.

표 4

처리시간	대상수			처리수	
	유량 (mL/min)	수위	불소 농도 (mg/L)	유량 (mL/min)	불소 농도 (mg/L)
1분	50	변화하지 않음	3.2	50	3.0

[0086]

[0087] <산업상 이용가능성>

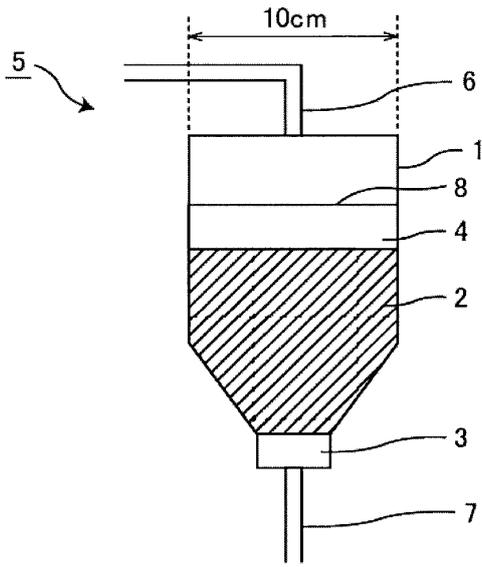
[0088] 본 발명의 처리제는 상기 구성으로 이루어진 것이기 때문에, 전기 도금업, 반도체 제조업, 전자관 제조업, 유리 공업 등의 불소를 함유하는 물이나, 불소를 함유하는 토양이 생성되는 분야에 있어서 적절히 이용가능하다.

부호의 설명

- [0089] 1: 유리제 컬럼 하우징
- 2: 급속 여과용 모래와 DCPD와의 혼합물
- 3: 글래스 울
- 4: 불소를 포함하는 처리 대상수
- 5, 5a: 여과 장치
- 6, 7: 관
- 8: 수면
- 9: DCPD

도면

도면1



도면2

