

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2008年5月22日 (22.05.2008)

PCT

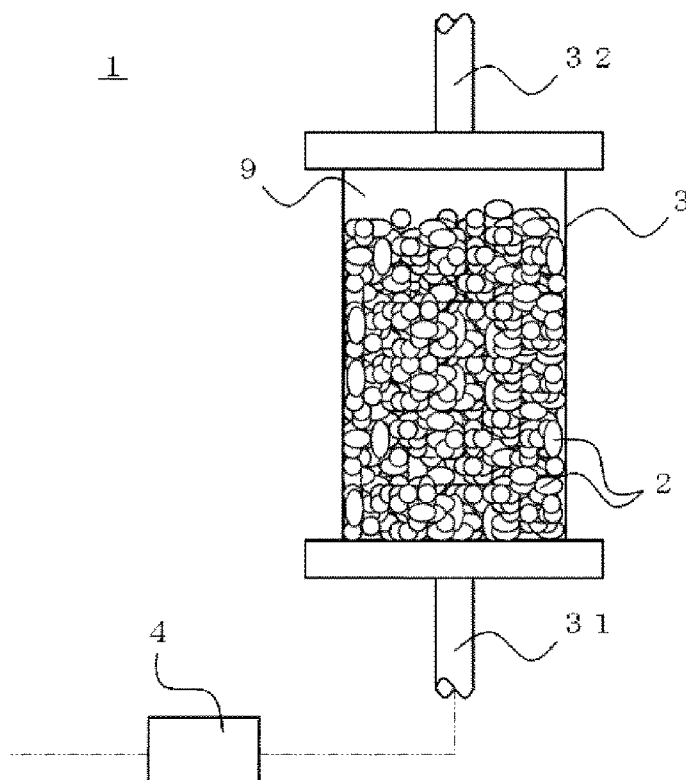
(10) 国際公開番号
WO 2008/059618 A1

- (51) 国際特許分類:
C02F 1/28 (2006.01) C01F 7/00 (2006.01)
B01J 20/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/001245
- (22) 国際出願日: 2007年11月15日 (15.11.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2006-311943
2006年11月17日 (17.11.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本
国土開発株式会社 (JDC CORPORATION) [JP/JP]; 〒
1078466 東京都港区赤坂4丁目9番9号 Tokyo (JP). 学
校法人 早稲田大学 (WASEDA UNIVERSITY) [JP/JP];
〒1690071 東京都新宿区戸塚町1丁目104番地
Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松方正彦 (MAT-
SUKATA, Masahiko) [JP/JP]; 〒1690072 東京都新宿区
大久保3-4-1 学校法人早稲田大学内 Tokyo (JP).
朝倉健夫 (ASAKURA, Takeo) [JP/JP]; 〒1078466 東京
都港区赤坂4丁目9番9号日本国土開発株式会
社内 Tokyo (JP). 大野睦浩 (ONO, Mutsuhiro) [JP/JP]; 〒
1078466 東京都港区赤坂4丁目9番9号日本国土開
発株式会社内 Tokyo (JP). 梶本崇 (KAJIMOTO, Takashi)
[JP/JP]; 〒1078466 東京都港区赤坂4丁目9番9号日
本国土開発株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 奥田律次, 外(OKUDA, Noritsugu et al.); 〒
3020110 茨城県守谷市百合ヶ丘一丁目2354番地
の430 Ibaraki (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH,

[続葉有]

(54) Title: LIQUID TREATING APPARATUS, AND LIQUID TREATING METHOD, USING HYDROTALCITE-LIKE GRAN-
ULAR SUBSTANCE

(54) 発明の名称: ハイドロタルサイト様粒状体を用いた液処理装置および液処理方法



(57) Abstract: Hazardous ions are removed from liquid (9) by the use of liquid treating apparatus (1) comprising hydrotalcite-like granular substance (2) obtained by drying a material containing at least hydrotalcite-like substance of the chemical formula $M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$ (M^{2+} is a bivalent metal, M^{3+} a trivalent metal and A^{n-} an anion) and water at the absolute dry temperature of hydrotalcite-like substance or below and comprising contact part (3) for realizing contact of the liquid (9) with the hydrotalcite-like granular substance (2).

(57) 要約: 化学式が $M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$ で表されるハイドロタルサイト様物質 (M^{2+} は2価の金属、 M^{3+} は3価の金属、 A^{n-} はアニオンを表す)と水とを少なくとも含む材料を、ハイドロタルサイト様物質の絶乾温度以下で乾燥させてなるハイドロタルサイト様粒状体(2)と、液体(9)とハイドロタルサイト様粒状体(2)とを接触させるための接触部(3)と、を具備する液処理装置(1)を用いて液体(9)中の有害なイオンを除去する。

WO 2008/059618 A1



BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,

KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

ハイドロタルサイト様粒状体を用いた液処理装置および液処理方法 技術分野

[0001] この発明は、ハイドロタルサイト様粒状体を用いた液処理装置および液処理方法に関するものである。

背景技術

[0002] 天然に存在する層状粘土鉱物の一種であるハイドロタルサイトは、マグネシウム、アルミニウムなど、天然に豊富に存在する元素の水酸化物を主骨格としており、その合成も比較的簡単に行うことができることから、種々の合成方法が開示されている。例えば、マグネシウム源として水酸化マグネシウムを用い、水溶媒中でハイドロタルサイトを製造する方法（例えば、特許文献1参照）やアルカリの存在下、水溶液中でマグネシウムイオンとアルミニウムイオンとを反応させる方法（例えば、特許文献2参照）等が開示されている。

[0003] また、ハイドロタルサイトは陰イオン交換作用を有していることが知られている。そして、この陰イオン交換作用によって、ヒ素、フッ素、ホウ素、セレン、六価クロム、亜硝酸イオン、その他の陰イオン系の有害物質を固定化することができれば、廃棄物の安全性向上技術、無害化環境改善技術において、汚染水の水質改善、有害物質の溶出防止、土壌改良、廃棄物処分場での有害物質の安定化促進等に寄与できるものと期待される。

[0004] ここで、陰イオン系の有害物質の固定化には、例えば、粉末状のハイドロタルサイトを有害物質が溶解した溶液に混合して有害物質を固定化した後、フィルタプレス等による加圧によってハイドロタルサイトと溶液を分離する液処理装置および液処理方法がある。しかしながら、この方法では、ハイドロタルサイト及び溶液を濾布に対して大きな圧力で加圧する加圧手段が必要となり、装置全体が大型化するという問題があった。

[0005] 特許文献1：特開平6－329410号公報

特許文献2：特開2003-26418号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0006] そこで、小規模な設備等では、比較的低压で陰イオン系の有害物質を吸着固定することができる粒状体のハイドロタルサイトを用いることが考えられる。粒状体のハイドロタルサイトは、目詰まり等を防止するため、粒径の大きいものが必要であり、例えば、造粒機や、バインダを用いて製造する方法がある。
- [0007] しかしながら、造粒機を用いる場合には、別途造粒工程が必要であるため製造するのに必要な時間やコストが増大するという問題があった。また、バインダを用いる場合にもコストが増大する他、ハイドロタルサイト以外の材料を用いることにより粒状体に占めるハイドロタルサイトの割合が小さくなるため、同体積当たりの陰イオンの吸着量が低くなるという問題があった。
- [0008] そこで本発明は、形態が安定していると共に単位体積当たりの陰イオン交換性能が高く、更に低コストで製造できるハイドロタルサイト様粒状体を用いた液処理装置および液処理方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0009] 上記目的を達成するために、本発明の液処理装置は、液体中のイオンを除去するための液処理装置であって、化学式が $M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$ で表されるハイドロタルサイト様物質（ M^{2+} は2価の金属、 M^{3+} は3価の金属、 A^{n-} はアニオンを表す）と水とを少なくとも含む材料を、前記ハイドロタルサイト様物質の脱水温度（ハイドロタルサイト様物質の結晶水が脱水を開始する温度）以下で乾燥させてなるハイドロタルサイト様粒状体と、前記液体と前記ハイドロタルサイト様粒状体とを接触させるための接触部と、を具備することを特徴とする。
- [0010] また、本発明の液処理装置は、液体中のイオンを除去するための液処理装置であって、化学式が $M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$ で表されるハイドロタルサイト様物質（ M^{2+} は2価の金属、 M^{3+} は3価の金属、 A^{n-} はアニオンを表す）を

少なくとも含む含水率が70%以下の材料を、前記ハイドロタルサイト様物質の脱水温度以下で乾燥させてなるハイドロタルサイト様粒状体と、前記液体と前記ハイドロタルサイト様粒状体とを接触させるための接触部と、を具備することを特徴とする。

[0011] この場合、前記ハイドロタルサイト様粒状体は、前記乾燥を90℃以上110℃以下で行うことにより製造されたものである方が好ましい。また、前記ハイドロタルサイト様粒状体は、前記乾燥を、雰囲気の水蒸気量が飽和水蒸気量付近となる条件下で行うことにより製造されたものである方が好ましい。

[0012] また、本発明の液処理装置は、液体中のイオンを除去するための液処理装置であって、フッ素イオン (F^-) の濃度が116mg/lの20℃に調節されたフッ素溶液1000mlにハイドロタルサイト様粒状体10gを添加し、60分間攪拌した際のフッ素イオン (F^-) の吸着量が8mg/g以上である当該ハイドロタルサイト様粒状体と、前記液体と前記ハイドロタルサイト様粒状体とを接触させるための接触部と、を具備することを特徴とする。

[0013] これらの場合、前記ハイドロタルサイト様粒状体は、含水率が10%以上である方が好ましい。また、前記ハイドロタルサイト様粒状体は、塩化物を含有する方が好ましく、更に好ましくは、前記ハイドロタルサイト様粒状体は、NaClを含有する方が良い。また、前記ハイドロタルサイト様粒状体は、結晶子サイズが20nm以下であるハイドロタルサイト様物質から製造されたものである方が好ましい。また、前記ハイドロタルサイト様粒状体は、陽イオンを吸着固定するものである方が好ましい。また、前記ハイドロタルサイト様粒状体は、粒径が0.24mm以上である方が好ましい。また、前記液体を流通させる共に前記ハイドロタルサイト様粒状体の流通を防止する定置手段を具備する方が好ましい。この場合、前記定置手段は、前記ハイドロタルサイト様粒状体を包持するネット状に形成しても良い。また、前記接触部を複数連結しても良い。また、前記接触部内の液体をサンプリングするためのサンプリング流路を具備しても良い。また、前記接触部内のハイド

ロタルサイト様粒状体を攪拌する攪拌手段を具備する方が好ましい。また、前記接触部に流す前記液体の流量を変化させる流量可変手段を具備する方が好ましい。また、前記接触部に気体を供給する気体供給手段を具備しても良い。

[0014] 本発明の液処理方法は、液体中のイオンを除去するための液処理方法であって、化学式が $M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2(A^{n-})_{x/n} \cdot nH_2O$ で表されるハイドロタルサイト様物質（ M^{2+} は2価の金属、 M^{3+} は3価の金属、 A^{n-} はアニオンを表す）と水とを少なくとも含む材料を、前記ハイドロタルサイト様物質の脱水温度以下で乾燥させてなるハイドロタルサイト様粒状体と、前記液体とを接触させることを特徴とする。

[0015] また、本発明の液処理方法は、液体中のイオンを除去するための液処理方法であって、化学式が $M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2(A^{n-})_{x/n} \cdot nH_2O$ で表されるハイドロタルサイト様物質（ M^{2+} は2価の金属、 M^{3+} は3価の金属、 A^{n-} はアニオンを表す）を少なくとも含む含水率が70%以下の材料を、前記ハイドロタルサイト様物質の脱水温度以下で乾燥させてなるハイドロタルサイト様粒状体と、前記液体とを接触させることを特徴とする。

[0016] この場合、前記ハイドロタルサイト様粒状体は、前記乾燥を90℃以上110℃以下で行うことにより製造されたものである方が好ましい。また、前記ハイドロタルサイト様粒状体は、前記乾燥を、雰囲気の水蒸気量が飽和水蒸気量付近となる条件下で行うことにより製造されたものである方が好ましい。

[0017] また、本発明の液処理方法は、液体中のイオンを除去するための液処理方法であって、フッ素イオン（ F^- ）の濃度が116mg/lの20℃に調節されたフッ素溶液1000mlにハイドロタルサイト様粒状体10gを添加し、60分間攪拌した際のフッ素イオン（ F^- ）の吸着量が8mg/g以上である当該ハイドロタルサイト様粒状体と、前記液体とを接触させることを特徴とする。

[0018] これらの場合、前記ハイドロタルサイト様粒状体は、含水率が10%以上

である方が好ましい。また、前記ハイドロタルサイト様粒状体は、塩化物を含有する方が好ましく、更に好ましくは、前記ハイドロタルサイト様粒状体は、NaClを含有する方が良い。また、前記ハイドロタルサイト様粒状体は、結晶子サイズが20nm以下であるハイドロタルサイト様物質から製造されたものである方が好ましい。また、前記ハイドロタルサイト様粒状体は、陽イオンを吸着固定するものである方が好ましい。また、前記ハイドロタルサイト様粒状体は、粒径が0.24mm以上である方が好ましい。また、前記液体を流通させると共に前記ハイドロタルサイト様粒状体の流通を防止する定置手段を用いて前記液体を処理する方が好ましい。この場合、前記定置手段は、前記ハイドロタルサイト様粒状体を包持するネット状に形成されたものを用いることができる。また、前記ハイドロタルサイト様粒状体が配置されると共に、前記液体と接触させるための接触部を複数連結し、前記液体をこれらの接触部において前記ハイドロタルサイト様粒状体と順次接触させることもできる。また、前記ハイドロタルサイト様粒状体を攪拌しながら接触させる方が好ましい。この場合、前記ハイドロタルサイト様粒状体に接触させる際の前記液体の流量を変化させるか、あるいは、前記ハイドロタルサイト様粒状体と接触させる際に前記液体に気体を供給すれば良い。

発明の効果

- [0019] 請求項1ないし3, 5, 7, 8, 11, 19ないし21, 23, 25, 26, 29記載の発明によれば、形態が安定していると共に陰イオン交換性能が高く、更に低コストで製造できるハイドロタルサイト様粒状体を用いるので、イオンを効率良く除去することができる。
- [0020] 請求項4, 22記載の発明によれば、ハイドロタルサイト様粒状体の形態が安定しているので、更に効率良くイオンを除去することができる。
- [0021] 請求項6, 24記載の発明によれば、ハイドロタルサイト様粒状体が水分を吸収して急激に体積が膨張し、破碎しやすくなるのを防止することができるので、更に効率良くイオンを除去することができる。
- [0022] 請求項9, 27記載の発明によれば、結晶子サイズが20nm以下である

ハイドロタルサイト様物質から製造されたハイドロタルサイト様粒状体を用いるので、イオンの吸着量を向上させることができる。

[0023] 請求項 10, 28 記載の発明によれば、陽イオンを吸着固定することができるハイドロタルサイト様粒状体を用いるので、汎用性を広げることができる。

[0024] 請求項 12, 13, 30, 31 記載の発明によれば、定置手段により、接触部からハイドロタルサイト様粒状体が流出するのを防止することができる。

[0025] 請求項 14, 32 記載の発明によれば、接触部を複数連結することにより、液体中のイオンのうち、吸着しやすいイオンから順に吸着させることができるので、液体中のイオンを選択的に処理することができる。

[0026] 請求項 15 記載の発明によれば、接触部内の液体をサンプリングできるので、接触部内の液体のイオンの種類や濃度を測定できると共に、接触部内のハイドロタルサイト様粒状体の状態を正確に把握することができる。

[0027] 請求項 16 ないし 18, 33 ないし 35 記載の発明によれば、ハイドロタルサイト様粒状体を攪拌するので、接触部内のハイドロタルサイトを均一に分散させることができ、更に効率良くイオンを除去することができる。

図面の簡単な説明

[0028] [図1]本発明の液処理装置を示す概略正面図である。

[図2]本発明の液処理装置を示す概略正面図である。

[図3]本発明の液処理装置を示す概略正面図である。

[図4]本発明の液処理装置を示す概略斜視図である。

[図5]本発明の液処理装置を示す概略正面図である。

[図6]本発明の液処理装置を用いて溶液を処理した際のグラフである。

符号の説明

[0029] 1 液処理装置
 2 ハイドロタルサイト様粒状体

- 3 接触部
- 4 攪拌手段
- 5 サンプリング手段
- 9 液体

発明を実施するための最良の形態

- [0030] 本発明は、図1に示すように、種々のイオンを含有する水溶液等の液体9中の陽イオンや陰イオンを除去するための液処理装置1であって、後述するハイドロタルサイト様粒状体2と、液体9とハイドロタルサイト様粒状体2とを接触させるための接触部と、で主に構成される。
- [0031] まず、本発明のハイドロタルサイト様粒状体およびその製造方法について説明する。
- [0032] 本発明のハイドロタルサイト様粒状体は、少なくともハイドロタルサイト様物質と水とを含む材料を、ハイドロタルサイト様物質の脱水温度（ハイドロタルサイト様物質の結晶水が脱水を開始する温度）以下で乾燥させてなるものである。
- [0033] ここでハイドロタルサイト様物質とは、不定比化合物の一種で、化学式が $M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$ で表される層状複水酸化物である。 M^{2+} は2価の金属を表し、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Li^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 等が該当する。 M^{3+} は3価の金属を表し、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{3+} 等が該当する。また、 A^{n-} はアニオンを表す（ n はアニオンの価数）。なお、 x は0以上1以下の数値を示し、一般的なハイドロタルサイト様物質は $0.25 \leq x \leq 0.33$ である。このようなハイドロタルサイト様物質としてはどのようなものでも良いが、例えば、以下のような方法で製造したものを用いることができる。
- [0034] まず、アルミニウムイオンとマグネシウムイオンを含む酸性溶液を調製する。
- [0035] アルミニウムイオンのアルミニウム源としては、水中でアルミニウムイオンを生成するものであれば良く、特定の物質に限定されるものではない。例えば、アルミナ、アルミン酸ソーダ、水酸化アルミニウム、塩化アルミニウ

ム、硝酸アルミニウム、ボーキサイト、ボーキサイトからのアルミナ製造残渣、アルミスラッジ等を用いることができる。また、これらアルミニウム源は、いずれかを単独で用いても、2種類以上を組み合わせ用いても良い。

[0036] また、マグネシウムイオンのマグネシウム源としては、水中でマグネシウムイオンを生成する物であれば良く、特定の物質に限定されるものではない。例えば、ブルーサイト、水酸化マグネシウム、マグネサイト、マグネサイトの焼成物等を用いることができる。これらマグネシウム源は、いずれかを単独で用いても、2種類以上を組み合わせ用いても良い。

[0037] なお、前記アルミニウム源としてのアルミニウム化合物、マグネシウム源としてのマグネシウム化合物は、前記酸性溶液にアルミニウムイオン、マグネシウムイオンが存在していれば完全に溶解している必要はない。したがって、酸性溶液中に溶解していないアルミニウム化合物やマグネシウム化合物を含んでいても問題なくハイドロタルサイトを製造することができる。

[0038] ここで、アルミニウムイオンとマグネシウムイオンからなるハイドロタルサイトの一般式は、 $Mg^{2+}_{1-x}Al^{3+}_x(OH)_2(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$ (A^{n-} はアニオン)であり、高結晶質のハイドロタルサイトの最も一般的な組成では、アルミニウムイオンとマグネシウムイオンのモル比が1:3 ($x=0.25$)となっていることが知られている。したがって、酸性溶液中のアルミニウムイオンとマグネシウムイオンのモル比は、1:5~1:2の範囲とするのが好ましい。この範囲とすることによって、アルミニウム源とマグネシウム源を無駄にすることなく、物質収支的に有利にハイドロタルサイト様物質を製造することができる。

[0039] また、前記酸性溶液を酸性に調製するには、硝酸又は塩酸を用いるのが好ましい。

[0040] 次に、アルミニウムイオンとマグネシウムイオンを含んだ前記酸性溶液を、アルカリを含むアルカリ性溶液と混合する。このアルカリ性溶液は、pHが8~11のものをを用いるのが好ましい。なお、酸性溶液とアルカリ性溶液の混合は、酸性溶液をアルカリ性溶液へ一気に加えて混合するか、酸性溶液

をアルカリ性溶液へ滴下して行うことができるが、好ましくは、混合する際の攪拌能力に応じて酸性溶液とアルカリ性溶液を適量ずつ混合する方が良い。勿論、酸性溶液とアルカリ性溶液を十分に攪拌できるものであれば、これら以外の方法であっても構わない。

[0041] ここで、アルカリ性溶液に含まれるアルカリとしては、水溶液をアルカリ性とするものであれば良く、特定の物質に限定されるものではない。例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウムなどを用いることができる。また、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、アンモニア水、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウムなども用いることができる。これらアルカリはいずれかを単独で用いても、2種類以上を組み合わせ用いても良い。

[0042] また、高結晶質のハイドロタルサイトは炭酸イオンと優先的にイオン交換するため、炭酸イオンを含むと目的とする陰イオンと効率良くイオン交換できない。したがって、ハイドロタルサイト様物質においても、目的とする陰イオンと効率良くイオン交換させるために、前記酸性溶液および前記アルカリ性溶液に炭酸イオンを含まないようにするのが好ましい。

[0043] また、酸性溶液とアルカリ性溶液の混合が完了した後、熟成を行わないようにすれば、ハイドロタルサイト様物質の結晶を成長させることなく、結晶子サイズ（結晶子の大きさ）の小さいハイドロタルサイト様物質を製造することができる点で好ましい。この場合、ハイドロタルサイト様物質の結晶子サイズが小さいので、混合時に溶液はコロイド状となる。

[0044] 熟成を行わないようにするには、酸性溶液とアルカリ性溶液の混合が完了した後、当該混合溶液のpHをハイドロタルサイト様物質の結晶成長が止まる値まで下げれば良い。例えば、一般式 $Mg^{2+}_{1-x}Al^{3+}_x(OH)_2(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$ で表されるハイドロタルサイト様物質は、pHを9以下とすれば熟成を止めることができる。また、一般式 $Zn^{2+}_{1-x}Al^{3+}_x(OH)_2(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$ で表されるハイドロタルサイト様物質は、pHを5以下とすれば熟成を止めることができる。

[0045] また、水分を除去することによっても、熟成を止めることができる。水分

を除去するためには、吸引濾過、遠心分離など適当な方法を用いることができる。

[0046] したがって、一般式 $Mg^{2+}_{1-x}Al^{3+}_x(OH)_2(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$ で表されるハイドロタルサイト様物質の結晶子サイズを 20 nm 以下にするには、酸性溶液とアルカリ性溶液の混合が完了した後 120 分以内好ましくは同時に、混合溶液の pH を 9 以下に調整すれば良い。pH を 9 以下とするにはどのような方法を用いても良いが、例えば、酸性溶液とアルカリ性溶液を混合した後、直ちに水で希釈する方法がある。もちろん、酸性溶液とアルカリ性溶液と混合した後 120 分以内好ましくは同時に、吸引濾過や遠心分離等によって水分を除去しても良い。また、確実に熟成を行わせないためには、酸性溶液とアルカリ性溶液の混合が完了した後、速やかにハイドロタルサイト様物質を洗浄するのも良い。なお、合成過程で生成される NaCl 等の塩化物は含有させておいても構わない。

[0047] このように生成されたハイドロタルサイト様物質は、フィルタプレス等の脱水装置により所定の圧力をかけて水分をできるだけ除去した後、ハイドロタルサイト様物質の結晶水の脱水温度以下で乾燥させる。換言すると、ハイドロタルサイト様物質の結晶外の水のみを乾燥させる。具体的には、含水率が 70% 以下、好ましくは 65% 以下、更に好ましくは 60% 以下のハイドロタルサイト様物質を、最終生成物であるハイドロタルサイト様粒状体の含水率が 10% 以上 20% 以下、好ましくは 10% 以上 15% 以下、更に好ましくは、11% 以上 12% 以下になるように乾燥させる。ここで、ハイドロタルサイト様粒状体の含水率を 10% 以上に保持する理由は、ハイドロタルサイト様粒状体の含水率が 10% 未満であると、溶液等に触れた際にハイドロタルサイト様粒状体が水分を吸収して体積が急激に膨張し、粒度を保持できなくなるためである。なお、含水率とは水分を含むハイドロタルサイト様物質全体の質量に対する水の質量である。ハイドロタルサイト様物質が含んでいる水分の質量の測定は、日本工業規格「土の含水比試験方法」(JIS A 1203:1999) に準拠して行った。

- [0048] なお、乾燥させる温度としては、ハイドロタルサイト様物質の結晶水の脱水温度以下であればどのような温度でも良いが、ハイドロタルサイト様粒状体の粒径を大きくするためには比較的低温で乾燥させる方が好ましい。ただし、あまり低すぎる温度で乾燥すると、ハイドロタルサイト様粒状体が水に解け易くなる。したがって、具体的な乾燥温度は、 25°C 以上 125°C 以下が良く、好ましくは 90°C 以上 110°C 以下が良く、更に好ましくは 95°C 以上 105°C 以下が良い。
- [0049] また、この乾燥はどのように行っても良く、例えば、通常の乾燥炉等を用いれば良い。勿論、室温で自然乾燥にすることも可能である。また、乾燥時の湿度を高く調節する方がハイドロタルサイト様粒状体の形態安定性の点で良い。例えば、乾燥炉内の水蒸気の量を飽和水蒸気量付近（湿度が $90\% \sim 100\%$ ）となるように調節すれば良い。
- [0050] また、このようにして乾燥したハイドロタルサイト様粒状体をふるいにかけて、析出した塩化物等を除去しても良い。
- [0051] また、ハイドロタルサイト様粒状体は、その用途に応じて粒径を調製しても良い。この場合、ハイドロタルサイト様粒状体の粒径は、後述する定置手段を通過しない大きさ、例えば、 0.24 mm 以上が良く、好ましくは 0.36 mm 以上が良く、更に好ましくは 1 mm 以上 2 mm 以下が良い。粒径の調製は、どのように行っても良いが、例えば、ハンマー等により破碎し、目的とする大きさの目をもったふるいにかけて行えば良い。
- [0052] このように製造したハイドロタルサイト様粒状体の陰イオンの吸着量は高い方が好ましい。例えば、フッ素イオンの吸着量は、少なくとも 8 mg/g 以上、好ましくは 8.5 mg/g 以上、更に好ましくは 8.7 mg/g 以上が良い。また、ハイドロタルサイト様粒状体は、カドミウムイオン、鉛イオン等の陽イオンを吸着固定するものが好ましい。また、材料として用いるハイドロタルサイト様物質の結晶子サイズは小さい程陰イオン交換性が高く、フッ素イオンの吸着量等が高くなる。したがって、材料としては、結晶子サイズが 20 nm 以下、好ましくは 10 nm 以下のハイドロタルサイト様物質

を用いるのが良い。

[0053] これにより、低コストで形態安定性に優れたハイドロタルサイト様粒状体を製造することができる。また、このハイドロタルサイト様粒状体は、製造にバインダ等を用いないため、陰イオンの吸着量が比較的高い。

[0054] 接触部 3 の材質は、溶液と反応する物質でなければどのようなものでも良く、例えば、ポリメチルメタクリレート（PMMA）や塩化ビニル等の樹脂の他、金属、木材等を自由に用いることができる。

[0055] また、接触部 3 としては、ハイドロタルサイト様粒状体 2 が配置されると共に、液体 9 とハイドロタルサイト様粒状体 2 とを接触させることができるものであればどのようなものでも良いが、例えば、図 1 に示すように、液体 9 を接触部 3 内に供給する供給流路 3 1 と液体 9 を接触部 3 内から排出する排出流路 3 2 とに接続される容器状に形成したものをを用いることができる。この場合、接触部 3 に供給流路 3 1 や排出流路 3 2 を接続する位置はどこでも良く、例えば、図 1 に示すように接触部 3 の下部で供給流路 3 1 に接続し、上部で排出流路 3 2 に接続したり、図 2 に示すように接触部 3 の下部で供給流路 3 1 と排出流路 3 2 に接続したりすれば良い。また、ハイドロタルサイト様粒状体 2 が液体 9 の流れによって接触部 3 内の一部に偏り、イオンの除去効率が下がるのを防止するため、供給流路や排出流路を複数設けるようにし、接触部 3 内の液体 9 の流れに変化を付けるようにしても良い。また、図 3 に示すように、供給流路と排出流路とを兼ねる共通流路 3 3 とし、液体 9 の供給と排出を共通流路 3 3 一本で行うことも勿論可能である。

[0056] また、接触部 3 の別の形態としては、図 4 に示すように、流路自体として形成しても良い。この場合、ハイドロタルサイト様粒状体 2 は、流路の底部 3 9 に配置すれば良い。

[0057] また、液処理装置 1 は、接触部 3 に配置するハイドロタルサイト様粒状体 2 が液体 9 と共に接触部 3 から流出するのを防止するため、液体 9 を流通させると共にハイドロタルサイト様粒状体 2 の流通を防止する定置手段を、接触部 3 の液体 9 の排出側や液体 9 の供給側に配置するようにしても良い。定

置手段としては、例えば、ハイドロタルサイト様粒状体 2 の粒径よりも細かい目を有するフィルターを用いることができる。この場合、接触部 3 と供給流路 3 1 や排出流路 3 2 との接続部分にこのフィルターを配置すれば良い。また、フィルターの強度を補うために、フィルターの目より粗い目を有する補強板をフィルターとハイドロタルサイト様粒状体 2 との間に設けても良い。

[0058] また、定置手段の別の形態として、ハイドロタルサイト様粒状体 2 の粒径よりも目の細かいネットを用いることも可能である。この場合、ハイドロタルサイト様粒状体 2 をネットによって包持して接触部 3 に配置すれば良い。このようにすれば、ハイドロタルサイト様粒状体 2 をネットで包持したものを、例えば河川等の水路に容易に配置することができると共に、水路を流れる水の中から所定のイオンを除去し水を浄化した後、水路から容易に取り出すことができる。

[0059] また、接触部 3 に液体 9 を一定の速度で流し続けると、ハイドロタルサイト様粒状体 2 が液体 9 の流れによって接触部 3 内の一部に偏り、イオンの除去効率が下がるという問題がある。そこで、液処理装置 1 に、接触部 3 内のハイドロタルサイト様粒状体 2 を攪拌する攪拌手段 4 を設けても良い。これにより、接触部 3 内のハイドロタルサイト様粒状体 2 を均一に分散させることができる。ここで、攪拌手段 4 としては、例えば、接触部 3 内に供給する液体 9 の流量を変化させる流量調節手段、例えば流量調節弁等を用いることができる。なお、接触部 3 に流す液体 9 の流量を変化させることには、負の流量にすること、すなわち、接触部 3 内へ流す液体 9 の方向を逆にすることも含まれる。

[0060] また、攪拌手段の別の形態として、接触部 3 に気体を供給する気体供給手段とし、接触部 3 内のハイドロタルサイト様粒状体 2 を均一に分散させるようにしても良い。もちろん、流量調節手段と気体供給手段とを併用することも可能である。

[0061] また、液処理装置 1 は、図 5 に示すように、接触部 3 を複数連結して形成

しても良い。このように形成すれば、ハイドロタルサイト様粒状体 2 は、液体 9 中のイオンのうち、吸着しやすいイオンから順に吸着するため、液体 9 中のイオンを各接触部 3 で選択的に除去することができる。また、供給側の接触部 3 の方が液体 9 中のイオン濃度が高く、ハイドロタルサイト様粒状体 2 のイオンの吸着能力が劣化し易いため、ハイドロタルサイト様粒状体 2 の交換は、供給側の接触部 3 を取り外し、排出側に新しいハイドロタルサイト様粒状体 2 を有する接触部 3 を連結するとハイドロタルサイト様粒状体 2 を有効に利用することができる。

[0062] また、各接触部 3 に、接触部 3 内の液体 9 をサンプリングするためのサンプリング流路 5 を設けるようにしても良い。これにより、各接触部 3 内の液体 9 のイオンの種類や濃度を測定できると共に、接触部 3 内のハイドロタルサイト様粒状体 2 の状態を把握することができる。

実施例

[0063] 以下に、本発明の液処理装置および液処理方法に用いるハイドロタルサイト様粒状体およびその製造方法の実施例について説明するが、本発明に係るハイドロタルサイト様粒状体は、これら実施例に限定されるものではない。なお、本実施例のハイドロタルサイト様粒状体は、上述した製法とほぼ同様に製造するため、その同様な部分についての重複する説明は省略する。

[0064] なお、フッ素イオンの吸着量の測定は、次のような方法で行う。まず、フッ素濃度が 116 mg/l となるように調製したフッ素溶液 1000 ml を準備する。次に、各実施例により製造したハイドロタルサイト様粒状体 10 g を添加し、マグネチックスターラーで 1 時間攪拌した後、フィルターを用いて濾過する。なお、ハイドロタルサイト様粒状体の粒度は $2 \sim 4.75 \text{ mm}$ に調製したものを用了。また、陰イオンの吸着は、 20°C の恒温室内で、フッ素溶液の温度を 20°C に調整して行った。このフッ素溶液の濃度の変化を、吸光光度計 (DR. LANGE 社製の LASA-50) とこの吸光光度計の専用試薬 (LCK 323) を用いて測定し、ハイドロタルサイト様粒状体 1 g 当たりが吸着した陰イオンの量を計算して、これをフッ素イオンの

吸着量とする。

[0065] また、カドミウムイオン及び鉛イオンの吸着固定化測定は、次のような方法で行う。まず、カドミウム (Cd) を 2250 ppm (高濃度) 及び 1.6 ppm (低濃度) 含むカドミウム溶液と、鉛 (Pb) を 885 ppm (高濃度) 及び 1.17 ppm (低濃度) を含む鉛溶液をそれぞれ 100 ml 用意する。次に、0.1 wt %、0.5 wt %、1 wt %、5 wt % となるように粉状のハイドロタルサイト様物質の添加量を調節する。これをマグネチックスターラーで 1 時間攪拌した後、フィルターを用いて濾過する。なお、カドミウムイオン、鉛イオンの吸着固定は、20℃の恒温室内で、フッ素溶液の温度を 20℃に調整して行った。このカドミウム溶液、鉛溶液の濃度の変化を、吸光光度計 (DR. LANGE 社製の LASA-50) とこの吸光光度計の専用試薬として、カドミウムには LCK 308 を、鉛イオンには LCK 306 を用いて測定した (表 2 参照)。また、濾過により得られた残渣 (ハイドロタルサイト様物質) を XRD、SEM・EDS により測定した。

[0066] また、ハイドロタルサイト様粒状体の形態安定性を観察するために、透水性を測定した。ここで透水性とは、ハイドロタルサイト様粒状体を充填した円筒容器内に一定圧力で水を流した際の水の流れ易さを意味し、ハイドロタルサイト様粒状体の形態が安定しているものは一定の透水性を示すが、形態が不安定で細かく砕けやすいハイドロタルサイト様粒状体の場合には、時間と共に水が流れにくくなり透水性が低くなる。本実施例では、透水性の評価を次のようにして測定した。まず、高さ 250 mm、内径が 90 mm である円筒容器 (接触部) の底部に、直径 5 mm の孔を 7 mm ピッチで配置した PMMA 目皿 (補強板) を配置し、更にその下部に直径 0.36 mm の孔を有する PP メッシュ 40 {フィルター (定置手段)} を配置し、この容器内にハイドロタルサイト様粒状体を 1 kg 充填した。ハイドロタルサイト様粒状体の粒度は 2 ~ 4.75 mm に調製したものをを用いた。次に、水頭差 4 m の水をこの円筒容器内の下部から上部に 12 時間流し、水の流量を計測して透水性を測定した。この際、透水性の大きいものから順に大、中、小として表

1に示した。

[0067] 供試材 1

結晶子サイズが20 nm以下、平均結晶子サイズが10 nmで、化学式が $[\text{Mg}_{5.33}\text{Al}_{2.67}(\text{OH})_{16}][\text{Cl}_{2.67} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ であるハイドロタルサイト様物質を含む含水率が約63%の材料を、室温で一週間自然乾燥し、ハイドロタルサイト様粒状体を製造した。この供試材1の吸着量と透水性の変化を表1に示す。

[0068] 供試材 2

結晶子サイズが20 nm以下、平均結晶子サイズが10 nmで、化学式が $[\text{Mg}_{5.33}\text{Al}_{2.67}(\text{OH})_{16}][\text{Cl}_{2.67} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ であるハイドロタルサイト様物質を含む含水率が約63%の材料を、温度が50℃の乾燥炉内で24時間乾燥し、ハイドロタルサイト様粒状体を製造した。この供試材2の吸着量と透水性の変化を表1に示す。

[0069] 供試材 3

結晶子サイズが20 nm以下、平均結晶子サイズが10 nmで、化学式が $[\text{Mg}_{5.33}\text{Al}_{2.67}(\text{OH})_{16}][\text{Cl}_{2.67} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ であるハイドロタルサイト様物質を含む含水率が約63%の材料を、温度が100℃の乾燥炉内で24時間乾燥し、ハイドロタルサイト様粒状体を製造した。この供試材3の吸着量と透水性の変化を表1に示す。

[0070] 供試材 4

結晶子サイズが20 nm以下、平均結晶子サイズが10 nmで、化学式が $[\text{Mg}_{5.33}\text{Al}_{2.67}(\text{OH})_{16}][\text{Cl}_{2.67} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ であるハイドロタルサイト様物質を含む含水率が約63%の材料を、温度が100℃の乾燥炉内で24時間乾燥し、ハイドロタルサイト様粒状体を製造した。なお、この乾燥は、乾燥炉の換気口を閉じ、乾燥炉内の湿度が100%に近い状態で行った。この供試材4の吸着量と透水性の変化を表1に示す。

[0071] 供試材 5

結晶子サイズが20 nm以下、平均結晶子サイズが10 nmで、化学式が $[\text{Mg}_{5.33}\text{Al}_{2.67}(\text{OH})_{16}][\text{Cl}_{2.67} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ であるハイドロタルサイト様物質を含む

含水率が約 63% の材料を、温度が 125℃ の乾燥炉内で 24 時間乾燥し、ハイドロタルサイト様粒状体を製造した。この供試材 5 の吸着量と透水性の変化を表 1 に示す。

[0072] 供試材 6 (比較例)

結晶子サイズが 20 nm 以下、平均結晶子サイズが 10 nm で、化学式が $[\text{Mg}_{5.33}\text{Al}_{2.67}(\text{OH})_{16}][\text{Cl}_{2.67} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ であるハイドロタルサイト様物質の粉体にバインダを添加し球状に成型した。この供試材 6 の吸着量を表 1 に示す。

[0073] [表1]

		供試材1	供試材2	供試材3	供試材4	供試材5	供試材6
乾燥温度(℃)		自然乾燥(25℃)	50℃	100℃	100℃	125℃	—
換気の有無		—	有	有	無	有	—
F ⁻ 吸着率 (%)	初期濃度(mg/l)	116	116	116	116	116	116
	溶液濃度(mg/l)	18.6	19.3	10.9	29.0	8.9	46.0
	吸着量(mg/g)	9.7	9.7	10.5	8.7	10.7	7.0
透水性		小	小	中	大	中	—

[0074] [表2]

ハイドロタルサイト様物質の添加量 (wt%)	カドミウムの濃度(ppm)		鉛の濃度(ppm)	
	高濃度	低濃度	高濃度	低濃度
0(初期濃度)	2250	1.6	885	1.17
0.1	—	0.5	—	0.02
0.5	1880	0.02	268	0.04
1	1620	0.02	67.5	0.06
2	475	—	47.5	—

[0075] 表 1 より、本発明に係るハイドロタルサイト様粒状体 (供試材 1 ないし 5) は、バインダを用いて球状体にした供試材 6 に比較してフッ素イオンの吸着量が高い。

[0076] また、表 1 より、換気を行わずに比較的湿度の高い状態で乾燥を行った供試材 4 のハイドロタルサイト様粒状体が最も透水性の変化が小さく、形態が安定している。

[0077] また、表 2 より、本発明に係るハイドロタルサイト様粒状体を構成する粉状のハイドロタルサイト様物質は、陽イオンであるカドミウムイオン、鉛イオンの濃度を低減させることがわかる。XRD 測定によると、カドミウムイ

オンの吸着固定化試験後のハイドロタルサイト様物質には、ハイドロタルサイト様物質以外の回折ピークは検出されなかった。一方、鉛イオンの吸着固定化試験後のハイドロタルサイト様物質には、ハイドロタルサイト様物質以外に、水酸化塩化鉛（ $PbClOH$ ）の回折ピークが検出された。また、鉛イオンの吸着固定化試験後のハイドロタルサイト様物質には、鉛塩化物の生成が確認されたが、カドミウムイオンの吸着固定化試験後のハイドロタルサイト様物質には、カドミウムイオンの化合物を観察することはできなかった。したがって、カドミウムイオンは、ハイドロタルサイト様物質に吸着していると考えられ、鉛イオンは、ハイドロタルサイト様物質が触媒的な働きをし、水酸化塩化鉛（ $PbClOH$ ）として、固定化されたと考えられる。この結果から、本発明に係るハイドロタルサイト様粒状体は、カドミウムイオン、鉛イオン等の陽イオンを吸着固定することがわかる。

[0078] 次に、本発明の液処理装置及びその液処理方法の実施例について説明する。

[0079] まず、接触部としては、底部に供給流路に接続される供給口が形成され、底部と対向する天部に排出口が形成された高さが250mm、内径が90mmである円筒容器を用いた。この円筒容器（接触部）の底部に、補強板として直径5mmの孔が7mmピッチで形成されたPMMA皿を配置し、更にその下部に定置手段として直径0.36mmの孔を有するPPメッシュ40（フィルター）を配置した。また、この円筒容器（接触部）内には、供試材4のハイドロタルサイト様粒状体を5.0kg充填した。この液処理装置に、供給口から液体を1.5l/minの流量で供給し、供給した液体のフッ素イオン濃度（図6中の実線）と排出口から排出された液体のフッ素イオン濃度（図6中の波線）からハイドロタルサイト様粒状体が吸着したフッ素イオン濃度（図6中の一点鎖線）を測定した。その結果を図6に示す。

[0080] フッ素の一律排水基準を8mg/lとすると、8mg/lを超えるまでに要した時間は約14時間であり、それまでのフッ素イオン吸着量の合計は26,916mg、ハイドロタルサイト様粒状体1g当たりの吸着量は5.4

mg だった。また、試験開始後、約 53 時間経過時点でフッ素イオン及び硫酸イオンの吸着量がほぼ同時に 0 となり、フッ素イオン及び硫酸イオンに対しハイドロタルサイト様粒状体が飽和した。この時点でのフッ素イオン吸着量は、 12.1 mg/g であることが確認された。

[0081] 以上の結果より、本発明の液処理装置および液処理方法は、イオン交換性能が高いことがわかる。

請求の範囲

- [1] 液体中のイオンを除去するための液処理装置であって、
化学式が $M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$ で表されるハイドロタルサイト様物質（ M^{2+} は2価の金属、 M^{3+} は3価の金属、 A^{n-} はアニオンを表す）と水とを少なくとも含む材料を、前記ハイドロタルサイト様物質の脱水温度以下で乾燥させてなるハイドロタルサイト様粒状体と、
前記液体と前記ハイドロタルサイト様粒状体とを接触させるための接触部と、
を具備することを特徴とする液処理装置。
- [2] 液体中のイオンを除去するための液処理装置であって、
化学式が $M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$ で表されるハイドロタルサイト様物質（ M^{2+} は2価の金属、 M^{3+} は3価の金属、 A^{n-} はアニオンを表す）を少なくとも含む含水率が70%以下の材料を、前記ハイドロタルサイト様物質の脱水温度以下で乾燥させてなるハイドロタルサイト様粒状体と、
前記液体と前記ハイドロタルサイト様粒状体とを接触させるための接触部と、
を具備することを特徴とする液処理装置。
- [3] 前記ハイドロタルサイト様粒状体は、前記乾燥を90℃以上110℃以下で行うことにより製造されたものであることを特徴とする請求項1又は2記載の液処理装置。
- [4] 前記ハイドロタルサイト様粒状体は、前記乾燥を、雰囲気の水蒸気量が飽和水蒸気量付近となる条件下で行うことにより製造されたものであることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の液処理装置。
- [5] 液体中のイオンを除去するための液処理装置であって、
フッ素イオン（ F^- ）の濃度が116mg/lの20℃に調節されたフッ素溶液1000mlにハイドロタルサイト様粒状体10gを添加し、60分間攪拌した際のフッ素イオン（ F^- ）の吸着量が8mg/g以上である当該ハイドロタルサイト様粒状体と、

前記液体と前記ハイドロタルサイト様粒状体とを接触させるための接触部と、

を具備することを特徴とする液処理装置。

- [6] 前記ハイドロタルサイト様粒状体は、含水率が10%以上であることを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記載の液処理装置。
- [7] 前記ハイドロタルサイト様粒状体は、塩化物を含有することを特徴とする請求項1ないし6のいずれかに記載の液処理装置。
- [8] 前記ハイドロタルサイト様粒状体は、NaClを含有することを特徴とする請求項1ないし6のいずれかに記載の液処理装置。
- [9] 前記ハイドロタルサイト様粒状体は、結晶子サイズが20nm以下であるハイドロタルサイト様物質から製造されたものであることを特徴とする請求項1ないし8のいずれかに記載の液処理装置。
- [10] 前記ハイドロタルサイト様粒状体は、陽イオンを吸着固定するものであることを特徴とする請求項1ないし9のいずれかに記載の液処理装置。
- [11] 前記ハイドロタルサイト様粒状体は、粒径が0.24mm以上であることを特徴とする請求項1ないし10のいずれかに記載の液処理装置。
- [12] 前記液体を流通させる共に前記ハイドロタルサイト様粒状体の流通を防止する定置手段を具備することを特徴とする請求項1ないし11のいずれかに記載の液処理装置。
- [13] 前記定置手段は、前記ハイドロタルサイト様粒状体を包持するネット状に形成されることを特徴とする請求項12記載の液処理装置。
- [14] 前記接触部を複数連結してなることを特徴とする請求項1ないし13のいずれかに記載の液処理装置。
- [15] 前記接触部内の液体をサンプリングするためのサンプリング流路を具備することを特徴とする請求項14記載の液処理装置。
- [16] 前記接触部内のハイドロタルサイト様粒状体を攪拌する攪拌手段を具備することを特徴とする請求項1ないし15のいずれかに記載の液処理装置。
- [17] 前記接触部に流す前記液体の流量を変化させる流量可変手段を具備するこ

とを特徴とする請求項 1 ないし 15 のいずれかに記載の液処理装置。

- [18] 前記接触部に気体を供給する気体供給手段を具備することを特徴とする請求項 1 ないし 17 のいずれかに記載の液処理装置。

- [19] 液体中のイオンを除去するための液処理方法であって、

化学式が $M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2(A^{n-})_{x/n} \cdot nH_2O$ で表されるハイドロタルサイト様物質 (M^{2+} は 2 価の金属、 M^{3+} は 3 価の金属、 A^{n-} はアニオンを表す) と水とを少なくとも含む材料を、前記ハイドロタルサイト様物質の脱水温度以下で乾燥させてなるハイドロタルサイト様粒状体と、前記液体とを接触させることを特徴とする液処理方法。

- [20] 液体中のイオンを除去するための液処理方法であって、

化学式が $M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2(A^{n-})_{x/n} \cdot nH_2O$ で表されるハイドロタルサイト様物質 (M^{2+} は 2 価の金属、 M^{3+} は 3 価の金属、 A^{n-} はアニオンを表す) を少なくとも含む含水率が 70% 以下の材料を、前記ハイドロタルサイト様物質の脱水温度以下で乾燥させてなるハイドロタルサイト様粒状体と、前記液体とを接触させることを特徴とする液処理方法。

- [21] 前記ハイドロタルサイト様粒状体は、前記乾燥を 90°C 以上 110°C 以下で行うことにより製造されたものであることを特徴とする請求項 19 又は 20 記載の液処理方法。

- [22] 前記ハイドロタルサイト様粒状体は、前記乾燥を、雰囲気の水蒸気量が飽和水蒸気量付近となる条件下で行うことにより製造されたものであることを特徴とする請求項 19 ないし 21 のいずれかに記載の液処理方法。

- [23] 液体中のイオンを除去するための液処理方法であって、

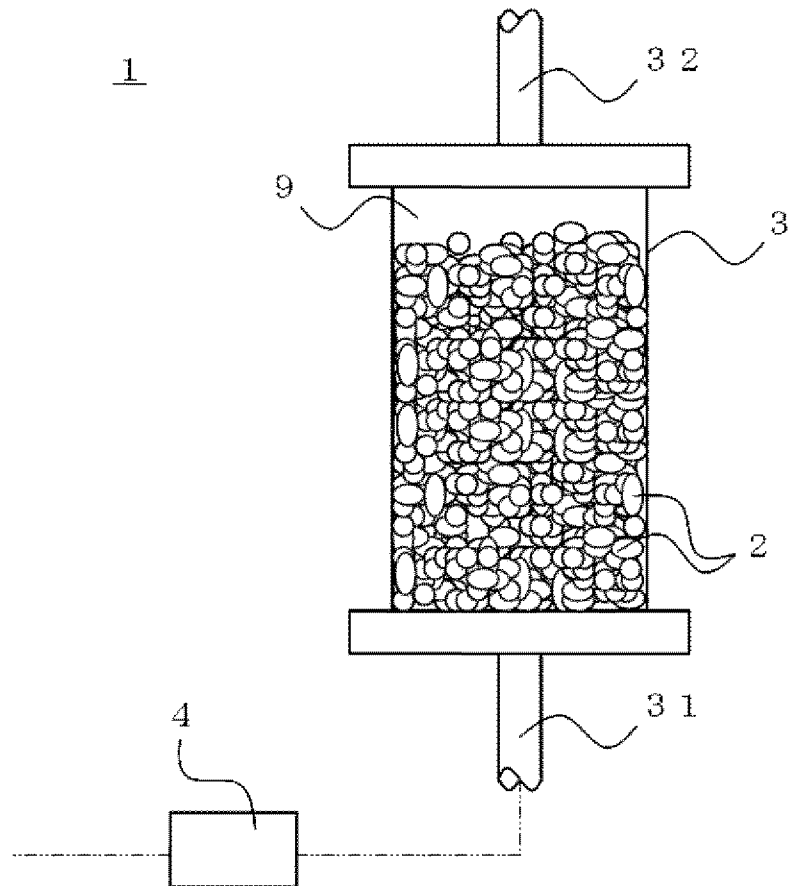
フッ素イオン (F^-) の濃度が 116 mg/l の 20°C に調節されたフッ素溶液 1000 ml にハイドロタルサイト様粒状体 10 g を添加し、60 分間攪拌した際のフッ素イオン (F^-) の吸着量が 8 mg/g 以上である当該ハイドロタルサイト様粒状体と、前記液体とを接触させることを特徴とする液処理方法。

- [24] 前記ハイドロタルサイト様粒状体は、含水率が 10% 以上であることを特

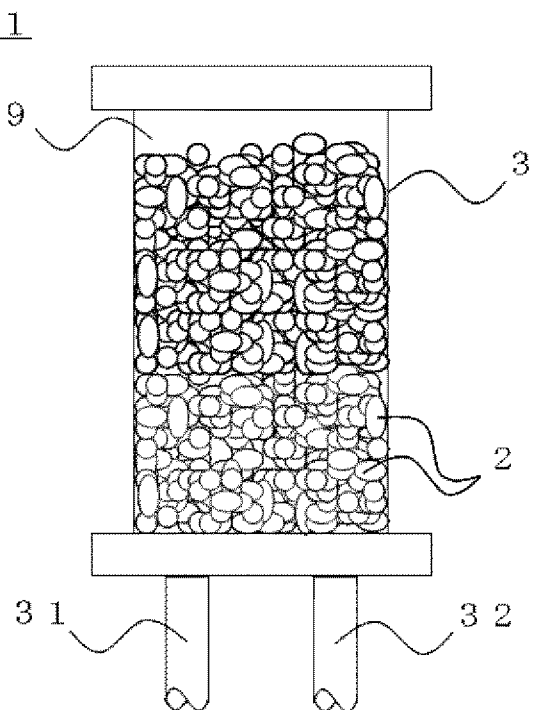
徴とする請求項 19 ないし 23 のいずれかに記載の液処理方法。

- [25] 前記ハイドロタルサイト様粒状体は、塩化物を含有することを特徴とする請求項 19 ないし 24 のいずれかに記載の液処理方法。
- [26] 前記ハイドロタルサイト様粒状体は、NaCl を含有することを特徴とする請求項 19 ないし 24 のいずれかに記載の液処理方法。
- [27] 前記ハイドロタルサイト様粒状体は、結晶子サイズが 20 nm 以下であるハイドロタルサイト様物質から製造されたものであることを特徴とする請求項 19 ないし 26 のいずれかに記載の液処理方法。
- [28] 前記ハイドロタルサイト様粒状体は、陽イオンを吸着固定するものであることを特徴とする請求項 19 ないし 27 のいずれかに記載の液処理方法。
- [29] 前記ハイドロタルサイト様粒状体は、粒径が 0.24 mm 以上であることを特徴とする請求項 19 ないし 28 のいずれかに記載の液処理方法。
- [30] 前記液体を流通させると共に前記ハイドロタルサイト様粒状体の流通を防止する定置手段を用いて前記液体を処理することを特徴とする請求項 19 ないし 29 のいずれかに記載の液処理方法。
- [31] 前記定置手段は、前記ハイドロタルサイト様粒状体を包持するネット状に形成されることを特徴とする請求項 30 記載の液処理方法。
- [32] 前記ハイドロタルサイト様粒状体が配置されると共に、前記液体と接触させるための接触部を複数連結し、前記液体をこれらの接触部において前記ハイドロタルサイト様粒状体と順次接触させることを特徴とする請求項 19 ないし 31 のいずれかに記載の液処理方法。
- [33] 前記ハイドロタルサイト様粒状体を攪拌しながら接触させることを特徴とする請求項 19 ないし 32 のいずれかに記載の液処理方法。
- [34] 前記ハイドロタルサイト様粒状体に接触させる際の前記液体の流量を変化させることを特徴とする請求項 19 ないし 32 のいずれかに記載の液処理方法。
- [35] 前記ハイドロタルサイト様粒状体と接触させる際に前記液体に気体を供給することを特徴とする請求項 19 ないし 32 のいずれかに記載の液処理方法。

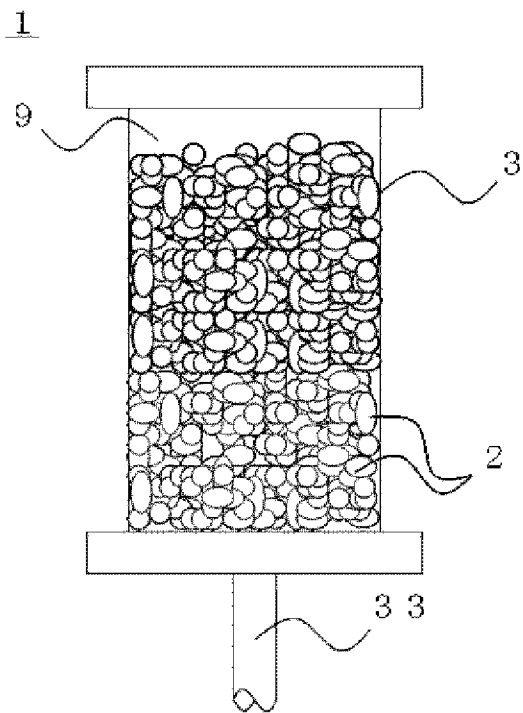
[図1]



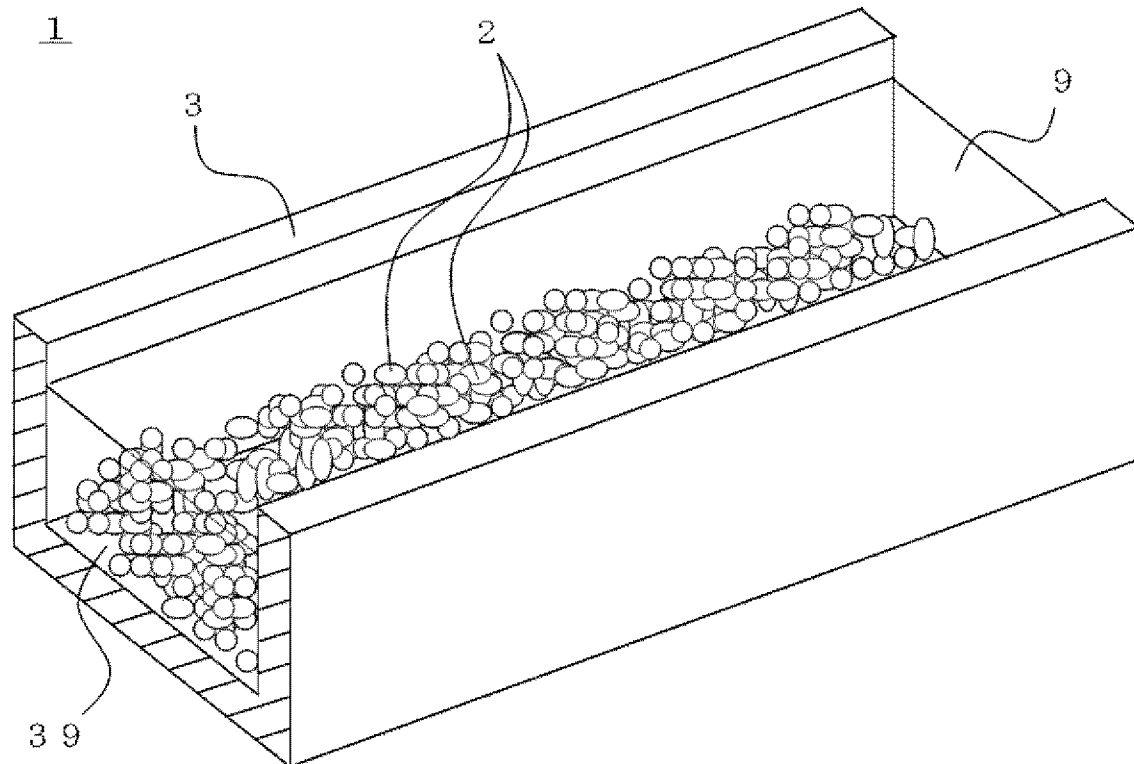
[図2]



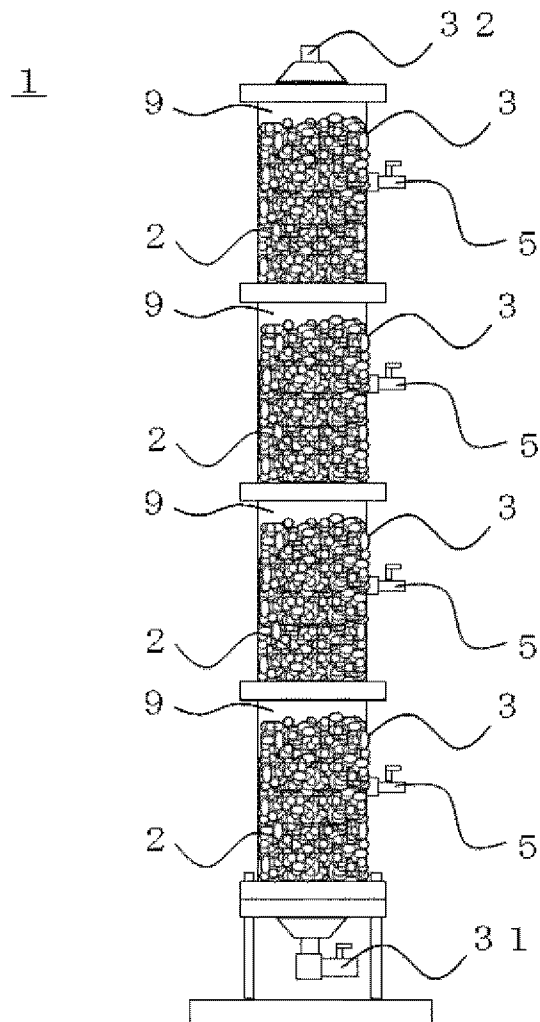
[図3]



[図4]

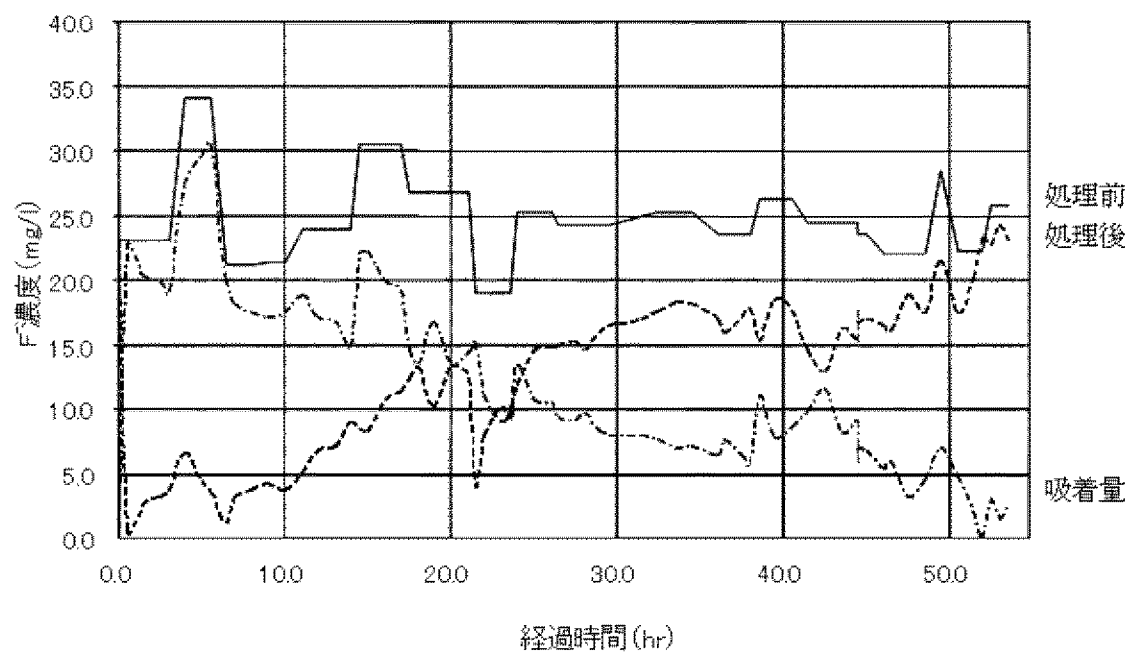


[図5]



[図6]

フッ素イオン 濃度測定結果



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/001245

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C02F1/28(2006.01)i, B01J20/08(2006.01)i, C01F7/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C02F1/28, B01J20/08, C01F7/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 48-069780 A (Kyowa Chemical Industry Co., Ltd.), 21 September, 1973 (21.09.73), Page 2, lower left column, line 15 to page 3, upper right column, line 20; examples 3, 4 (Family: none)	1-3, 5-11, 14, 17, 19-21, 23-29, 32, 34
Y	Same as the above	12, 13, 15, 16, 18, 30, 31, 33, 35
A	Same as the above	4, 22

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 December, 2007 (06.12.07)

Date of mailing of the international search report
18 December, 2007 (18.12.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/001245

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 48-029478 B1 (Kyowa Chemical Industry Co., Ltd.), 10 September, 1973 (10.09.73), Page 2, column 3, line 12 to column 4, line 21; example 8 (Family: none)	1, 2, 5, 6, 9-11, 14, 17, 19, 20, 23, 24, 27-29, 32, 34
Y	Same as the above	12, 13, 15, 16, 18, 30, 31, 33, 35
Y	JP 08-057471 A (Nomura Micro Science Co., Ltd.), 05 March, 1996 (05.03.96), Par. No. [0012] (Family: none)	12, 13, 30, 31
Y	JP 62-160185 A (Kawasaki Heavy Industries, Ltd.), 16 July, 1987 (16.07.87), Claims (Family: none)	15
Y	JP 2000-176447 A (Taiheiyo Cement Corp.), 27 June, 2000 (27.06.00), Par. No. [0007] (Family: none)	16, 18, 33, 35
A	JP 2001-269664 A (Godo Shigen Sangyo Co., Ltd.), 02 October, 2001 (02.10.01), Par. No. [0009] (Family: none)	1-35
A	JP 2005-193167 A (Kabushiki Kaisha Sofia), 21 July, 2005 (21.07.05), Page 2, lines 16 to 22 & WO 2005/066080 A1	1-35
A	JP 10-263529 A (Mitsubishi Materials Corp.), 06 October, 1998 (06.10.98), Drawings (Family: none)	14, 32
A	JP 07-132284 A (Toshiko FUKAI), 23 May, 1995 (23.05.95), Drawings (Family: none)	14, 32
A	JP 08-281258 A (Akai Electric Co., Ltd.), 29 October, 1996 (29.10.96), Par. No. [0002] (Family: none)	16-18, 33-35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/001245

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-033387 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 02 February, 2000 (02.02.00), Par. No. [0010] (Family: none)	1-35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/001245

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The matter common to the inventions of claim 1, claim 2 and claim 5 is "a liquid treating apparatus for removing ions from liquid which includes a hydrotalcite-like granular substance and a contact part for realizing contact of the liquid with the hydrotalcite-like granular substance."

However, search has revealed that the above common matter is not novel as disclosed in the reference JP 2000-033387 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.) 2 February, 2000 (02.02.00), [0010]. Consequently, this common matter is not a special technical feature.

(Continued to the extra sheet.)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest
the

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/001245

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

Therefore, this application involves three inventions, namely, those of "claims 1 and 19 and all claims quoting them", "claims 2 and 20 and all claims quoting them" and "claims 5 and 23 and all claims quoting them".

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
 Int.Cl. C02F1/28(2006.01)i, B01J20/08(2006.01)i, C01F7/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））
 Int.Cl. C02F1/28, B01J20/08, C01F7/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 7 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

WPI

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 48-069780 A（協和化学工業株式会社）1973.09.21, 第2頁左下欄第15行－第3頁右上欄第20行目, 実施例3, 実施例4（ファミリーなし）	1-3, 5-11, 14, 17, 19-21, 23-29, 32, 34
Y	同上	12, 13, 15, 16, 18, 30, 31, 33, 35
A	同上	4, 22

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日
 0 6 . 1 2 . 2 0 0 7

国際調査報告の発送日
 1 8 . 1 2 . 2 0 0 7

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁（I S A / J P）
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）	4 D	3 0 3 0
齊藤 光子		
電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 1		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 48-029478 B1 (協和化学工業株式会社) 1973. 09. 10, 第 2 頁第 3 欄第 1 2 行ー同頁第 4 欄第 2 1 行, 実施例 8 (ファミリーなし)	1, 2, 5, 6, 9-11 , 14, 17, 19, 20 , 23, 24, 27-29 , 32, 34
Y	同上	12, 13, 15, 16, 18, 30, 31, 33, 35
Y	JP 08-057471 A (野村マイクロ・サイエンス株式会社) 1996. 03. 05, [0012] (ファミリーなし)	12, 13, 30, 31
Y	JP 62-160185 A (川崎重工業株式会社) 1987. 07. 16, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	15
Y	JP 2000-176447 A (太平洋セメント株式会社) 2000. 06. 27, [0007] (ファミリーなし)	16, 18, 33, 35
A	JP 2001-269664 A (合同資源産業株式会社) 2001. 10. 02, [0009] (ファミリーなし)	1-35
A	JP 2005-193167 A (株式会社ソフィア) 2005. 07. 21, 第 2 頁 1 6 行目ー 2 2 行目 & WO 2005/066080 A1	1-35
A	JP 10-263529 A (三菱マテリアル株式会社) 1998. 10. 06, 図面 (ファミリーなし)	14, 32
A	JP 07-132284 A (深井とし子) 1995. 05. 23, 図面 (ファミリーなし)	14, 32
A	JP 08-281258 A (赤井電機株式会社) 1996. 10. 29, [0002] (ファミリーなし)	16-18, 33-35
A	JP 2000-033387 A (住友化学工業株式会社) 2000. 02. 02 [0010] (ファミリーなし)	1-35

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1、請求の範囲2、請求の範囲5、に係る発明に共通の事項は、「液中のイオンを除去するための液処理装置であって、ハイドロタルサイト様粒状体と、液体とハイドロタルサイト様粒状体とを接触させるための接触部を備えた液体処理装置」である。

しかしながら、調査の結果、上記共通の事項は、文献J P 2 0 0 0 - 0 3 3 3 8 7 A 1（住友化学工業株式会社）2 0 0 0 . 0 2 . 0 2 , [0010]で既に開示されているから、新規でないことが明らかとなり、結果として上記共通の事項は特別な技術的事項ではない。

したがって、本願には「請求の範囲1、19とそれらを引用する全ての請求の範囲」、「請求の範囲2、20とそれらを引用する全ての請求の範囲」、「請求の範囲5、23とそれらを引用する全ての請求の範囲」の3つの発明が含まれる。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。