

廃棄フッ素資源の再生利用

2017年10月20日

セントラル硝子株式会社

宇部工場

会社紹介

商号	セントラル硝子株式会社 (英文名 : Central Glass Co., Ltd.)
設立	1936年10月10日
資本金	18,168百万円
事業の目的	<ul style="list-style-type: none">・板ガラス、加工ガラス、その他ガラス製品・ソーダ、塩素、フッ素、肥料、ガス製品、溶剤、水処理薬品 医薬品、農薬、その他化学製品・ガラス繊維製品・フッ素樹脂、その他合成樹脂製品・土木建築材料・電子部品およびその材料・土壌改良資材、農業用機材 <p>以上の各製品、その他副製品および関連製品の製造、加工並びに 売買など</p>
従業員数	連結:7,236人 単体:1,662人 (2017年3月末)
代表者	代表取締役社長執行役員 清水 正



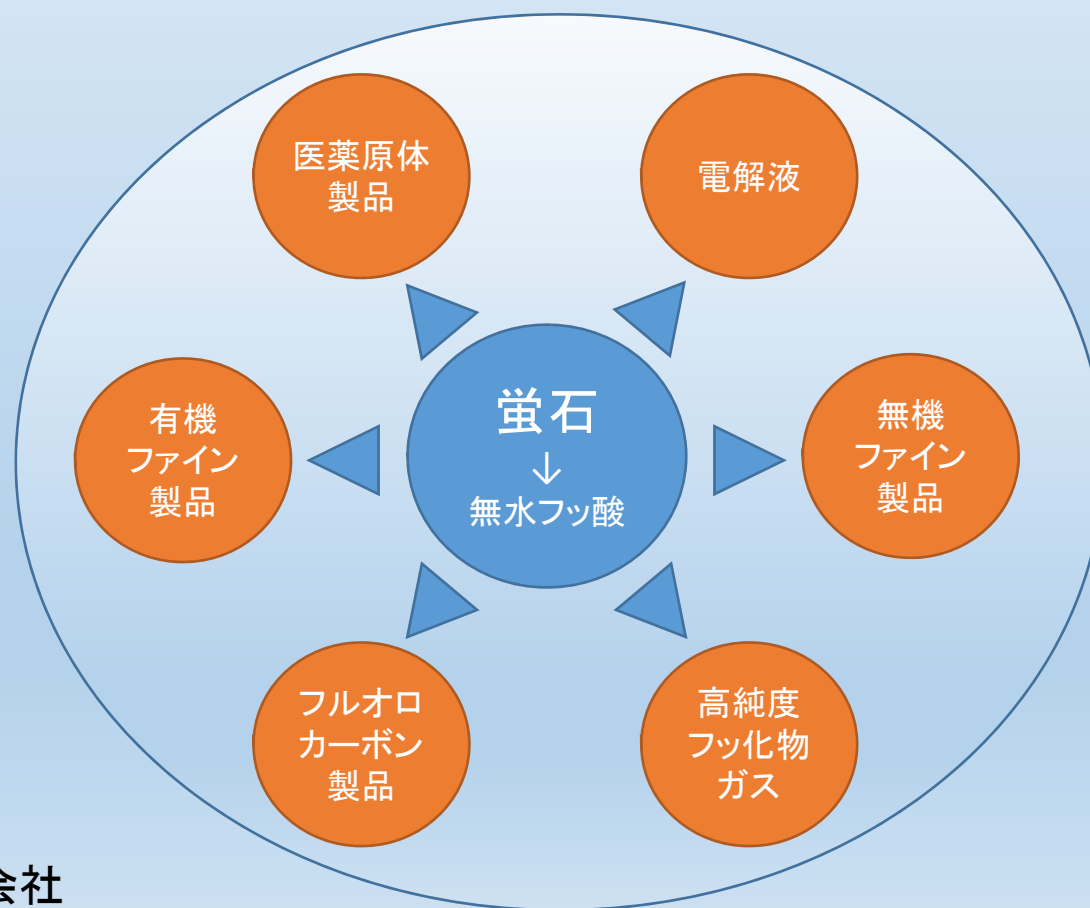
背景



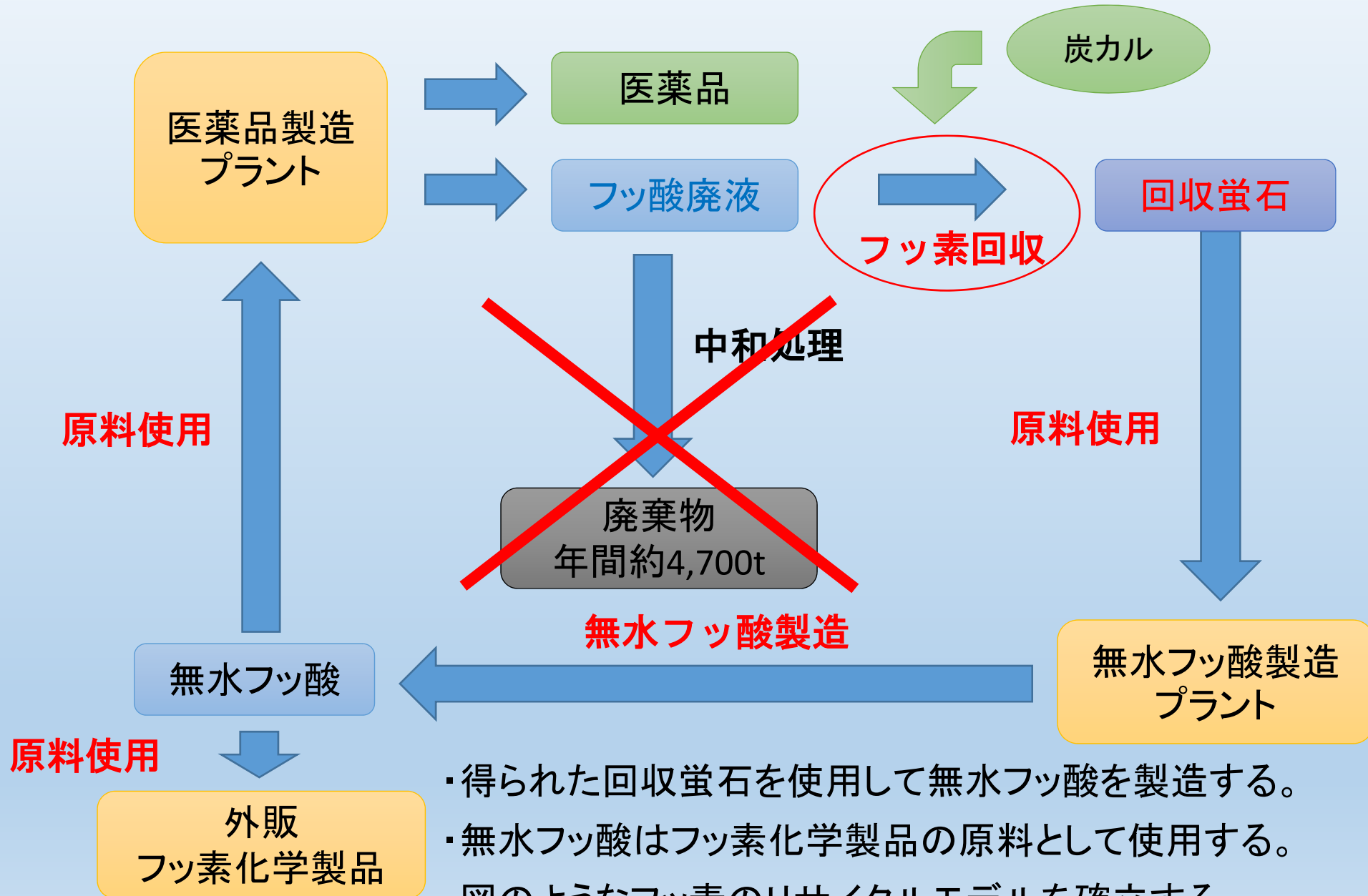
- ・医薬品製造プラントから排出されるフッ酸廃液はフッ素資源として有効活用できず、中和処理後に廃棄物として排出されていた。
- ・フッ素の回収と廃棄物削減を目的として、蛍石と呼ばれるフッ素資源として回収することを計画した。

蛍石について

- フッ素化学製品の最も重要な原料は無水フッ酸である。
- 当社はフッ素化学メーカーであり、無水フッ酸を得るためフッ素資源としてフッ化カルシウムを主成分とした蛍石を利用して、無水フッ酸を得ている。
- 日本では蛍石の多くを中国からの輸入に依存しており、蛍石の安定的な調達は当社を含む日本のフッ素化学工業にとって大切な課題である。



目指したリサイクルモデル

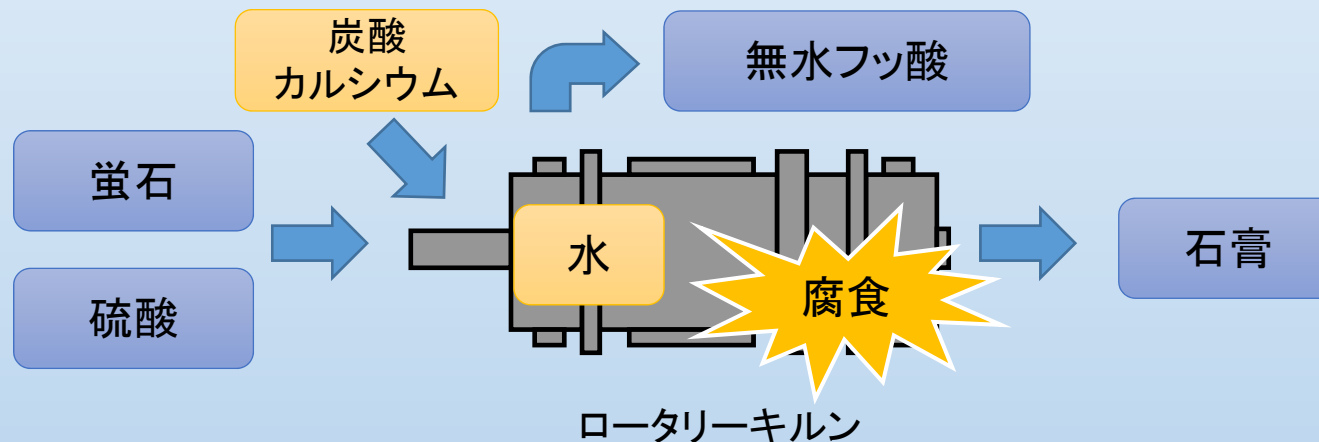


回収技術のポイント

<要求仕様>

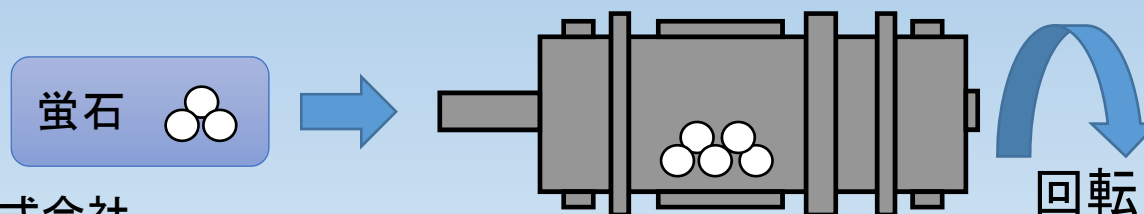
1. 純度が高いこと

無水フッ酸の製造はロータリーキルン内で蛍石と硫酸を反応させて製造する。



このとき炭酸カルシウム等の不純物が存在すると、硫酸と反応して水を生成するため、フッ酸環境下にあるロータリーキルンの腐食進行を促進する。

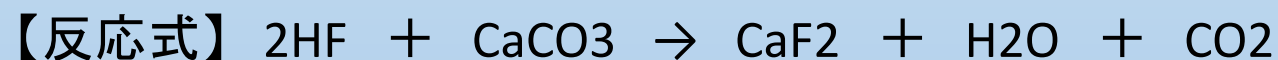
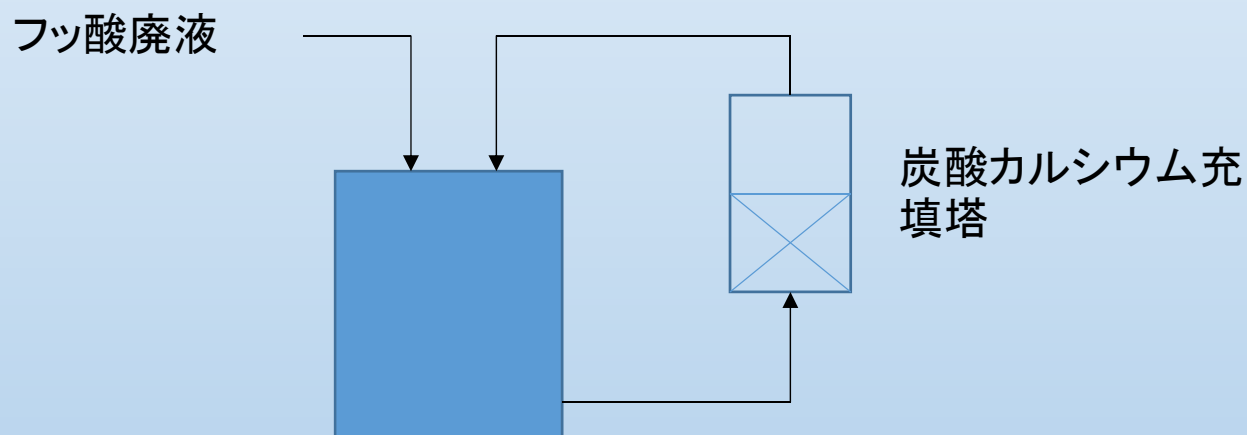
2. ロータリーキルンで流動可能な大きさであること(平均粒径15~300 μ m)



他社技術①

充填された炭酸カルシウムにフッ酸廃液を流す方法(特開平06-063561)

本方法は大部分の炭酸カルシウムの粒径を保持したまま、フッ化カルシウムとして回収できる。

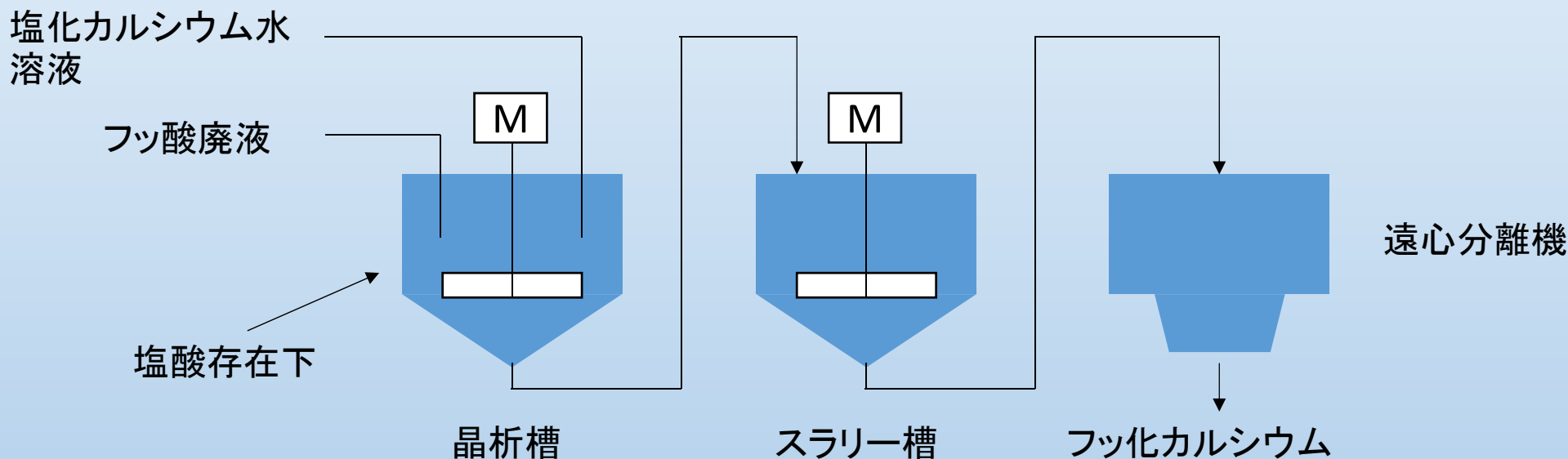


しかし、無水フッ酸製造で使用可能な平均粒径を得るには、炭酸カルシウムの中心部が未反応のまま残り、純度が70%台と低くなる問題があった。

他社技術②

塩酸酸性条件下でフッ酸廃液と塩化カルシウムを反応させる方法(特開2005-206405)

本方法は、フッ化カルシウムの溶解度が比較的大きな塩酸存在下で、上記反応を行い、フッ化カルシウムを析出させる方法である。

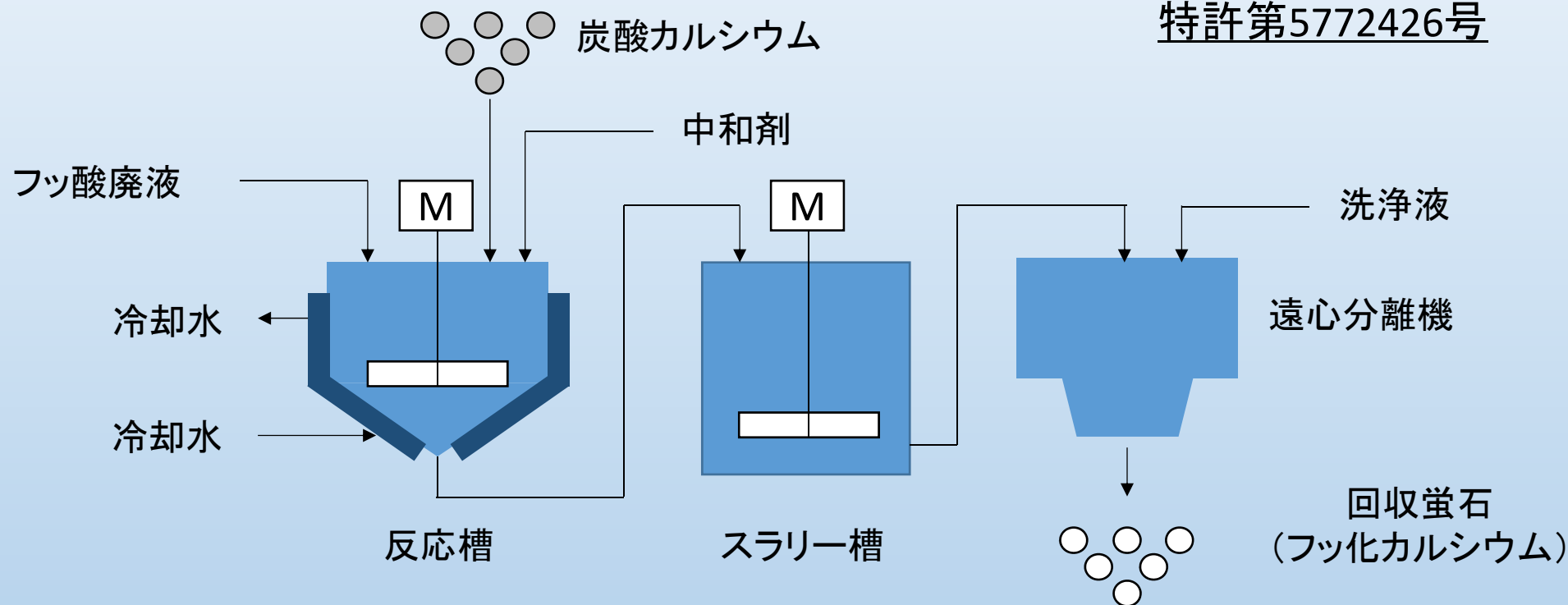


本方法も優れた方法であるが、当社で検討したところ、塩化カルシウム由来の塩素成分が混入することがあり、高純度の無水フッ酸を製造する場合は、本方法が必ずしも好適であるとは言えないことがわかった。

当社フッ素回収技術(工程)

フッ酸廃液と炭酸カルシウムの反応で回収蛍石(フッ化カルシウム)を得る方法

特許第5772426号



【工程概要】

- ①反応槽でフッ酸廃液と炭酸カルシウムを反応させた後、中和剤でpH調整し、フッ化カルシウムのスラリー液を得る。
- ②スラリー液は遠心分離機で固液分離、洗浄を行い目的の回収蛍石を得る。

当社フッ素回収技術（ポイント）

1. 純度を高くするために

- ・50,000mg/L以上のフッ酸廃液を使用
- ・フッ酸過剰の状態での反応
- ・十分な熟成時間を確保



炭酸カルシウムの中心部まで反応が進行し純度が高まる

2. 目的の平均粒径とするために

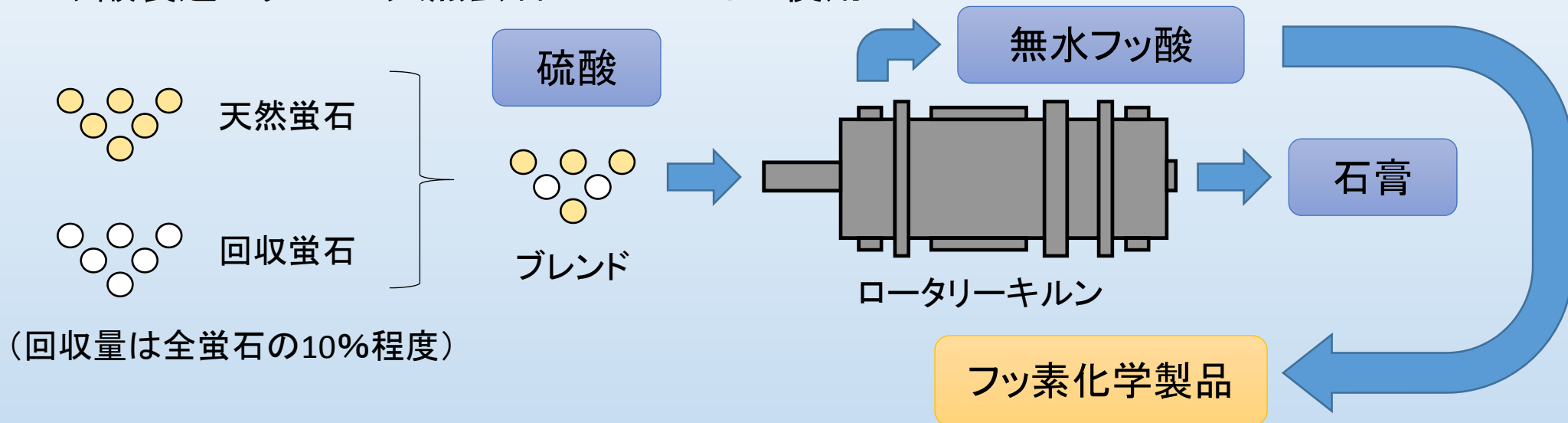
- ・目的とする平均粒径に近い炭酸カルシウムを使用
- ・反応温度を20～50℃の範囲で制御



目的の平均粒径である回収蛍石に

回収蛍石の使用

フッ酸製造プラントで天然蛍石とブレンドして使用



<製品品質>

無水フッ酸

石膏

フッ素化学製品

従来品と同等

<操業>

問題なし。

まとめ

1. フッ素資源の回収と利用を実施

- ・廃棄されていたフッ酸廃液のフッ素分を回収蛍石として回収した。
- ・回収蛍石を使用して無水フッ酸を製造した。
- ・回収蛍石の原料使用により、天然蛍石を削減できた。

2. 廃棄物削減

- ・廃棄されていたフッ素分を回収することで、廃棄物を削減した。

3. 循環型社会構築への貢献

- ・フッ素のリサイクルモデルを確立したことで、循環型社会の構築に貢献した。



セントラル硝子株式会社