(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5002652号
(P5002652)

(45)発行日　平成24年8月15日(2012.8.15)　(24)登録日　平成24年5月25日(2012.5.25)

(51)Int.Cl.		F I		
B01J 20/34	(2006.01)	B01J	20/34	A
B01J 20/20	(2006.01)	B01J	20/20	D
C02F 1/28	(2006.01)	B01J	20/20	E
		C02F	1/28	D

請求項の数 7　(全 7 頁)

(21)出願番号	特願2009-532893 (P2009-532893)
(86)(22)出願日	平成19年10月18日 (2007.10.18)
(65)公表番号	特表2010-506716 (P2010-506716A)
(43)公表日	平成22年3月4日 (2010.3.4)
(86)国際出願番号	PCT/GB2007/003981
(87)国際公開番号	WO2008/047132
(87)国際公開日	平成20年4月24日 (2008.4.24)
審査請求日	平成22年10月15日 (2010.10.15)
(31)優先権主張番号	0620923.3
(32)優先日	平成18年10月20日 (2006.10.20)
(33)優先権主張国	英国(GB)

(73)特許権者　508320583
アーヴィア　テクノロジー　リミテッド
イギリス国　マンチェスター　エム１３　９エヌティー　４６　グラフトン　ストリート　コア　テクノロジー　ファシリティ
(74)代理人　100077827
弁理士　鈴木　弘男
(72)発明者　ブラウン・ナイジェル・ウィリス
イギリス国　ストーク－オン－トレント　エスティー７　２ピーダブリュ　アルサガー　トーキ　ロード　２５
(72)発明者　ロバーツ・エドワード・ピー・エル
イギリス国　チェスター　シーエイチ１　４エーディー　チチェスタ　ストリート　８

最終頁に続く

(54)【発明の名称】汚染液体を処理するための吸着剤

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

汚染流体を処理するための粒子生成物からなる吸着剤であって、

前記吸着用粒子生成物は、電気化学的に再生可能であって、粒子形態の非膨張層間挿入黒鉛からなることを特徴とする吸着剤。

【請求項２】

前記吸着粒子生成物がフレーク形態である請求項１に記載の吸着剤。

【請求項３】

前記吸着粒子生成物が粉末形態である請求項１に記載の吸着剤。

【請求項４】

前記黒鉛が、硫酸、リン酸、硝酸、トリフルオロ酢酸および過塩素酸から選択される前駆物質とともに層間挿入された請求項１～３の何れか１項に記載の吸着剤。

【請求項５】

前記前駆物質が硫酸である請求項４に記載の吸着剤。

【請求項６】

前記請求項の何れか１項に記載の吸着剤を使用して、汚染流体を処理して汚染を除去する処理方法。

【請求項７】

前記流体が液体である請求項６に記載の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】
【０００１】
本発明は、吸着材料と接触させて汚染された液体を処理するための生成物に関する。それは有機汚染物質を除去するための液体の処理に、とりわけ使用されるが、他の用途を排除するものではない。本発明による生成物は、その開示全体が参照により本明細書に組み入れられている、我々の国際特許出願第ＰＣＴ／ＧＢ２００７／００１５４４号に記載されている種類の液体処理装置での使用に適している。
【背景技術】
【０００２】
吸着材料は液体処理装置で一般に使用されている。炭素ベースのそのような材料は特に有用であり、これに電流を通すことによって再生させることが可能である。汚染水の処理における炭素ベース吸着剤の使用については、Ｔｈｅ Ｕｎｉｖｅｒｓｉｔｙ ｏｆ Ｍａｎｃｈｅｓｔｅｒ Ｉｎｓｔｉｔｕｔｅ ｏｆ Ｓｃｉｅｎｃｅ ａｎｄ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ（現在はＵｎｉｖｅｒｓｉｔｙ ｏｆ Ｍａｎｃｈｅｓｔｅｒ）によって２００４年に公開され、参照により本明細書に組み入れられている次の論文に記載されている。
【０００３】
【非特許文献１】Ｅｌｅｃｔｒｏｃｈｅｍｉｃａｌ ｒｅｇｅｎｅｒａｔｉｏｎ ｏｆ ａ ｃａｒｂｏｎ－ｂａｓｅｄ ａｄｓｏｒｂｅｎｔ ｌｏａｄｅｄ ｗｉｔｈ ｃｒｙｓｔａｌ ｖｉｏｌｅｔ ｄｙｅ ｂｙ Ｎ Ｗ Ｂｒｏｗｎ，Ｅ Ｐ Ｌ Ｒｏｂｅｒｔｓ，Ａ Ａ Ｇａｒｆｏｒｔｈ ａｎｄ Ｒ Ａ Ｗ Ｄｒｙｆｅ Ｅｌｅｃｔｒａｃｈｅｍｉｃａ Ａｃｔａ ４９（２００４）３２６９－３２８１
【非特許文献２】Ａｔｒａｚｉｎｅ ｒｅｍｏｖａｌ ｕｓｉｎｇ ａｄｓｏｒｐｔｉｏｎ ａｎｄ ｅｌｅｃｔｒｏｃｈｅｍｉｃａｌ ｒｅｇｅｎｅｒａｔｉｏｎ ｂｙ Ｎ Ｗ Ｂｒｏｗｎ，Ｅ Ｐ Ｌ Ｒｏｂｅｒｔｓ，Ａ Ｃｈａｓｉｏｔｉｓ，Ｔ Ｃｈｅｒｄｒｏｎ ａｎｄ Ｎ Ｓａｎｇｈｒａｊｋａ Ｗａｔｅｒ Ｒｅｓｅａｒｃｈ ３９（２００４）３０６７－３０７４
【発明の概要】
【課題を解決するための手段】
【０００４】
本発明は、特に、汚染された液体を処理するための吸着生成物としての黒鉛の使用に関する。本発明によれば、生成物は微粒子の形態、好ましくは粉末状またはフレーク状の非膨張層間挿入黒鉛を含む。各種の黒鉛層間化合物（ＧＩＣ）が使用可能であるが、本発明による好ましい生成物は、硫酸、リン酸、硝酸、トリフルオロ酢酸および過塩素酸から選択される前駆物質が層間挿入された黒鉛を含む。好ましい前駆物質は硫酸である。
【０００５】
微粒子形態の非膨張層間挿入黒鉛は、液体および流体処理装置および機器で吸着材料として一般に使用される種類の活性炭と比べて、かなり高い電気伝導率を示しうる。本発明による代表的な生成物は、活性炭の電気伝導率の５～１０倍の電気伝導率を有し、活性炭に必要な熱再生と比べて迅速な電気化学的再生を可能にする。しかしその利用可能な表面積は、材料の内部孔の不足のためにかなり小さくなっている。我々は、吸着剤が再生後に再利用される処理プロセスにおいて、再生の容易さが汚染物質を吸着するために利用可能な表面積の減少を補ってなお余りあることを見出した。上記のように、本発明の生成物は粉末状またはフレーク状で供給することができる。
【０００６】
吸着材料の粒子サイズが小さくなると、吸着に利用できる表面積が著しく増大する。しかしながら粒子サイズを小さくすると、固相の分離がより困難になる。本発明の手法では、代表的な粒子サイズは０．２５～０．７５ｍｍである。粉末形態では、代表的な平均粒子サイズは１２７～１８４ミクロンであり、２．７５$m^2 g^{-1}$の表面積になる。フレーク形態では、表面積は約２５％増大する。処理される液体からの分離を促進するために有

機ポリマーが凝集剤として使用される場合、超微粉末（＜５０ミクロン）を吸着材料として使用できる。この有機凝集剤は次に再生によって破壊される。

【０００７】

吸着材料の電気伝導率が高くなればなるほど、再生に必要な電圧、それに対応して消費電力が低くなる。代表的な個々のＧＩＣ粒子は、１０，０００$\Omega^{-1}cm^{-1}$を超える電気伝導率を有するであろう。しかしながら粒子床において、粒子と粒子との境界に抵抗があるので、これは著しく低くなるであろう。それゆえ抵抗をできるだけ低く維持するために、できるだけ大きい粒子を使用することが望ましい。それゆえ細かい湿潤粒子の床は、より大きい粒子の床の０．３２$\Omega^{-1}cm^{-1}$と比較して、０．１６$\Omega^{-1}cm^{-1}$の電気伝導率を有することが示されている。比較として、粒状および粉末活性炭の床は通例、０．０２５および０．０１２$\Omega^{-1}cm^{-1}$の電気伝導率をそれぞれ有する。

【０００８】

本発明の手法で使用される好ましいＧＩＣはフレーク形態であり、通例、少なくとも９５％の炭素の組成と、およそ２．２２５gcm^{-3}の密度を有する。しかしながらフレーク炭素は、著しくより低い炭素含有率（８０％以下）を持つＧＩＣを生産するための出発物質として使用されうる。これらの化合物も使用されうるが、電気化学的再生段階においてわずかにより高い電圧を生じやすい。他の元素もＧＩＣ内に存在して、これらの化合物はフレーク黒鉛の初期組成およびフレークを層間挿入形に変換するために使用された化学薬品に依存している。各種の黒鉛源は、異なる吸着特性を備えたＧＩＣを生成しうる。

【０００９】

表面積が縮小すると吸着能力が低下するが、層間挿入黒鉛はある有機化合物を優先的に吸着することが示されている。塩素化有機物が非塩素化有機種よりも優先的に吸着されて、塩素化の上昇が優先的除去を増加させるので、このことは特に興味深い。塩素化化合物は非塩素化化合物よりも毒性であることが多いため、このことは重要である。加えて、高分子量および低溶解性化合物の優先的な除去がある。

【００１０】

液体物質用の吸収剤としての黒鉛の使用がよく知られており、膨張形態でそれは非常に高い吸収能力を有する。この目的のためのバーミキュラ膨張黒鉛の使用は、欧州特許明細書第０　４３５　７６６号、および米国特許第３　３５７　９２９号に開示されている。黒鉛層間挿入化合物（ＧＩＣ）は、ある条件下でその体積を実質的に増加させるその能力のために、このような用途で有用である。しかし我々は、それらが非膨張微粒子形態で、汚染された液体の処理に特に有用でありうることを見出している。この形態でそれらは電気化学的再生が可能であり、上で言及した我々の出願で記載した種類の装置における汚染液体処理プロセスでそれらが再利用されるようにする。ＧＩＣの吸着能力はその非膨張形態で低下するが、処理中の液体からの汚染物質の除去後の複数回の再生のために向上した能力によって、これは平衡に維持される。明確な利点は、その再生がきわめて迅速に達成されうることである。

【００１１】

層間挿入黒鉛化合物は、注目に値する研究の主題であった。一例として、次の論文が参照される：

Electrochemical Synthesis of Co－intercalation Compounds in the Graphite－H_2SO_4－H_3PO_4 System by V S Leshin, N E Sorokina, and V V Avdeev. Russian Journal of Electrochemistry, VoI. 41, No：5, 2005.

Graphite Intercalation in the Graphite－H_2SO_4－R（R＝H_2O, C_2H_5OH、C_2H_5COOH）Systems by O N Shornikova, N E Sorokina, N V Maksimova, and V V Avdeev
Inorganic Materials, Vol. 41, No. 2, 2005, pp

１２０－１２６．

層間挿入黒鉛は、他の化学化合物がフレーク化結晶性構造の積み重ね層間に層間挿入された黒鉛フレークから形成された生成物である。たとえば重硫酸塩層間挿入生成物は、酸化条件での黒鉛フレークの硫酸による処理によって得ることができる。電気化学および酸化技法を含む、黒鉛に層間挿入する多くの方法が提案されてきた。たとえば米国特許第４３５０５７６号明細書は、黒鉛粒子が電解液中でアノードコンパートメント内に配置されて、アノード表面を黒鉛粒子に押し付けるために圧力をかける間にアノードとカソードとの間の電位を受ける、黒鉛に層間挿入する方法を教示している。

【発明を実施するための形態】

【００１２】

本発明に適切な層間挿入黒鉛を作製する好ましい方法において、黒鉛と所望の層間挿入材料の前駆物質との混合物が生成されて、混合物がアノードとカソードとの間に配置される。混合物は１つ以上の相、好ましくは固体／液体混合物より成りうる。前駆物質は好ましくは硫酸であるので、層間挿入材料は黒鉛重硫酸であるが、所望ならば他の前駆物質が使用されうることが認識されるであろう。例はリン酸、硝酸、トリフルオロ酢酸および過塩素酸であるが、化学的挿入が可能である多くの他の化合物も使用されうる。

【００１３】

混合物中での黒鉛の前駆物質に対する割合は、たとえば２５～７５重量％、好ましくは４５～５５重量％で変化しうる。黒鉛は微粉から大型フレークの、たとえば１ｍｍのサイズでありうるが、このことは重要ではない。

【実施例】

【００１４】

一連の有機汚染物質は、重硫酸塩層間挿入黒鉛（フレークおよび粉末状の両方）への吸着によって除去されることが示された。これらは実験室で調製された溶液（実施例１、２、５および６）および産業廃水（実施例３、４、７および８）の両方を含む。実験では約１５分以内に液相と固相との間に平衡が確立されることが示され、すべての試験は平衡が達成されるように３０分の期間にわたって吸着剤と液体を混合するものであった。

【実施例１】

【００１５】

粉末化された重硫酸塩層間挿入黒鉛を使用する色除去は、１００ｍｇ／ｌ（リットル）の有機染料が添加された脱イオン水から有機染料を除去することによって証明された。各種量の重硫酸塩層間挿入黒鉛を染料溶液に添加することによって、２つの有機染料について吸着等温線が生成されている。これらの等温線は、Ｑは固相平衡添加量（ｍｇ／ｇ）であり、C_eは液相平衡濃度（ｍｇ／ｌ（リットル））であるフロイントリッヒモデルを使用してモデル化できることが見出された。表１は、多数の各種の染料を使用して生成されたフロイントリッヒ吸着等温線を示す。

【００１６】

【表１】

有機染料	フロイントリッヒ等温線	コメント
クリスタルバイオレット	$Q = 1.362\ Ce^{0.2086}$	pH 7
クリスタルバイオレット	$Q = 1.458\ Ce^{0.172}$	pH 3
リアクティブブラック5	$Q = 0.731\ Ce^{0.3171}$	pH 11
リアクティブブラック5	$Q = 0.79\ Ce^{0.2878}$	pH 3
リアクティブブラック5	$Q = 0.561\ Ce^{0.3156}$	pH 6.5
クリスタルバイオレット	$Q = 1.459\ Ce^{0.2086}$	NaClの存在下

表１－染料吸着のフロイントリッヒ式

【実施例２】
【００１７】
フレーク重硫酸塩層間挿入黒鉛を使用する色除去は、１００ｍｇ／ｌ（リットル）で添加された脱イオン水からクリスタルバイオレットを除去することによって証明された。フロイントリッヒ吸着等温線を実施例１のように作成して、Ｑ＝０．３４$C_e^{0.0547}$であることが見出された。
【実施例３】
【００１８】
産業廃水からの色除去は、粉末状重硫酸塩層間挿入黒鉛を染料工場廃水に添加することによって証明された。廃水１００ｍｌ当たり２３ｇの添加は、本質的にすべての色（９７％超）および７８％の化学的酸素要求量（ＣＯＤ）を除去した。
【実施例４】
【００１９】
フレーク重硫酸塩層間挿入黒鉛１０ｇ／ｌ（リットル）の廃切削油への添加は、ＣＯＤの１２．２％を除去した。
【実施例５】
【００２０】
７ｇ／ｌ（リットル）の粉末重硫酸塩層間挿入黒鉛の添加により、アトラジンを１０μｇ／ｌ（リットル）溶液から０．５μｇ／ｌ（リットル）まで除去することができた。塩素化有機物の好適な吸着は、塩素化および非塩素化廃水を含有する実験室混合物（実施例６）および産業廃水（実施例７および８）の両方を試験することによって証明されている。
【実施例６】
【００２１】
約６０ｍｇ／ｌ（リットル）のフェノール、４－クロロフェノール、２，４－ジクロロフェノールおよび２，４，６－トリクロロフェノールを含有する実験室溶液を調製した。粉末重硫酸塩層間挿入黒鉛の一連の既知の質量を本溶液と３０分間混合して、平衡を達成させた。溶液を真空濾過して、ＧＣによって分析した。下の表２は、各汚染物質の除去率を示し、より多くの塩素化トリクロロフェノールが最も強く吸着され、ジクロロおよびモノクロロフェノールが多少の吸着およびわずかなフェノール吸着を有することを証明している。
【００２２】
【表２】

用量率 (g)	トリクロロフェノール	ジクロロフェノール	モノクロロフェノール	フェノール
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.50	21.66	18.18	5.36	6.34
1.26	54.26	30.99	7.30	6.24
2.36	81.54	49.96	16.61	7.37
4.77	100.00	78.57	39.82	12.43
7.85	100.00	91.59	69.78	25.00

表2－各種の用量率における塩素化および非塩素化フェノールの除去%

【実施例７】
【００２３】
高い有機物含有量（濾過ＣＯＤ １１，０７０ｍｇ／ｌ（リットル））を、９８％がジクロロメタン（ＤＣＭ－１３７ｍｇ／ｌ（リットル））である低レベルの塩素化化合物と

共に含有する産業廃水を処理した。この廃水の１００ｃｍ^{3}を粉末重硫酸塩層間挿入黒鉛１２．５ｇと混合して、３０分間混合した。サンプルの前後にＣＯＤおよびＤＣＭについてこれらの分析を行った（表３）。これらの結果は、ＤＣＭの大部分（９６．７％）が除去されるのに対して、一般の有機物含有量のわずか１７．７％（ＣＯＤによって測定）が除去されることを示している。

【００２４】

【表３】

	COD (mg/ｌ)	DCM (mg/ｌ)
前	11,070	137
後	9,115	4.49
除去%	17.7	96.7

表3－産業廃水からのCODおよびDCM除去

【実施例８】

【００２５】

高い有機物負荷（２５，０００ｍｇ／ｌ（リットル）を超えるＣＯＤ）と同様に大量のトリクロロフェノール（ＴＣＰ）を含有する産業廃水を処理した。廃水２５０ｍｌにフレーク重硫酸塩層間挿入黒鉛１７．７ｇを３０分間混合した。ＴＣＰ８１．５％に対して、ＣＯＤのわずか４．１％が除去された（表４）。

【００２６】

【表４】

	TCP (mg/ｌ)	DCM (mg/ｌ)
前	32.50	27.15
後	6.01	26.05
除去%	81.5	4.1

表4－産業廃水からのトリクロロフェノールおよびCOD除去

【００２７】

本発明は液体の処理に関して説明されてきたが、吸着剤は臭気および他の汚染物質を除去するために気体または空気の処理に使用されうる。これは直接、または最初に汚染物質を液体に溶解させて、次にそこから汚染物質を分離するために吸着剤に接触させることによって間接的に、のどちらかで達成することができる。上で言及した国際出願ＰＣＴ／ＧＢ２００７／００１５４４号で開示された種類の装置は、この目的のために使用されうる。

フロントページの続き

(72)発明者　エクレストン・ケニース・トーマス
イギリス国　スタフォードシャ　ダブリュエス１４　０ジェイエス　シェンストーン　リッチフィールド　バーミンガム　ロード　２９　メインウエイズ

審査官　北村　龍平

(56)参考文献　特公昭４８－０１４５５３（ＪＰ，Ｂ１）
特開２００５－０３４７０５（ＪＰ，Ａ）
特公昭４８－０４１８３６（ＪＰ，Ｂ１）
特表平１１－５０２４９４（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－２１９３０７（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－２７９０１１（ＪＰ，Ａ）
米国特許第０５３７６４５０（ＵＳ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
B01J　20/00 - 20/34
C02F　1/28