

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第2部門第1区分

【発行日】平成18年2月23日(2006.2.23)

【公開番号】特開2005-296929(P2005-296929A)

【公開日】平成17年10月27日(2005.10.27)

【年通号数】公開・登録公報2005-042

【出願番号】特願2004-345836(P2004-345836)

【国際特許分類】

C 02 F 1/42 (2006.01)

B 01 J 41/10 (2006.01)

B 01 J 49/00 (2006.01)

【F I】

C 02 F 1/42 B

B 01 J 41/10

B 01 J 49/00 E

【手続補正書】

【提出日】平成18年1月6日(2006.1.6)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

原料植物を炭化処理して得られる炭化物に酸溶液を接触させることにより、吸着対象の陰イオンとイオン交換が可能な陰イオンを結合させて陰イオン吸着特性を持たせた炭素材料からなるか、または前記炭素材料を含むことを特徴とする上水用浄化材。

【請求項2】

カルシウム導入処理した原料植物を炭化処理して得られる炭化物に酸溶液を接触させることにより、吸着対象の陰イオンとイオン交換が可能な陰イオンを結合させて陰イオン吸着特性を持たせた炭素材料からなるか、または前記炭素材料を含むことを特徴とする上水用浄化材。

【請求項3】

原料植物にカルシウムイオンを含む溶液を接触させることにより前記カルシウム導入処理がなされている請求項2に記載の上水用浄化材。

【請求項4】

酸溶液の濃度が0.01mol/L以上である請求項1～3のいずれかに記載の上水用浄化材。

【請求項5】

金属塩化物を導入処理した原料植物を炭化処理することにより、その炭化物に吸着対象の陰イオンとイオン交換が可能な塩化物イオンを結合させて陰イオン吸着特性を持たせた炭素材料からなるか、または前記炭素材料を含むことを特徴とする上水用浄化材。

【請求項6】

前記炭化物内に結合される金属塩化物を灰分として2%～25%含有させてある請求項5に記載の上水用浄化材。

【請求項7】

前記炭化物を水および/または酸に接触させてある請求項5または6に記載の上水用浄化材。

【請求項 8】

前記金属塩化物が CaCl_2 または BaCl_2 である請求項 5 ~ 7 のいずれかに記載の上水用浄化材。

【請求項 9】

原料植物の炭化処理温度が 400 ~ 1000 である請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の上水用浄化材。

【請求項 10】

吸着対象の陰イオンを吸着した請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の上水用浄化材から、吸着した陰イオンが除去されるとともに、次の吸着対象の陰イオンとイオン交換が可能な陰イオンを前記除去した陰イオンに替えて結合させてなる上水用浄化材。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の上水用浄化材を用いて上水を浄化することを特徴とする上水浄化方法。

【請求項 12】

上水流路に請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の上水用浄化材を設け、上水を浄化するように構成してあることを特徴とする上水浄化装置。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の詳細な説明】

【発明の名称】上水用浄化材およびこれを用いた上水浄化方法並びに上水浄化装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、硝酸イオン、亜硝酸イオン、フッ化物イオン等の陰イオンを吸着する上水用浄化材およびこれを用いた上水浄化方法並びに上水浄化装置に関する。

【背景技術】

【0002】

重金属、農薬、有機塩素化合物による水質や土壤の汚染は、環境を破壊するものとして問題になっている。これらの有害物質は活性炭やゼオライト等の吸着材で吸着除去することができるが、陰イオンの形態で存在する硝酸性窒素または亜硝酸性窒素、フッ素、ヒ素、シアン等は吸着材による処理が難しいのが現状である。

【0003】

例えば、硝酸性窒素や亜硝酸性窒素は、茶畠やゴルフ場芝地等の植物培養廃水に含まれる施肥による地下水汚染が深刻な問題となっており、その対策が必要であるが、有効な方法が見出されていない。また、化学工場、石油精製工場、鉄鋼・鋼材製造工場、製紙工場、半導体工場、産業廃棄物貯留場、繊維製造業における紡糸工場、食品工場からの廃水、さらには生活排水等に含まれる硝酸イオンや亜硝酸性イオンは、マイナス電荷を持ち、他の物と結合して難溶性の塩にならないため、マイナスに荷電している土壤から最も溶脱しやすく、現在、地下水等の水質汚染が大きな問題となっている上、最近では環境ホルモンである疑いが出てきている。このために、近年では井戸から汲み上げることができる地下水の多くが陰イオンなどによって汚染されているので、井戸から地下水を汲み上げてこれを飲料用水とすることが難しくなってきている。

【0004】

また、河川や地下水などを水道水の水源として使用するときには、採取した水から硝酸性窒素成分を除去する必要がある。そして、その方法として特許文献 1, 2 には陰イオン交換樹脂を用いて硝酸イオンを吸着して除去する方法が提案されている。また、効率が低下した陰イオン交換樹脂を再生する手段として、特許文献 1 には海水を用いることが示されており、特許文献 2 には脱窒菌を用いることが示されている。

【0005】

ところが、硝酸性窒素を脱窒菌によって除去するためには、嫌気条件を守りながら、水素供与体であるメタノール等の有機物の存在下で硝酸性窒素を還元しながら脱窒菌を増殖させて脱窒を行なう必要があり、運転操作が煩雑であり、維持管理に手間と費用がかかるという問題があった。このため、陰イオン交換樹脂に吸着させた硝酸性窒素成分の除去は大がかりな施設を要するものであった。また、陰イオン交換樹脂は高価な材料であると共に、特定の陰イオンに対してのみ作用する専用の合成樹脂であるから、陰イオン交換樹脂を用いた上水浄化装置は初期装置費が高額になるという問題があった。

【0006】

特許文献3には石英斑岩の一種である麦飯石を用いて硝酸性窒素を取り除くことが示されている。しかしながら、麦飯石は高価であるだけでなく、硝酸性窒素の濃度が所定の基準（例えば、10mg/L）以下になる程度に硝酸性窒素を除去するためには、多量の麦飯石を用いる必要があるから、この麦飯石を用いた上水浄化装置も初期装置費が高額にならざるを得なかった。また、硝酸性窒素の吸着能が低下した麦飯石を定期的に交換する場合には、上水浄化装置の維持管理に高額の費用がかかるという問題がある。さらに、硝酸性窒素を吸着した麦飯石の処分に困るという問題もあった。

【0007】

特許文献4には逆浸透膜によって硝酸性窒素を濃縮した後に脱窒菌と有機物を用いて処理することが示されている。しかしながら、逆浸透膜を用いた硝酸性窒素の除去を行なうためには多くの時間を必要としているので、多量の原水を一度に処理する上水浄化装置には不向きであるという問題があった。

【0008】

また、河川や地下水にはフッ素も含まれている場合があり、フッ化物イオンは有害なイオン種であるから、水道水などの上水の精製のために採取した水に何らかの処理をして、上水からフッ化物イオンを排出することが好ましい。そこで、水源から得られる水に含まれるフッ素にカルシウム化合物を添加し、フッ化カルシウムとしてこれを除去する方法が考えられるが、活性アルミナやフッ素用の陰イオン交換樹脂による吸着塔の設置が必要であるから、大がかりで費用のかかる装置や施設を必要としていた。特に高価な専用の陰イオン交換樹脂が必要となるという問題があった。

【0009】

一方、採取した水からフッ素を除去するために、吸着材を利用する方法としては、樹脂母体に金属水和物を担持させたもの又はイオン交換樹脂に金属を吸着させたものや、陽イオン交換樹脂にトリウム、ジルコニウム、チタニウムなどの金属イオンを吸着させたフッ化物イオン吸着材などが考えられている。しかしながら、これらの吸着材は吸着速度が遅いという問題があった。

【0010】

上述のように、硝酸イオンをはじめとする上記陰イオンを吸着する安価な材料は、現在のところなく、安価にて製造可能でありながら各家庭で飲料水などに用いる上水から容易かつ効果的に陰イオンを取り除くことができ、環境にもやさしい上水浄化装置が望まれていた。

【特許文献1】特開平4-322785号公報

【特許文献2】特開平6-71255号公報

【特許文献3】特開平9-248561号公報

【特許文献4】特開2002-18486号公報

【特許文献5】特開平10-165824号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

ところで、木炭は、活性炭とともに代表的な多孔質炭素材料であり、この木炭は、極めて安価な調湿材、河川浄化材、土壤改良材などとして広く用いられており、例えば、排ガ

ス中の塩素系ガスや硫黄酸化物などの除去にも利用されている。これは、活性炭と同様に、多孔質炭素材料の内部の微細孔による吸着特性を利用しているに過ぎず、陰イオンの形態で存在する硝酸性窒素または亜硝酸性窒素あるいはフッ素、ヒ素、シアンなどはほとんど吸着しない。

【0012】

本発明は、上述の事柄を考慮に入れてなされたものであって、その目的は、安価で環境に優しく陰イオン吸着性に優れた上水用浄化材およびこれを用いた上水浄化方法並びに上水浄化装置を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0013】

第1発明の上水用浄化材は、原料植物を炭化処理して得られる炭化物に酸溶液を接触させることにより、吸着対象の陰イオンとイオン交換が可能な陰イオンを結合させて陰イオン吸着特性を持たせた炭素材料からなるか、または前記炭素材料を含むことを特徴としている（請求項1）。

【0014】

また、第2発明の上水用浄化材は、カルシウム導入処理した原料植物を炭化処理して得られる炭化物に酸溶液を接触させることにより、吸着対象の陰イオンとイオン交換が可能な陰イオンを結合させて陰イオン吸着特性を持たせた炭素材料からなるか、または前記炭素材料を含むことを特徴としている（請求項2）。原料植物にカルシウムイオンを含む溶液を接触させることにより前記カルシウム導入処理がなされていることが好ましい（請求項3）。

【0015】

すなわち、本発明者らは、酸溶液を炭化物に接触させて得られた材料について陰イオンの吸着性能を検討した結果、天然繊維、木質材料等の原料植物（植物からなる原料）に対する炭化処理温度、酸の濃度にも依るが、得られた材料が優れた陰イオンの吸着性能を有することを知見するに至った。

【0016】

例えば、原料植物としての木材を炭化して得られる木炭に、塩酸（HCl）、硫酸（H₂SO₄）等の酸溶液を接触（酸処理）させれば、陰イオンの吸着能が発現されるのを本発明者らは見出した。これは炭化物の微細孔壁面から引き出された官能基に、吸着対象の陰イオンとイオン交換可能である陰イオンが結合したためである。なお、酸溶液を炭化物に接触させる方法としては、酸溶液の滴下、塗布、吹付、噴霧などが可能であるが、炭化物を酸溶液に浸漬させることが最も効果的である。

【0017】

さらに、前記原料植物を炭化する前に、当該原料植物にカルシウムイオンを含む溶液（陽イオンとして主にカルシウムイオンが含まれるのが望ましい）、例えば水酸化カルシウム（Ca(OH)₂）の飽和水溶液（石灰水）または懸濁液（石灰乳）を接触させて、原料植物にCaを導入しておき、その後、このCa導入材を炭化し、得られたCa導入炭をHCl、H₂SO₄等の酸で処理すると、より優れた陰イオン吸着特性が得られることを本発明者らは見出した。なお、カルシウムイオンを含む溶液を原料植物に接触させる方法としては、前記溶液の滴下、塗布、吹付、噴霧などが可能であるが、原料植物を前記溶液に浸漬させることが最も効果的である。

カルシウムを含む溶液としては、石灰水、石灰乳の他、酢酸カルシウム溶液や塩化カルシウム溶液等が挙げられ、カルシウムとして0.03～30重量%、より好ましくは0.1～7.0重量%含まれるものが好適である。

【0018】

また、炭化処理後の原料植物の接触処理に用いる酸溶液は、HCl、H₂SO₄といった、上水用浄化材の製造時において排水処理に支障のない酸溶液を用いるのが好ましい。そして、この酸溶液の濃度は、0.01mol/L以上（請求項4）が好ましい。これは、酸溶液濃度が0.01mol/Lを下回ると、十分な吸着特性が得られないからである。

。なお、より詳しくは、前記酸溶液濃度は 0.01 mol/L ~ 20 mol/L であり、好ましくは 0.1 mol/L ~ 10 mol/L である。また、酸溶液としては、吸着対象陰イオンとイオン交換可能な陰イオンを含むものが望ましいが、炭化前に植物からなる材料を接触させる溶液中に、吸着対象陰イオンとイオン交換が可能な陰イオンを含む場合はこの限りではない。

【0019】

また、本発明者らは、鋭意研究の結果、植物からなる原料を炭化する前に、当該原料に予め金属塩化物を含む溶液、例えば CaCl_2 を含む溶液を接触させて原料内に CaCl_2 を導入しておき、その後、この CaCl_2 を導入した原料を炭化すれば、これにより得られる炭化材料が優れた陰イオンの吸着性能を有することを知見するに至った。

【0020】

したがって、第3発明の上水用浄化材は、金属塩化物を導入処理した原料植物を炭化処理することにより、その炭化物に吸着対象の陰イオンとイオン交換が可能な塩化物イオンを結合させて陰イオン吸着特性を持たせた炭素材料からなるか、または前記炭素材料を含むことを特徴としている（請求項5）。炭化物内に含有する金属塩化物の塩化物イオンが陰イオン交換能を発現するため、炭化物は上水用浄化材として機能するのである。なお、原料植物への金属塩化物の導入処理は、金属塩化物を含む溶液を前記原料植物に接触させることによって行え、この接触方法としては、前記溶液の滴下、塗布、吹付け、噴霧等が可能であるが、前記原料植物を前記溶液に浸漬することが最も効率的である。

【0021】

上記第3発明の上水用浄化材において、原料植物を、金属塩化物として CaCl_2 を含む溶液に浸漬して、原料に Ca イオンと Cl イオンとを導入処理し、その後、この CaCl_2 導入材を炭化して得られる CaCl_2 導入炭には、優れた陰イオン吸着性能が認められる。

【0022】

すなわち、例えば、図25(A)に示すように、原料としての木質チップ5を CaCl_2 溶液100に浸漬して CaCl_2 溶液100に接触させると、 CaCl_2 溶液100中の Ca イオンと Cl イオンが木質チップ5に導入され、同図(C)に示すように、 CaCl_2 導入チップ101が得られる。これは、同図(B)に示すように、木質チップ5中の組織、特に通道組織に CaCl_2 溶液100が染み込むからである。なお、原料の前処理(接触処理)に用いる前記 CaCl_2 溶液100の濃度としては、 CaCl_2 0.1重量%~50重量%が好ましく、1重量%~20重量%がコスト的により好ましい。0.1重量%を下回ると高い陰イオン吸着能は発現されず、50重量%を越えても陰イオン吸着能は向上しない。

【0023】

続いて、前記 CaCl_2 導入チップ101を、図26(A)に示すように炭化すると、同図(C)に示すように浄化材1が得られる。この炭化の過程では、 CaCl_2 導入チップ101中の有機物が熱で分解するのと同時に、 Cl イオンおよび Ca イオンが CaCl_2 導入チップ101の微細孔壁表面に析出する。このとき、同図(B)に示すように、 Cl イオンおよび Ca イオンは CaCl_2 導入チップ101の微細孔壁表面に微細で高分散状態に析出し、多くの官能基を微細孔壁の隅々から引き出す。その結果、同図(C)に示すように、 Cl イオンが、微細孔壁表面に引き出された多数の官能基に金属イオン(この場合 Ca イオン)を介してまたは直接結合された状態になると考えられる。

【0024】

なお、前記金属塩化物の含有量としては、前記炭化物内に結合される金属塩化物を灰分として2%~25%含有させてあることが好ましい(請求項6)。炭化物内に結合される金属塩化物とは、炭化物内に単に付着している金属塩化物を除く金属塩化物であり、炭化物内に結合しているため、水や酸で洗い流した後に溶解せずに残留する金属塩化物をいう。2%を下回ると陰イオン吸着能が劣り、25%を上回っても陰イオン吸着能は向上しない傾向がある。

【0025】

さらに、請求項5および6に係る発明において、前記炭化物を水および/または酸に接触させてあることが好ましい(請求項7)。なお、水および/または酸を前記炭化物に接触させる方法としては、水および/または酸の滴下、塗布、吹付け、噴霧などが可能であるが、前記炭化物を水および/または酸に浸漬させることが最も効率的である。

【0026】

ここで、前記炭化物に水および/または酸を接触させることが好ましいことの理由は以下のように考えられる。すなわち、図25および図26に示したようにして得られた浄化材(CaCl₂炭)1を、図27(A)に示すように、例えば塩酸102や硫酸等の酸に浸漬(接触)させると、浄化材1に付着していた余分な金属塩化物の結晶が除去される。しかも、酸として塩酸102を用いた場合は、前記浄化材1の官能基と結合するClイオンが新たに増加し、同図(B)から同図(C)に示す状態に変わり、これらのことから、製造した陰イオン吸着能が高まって好ましい。なお、前記炭化物に塩酸102等の酸ではなく水を接触させた場合にも、浄化材1に付着していた余分な金属塩化物の結晶が除去され、陰イオン吸着能を高めることができる。

【0027】

具体的には、前記金属塩化物としてCaCl₂またはBaCl₂が挙げられる(請求項8)。

【0028】

上記上水用浄化材における原料植物は、植物体であれば何でもよいが、天然繊維や木質材料の1種以上からなり、かつ炭化物が微細孔を有するものが好ましく、例えば、間伐材、伐採木、廃木材等全ての木質材料や麻等の天然繊維を挙げることができる。具体的には、吸水性の高い檜や杉等の針葉樹を例えば50mm以下(好適には10mm以下)のサイズにチップ化した木質チップを用いるのが好ましい。さらに、前記木質チップのほかに、竹、おが屑、穀殻、椰子、ビンロウジュ、ジユート、藁、ミカンやリンゴの皮、搾りかす等の農産廃棄物を用いてもよい。また、植物体の中で特に通道組織(道管、仮道管、または師管)を有する部分が好ましい。

前記原料を接触させる溶液として吸着対象陰イオンとイオン交換可能な陰イオン(例えば塩化物イオン等)をほとんど含まずカルシウムイオンを含む溶液(例えば石灰水や石灰乳等)を用いる場合、前記原料としては、カルシウムを導入した後炭化すると、その炭化物の微細孔に100nm以下の粒径のCa化合物が無数に形成されるようなものが好ましい。

また、吸着対象陰イオンとイオン交換可能な陰イオン(例えば塩化物イオン等)とカルシウムイオンを共に含む溶液(例えば塩化カルシウム溶液や酢酸カルシウム溶液等)を用いる場合は、前記原料として、溶液に浸漬する際、溶液が染み込み易いようなものが望ましい。

【0029】

また、第2発明では、例えば、原料植物の炭化処理前に、原料植物にカルシウムイオンを含む溶液(例えば、石灰水または石灰乳等)を接触させて、原料植物にカルシウムを導入するようにしている。前記原料をカルシウムイオンを含む溶液に浸漬させると、溶液が原料に染み込むことでCa導入チップを得ることができる。特に、カルシウムイオンを含む溶液としてアルカリ性の溶液(例えば石灰水など)を用いる場合、図8(A)に示すように、例えば、木質チップ5を石灰水18に浸漬させると、木質チップ5に石灰水18を接触させることができ、石灰水18中のCaが木質チップ5に導入され、図8(C)に示すように、Ca導入チップ16が得られる。これは、図8(B)に示すように、アルカリによって木質チップ5中の有機物が溶け出し、Caイオンが木質チップ5の成分と反応するからであると考えられる。そして、原料植物を前処理としての接触処理に用いる石灰水(または石灰乳)の濃度としては、Ca(OH)₂ 0.1重量%~50重量%が好ましく、より好ましくは0.2重量%~10重量%である。

【0030】

前記 Ca 導入チップ 16 を、図 9 (A) に示すように炭化すると、図 9 (C) に示すような Ca 導入炭化チップ (Ca 導入炭) 21 が得られるが、この炭化時に、Ca 導入チップ 16 (図 9 (B) 参照) 中の有機物が熱によって分解するのと同時に、Ca イオンが Ca 導入チップ 16 の微細孔壁表面に析出する [図 9 (C) 参照] と考えられる。この場合、カルシウムイオンが Ca 導入チップ 16 の微細孔壁表面に析出してくるので [図 9 (B) 参照]、微細で高分散状態となることにより、多くの官能基を微細孔壁の隅々から引出すものと考えられる。

【0031】

なお、第 1 発明では、原料植物を炭化処理した後、その炭化物に酸溶液を接触させることによって、また、第 2 発明では、カルシウムイオンを含む溶液を接触させてカルシウム導入処理した原料植物を炭化処理した後、その炭化物に酸溶液を接触させることによって、それぞれ、炭化物の微細孔壁から引出した官能基に、吸着対象の陰イオンとイオン交換が可能な陰イオンを直接またはカルシウムイオンを介して結合させている。

【0032】

また、本発明者らは、炭化処理過程で、温度および時間を制御することにより炭化物の官能基をより多く生成させることができることを見出した。つまり、第 1 発明のように、原料植物に Ca を導入しない場合は、炭化処理の際の加熱温度による炭化物の官能基の生成量の差は少ない。一方、第 2 発明のように、原料植物に予め Ca を導入してある場合は、650 ~ 750 の炭化処理温度を例えれば 1 時間持続させた後、自然冷却させる場合の方が、約 600 および約 800 の炭化処理温度を 1 時間持続させた後、自然冷却させる場合に比べて、より多くの官能基が形成できることを本発明者らは確認した。

【0033】

特に、Ca を導入した場合、電子顕微鏡で観察すると、650 ~ 750 の炭化処理温度で炭化させた炭化物では、Ca 化合物の微粒子が炭化物の微細孔壁面に半ば析出して均一に分散している様子が観察された。一方、約 600 の炭化処理温度では、Ca 化合物の微粒子の微細孔壁への析出が十分行われていない様子が観察された。また、約 800 の炭化処理温度では、Ca 化合物の微粒子の微細孔壁表面への析出は見られるものの、欠落が多くなっている様子が観察された。このように、Ca が炭化物の微細孔壁から官能基をできるだけ多く引出すために必要な炭化処理温度として約 650 ~ 750 (最適は 700) を挙げることができる。

【0034】

第 2 発明では、炭化処理対象の原料植物として、カルシウムイオンを含む溶液を用いて Ca を導入したものを用い、これを炭化処理して Ca 導入炭 21 としている。例えば、図 10 (A) に示すように、Ca 導入炭 21 に HCl 溶液 12 を接触させると、図 10 (B) および (C) に示すように、Ca 導入炭 21 の微細孔壁表面の官能基に結合したカルシウムイオンおよび前記官能基に塩化物イオン Cl⁻ が結合して、図 10 (D) に示すように、前記官能基に Cl⁻ がカルシウムイオンを介してまたは直接結合している酸処理 Ca 導入炭 21 S が得られると考えられる。また、上記酸処理は、Ca 導入炭 21 を酸溶液 12 に浸漬するのみでよいが、減圧下で行うのが好ましく、1330 Pa ~ 13.3 Pa の圧力範囲で行うのが好ましい。

【0035】

そして、原料植物の炭化処理は、400 ~ 1000 の温度範囲で行われることが好ましい (請求項 9)。これは、炭化処理温度が 400 を下回ると、細孔が発達せず吸着材としての性能が劣り、前記温度が 1000 を超えると、炭素化が進みすぎることにより吸着特性が得られないからである。なお、炭化処理温度としてより好ましくは 500 ~ 900 であり、最も好ましいのは 650 ~ 750 である。

【0036】

上記構成よりなる上水用浄化材は、優れた陰イオンの吸着性能を有する。そして、この上水用浄化材は、その製造時の排水処理などになんらの問題を生ずることではなく、極めて環境に優しく、また、安価に製造することができる。さらに、本発明は、吸着対象の陰イ

オンを吸着した上水用浄化材から、吸着した陰イオンを除去するとともに、次の吸着対象の陰イオンとイオン交換が可能な陰イオンを前記除去した陰イオンに替えて結合させる(請求項10)ことにより、上水用浄化材を繰り返し再生使用することができる。なお、本発明の上水用浄化材で吸着可能な陰イオンは、炭化物の微細孔壁表面の官能基に直接またはカルシウムイオンを介して予め結合させてある陰イオンとイオン交換が可能な陰イオンであり、当然、前記炭化物の微細孔壁表面の官能基に直接またはカルシウムイオンを介して予め結合させてある陰イオン以外の陰イオンである。

【0037】

第4発明の上水浄化方法は、請求項1~10のいずれかに記載の上水用浄化材を用いて上水を浄化することを特徴とする(請求項11)。前記上水用浄化材は、粒体状または粉体状に加工することができる。したがって、例えば粒体状の上水用浄化材を、適宜のメッシュを有する網籠やメッシュ状袋体に収納して上水浄化用浄化体とし、この上水浄化用浄化体を上水と十二分に接触しうる状態に設置することにより、前記上水中に含まれる陰イオンが確実に吸着される。また、粉体状にした場合は、これを不織布に付着させるなどして上水浄化用浄化体としてもよい。

【0038】

第5発明の上水浄化装置は、上水流路に請求項1~10のいずれかに記載の上水用浄化材を設け、上水を浄化するように構成してあることを特徴としている(請求項12)。前記上水用浄化材は安価にて製造可能であるから、この上水用浄化材を用いた上水浄化装置は低コストにて維持管理することができる。また、この上水浄化装置によって処理することにより上水中の陰イオンを確実に吸着させることができる。また、上水用浄化材には、活性炭等、従来から使用されている浄化材を併用してもよい。

【発明の効果】

【0039】

本発明の上水用浄化材は、特定の陰イオンのみならず所望の陰イオン吸着性能を有するとともに、原料植物を炭化処理して得られる炭化物に陰イオン吸着特性を持たせた炭素材料からなるか、または前記炭素材料を含むので、環境にやさしいものとなっており、また、安価に製造することができる。

【0040】

そして、上記上水用浄化材において、原料植物をカルシウム導入処理した後炭化する場合には、陰イオン交換樹脂と同等あるいは陰イオン交換樹脂よりも優れた陰イオン吸着特性を持つ陰イオン吸着炭素材料を得ることができる。

【0041】

また、上記上水用浄化材を用いる上水浄化方法および上水浄化装置により、上水中の陰イオンが確実に吸着される。さらに、硝酸性窒素や亜硝酸性窒素を吸着して陰イオンの吸着能が低下した上水用浄化材は、濃いKC1(またはNaCl)溶液に浸漬することにより、上水用浄化材に吸着された硝酸イオンがKC1(またはNaCl)溶液によって再び塩化物イオンと交換されて、上水用浄化材の陰イオン吸着能が回復し、これを繰り返し再生することができる。つまり、上水用浄化材の再利用を行なって、上水浄化装置の維持管理にかかるコストを削減できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0042】

図1~図3は、本発明の第1実施例を示す。まず、図1(A)は、本発明の上水用浄化材(以下、単に浄化材という)1の一例を示すもので、この実施例では、長さが10mm程度のチップ状に形成されている。また、図1(B)は、前記チップ状の浄化材1を適宜径の粒体(ペレット)1aに形成した例を示す。

【0043】

前記浄化材1を製造する装置および方法について、図2および図3を参照しながら説明する。図2は、浄化材1を製造する装置の一例を概略的に示すもので、この図において、5は原料植物で、この実施例では木質チップである。この木質チップ5は、例えば、吸水

性の高い檜や杉等の針葉樹を50mm以下(好適には10mm以下)の適宜のサイズにチップ化したものである。6は木質チップ5を炭化処理する炭化処理炉で、その内部には適宜の熱源7によって加熱される炭化炉本体8が収容されている。この炭化炉本体8の導入部8aから供給された木質チップ5は、適宜の温度(後述する)、適宜の時間(後述する)加熱することにより炭化され、炭化チップ(炭化物)9として排出部8bから排出される。

【0044】

そして、図2において、10は前記炭化チップ9を酸処理する装置で、例えば、処理槽11内に適宜濃度のHClが酸溶液12として収容されている。なお、13は処理槽11内に設けられる攪拌用羽根13で、モータ(図示していない)によって回転駆動され、処理槽11内の酸溶液12の濃度を均一になるように攪拌するものである。

【0045】

また、図2において、14は前記酸処理、中和処理、中和後水洗い処理(以下、酸処理等という)後の炭化チップ(酸処理炭化チップ)9Sを乾燥させる乾燥機で、この乾燥機14には炭化処理炉6から排出される排熱が供給されるようにしてある。

【0046】

上記装置を用いて、原料植物5から浄化材1を得る手順の一例を、図3をも参照しながら説明すると、まず、檜や杉等の針葉樹を10mm以下の適宜のサイズにチップ化した木質チップ5を用意する(ステップS11)。

【0047】

前記木質チップ5は、炭化処理炉6の炭化炉本体8に供給され、400~1000の温度範囲で1時間程度加熱され炭化処理される(ステップS12)。これによって、炭化チップ9が得られる。

【0048】

前記炭化チップ9は、酸処理装置10に供給され、処理槽11内の0.01mol/L~20mol/Lに調整された酸溶液12に浸漬され、酸処理される(ステップS13)。なお、炭化チップ9の酸溶液12への浸漬処理は、炭化チップ9に酸溶液12を接触させる処理の一例を示すものであり、この他にも炭化チップ9に対する酸溶液12の滴下、塗布、吹付、噴霧などが可能である。

【0049】

酸処理後の酸処理炭化チップ9Sは、一般的には乾燥機14において乾燥処理される(ステップS14)。この場合、酸処理炭化チップ9Sをそのまま乾燥機14に送るようにしてもよいが、適宜のアルカリ溶液に浸漬するなどして中和処理したり、さらには、中和処理後に水洗いしてもよい。なお、酸処理炭化チップ9Sを湿潤状態で使用するときは、乾燥処理をしないこともある。

【0050】

そして、前記乾燥処理後の酸処理炭化チップ9Sは、加工を施さずにそのままの形状で使用することもできるが、適宜の加工機を用いて適宜径の粒体(ペレット)1aやより細かな粉体1bに形成される(ステップS15)。そして、例えば、金網よりなる網籠内に前記ペレット状の浄化材1aを多数収容することにより、下水処理用浄化体(後述する)が得られる(ステップS16)。

【0051】

上述の第1実施例では、原料植物(例えば、木質チップ)5を炭化処理し、この炭化処理によって得られる炭化物(例えば、炭化チップ)9を酸溶液12に浸漬処理して前記炭化物9に陰イオン吸着特性を持たせるようにしていったが、原料植物5として、カルシウム導入処理したものを用いるようにしてもよい。以下、これを第2実施例として、図4および図5を参照しながら説明する。

【0052】

まず、図4は、浄化材1を製造する装置の他の例を概略的に示すもので、この図において、図2に示した符号と同一符号は同一物である。この実施例における装置が図2に示し

た第1実施例の装置と大きく異なる点を説明すると、15は木質チップ5にCaを導入処理し、Ca導入チップ16とするための装置で、例えば、処理槽17内にカルシウムイオンを含む溶液18を収容してなるものであり、この実施形態では、前記カルシウムイオンを含む溶液18は適宜濃度の石灰水（または石灰乳）である。なお、19は処理槽17内に設けられる攪拌用羽根で、モータ（図示していない）によって回転駆動され、処理槽17内のカルシウムイオンを含む溶液18を濃度が均一になるように攪拌するものである。

【0053】

また、図4において、20は前記Ca導入処理装置15において得られるCa導入チップ16を乾燥させる乾燥機で、この乾燥機20には炭化処理炉6から排出される排熱が供給されるようにしてある。

【0054】

上記装置を用いて、原料植物5から浄化材1を得る手順の一例を、図5をも参照しながら説明すると、まず、檜や杉等の針葉樹を10mm以下の適宜のサイズにチップ化した木質チップ5を用意する（ステップS21）。

【0055】

前記木質チップ5をCa導入処理装置15の処理槽17内の5重量%に調整されたカルシウムイオンを含む溶液18内に例えば、3時間以上浸漬する。この場合、溶液18を木質チップ5へ充分染み込ませるために、或いはカルシウムイオンを木質チップ5の成分と充分反応させるために、木質チップ5の浸漬中に、攪拌羽根19を回転させることができ。これによって、Caイオンが木質チップ5の成分と充分反応することができ、木質チップ5にCaが導入されたCa導入チップ16が得られる（ステップS22）。なお、前記Ca導入処理は、石灰乳を用いた方が処理効率がよい。また、木質チップ5のカルシウムイオンを含む溶液18への浸漬処理は、木材チップ5にカルシウムイオンを含む溶液18を接触させる処理の一例を示すものであり、この他にも木材チップ5に対するカルシウムイオンを含む溶液18の滴下、塗布、吹付、噴霧などが可能である。また、溶液18として、石灰水や石灰乳に代えて、塩化カルシウム溶液や酢酸カルシウム溶液を用いることもできる。

【0056】

前記Ca導入処理酸処理後のCa導入チップ16は、乾燥機20に送られて乾燥処理される（ステップS23）。

【0057】

前記乾燥処理後のCa導入チップ16は、炭化処理炉6の炭化炉本体8に供給され、700の処理温度で、1時間程度加熱して炭化処理される（ステップS24）。これによって、Ca導入炭化チップ（Ca導入炭）21が得られる。

【0058】

前記Ca導入チップ21は、酸処理装置10に供給され、処理槽11内の例えば5mol/Lに調整された酸溶液12に浸漬され、酸処理される（ステップS25）。この場合、攪拌羽根13を回転させるのが好ましく、これによってCa導入チップ21の微細孔壁表面のCaCO₃が酸によって溶解するのを促進させるとともに、塩化物イオンおよびカルシウムイオンをCa導入チップ21の微細孔壁表面の官能基と充分反応させることができ、所望のCa導入酸処理炭化チップ21Sが得られる。なお、Ca導入チップ21の酸溶液12への浸漬処理は、Ca導入チップ21に酸溶液12を接触させる処理の一例を示すものであり、この他にもCa導入チップ21に対する酸溶液12の滴下、塗布、吹付、噴霧などが可能である。

【0059】

前記酸処理後のCa導入炭化チップ21Sは、一般的には乾燥機14において乾燥処理される（ステップS26）。この場合、Ca導入酸処理炭化チップ21Sをそのまま乾燥機14に送るようにしてよいが、適宜のアルカリ溶液に浸漬するなどして中和処理したり、さらには、中和処理後に水洗いしてもよいことはいうまでもない。

【0060】

そして、前記乾燥処理後のCa導入酸処理炭化チップ21Sは、加工を施さずにそのままの形状で使用することもできるが、適宜の加工機を用いて適宜径の粒体（ペレット）あるいはより細かな粉体に形成される（ステップS27）。そして、例えば、金網よりなる網籠内にペレット状の浄化材1aを多数収容することにより、上水浄化用浄化体（後述する）が得られる（ステップS28）。

【0061】

ここで、前記浄化材1の硝酸性窒素、亜硝酸性窒素およびフッ素の吸着性能について説明する。まず、硝酸性窒素および亜硝酸性窒素の吸着性能の試験方法および試験結果について説明すると、以下の通りである。

【0062】

〔硝酸性窒素および亜硝酸性窒素の吸着性能について〕

〔試験方法〕

硝酸性窒素および亜硝酸性窒素の濃度が50mg/L（50ppm）の硝酸溶液および亜硝酸溶液50mL（標準液）をそれぞれ5つ用意し、

（1）木質チップ5を700で炭化させた比較例に用いる木炭9を200mg、

（2）木質チップ5を700で炭化させた木炭を1mol/LのFeCl₃溶液に浸漬させた後、水洗いした比較例に用いる塩化鉄木炭200mg、

（3）木質チップ5を700で炭化させた木炭を5mol/LのHCl溶液に浸漬させた後、水洗いした酸処理木炭9Sを200mg、

（4）木質チップ5を5重量%の石灰水18に浸漬した後700で炭化させた木炭を5mol/LのHCl溶液に浸漬させたCa導入酸処理木炭21Sを200mg、

（5）比較例に用いる陰イオン交換樹脂200mgの5つのサンプルを、それぞれ対応する標準液に入れ、例えば200rpm、20の条件下で、10時間振とう後、硝酸溶液および亜硝酸溶液中の硝酸性窒素の濃度および亜硝酸性窒素の濃度をそれぞれ測定し、吸着量を計算した。

【0063】

〔結果〕

図6は、上記各サンプルの硝酸性窒素および亜硝酸性窒素吸着能の比較を表す。

（1）の700炭化の木炭9は、硝酸性窒素および亜硝酸性窒素をほとんど吸着しないのに対して、（2）の塩化鉄木炭は、硝酸性窒素および亜硝酸性窒素をそれぞれ2.75mg/gおよび2.35mg/g吸着した。また、（3）の酸処理木炭9Sは、硝酸性窒素および亜硝酸性窒素をそれぞれ2.50mg/gおよび2.20mg/g吸着した。（5）の陰イオン交換樹脂は、硝酸性窒素および亜硝酸性窒素をそれぞれ10.80mg/gおよび10.00mg/g吸着した。一方、木質チップ5を石灰水18に浸漬した後炭化し、続いて、HCl溶液に浸漬させてなる（4）のCa導入酸処理木炭21Sは、硝酸性窒素および亜硝酸性窒素をそれぞれ10.75mg/gおよび9.80mg/g吸着し、（5）の陰イオン交換樹脂と同等以上の吸着能力を示した。

【0064】

そして、前記Ca導入酸処理木炭21Sが例えば硝酸イオンを吸着するメカニズムは、以下のように考えられる。図11（A）に示すように、Ca導入酸処理木炭21Sを硝酸溶液22に漬けると、Ca導入酸処理木炭21Sの表面の官能基にカルシウムイオンを介してまたは直接結合した塩化物イオン（図11（B）参照）と硝酸溶液22中の硝酸イオンが交換され（図11（C）参照）、硝酸イオンがCa導入酸処理木炭21Sに吸着される（図11（D）参照）。そして、図11（E）は、図11（D）に示すCa導入酸処理木炭21Sを例えば濃いKCl（またはNaCl）溶液に漬けたときの変化を示す。すなわち、吸着された硝酸イオンはKCl（またはNaCl）溶液で再度、塩化物イオンと硝酸イオンを交換させて再生可能となる。以下、この再生について説明する。

【0065】

《再生試験》

〔試験方法〕

前記硝酸性窒素吸着試験を行った後の酸処理木炭9SまたはCa導入酸処理木炭21Sの試料を1mol/LのKCl(またはNaCl)溶液で洗浄し、さらに水洗いした。続いて、標準液を交換して硝酸性窒素濃度が50mg/Lの硝酸溶液50mLを用意し、水洗いした200mgの前記試料の1回目の再生試験を行った。すなわち、前記試料を硝酸溶液に入れ、例えば200rpm、20°の条件下で、10時間振とう後、前記硝酸溶液中の硝酸性窒素濃度を測定し、吸着量を計算する1回目の再生試験を前記試料を用いて行った。

【0066】

次に、1回目の再生試験で用いた前記試料を1mol/LのKCl(またはNaCl)溶液で洗浄し、さらに水洗いした。続いて、標準液を交換して硝酸性窒素濃度が50mg/Lの硝酸溶液50mLを用意し、前記水洗いした200mgの前記試料の再生試験を行った。すなわち、前記試料を、硝酸溶液50mLに入れ、例えば200rpm、20°の条件下で、10時間振とう後、前記硝酸溶液中の硝酸性窒素濃度を測定し、吸着量を計算する2回目の再生試験を前記試料を用いて行った。この処理をあと2回繰り返した。

【0067】

〔結果〕

酸処理木炭9Sによる硝酸性窒素の吸着量

初回	... 2.5 mg / g
再生1回目	... 2.5 mg / g
再生2回目	... 2.4 mg / g
再生3回目	... 2.5 mg / g

Ca導入酸処理木炭21Sによる硝酸性窒素の吸着量

初回	... 10.8 mg / g
再生1回目	... 10.6 mg / g
再生2回目	... 10.9 mg / g
再生3回目	... 10.7 mg / g

【0068】

以上のことから、使用した酸処理木炭9SおよびCa導入酸処理木炭21Sをそれぞれ濃いKCl(またはNaCl)溶液で洗浄し、さらに水洗いすることにより、再生することが分かった。すなわち、硝酸性窒素吸着試験で硝酸性窒素(陰イオン)を吸着した酸処理木炭9SおよびCa導入酸処理木炭21Sをそれぞれ、KCl(またはNaCl)溶液で洗浄し、さらに水洗いすることにより、硝酸性窒素吸着試験で吸着した硝酸性窒素(陰イオン)が除去されて、除去された硝酸性窒素(陰イオン)に替えてCl⁻を結合させることにより、酸処理木炭9SおよびCa導入酸処理木炭21Sがそれぞれ再生されることが分かった。つまり、一度使用した酸処理木炭9SおよびCa導入酸処理木炭21Sをそれぞれ使用後にその都度洗浄と水洗いを行うことにより、複数回使用できることが確認された。なお、亜硝酸性窒素を吸着した場合でも、陰イオン吸着炭素材料として酸処理木炭9SおよびCa導入酸処理木炭21Sをそれぞれ使用しても、再生する原理は同じである。

【0069】

〔フッ素吸着性能について〕

〔試験方法〕

フッ化物イオン濃度が50mg/Lの溶液50mL(標準液)を用意し、
 (1)木質チップ5を700°で炭化させた比較例に用いる木炭9Sを100mg、
 (2)木質チップ5を700°で炭化させた木炭を1mol/LのFeCl₃溶液に浸漬させた後、水洗いした比較例に用いる塩化鉄木炭100mg、
 (3)木質チップ5を700°で炭化させた木炭を5mol/LのHCl溶液に浸漬させた後、水洗いした酸処理木炭9Sを100mg、
 (4)木質チップ5を5重量%の石灰水に浸漬した後700°で炭化させた木炭を5mol/LのHCl溶液に浸漬させたCa導入酸処理木炭21Sを100mg、

(5) 比較例に用いる陰イオン交換樹脂100mgの5つのサンプルを、それぞれ対応する標準液に入れ、例えば200rpm、20°の条件下で、10時間振とう後、前記溶液中のフッ化物イオン濃度をそれぞれ測定し、吸着量を計算した。

【0070】

〔結果〕

図7は、上記各サンプルのフッ化物イオン吸着能の比較を表す。

(1)の700°炭化の木炭は、フッ化物イオンをほとんど吸着しないのに対して、(2)の塩化鉄木炭は、7.50mg/gのフッ化物イオンを吸着した。また、(3)の酸処理木炭9Sは、5.00mg/gのフッ化物イオンを吸着した。(5)の陰イオン交換樹脂は、8.50mg/gのフッ化物イオンを吸着した。一方、木質チップ5を石灰水に浸漬した後炭化し、続いて、HCl溶液に浸漬させてなる(4)のCa導入酸処理木炭21Sは、19.00mg/gのフッ化物イオンを吸着し、(5)の陰イオン交換樹脂を大きく超える吸着能力を示した。

【0071】

《再生試験》

〔試験方法〕

次に、前記フッ素吸着試験を行った後の酸処理木炭9SまたはCa導入酸処理木炭21Sの試料を1mol/Lの塩酸(または硫酸)で洗浄し、さらに水洗いした。続いて、標準液を交換してフッ化物イオン濃度が50mg/Lの溶液50mLを用意し、前記水洗いした200mgの前記試料の1回目の再生試験を行った。すなわち、前記試料を前記溶液に入れ、例えば200rpm、20°の条件下で、10時間振とう後、前記溶液中のフッ化物イオン濃度を測定し、吸着量を計算する1回目の再生試験を前記試料を用いて行った。

【0072】

次に、1回目の再生試験で用いた前記試料を1mol/Lの塩酸(または硫酸)で洗浄し、さらに水洗いした。続いて、標準液を交換してフッ化物イオン濃度が50mg/Lの前記溶液50mLを用意し、前記水洗いした200mgの前記試料の再生試験を行った。すなわち、前記試料を、前記溶液50mLに入れ、例えば200rpm、20°の条件下で、10時間振とう後、前記溶液中のフッ化物イオン濃度を測定し、吸着量を計算する2回目の再生試験を前記試料を用いて行った。この処理をあと2回繰り返した。

【0073】

〔結果〕

酸処理木炭9Sによるフッ化物イオンの吸着量

初回...2.5mg/g

再生1回目...2.5mg/g

再生2回目...2.4mg/g

再生3回目...2.5mg/g

Ca導入酸処理木炭21Sによるフッ化物イオンの吸着量

初回...18.7mg/g

再生1回目...18.2mg/g

再生2回目...18.9mg/g

再生3回目...18.6mg/g

【0074】

以上のことから、使用した酸処理木炭9SおよびCa導入酸処理木炭21Sをそれぞれ濃い塩酸(または硫酸)で洗浄し、さらに水洗いすることにより、再生することが分かった。すなわち、フッ素吸着試験でフッ化物イオン(陰イオン)を吸着した酸処理木炭9SおよびCa導入酸処理木炭21Sをそれぞれ、塩酸(または硫酸)で洗浄し、さらに水洗いすることにより、フッ素吸着試験で吸着したフッ化物イオン(陰イオン)が除去され、除去されたフッ化物イオン(陰イオン)に替えてCl⁻(またはSO₄²⁻)を結合させることにより、酸処理木炭9SおよびCa導入酸処理木炭21S(陰イオン吸着炭素材料

) がそれぞれ再生することが分かった。つまり、一度使用した酸処理木炭 9 S および Ca 導入酸処理木炭 21 S をそれぞれ使用後にその都度洗浄と水洗いを行うことにより、複数回使用できることが確認された。

【 0 0 7 5 】

上述のように、本発明の浄化材 1 は、硝酸性窒素、亜硝酸性窒素およびフッ素等の陰イオンの吸着性能に優れる。また、吸着対象の陰イオンを吸着した使用済みの浄化材 1 (1 a , 1 b) から、吸着した陰イオンが除去されるととともに、次の吸着対象の陰イオンとイオン交換が可能な陰イオンを前記除去した陰イオンに替えて結合させることにより、浄化材 1 (1 a , 1 b) を再生でき、この再生処理した浄化材 1 (1 a , 1 b) を繰り返し使用することができる。

【 0 0 7 6 】

図 1 2 は図 1 に示したチップ状の浄化材 1 や図 2 または図 4 に示したペレット状の浄化材 1 を適宜径の粒状 (ペレット) 1 a に形成したものを、例えば、外観視直方体形状の網籠 25 に収容して上水浄化用浄化体 26 とした例を示している。ここで、網籠 25 は、容易に化学物質に侵されたり、容易に溶出しないプラスチックやステンレス鋼など化学的に安定な素材よりなり、粒体状の浄化材 1 a が網目から外部に簡単に抜け出たりしない程度の細かい目合いを有している。なお、図中、25 a は補強用線材である。また、詳細には、図示していないが、網籠 25 には開閉・ロック自在の扉を備えた開口が形成されており、浄化材 1 a を交換または補充することができるよう構成されている。

【 0 0 7 7 】

上記上水浄化用浄化体 26 は、図 1 2 に例示したものに限られるものではなく、例えば、図 1 3 に示すように、例えば、ポリエチレンなどの耐腐蝕性素材からなる網袋 27 内に図 1 に示したチップ状の浄化材 1 や図 2 または図 4 に示したペレット状の浄化材 1 a を多数収容してマット状の上水浄化用浄化体 28 を構成してもよい。この場合、網袋 27 の開口 (図示していない) を開閉自在にして、浄化材 1 または 1 a の充填・取り出しを容易に行えるようにしておくことが望ましい。

【 0 0 7 8 】

図 1 4 は、他の上水浄化用浄化体 30 の例を概略的に示すものである。図 1 4 (A) に示す上水浄化用浄化体 30 は、前記チップ状の浄化材 1 (適宜径のペレット 1 a または粉体 1 b に形成したもの) を担持するように構成した透水性シート (例えば、不織布シート) 31 とを有している。なお、不織布シート 31 に浄化材のペレット 1 a または粉体 1 b を担持する場合は、浄化材のペレット 1 a または粉体 1 b を不織布シート 31 の原料に混入するようにして上水浄化用浄化体 30 を構成することができる。また、浄化材 1 を後述の接着剤などを用いて不織布シート 31 に固定してもよい。

【 0 0 7 9 】

図 1 4 (B) に示す上水浄化用浄化体 30 は、不織布シート 31 の一方の面全体に前記チップ状の浄化材 1 (例えばペレット状の浄化材 1 a) を適宜の接着剤 33 を用いて貼着するように保持する。なお、図 1 4 (C) に示すように、チップ状の浄化材 1 (ペレット状の浄化材 1 a) は不織布シート 31 の表裏両面に固着してあってもよい。また、不織布シート 31 をプラスチックやステンレス鋼など化学的に安定な素材よりなる板状の網体に沿わせるようにしてその機械的強度を高めるようにしてもよい。

【 0 0 8 0 】

上述のように、本発明の浄化材 1 は、硝酸性窒素、亜硝酸性窒素およびフッ素等の陰イオンの吸着性能に優れるが、このような浄化材 1 をたとえば水道水を精製するときに使用することにより、取水した河川水、湖沼水、地下水などの自然水から陰イオンを効率的に吸着除去することができる。以下、取水した原水の浄水処理を行なう実際の上水浄化装置に適用した例について説明する。

【 0 0 8 1 】

図 1 5 および図 1 6 は第 3 実施例の上水浄化装置 40 を示す図であって、図 1 5 は本実施例の上水浄化装置 40 の構成を概略的に示すものである。本実施例の上水浄化装置 40

は、主として沈砂池41、着水井42、急速混和池43、フロック形成池44、沈殿池45、濾過池46、塩素混和池47および浄水池48の8つの処理槽から構成され、原水取入流路49から取水した原水50を水道水51として供給できるように処理するための装置である。また、52～56は隣接する処理槽41～48を接続する流路、57は浄水池48の出口側に接続される上水送水流路、58は原水取入流路49から原水50を取り入れると共に、これを着水井42にくみ上げる取水ポンプ、59は管理本部である。

【0082】

前記沈砂池41は、原水取入流路49を介して流入する原水50に混じって取り入れられた木の枝や木の葉などのゴミを取り除くとともに砂41aを沈めるものであり、処理後の原水（以下、被処理水Wという）を取水ポンプ58によってくみ上げて着水井42に送出する。

【0083】

着水井42にくみ上げられた被処理水Wは、急速混和池43で凝集剤と混ぜ合わせられる。そして、フロック形成池44では被処理水Wに混じった砂や土を凝集剤の力により沈殿しやすい固まり（フロック）44aにすることができる。また、沈殿池45では、形成されたフロック44aを時間をかけて沈降させることができる。

【0084】

濾過池46は、濾過用の砂を敷き詰めた砂層46aを設けてなり、この砂層46aに被処理水Wを透過させることにより、前記沈殿池45で沈殿できなかった被処理水Wに含まれる微粒子を取り除くことができる。

【0085】

塩素混和池47では水道法で定められた基準に適合する量の塩素を入れてこれを消毒するものであり、被処理水Wを消毒するものである。また、浄水池48は、塩素を混合した被処理水W（浄水）を水道水51として市町村に送るために、一時的に貯蔵するためのものである。さらに、前記管理本部59には取水ポンプ58や各処理槽に入る被処理水Wの水量を調整したり、水質を常時監視する制御用演算処理装置（図示されていない）が配置されている。

【0086】

上述までの構成は、従来の上水浄化装置と変わることろはない。本実施例における上水浄化装置40が、従来の上水浄化装置と変わることろは、前記処理槽41～48または流路49、52～57の少なくとも何れかに、例えば、図1に示すように構成された上水用浄化材1（および／またはペレット状の浄化材1a、粉体状の浄化材1b）が被処理水Wに十二分に接触するように設けた点にある。

【0087】

図16は、前記濾過池46内の砂層46aの上流側に、図12に示したような上水浄化用浄化体26を設けた例を示している。本例の場合、浄水浄化用浄化体26には、適宜のフロート60を付設し、網籠25内の浄化材1（またはペレット状の浄化材1a）の全部が被処理水W内を泳動し、被処理水Wに浄化材1（1a）が十二分に接触することにより、浄化材1（1a）が被処理水W中の硝酸性窒素、亜硝酸性窒素、フッ素およびヒ素などの陰イオンを吸着する。

【0088】

前記上水浄化用浄化体26を配置する位置は各処理槽41～48の何れの中であってもよいが、酸処理に塩酸を用いた浄化材1（1a）は被処理水W中の硝酸性窒素、亜硝酸性窒素を吸着するときに代わりに塩素を発生するので、塩素混和池47の上流側の各処理槽41～46に設けることが好ましい。また、浄化材1（1a）が欠けるなどして、浄化材1（1a）の細かい粉体が発生した場合にこれを砂層46aによって取り除くことが可能となるので、上水浄化用浄化体26を配置する位置は濾過池46内の砂層46aよりも上流側であることが好ましい。

【0089】

加えて、上水浄化用浄化体26は濾過池46よりも上流側の各処理槽41～45に設け

てもよいが、浄化材 1 (1 a) の寿命を長くするためには、陰イオン以外の不純物をある程度取り除いている下流側に設けることが好ましい。つまり、上水浄化用浄化体 2 6 の配置位置は、砂層 4 6 a の直上流側であることが最善である。なお、浄化材 1 (1 a , 1 b) は複数の処理槽 4 1 ~ 4 8 に設けてよい。

【 0 0 9 0 】

図 1 7 は上水浄化用浄化体 2 6 の別の設置例を示す図であって、T は処理槽、P は流路、6 2 は上水浄化用浄化体 2 6 を立設するように処理槽 T 内に立設してなる支持部材、つまり本例の上水浄化用浄化体 2 6 は支持部材 6 2 によって水平を保つように固定されている。また、以下の説明において、処理槽 T は図 1 5 に示す処理槽 4 1 ~ 4 8 のうち何れかの処理槽であり、流路 P は図 1 5 に示す原水取入流路 4 9 または各処理槽 4 1 ~ 4 8 間を連通連結する流路 5 2 ~ 5 6 または上水送水流路 5 7 の何れかの流路である。

【 0 0 9 1 】

図 1 8 は上水浄化用浄化体 2 6 の別の設置例を示す図であって、流路 P 内に上水浄化用浄化体 2 6 を挿入設置してある。この場合、上水浄化用浄化体 2 6 が流路 P 内を容易に移動しないように固定することが好ましい。

【 0 0 9 2 】

また、図 1 7 ~ 1 8 を用いて説明した各上水浄化用浄化体 2 6 は、何れも図 1 2 を用いて説明した網籠 2 5 内に浄化材 1 (1 a) を収容したものであるが、図 1 3 を用いて説明した袋 2 7 内に浄化材 1 (1 a) を収容したもの上水浄化用浄化体 2 8 を用いてもよい。また、図 1 4 を用いて説明した不織布シート状の上水浄化用浄化体 3 0 を用いてもよいことはいうまでもない。

【 0 0 9 3 】

図 1 9 は上水浄化装置 4 0 における浄化材の用い方の変形例を説明する図であり、図 1 に示したチップ状の浄化材 1 または図 2 , 4 に示すペレット状の浄化材 1 a を複数、処理槽 T 内に投入し、これを水流によって泳動させてよい。この場合、処理槽 T の下流側の出口に浄化材 1 (1 a) の流出を防止する網体 6 5 を設けることが望ましい。なお、浄化材 1 a を砂層 4 6 a の直上流側に配置する場合は砂層 4 6 a を網体 6 5 の代わりとすることも可能である。

【 0 0 9 4 】

図 2 0 は上水浄化装置 4 0 における浄化材 1 (1 a) の用い方の別の変形例を説明する図であり、図 1 3 を用いて説明した上水浄化用浄化体 2 8 の袋体 2 7 の大きさを比較的小さく形成し、処理槽 T 内に投入した例を示している。なお、図 2 0 において、6 6 は上水浄化用浄化体 2 8 の流出を防止するために、処理槽 T の下流側の流路 P への出口に設けられる網体である。

【 0 0 9 5 】

図 2 1 は上水浄化装置 4 0 における浄化材 1 (1 a , 1 b) の用い方の別の変形例を説明する図であり、図 1 4 を用いて説明したシート状の上水浄化用浄化体 3 0 を、適宜のケース 6 7 内に積層して上水浄化用浄化体 6 8 とし、これを、処理槽 T の下流側の流路 P への出口に設けるように構成してある。

【 0 0 9 6 】

図 2 2 は前記浄化材 1 (1 a , 1 b) を設け、上水を浄化する別の上水浄化装置 7 0 の構成を示す図である。図 2 2 において、7 1 は井戸であり、7 2 は井戸 7 1 の底部近傍に取入口を配置する汲み上げ用パイプ、7 3 は井戸 7 1 内から被処理水 W としての地下水を汲み上げるためのポンプ、7 4 はポンプ 7 3 によって汲み上げられた井戸水 (上水) である。また、井戸 7 1 内には図 1 3 を用いて説明した上水浄化用浄化体 2 8 が投入されている。

【 0 0 9 7 】

つまり、本例の上水浄化装置 7 0 では、上水浄化用浄化体 2 8 内に収容されたが、酸処理に塩酸を用いた浄化材 1 (1 a) は地下水などの被処理水 W に含まれる陰イオンを吸着し、無害な塩化物イオンに変えることが可能であるから、この上水浄化装置 7 0 から供給

される上水74には陰イオンなどの有害成分が含まれておらず、飲料水として適している。

【0098】

なお、図22に示す上水浄化用浄化体28に代えて図12に示した上水浄化用浄化体26や図14に示した上水浄化用浄化体30を用いてもよく、これらのうち2つ以上を組み合わせて用いてもよい。また、井戸71内に配置する上水浄化用浄化体を、図16～図21に示す上水浄化用浄化体の各処理槽Tまたは配管Pへの設置と同様に、井戸71またはパイプ72内に配置してもよい。

【0099】

また、本発明の上水浄化装置は何れも陰イオンを吸着すると同時に塩化物イオンを溶出するが、活性炭などによる塩化物イオンの除去は飲料水として用いる直前に家庭用浄水器などを用いて行なうことが望ましい。

【0100】

上述の第2実施例では、原料植物5としてカルシウム導入処理したもの用いているが、原料植物5として、金属塩化物導入処理したものを用いるようにしてもよい。以下、これを第4実施例として、図23および図24を参照しながら説明する。

【0101】

まず、図23は、浄化材1を製造する装置のさらに他の例を概略的に示すもので、この図において、図4に示した符号と同一符号は同一物である。そして、図23に示すように、前記木質チップ5は、適宜濃度の金属塩化物溶液（この実施の形態では CaCl_2 溶液）91を収容した処理槽92に送られ、この処理槽92内において木質チップ5に対する金属塩化物（この実施の形態では CaCl_2 ）の導入処理が行われ、金属塩化物導入チップ93が形成される。なお、94は処理槽92内に設けられる攪拌用羽根で、モータ（図示していない）によって回転駆動され、処理槽92内の液等を攪拌する際に用いられる。なおここで、金属塩化物溶液に対して、 Ca(OH)_2 を僅かに加えておくことが、陰イオン吸着能を向上させる上で好ましい。

【0102】

上記のようにして得られた金属塩化物導入チップ93は、乾燥機20によって乾燥処理された後、炭化処理炉6に送られ、炭化処理される。なお、前記乾燥機20は、炭化処理炉6から排出される排熱を前記乾燥処理に利用するように構成されている。

【0103】

そして、金属塩化物導入チップ93は、導入部8aを経て前記炭化炉本体8内に供給され、適宜の温度（後述する）および適宜の時間（後述する）の加熱により炭化され、浄化材1として排出部8bから炭化炉本体8外に排出される。

【0104】

その後、前記浄化材1は、水または HCl 溶液（塩酸）96を収容した処理槽97に送られ、この処理槽97内において浄化材1の水または HCl 溶液96に対する接触（浸漬）処理が行われる。なお、98は処理槽97内に設けられる攪拌用羽根で、モータ（図示していない）によって回転駆動され、処理槽97内の液等を攪拌する際に用いられる。酸への接触処理を行った後に水への接触処理を行うこともあり、またその逆の手順で行ってもよい。

【0105】

続いて、前記浄化材1は、乾燥機14に送られ、乾燥処理された後、適宜径の粒体（ペレット）1aやより細かな粉体1bに形成される。なお、前記乾燥機14は、炭化処理炉6から排出される排熱を前記乾燥処理に利用するように構成されている。

【0106】

次に、図23に示した装置を用いて、原料植物5から浄化材1を得る手順の一例を、図23および図24を参照しながら詳細に説明する。まず、檜や杉等の針葉樹を10mm以下の適宜のサイズにチップ化した木質チップ5を用意する（ステップT1）。

【0107】

続いて、前記木質チップ5を処理槽92内の1～20重量%に調整されたCaCl₂溶液91内に例えれば、3時間以上浸漬する。この木質チップ5の浸漬中に、攪拌羽根94を回転させることができが、木質チップ5にCaイオンおよびClイオンが導入された金属塩化物導入チップ93が得られる(ステップT2)。

【0108】

そして、前記金属塩化物導入チップ93は、乾燥機20に送られて乾燥処理される(ステップT3)。

【0109】

その後、前記金属塩化物導入チップ93は、炭化処理炉6の炭化炉本体8に供給され、400～1000の温度範囲(この実施の形態では700)で1時間程度加熱され炭化処理される(ステップT4)。これによって、浄化材1が得られる。

【0110】

前記浄化材1は、処理槽97に供給され、処理槽97内の0.01mol/L～11mol/L(例えは5mol/L)に調整されたHCl溶液96に浸漬処理される(ステップT5)。この場合、攪拌羽根98を回転させるのが好ましく、これによって、浄化材1内に残留する余分な金属塩化物(CaCl₂)の結晶を除去することができるとともに、塩化物イオンをさらに付加させることができ、所望の浄化材1が得られる。

【0111】

そして、前記浸漬処理後の浄化材1は、一般的には乾燥機14において乾燥処理される(ステップT6)。この場合、浄化材1をそのまま乾燥機14に送るようにしてよいが、適宜のアルカリ溶液に浸漬するなどして中和処理したり、さらには、中和処理後に水洗いしてもよい。なお、浄化材1を湿潤状態で使用するときは、乾燥処理をしないこともある。

【0112】

そして、前記乾燥処理後の浄化材1は、チップ状のまま使用することもできるが、この実施例では適宜の加工機を用いて適宜径の粒体(ペレット)1aやより細かな粉体1bに形成してある(ステップT7)。

【0113】

なお、前記浄化材1は、上記ステップT1からステップT7までが全て同一工場内で行われて製造されるものに限られない。例えは、他の工場等にて上記ステップT1～T7のうちのあるステップまで製造されている場合、途中のステップから始めて浄化材1を製造すればよい。

【0114】

なお、上記第4実施例では、金属塩化物として、最も高性能な陰イオン吸着炭素材料が得られるCaCl₂を挙げているが、BaCl₂やMnCl₂等でもよい。

【0115】

また、上記第4実施例では、処理槽97内において浄化材1のHCl溶液96に対する接触処理を行っているが、HCl溶液96に代えて水を用いてよい。この場合、塩化物イオンの付加は行われず、浄化材1内に残留する余分な金属塩化物の結晶を除去するのみとなる。

【0116】

さらに、上記実施の形態では、金属塩化物導入チップ93を炭化処理炉6にて炭化処理して浄化材1を得た後、処理槽97へと送っているが、処理槽97へと送らなくてもよい。この場合、前記浄化材1を乾燥機14に送る必要がないので、浄化材1の製造方法は、上記ステップT5、T6が省かれたものとなる。また、この場合、浄化材1の製造方法としては、ステップT1～T4で終了してもよいし、その後ステップT7を行ってもよい。

【0117】

次に、第4実施例の浄化材1の硝酸性窒素および亜硝酸性窒素の吸着性能を調べるために行った試験について説明する。硝酸性窒素および亜硝酸性窒素の吸着性能の試験方法お

より試験結果について説明すると、以下の通りである。

【0118】

まず、以下に示す計七つのサンプル(1)～(7)をそれぞれ200mgずつ2組用意した。すなわち、

(1) 木質チップ5を700で1時間加熱し炭化させて得られた木炭

(2) 木質チップ5を700で1時間加熱し炭化させ、その後、1mol/LのFeCl₃溶液に浸漬し水洗いして得られた塩化鉄木炭

(3) 陰イオン交換樹脂

(4) 木質チップ5を10重量%のBaCl₂溶液に浸漬した後700で1時間加熱し炭化させて得られたBaCl₂炭

(5) 木質チップ5を10重量%のBaCl₂溶液に浸漬した後700で1時間加熱し炭化させ、その後、5mol/LのHCl溶液に浸漬処理して得られたHCl処理BaCl₂炭

(6) 木質チップ5を10重量%のCaCl₂溶液に浸漬した後700で1時間加熱し炭化させて得られたCaCl₂炭

(7) 木質チップ5を10重量%のCaCl₂溶液に浸漬した後700で1時間加熱し炭化させ、その後、5mol/LのHCl溶液に浸漬処理して得られたHCl処理CaCl₂炭

の計七つのサンプルを2組用意した。なお、(4)～(7)のサンプルは上記浄化材1に相当するものであり、(1)～(3)のサンプルは浄化材1と比較するためのものである。

【0119】

そして、一方の組の各サンプルを、硝酸性窒素の濃度が50mg/L(50ppm)の硝酸性窒素溶液50mL(第1標準液)に個別に投入し、また、他方の組の各サンプルを、亜硝酸性窒素の濃度が50mg/L(50ppm)の亜硝酸性窒素溶液50mL(第2標準液)に個別に投入した。その後、200rpm、20の条件下で、10時間振とう後、第1標準液中の硝酸性窒素の濃度および第2標準液中の亜硝酸性窒素の濃度をそれぞれ測定し、各サンプルによる硝酸性窒素および亜硝酸性窒素の吸着量を計算した。

【0120】

図29は、上記試験によって得られた各サンプルの硝酸性窒素吸着能および亜硝酸性窒素吸着能の比較結果を表す。なお、この図では、各サンプルの硝酸性窒素・亜硝酸性窒素吸着量を一対の棒グラフで示しており、左側の棒グラフが硝酸性窒素吸着量、右側の棒グラフが亜硝酸性窒素吸着量を示している。この図に示す結果から、本発明のサンプルはいずれも高い硝酸性窒素吸着能および亜硝酸性窒素吸着能を持つことがわかる。さらに、(4)のBaCl₂炭と(5)のHCl処理BaCl₂炭の硝酸性窒素および亜硝酸性窒素の吸着量を比較し、また、(6)のCaCl₂炭と(7)のHCl処理CaCl₂炭の硝酸性窒素および亜硝酸性窒素の吸着量を比較することにより、浄化材1の硝酸性窒素・亜硝酸性窒素吸着能をより高めるためには、浄化材1をHCl溶液に浸漬する処理(HCl処理)を行ったほうがよいことがわかる。しかし、HCl処理を行わなくても十分に高い硝酸性窒素・亜硝酸性窒素吸着能を持った浄化材1が得られ、この場合には、HCl溶液の接触処理を行わない分だけ低いコストで浄化材1を製造することができる。

【0121】

ここで、前記浄化材1が例えば硝酸イオンを吸着するのは、図28(A)に示すように、浄化材(CaCl₂炭)1を硝酸溶液99に浸漬すると、浄化材1の表面の官能基にCaイオンを介してまたは直接結合されたCl⁻イオン(同図(B)参照)と硝酸溶液99中のNO₃⁻イオンが交換され(同図(C)参照)、NO₃⁻イオンが浄化材1に吸着される(同図(D)参照)からであると考えられる。

【0122】

また、図28(E)は、NO₃⁻イオンを吸着して図28(D)に示す状態となった浄化材1を、高濃度の塩化物溶液(例えばKClやNaClの金属塩化物溶液、またはHCl

溶液)に浸漬した後の状態を示す。すなわち、浄化材1に吸着されたNO₃イオンは、塩化物溶液によってCl⁻イオンと交換され、これにより浄化材1が再生され、NO₃イオンなどの陰イオンを吸着可能な状態となる。すなわち、第4実施例の浄化材1は、上記製造方法により常に新たに得られるものに限られず、前記製造方法により得られ、陰イオン(例えばNO₃イオン)を吸着した浄化材1から、吸着した陰イオン(NO₃イオン)が除去されるとともに、次の吸着対象の陰イオン(例えばNO₃イオン)とイオン交換が可能な陰イオン(この実施の形態ではCl⁻イオン)を前記除去した陰イオン(NO₃イオン)に替えて結合させることによって得られたもの(すなわち再生されたもの)でもよい。また、上記塩化物溶液に代えて硫酸を用いた場合は、NO₃イオンは、上記Cl⁻イオンに代えてSO₄²⁻イオンとイオン交換されることとなる。

【0123】

次に、上記ステップT2において木質チップ5を浸漬する金属塩化物溶液(CaCl₂溶液)91の濃度が、製造後の浄化材1の陰イオン吸着能に与える影響を調べるために行った試験について述べる。上記試験は、木質チップ5をCaCl₂溶液91に浸漬した後、700で1時間の加熱により炭化し、水洗いして得た浄化材1を、硝酸性窒素の濃度が50mg/L(50ppm)の硝酸性窒素溶液50mL(標準液)に投入し、前記浄化材1の硝酸性窒素の吸着能を調べたもので、前記CaCl₂溶液61として、濃度が1重量%、3重量%、5重量%、7重量%、10重量%、12重量%、14重量%、17重量%、20重量%のものが用いられた。また、比較のために、木質チップ5を10重量%のCaCl₂溶液91に浸漬した後、700で1時間の加熱により炭化し、HCl処理して得た浄化材1の硝酸性窒素の吸着能についても調べた。上記試験の結果を図30に示す。

【0124】

図30に示す結果から明らかなように、浄化材1の陰イオン吸着能はCaCl₂溶液の濃度に比例して高くなるわけではなく、コスト面等から考えれば、10重量%程度とすることが最も好ましいといえる。また、この図30に示す結果からも、浄化材1の陰イオン吸着能をより高めるためには、浄化材1をHCl処理したほうがよいことがわかる。

【0125】

次に、硝酸性窒素の吸着に使用された第4実施例の浄化材1をKCl(またはNaCl)溶液によって再生し、再生された浄化材1の硝酸性窒素吸着能を調べるために行った再生試験について説明する。

【0126】

まず、浄化材1として、木質チップ5を10重量%のCaCl₂溶液に浸漬した後700で1時間加熱し炭化させて得られたCaCl₂炭を200mg用意した。そして、このCaCl₂炭を、硝酸性窒素の濃度が50mg/L(50ppm)の硝酸性窒素溶液50mL(標準液)に投入し、200rpm、20の条件下で、10時間振とう後、前記標準液中の硝酸性窒素の濃度を測定し、前記CaCl₂炭による硝酸性窒素の吸着量を計算した(初回)。

【0127】

続いて、前記CaCl₂炭を1mol/LのKCl(またはNaCl)溶液で洗浄し、さらに水洗いして再生した。その後、新たに用意した標準液(すなわち、硝酸性窒素の濃度が50mg/Lの硝酸性窒素溶液50mL)に再生したCaCl₂炭を投入し、200rpm、20の条件下で、10時間振とう後、前記標準液中の硝酸性窒素の濃度を測定し、前記CaCl₂炭による硝酸性窒素の吸着量を計算した。そして、このCaCl₂炭の再生から硝酸性窒素の吸着量の計算までの処理を計3回行った(再生一回目~三回目)。

【0128】

上記再生試験の結果、すなわち、CaCl₂炭による硝酸性窒素の吸着量は、

初回 ... 9.5mg/g

再生一回目 ... 9.0mg/g

再生二回目... 9 . 1 m g / g

再生三回目... 8 . 8 m g / g

であった。以上のことから、硝酸性窒素の吸着に使用した浄化材1 (CaCl₂炭) は、濃いKCl (またはNaCl) 溶液で洗浄しさらに水洗いすれば再生することが確認された。これは、硝酸性窒素を吸着したCaCl₂炭をKCl (またはNaCl) 溶液で洗浄し、さらに水洗いすることにより、CaCl₂炭から硝酸性窒素が除去され、この除去された硝酸性窒素に代わってCl⁻が官能基に結合されるためであると考えられる。また、上記再生試験の結果から、浄化材1 (CaCl₂炭) は、KCl (またはNaCl) 溶液を用いた洗浄と水洗いとを行うことにより再生させれば、硝酸性窒素の吸着に複数回使用することができるることも確認された。なお、前記浄化材1 (CaCl₂炭) を亜硝酸性窒素の吸着に使用した場合でも、再生する原理は同じである。

【0129】

次に、第4実施例の浄化材1として、木質チップ5を10重量%のCaCl₂溶液に浸漬した後700で1時間加熱し炭化させ、その後、5mol/LのHCl溶液に浸漬処理して得られたHCl処理CaCl₂炭を用い、このHCl処理CaCl₂炭について上記と同様に再生試験を行った結果を示す。

【0130】

上記再生試験の結果、すなわち、HCl処理CaCl₂炭による硝酸性窒素の吸着量は

初回 ... 11 . 0 m g / g

再生一回目... 11 . 0 m g / g

再生二回目... 10 . 8 m g / g

再生三回目... 10 . 8 m g / g

であった。以上のことから、炭化後にHCl溶液に浸漬処理して得られる浄化材1 (HCl処理CaCl₂炭) についても、硝酸性窒素の吸着に使用後、濃いKCl (またはNaCl) 溶液で洗浄し、さらに水洗いすることにより、再生することが確認された。また、HCl溶液への浸漬処理によって向上したHCl処理CaCl₂炭の硝酸性窒素吸着能は、KCl (またはNaCl) 溶液を用いた洗浄と水洗いとを行ってHCl処理CaCl₂炭を繰り返し再生させても持続すること (向上したままであること) が確認された。

【0131】

次に、第4実施例の浄化材1のフッ化物イオンの吸着性能を調べるために行った試験について説明する。まず、この試験を行うために、上述した硝酸性窒素および亜硝酸性窒素の吸着性能の試験で用いた計七つのサンプル(1)~(7)をそれぞれ50mgずつ1組用意した。そして、各サンプルを、フッ化物イオン濃度が50mg/L (50ppm) の溶液50mL (標準液) に個別に投入し、200rpm、20の条件下で、10時間振とう後、標準液中のフッ化物イオンの濃度をそれぞれ測定し、各サンプルによるフッ化物イオンの吸着量を計算した。

【0132】

図31は、上記試験によって得られた各サンプルのフッ化物イオン吸着能の比較結果を表す。この図に示す結果から、本発明のサンプルはいずれも高いフッ化物イオン吸着能を持つことがわかる。さらに、(4)のBaCl₂炭と(5)のHCl処理BaCl₂炭のフッ化物イオンの吸着量を比較し、また、(6)のCaCl₂炭と(7)のHCl処理CaCl₂炭のフッ化物イオンの吸着量を比較することにより、浄化材1のフッ化物イオン吸着能をより高めるためには、浄化材1をHCl溶液に浸漬する処理 (HCl処理) を行ったほうがよいことがわかる。しかし、HCl処理を行わなくても十分に高いフッ化物イオン吸着能を持った浄化材1が得られ、この場合には、HCl溶液の接触処理を行わない分だけ低いコストで浄化材1を製造することができる。

【0133】

次に、フッ化物イオンの吸着に使用された上記浄化材1を塩酸 (または硫酸) によって再生し、再生された浄化材1のフッ化物イオン吸着能を調べるために行った再生試験につ

いて説明する。

【0134】

まず、浄化材1として、木質チップ5を10重量%のCaCl₂溶液に浸漬した後700で1時間加熱し炭化させて得られたCaCl₂炭を200mg用意した。そして、このCaCl₂炭を、フッ化物イオンの濃度が50mg/L(50ppm)の溶液50mL(標準液)に投入し、200rpm、20の条件下で、10時間振とう後、前記標準液中のフッ化物イオンの濃度を測定し、前記CaCl₂炭によるフッ化物イオンの吸着量を計算した(初回)。

【0135】

続いて、前記CaCl₂炭を1mol/Lの塩酸(または硫酸)で洗浄し、さらに水洗いして再生した。その後、新たに用意した標準液(すなわち、フッ化物イオンの濃度が50mg/Lの溶液50mL)に再生したCaCl₂炭を投入し、200rpm、20の条件下で、10時間振とう後、前記標準液中のフッ化物イオンの濃度を測定し、前記CaCl₂炭によるフッ化物イオンの吸着量を計算した。そして、このCaCl₂炭の再生からフッ化物イオンの吸着量の計算までの処理を計3回行った(再生一回目~三回目)。

【0136】

上記再生試験の結果、すなわち、CaCl₂炭によるフッ化物イオンの吸着量は、

初回 ... 22.5mg/g

再生一回目 ... 22.4mg/g

再生二回目 ... 21.7mg/g

再生三回目 ... 21.9mg/g

であった。以上のことから、フッ化物イオンの吸着に使用した浄化材1(CaCl₂炭)は、濃い塩酸(または硫酸)で洗浄しさらに水洗いすれば再生することが確認された。これは、フッ化物イオンを吸着したCaCl₂炭を塩酸(または硫酸)で洗浄し、さらに水洗いすることにより、CaCl₂炭からフッ化物イオンが除去され、この除去されたフッ化物イオンに代わってCl⁻(またはSO₄²⁻)が官能基に結合されるためであると考えられる。また、上記再生試験の結果から、浄化材1(CaCl₂炭)は、塩酸(または硫酸)を用いた洗浄と水洗いとを行うことにより再生させれば、フッ化物イオンの吸着に複数回使用することができるることも確認された。

【0137】

次に、第4実施例の浄化材1として、木質チップ5を10重量%のCaCl₂溶液に浸漬した後700で1時間加熱し炭化させ、その後、5mol/LのHCl溶液に浸漬処理して得られたHCl処理CaCl₂炭を用い、このHCl処理CaCl₂炭について上記と同様に再生試験を行った結果を示す。

【0138】

上記再生試験の結果、すなわち、HCl処理CaCl₂炭によるフッ化物イオンの吸着量は、

初回 ... 32.0mg/g

再生一回目 ... 31.5mg/g

再生二回目 ... 31.4mg/g

再生三回目 ... 31.2mg/g

であった。以上のことから、炭化後にHCl溶液に浸漬処理して得られる浄化材1(HCl処理CaCl₂炭)についても、フッ化物イオンの吸着に使用後、塩酸(または硫酸)溶液で洗浄し、さらに水洗いすることにより、再生することが確認された。また、HCl溶液への浸漬処理によって向上したHCl処理CaCl₂炭のフッ化物イオン吸着能は、塩酸(または硫酸)を用いた洗浄と水洗いとを行ってHCl処理CaCl₂炭を繰り返し再生させても持続すること(向上したままであること)が確認された。

【図面の簡単な説明】

【0139】

【図1】(A)は、本発明の上水用浄化材の一例を示す図、(B)は、上水用浄化材の加

工例を示す図である。

【図 2】前記上水用浄化材を製造する装置の一例を概略的に示す図である。

【図 3】前記製造装置を用いて上水用浄化材を製造する工程の一例を示す図である。

【図 4】前記上水用浄化材を製造する装置の他の例を概略的に示す図である。

【図 5】前記製造装置を用いて上水用浄化材を製造する工程の一例を示す図である。

【図 6】本発明の上水用浄化材の硝酸性窒素および亜硝酸性窒素の吸着試験における各吸着量を示す図である。

【図 7】前記上水用浄化材のフッ化物イオンの吸着試験における各吸着量を示す図である。

【図 8】石灰水浸漬工程を説明するための図である。

【図 9】上記石灰水浸漬工程後の炭化工程を説明するための図である。

【図 10】炭化工程後の酸溶液浸漬工程を示す図である。

【図 11】硝酸イオン吸着のメカニズムを説明するための図である。

【図 12】前記上水用浄化材を用いた上水浄化用浄化体の一例を示す図である。

【図 13】上水浄化用浄化体の他の例を示す図である。

【図 14】上水浄化用浄化体のさらに他の例を示す図である。

【図 15】本発明の上水浄化装置の一例を説明する図である。

【図 16】前記上水浄化装置の要部を拡大して示す図である。

【図 17】上水浄化装置における浄化材の使用例を説明する図である。

【図 18】別の浄化材の使用例を示す図である。

【図 19】別の浄化材の使用例を示す図である。

【図 20】別の浄化材の使用例を示す図である。

【図 21】別の浄化材の使用例を示す図である。

【図 22】別の上水浄化装置の例を説明する図である。

【図 23】この発明の第4実施例に係る上水用浄化材を製造する装置の構成を概略的に示す説明図である。

【図 24】前記製造装置を用いて前記炭素材料を製造する工程の一例を示す図である。

【図 25】(A)～(C)は、図24におけるステップT2の工程の詳細を示す図である。

【図 26】(A)～(C)は、図24におけるステップT4の工程の詳細を示す図である。

【図 27】(A)～(C)は、図24におけるステップT5の工程の詳細を示す図である。

【図 28】(A)～(D)は、第4実施例における硝酸イオン吸着の詳細を示す図、(E)は、再生後の炭素材料を示す図である。

【図 29】第4実施例の浄化材および比較材料の硝酸性窒素・亜硝酸性窒素の吸着量の比較結果を示すグラフである。

【図 30】ステップT2におけるCaCl₂溶液の濃度を変えて作成された炭素材料およびHCl処理して得られた炭素材料の硝酸性窒素の各吸着量を示すグラフである。

【図 31】第4実施例の浄化材および比較材料のフッ化物イオンの吸着量の比較結果を示すグラフである。

【符号の説明】

【0140】

1(1a, 1b) 上水用浄化材

5 原料植物

9, 21 炭化物

9S, 21S 炭素材料

40, 70 上水浄化装置