(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 8 月 4 日(04.08.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/120942 A1

(51) 国際特許分類:
B01J 39/24 (2006.01) *C01B 31/04* (2006.01)
B01J 20/20 (2006.01) *C02F 1/28* (2006.01)
B01J 20/34 (2006.01) *C02F 1/42* (2006.01)
C01B 31/02 (2006.01) *C02F 1/46* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/006380

(22) 国際出願日: 2015 年 12 月 22 日(22.12.2015)

(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 2015-014059 2015 年 1 月 28 日(28.01.2015) JP

(71) 出願人: 株式会社 東芝 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 内藤 勝之(NAITO, Katsuyuki); 〒2120001 神奈川県川崎市幸区小向東芝町１番地 東芝リサーチコンサルティング株式会社内 Kanagawa (JP). 鈴木 昭子(SUZUKI, Akiko); 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目１番１号 株式会社 東芝 知的財産室内 Tokyo (JP). 今田 敏弘(IMADA, Toshihiro); 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目１番１号 株式会社 東芝 知的財産室内 Tokyo (JP). 吉永 典裕 (YOSHINAGA, Norihiro); 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目１番１号 株式会社 東芝 知的財産室内 Tokyo (JP).

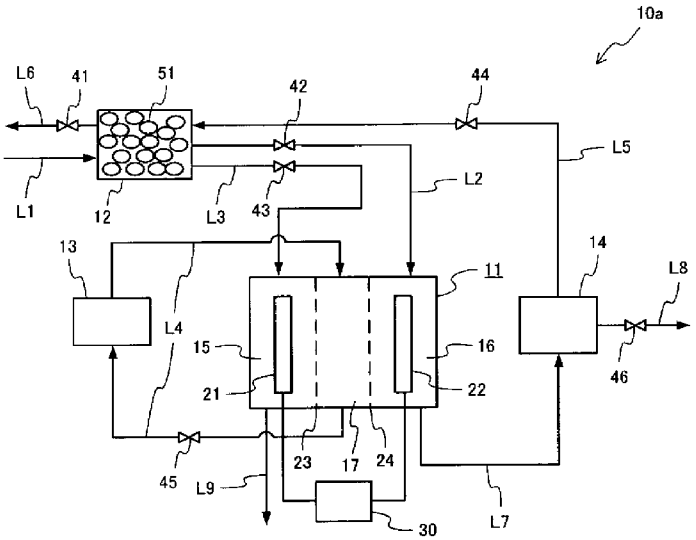
(74) 代理人: 特許業務法人サクラ国際特許事務所 (SAKURA PATENT OFFICE, P.C.); 〒1010048 東京都千代田区神田司町二丁目８番１号 ＰＭＯ神田司町 Tokyo (JP).

(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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,

[続葉有]

(54) **Title**: ADSORBENT FOR WATER SOFTENER, WATER SOFTENER, AND ELECTROLYZED WATER MANUFACTURING DEVICE

(54) 発明の名称 : 軟水機用吸着材、軟水機および電解水製造装置



(57) **Abstract**: The purpose of the present invention is to provide an electrolyzed water manufacturing device provided with a water softener that can efficiently soften water and for which regeneration is simple, an adsorbent for a water softener, and a water softener. Provided is an electrolyzed water manufacturing device 10a that has: an electrolysis tank 11 having a negative electrode chamber, a positive electrode chamber, and an intermediate chamber; a pair of electrodes 21, 22 disposed respectively in the negative electrode chamber and the positive electrode chamber; a power supply 30 for applying voltage across the electrodes; a water supply unit for supplying water to the positive electrode chamber and the negative electrode chamber; a salt water supply unit 13 for supplying salt water to the intermediate chamber; a metal ion elimination unit 12 in the water supply unit for eliminating metal ions in the water supplied to the electrolysis tank; and a regeneration means for regenerating the metal ion elimination unit 12 by making acidic electrolyzed water flow in the metal ion elimination unit 12. Also provided is an adsorbent for a water softener that includes oxidized graphene or oxidized graphite and is suitable for the metal ion elimination unit 12. Also provided is a water softener that uses the same.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2016/120942 A1

SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

効率よく軟水化でき、簡便に再生できる軟水機を備えた電解水製造装置、軟水機用吸着材および軟水機を提供する。陽極室、陰極室および中間室を有する電解槽１１と、陽極室および陰極室にそれぞれ配設した一対の電極２１，２２と、電極間に電圧を印加するための電源３０と、水を陽極室および陰極室に供給する水供給ユニットと、塩水を中間室に供給する塩水供給ユニット１３と、水供給ユニットにおいて電解槽に供給される水中の金属イオンを除去する金属イオン除去ユニット１２と、金属イオン除去ユニット１２に、酸性電解水を流して金属イオン除去ユニット１２を再生する再生手段と、を有する電解水製造装置１０ａ、金属イオン除去ユニット１２に好適な酸化されたグラフェンまたは酸化されたグラファイトを含有する軟水機用吸着材およびそれを用いた軟水機。

明　細　書

発明の名称 ： 軟水機用吸着材、軟水機および電解水製造装置

技術分野

[0001] 本発明は、軟水機用吸着材、軟水機および電解水製造装置に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、水を電解して様々な機能を有する電解水、例えば、アルカリイオン水、オゾン水または次亜塩素酸水などを生成する電解装置が提供されている。この中で酸性電解水の一種である次亜塩素酸水は殺菌性が強いが安定であり、次亜塩素酸塩と異なり残渣がないことから食品、衛生、農業分野等への幅広い応用が期待されている。酸性電解水製造装置は、電解槽と、電解槽内に設けられた電極と、を備えている。

[0003] 例えば、３室型の電解槽を有する電解水製造装置が提案されている。電解槽内は、陽イオン交換膜および陰イオン交換膜によって、中間室と、この中間室の両側に位置する陽極室および陰極室との３室に仕切られている。陽極室および陰極室には、一対の電極として陽電極および陰電極がそれぞれ設けられている。電極として、金属板基材にエクスパンド、エッチング、あるいはパンチングによって多数の貫通孔を加工した多孔構造の電極が用いられている場合もある。

[0004] このような電解水製造装置では、例えば、中間室に塩水を流し、陽極室および陰極室にそれぞれ水を流通させる。陰電極および陽電極に電圧を印加して、中間室の塩水を電解することで、陽極室で次亜塩素酸水や塩酸の酸性電解水を生成するとともに、陰極室で水素と水酸化ナトリウム水を生成する。生成した次亜塩素酸水は殺菌消毒水として、水酸化ナトリウム水は洗浄水として活用される。

[0005] このような電解水製造装置では陰電極側でアルカリ性になることから、供給される水にカルシウムイオンやマグネシウムイオン、鉄イオン、マンガン

イオン、銅イオン等が含まれるとスケールとして堆積しやすくなる。このため硬水を軟水に変える軟水機が電解槽の前段に設けられることが多い。軟水機には吸着材として一般にスルホン酸基を有する強酸性陽イオン交換樹脂が用いられる。強酸性陽イオン交換樹脂の再生には塩化ナトリウム水がよく用いられるが、その場合処理水にはナトリウムイオンが混入するおそれがある。また、再生に酸を用いる場合もあるが、その場合は高濃度の塩酸などの強酸が必要となる。また、軟水機を使わず極性反転によりスケールの発生を抑制する方法もあるが、この場合電極寿命が短くなる。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２００６－６１７４７号公報

特許文献2：特開２００６－４３５４９号公報

特許文献3：特開２００７－２７５７２８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明の目的は、効率よく軟水化でき、簡便に再生できる軟水機を備えた電解水製造装置、該軟水機に好適な軟水機用吸着材、およびそれを用いた軟水機を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 実施形態の軟水機用吸着材は、カルボキシル基およびフェノール性水酸基を有する、酸化されたグラフェンまたは酸化されたグラファイトを含有する。また、この軟水機用吸着材は、カルシウムイオンを含有する液中からｐＨ７で少なくとも一部のカルシウムイオンを吸着し、ｐＨ２から６の領域の酸性液中で吸着している少なくとも一部のカルシウムイオンを脱離する。

[0009] 実施形態の軟水機は、本実施形態の軟水機用吸着材を含有する。

[0010] 実施形態の電解水製造装置は、少なくとも陽極室および陰極室を有する電解槽と、前記陽極室および前記陰極室にそれぞれ配設した一対の電極と、前

記電極間に電圧を印加するための電源と、水を前記陽極室および陰極室に供給する水供給ユニットと、塩水を前記電解槽に供給する塩水供給ユニットと、前記水供給ユニットにおいて前記電解槽に供給される水中の金属イオンを除去する金属イオン除去ユニットと、前記金属イオン除去ユニットに、酸性電解水を流して前記金属イオン除去ユニットを再生する再生手段と、を有する。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図１は、実施形態の電解水製造装置の概念図である。

[図2]図２は、図１の実施形態の電解水製造装置の変形例である。

[図3]図３は、実施形態の吸着材である酸化されたグラフェンの模式的な構造図である。

[図4]図４は、実施例１における酸化されたグラフェンのゼータ電位のｐＨ依存性を示す図である。

[図5]図５は、実施例１２における金属イオン除去ユニットの概念図である。

[図6]図６は、実施例１３～１５における金属イオン除去ユニットを含む概念図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下に、図面を参照しながら、種々の実施形態について説明する。なお、実施形態を通して共通の構成には同一の符号を付すものとし、重複する説明は省略する。また、各図は実施形態とその理解を促すための模式図であり、その形状や寸法、比などは実際の装置と異なる箇所があるが、これらは以下の説明と公知の技術を参酌して適宜、設計変更することができる。例えば図では電極は平面上に描かれているが、電極ユニットの形状に合わせて彎曲してもよいし、円筒状になっていてもよい。

[0013] （実施形態）

実施形態の電解水製造装置は、上記したように、少なくとも陽極室および陰極室を有する電解槽と、陽極室および陰極室にそれぞれ配設した一対の電極と、電極間に電圧を印加するための電源と、水を陽極室および陰極室に供

給する水供給ユニットと、塩水を電解槽に供給する塩水供給ユニットと、水供給ユニットにおいて電解槽に供給される水中の金属イオンを除去する金属イオン除去ユニットと、前記金属イオン除去ユニットに、酸性電解水を流して金属イオン除去ユニットを再生する再生手段と、を有する。

[0014] 図１は、本実施形態に係る電解水製造装置の１例を概略的に示す図である。図１で示す電解水製造装置１０ａは、３室型の電解槽１１、金属イオン除去ユニット１２、塩水槽１３、酸性電解水槽１４を備えている。なお、以下、３室型の電解槽を例示して説明するが、電解槽は２室型であってもよい。

[0015] 電解槽１１は、偏平な矩形箱状に形成され、その内部は、陰極室１５、陽極室１６、陰極室１５と陽極室１６に挟まれた中間室１７の３室で構成される。陰電極２１と陽電極２２は、それぞれ陰極室１５と陽極室１６とに一対の電極として配設される。また、多孔質隔膜２３は陰極室１５と中間室１７とを区画し、多孔質隔膜２４は陽極室１６と中間室１７とを区画するように設けられている。なお、多孔質隔膜２３は陽イオン交換機能を有し、多孔質隔膜２４は陰イオン交換機能を有することが好ましい。

[0016] また、電解水製造装置１０ａは、陰電極２１と陽電極２２に電圧を印加するための電源３０を備えている。さらに電流計や電圧計を備えてもよい。陰極室１５、陽極室１６には液体の流路を設けてもよい。

[0017] また、本実施形態の電解水製造装置１０ａは、金属イオン除去ユニット１２への水の供給ラインＬ１、金属イオン除去ユニット１２から陽極室１６への水の供給ラインＬ２、金属イオン除去ユニット１２から陰極室１５への水の供給ラインＬ３、中間室１７内への塩水の循環ラインＬ４、酸性電解水槽１４から金属イオン除去ユニット１２への酸性電解水の供給ラインＬ５、金属イオン除去ユニット１２から再生液である酸性電解水の排出ラインＬ６、陽極室１６から酸性電解水槽１４への酸性電解水の供給ラインＬ７、酸性電解水槽１４からの酸性電解水の排出ラインＬ８、陰極室１５からの水酸化ナトリウム水の排出ラインＬ９、を備えている。なお図には示していないがＬ６とは別に金属イオン除去ユニットから金属イオンが除去された水を電解槽

に供給せずに直接排出する開閉弁を備えたラインがあってもよい。

[0018] またこれらのラインには、開閉弁４１、４２、４３、４４、４５、４６が設置され、各ラインにおける液体の流通を制御している。各ラインには必要に応じてポンプ（図示せず）が設置されている。金属イオン除去ユニット１２には吸着材５１が含有されている。この吸着材５１としては、Ｌ１から供給される水中の金属イオンを吸着除去できる吸着材が挙げられる。この吸着材は、電解により生成した酸性電解水を流通させることで再生可能なものであり、供給ラインＬ１から供給される水がｐＨ７のときにこの水から少なくとも一部のカルシウムイオンを吸着し、供給ラインＬ５から供給される酸性電解水へ吸着した少なくとも一部のカルシウムイオンを脱離する作用を有することが好ましい。図１においては、供給ラインＬ５を再生手段とし、これにより生成した酸性電解水を金属イオン除去ユニット１２に供給できるようになっている。

[0019] 図１における金属イオン除去ユニット１２としては、通常のカラム固定床や沈殿槽や流動床を用いることができる。大量に連続的に処理する場合は流動床が好ましく、構造が簡単なバッチシステムとしては沈殿槽が好ましく、少量の連続処理には固定床が好ましい。この金属イオン除去ユニット１２は、主に、水中の硬度成分を除去する、いわゆる軟水機として機能するものである。

[0020] この実施形態の電解水製造装置１０ａは、従来の電解水製造装置の基本的な構造と、それを構成する要素を使用できる。すなわち、水供給ユニットは供給ラインＬ１により電解槽１１に水を供給可能とするものでよく、この水としては水道水、工水、市水等が挙げられる。また、塩水供給ユニットは、塩化ナトリウムを含有する塩水を貯留できる塩水槽１３と、この塩水を中間室１７に供給し、排出された塩水を再度塩水槽１３に貯留し、再度中間室１７に供給できる循環ラインＬ４と、を有して構成されている。このとき、塩水槽１３では塩水中の塩分濃度を調整して装置の運転を連続して行えるようにしている。

[0021] この実施形態で特徴的な構造は、生成した酸性電解水を金属イオン除去ユニット１２の再生に使用できる点にある。なお、図１では、生成した酸性電解水を再生液として利用しているが、再生用の酸性電解水を別に用意しておき、電解により生成した酸性電解水は全てユースポイントへ供給するようにしてもよい。酸性電解水は次亜塩素酸を主成分とするもの（次亜塩素酸水など）が好ましい。

[0022] 図２は、図１に加えて塩水槽１３から金属イオン除去ユニット１２への塩水の供給ラインＬ１２をさらに設置した電解水製造装置１０ｂを概略的に示した図である。これにより金属イオン除去ユニット１２の再生に酸性電解水だけでなく塩水も用いることができる。これにより酸性電解水を多量に使用する必要がある時には原料の塩水を用いて金属イオン除去ユニット１２を再生することができる。

[0023] また、図１および図２に示した実施形態では金属イオン除去ユニット１２中の吸着材を再生している時には電解槽１１に処理水を供給できない。これを防ぐために、金属イオン除去ユニット１２を２台以上並列に設置し、一つでは軟水化処理を行い、他では吸着材の再生処理を行うようにしてもよい。

このように軟水化処理と再生処理を並行して行うことにより連続的に処理することができる（１つの金属イオン除去ユニットにおいては軟水化処理と再生処理が交互に行われる）。軟水化と再生にかかる時間が違う場合も３つ以上の複数の金属イオン除去ユニットがあれば対応が容易になる場合や、吸着材の量も少なくできることから装置全体の容積を小さくすることが可能となる場合もある。

[0024]（軟水機用吸着材）

次に、上記電解水製造装置１０ａおよび１０ｂの金属イオン除去ユニット１２に使用する吸着材として、特に好適な軟水機用吸着材について説明する。

[0025] 実施形態の軟水機用吸着材は、カルボキシル基およびフェノール性水酸基を有する酸化されたグラフェンまたは酸化されたグラファイトを含有する軟

水機用吸着材である。酸化されたグラファイトは、グラファイトを酸化して得られ、酸化されたグラフェンはグラフェンを酸化してもよいしグラファイトを高度に酸化、剥離して得られる。この酸化により、必然的にカルボキシル基やフェノール性水酸基を有する化合物となる。図３に酸化されたグラフェンの模式的な構造を示す。

[0026] この軟水機用吸着材は、ｐＨ７でカルシウムイオンを吸着し、ｐＨ２から６の領域の中で少なくとも一部のカルシウムイオンを脱離する特性を有することが好ましい。ｐＨを７から小さくしていったとき、このカルシウムイオンの脱離特性が発現するｐＨは、好ましくはｐＨ３から６であり、さらに好ましくはｐＨ４から６である。ｐＨ２においてはｐＨ７の吸着量の７０％以上が軟水機用吸着材から回収されることが好ましく、この回収量は８０％以上がより好ましく、９０％以上がさらに好ましい。またｐＨ６においてはｐＨ７の吸着量の１５％以上が軟水機用吸着材から回収されることが好ましく、この回収量は２５％以上がより好ましく、４０％以上がさらに好ましい。

[0027] 種々の酸化された芳香族化合物のｐＫａ値（半分が乖離する時のｐＨに対応）はサリチル酸（ｏ－ヒドロキシ安息香酸）が２．７８、１，２，３－ベンゼントリカルボン酸が２．８０、４．２０、５．８７、フタル酸が２．９８、５．２８、安息香酸が４．２、カテコールが９．１２，１２．０８、フェノールが９．９５とｐＨ３程度からｐＨ１２までと幅広く存在する。このことからグラフェンやグラファイトを酸化して多くのカルボキシル基およびフェノール性水酸基が形成された吸着材は、上記の芳香族化合物と類似の挙動により、ｐＨ７の中性領域では処理水中に存在する少なくとも一部のカルシウムイオンを吸着することができ、かつ、ｐＨが２から６の領域の中で吸着した少なくとも一部のカルシウムイオンを脱離することができる。

[0028] 通常のスルホン酸型の陽イオン交換樹脂ではｐＨ２から６の酸性領域ではカルシウムイオンを十分に脱離しない。一方アクリル酸型のイオン交換樹脂では中性でのカルシウムイオン吸着能が十分ではない。したがって、酸化されたグラフェンおよび酸化されたグラファイトは、従来とは異なるイオン交

換特性を有する吸着材として使用できる。

[0029] 酸化されたグラフェンや酸化されたグラファイトは巨大分子であり、凝集しやすいこともあってカラム内に安定に充填できるし、無機酸化物ビーズやポリマービーズ等の担体に容易に担持させることができる。このとき使用する担体の大きさは、平均一次粒径が１００μｍ以上５ｍｍ以下であることが好ましい。担体の平均一次粒径を１００μｍ以上５ｍｍ以下とすると、吸着材の充填率の高さと通水のしやすさとを両立させることができる。平均一次粒径が１００μｍ未満であると、吸着材のカラム等への充填率が高くなり過ぎて空隙の割合が減少するため、通水がしにくくなる。一方、平均一次粒径が５ｍｍを超えると、吸着材のカラム等への充填率が低くなり過ぎて空隙が増大し、通水はしやすくなるが、吸着材と吸着物質を含む水との接触面積が減少するので、吸着材による吸着割合が減少する。好ましい担体の平均一次粒径は１００μｍ以上２ｍｍ以下であり、さらに好ましくは、３００μｍ以上１ｍｍ以下である。

[0030] 担体の平均粒径は、篩い分け法により測定することができる。具体的には、ＪＩＳ　Ｚ　８９０１：２００６「試験用粉体及び試験用粒子」に従い、目開きが１００μｍから５ｍｍの間であるふるいを複数個用いて篩い分けることにより測定することができる。

[0031] また、この吸着材のゼータ電位は、ｐＨ７で負であり、ｐＨ２から６において上記ｐＨ７におけるゼータ電位よりも正の方向にシフトしている特性のものが好ましい。ｐＨ２におけるゼータ電位のシフト量としては、ｐＨ７におけるゼータ電位の絶対値の５０％から１００％であることが好ましい。このシフト量が５０％より小さいとカルシウムイオンの放出が十分ではなく、１００％より大きいとｐＨ７における絶対値が小さい場合が多く、カルシウムイオン等を十分に吸着できない。このシフト量は、好ましくは６０％から９０％であり、さらに好ましくは７０％から８５％である。

[0032] このような吸着材を軟水機に使用することで、上記電解水製造装置により得られる電解水のような比較的弱い酸性水でも十分に再生することができる

。なおｐＨ２から６の電解水は、電解水の中では酸性電解水として知られており、殺菌性が強く有用である。このｐＨ範囲でカルシウムイオンを放つことができる吸着材とすると、殺菌用の水として製造しながら軟水機中の吸着材の再生水としても使用でき、他に再生剤を用意しなくてもよく好ましい。この電解水をさらに強酸性にしようとしてｐＨ１程度とすると塩素ガスが発生するため好ましくない。上記吸着材はカルシウムイオンだけでなく、マグネシウムイオン、鉄イオン、マンガンイオン、銅イオンなどの多価イオンに対しても吸着と再生が可能である。またジスプロシウムやネオジウムのようなレアメタルや、ウランやプルトニウムを含む陽イオンに対しても吸着と再生が可能である。

[0033] また、この吸着材には、ｐＨ７においてゼータ電位が０または負で、ｐＨ２から６においてゼータ電位が正の無機酸化物を、併せて含有することが好ましい。このような無機酸化物は、酸化されたグラフェンやグラファイトと相互作用して安定にこれらを保持することができると共に、弱酸性領域においてはカルシウムイオンと静電反発することにより脱離を容易にする。このような無機酸化物としては、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、ジルコン等が好ましい。

[0034] ゼータ電位の測定は、例えば、次のように行えばよい。まず、試料を容器ごとに良くかき混ぜた後、約０．００５－０．０５ｇを１００ｍＬビーカーに採取し、純水を約５０ｍＬ加えて、超音波照射（１００Ｗ、３分間）による分散処理を施す。次に、測定試料溶液を水酸化ナトリウム水溶液および塩酸を用いて所定のｐＨに調製する。調製した溶液について、電気泳動法（例えば、マルバーン社製のゼータサイザーナノＺＳ（商品名）を使用）により測定する。キャピラリーセルはディスポーザブルゼータ電位測定セルを用い、溶媒の屈折率、誘電率、粘度は、水の数値に設定する。

[0035] また、吸着材は磁性粒子を含有することが好ましい。磁性粒子を含有することにより、金属イオン除去ユニット内において吸着材を安定に保持することができると共に吸着材の交換も磁力を利用して容易になる。磁性粒子とし

ては溶出した時の安全性の観点から酸化鉄や鉄が好ましい。

[0036] また、酸化されたグラフェンや酸化されたグラファイトは、例えば、図３のようにカルボキシル基、フェノール性水酸基等の官能基を有し、基本的には、炭素、酸素および水素で構成される。このとき、酸化されたグラフェンや酸化されたグラファイトは、炭素原子と酸素原子の比が１対０．１から１対０．７であることが好ましい。この比が１対０．１より小さい（酸素原子が少ない）と、十分な吸着能を得ることができなくなるおそれがある。また、この比が１対０．７より大きい（酸素原子が多い）と、ｐＨ２から６の領域の中でカルシウムイオンの脱離が十分でなくなり、酸性電解水による再生操作が不十分となるおそれがある。この比は、より好ましくは１対０．２から１対０．５であり、さらに好ましくは１対０．２５から１対０．４である。

[0037] 酸化されたグラフェンは、単層であってもよいし、２層から１０層の多層であってもよい。好ましくは５層以下であり、さらに好ましくは３層以下である。通常グラフェンは単層構造であるが、本明細書では、酸化されたグラフェンとは、単層構造のものが積層して多層構造となったものも含む。この多層構造の酸化されたグラフェンは、積層数が少なく、多層化された内部においても酸化部位を有する点で後述する酸化されたグラファイトと異なる。

[0038] 酸化されたグラフェンの大きさとしては酸化グラフェンシートの最も短い径が０．１μｍから５０μｍが好ましい。酸化グラフェンシートの分散性はもともと良いが、最も短い径が０．１μｍより小さいと凝集性が小さくなりすぎて担体等への担持が難しくなる。また５０μｍより大きいと分散性が低下するとともに質量当たりの活性なエッジが少なくなるため吸着性能が低下する。この最も短い径は、より好ましくは０．５μｍから１０μｍであり、さらに好ましくは０．７μｍから７μｍである。

[0039] 酸化されたグラファイトは、グラファイト構造を有しており、エッジ部と表面が主に酸化されている。酸化されたグラファイトの大きさとしては最も長い径が０．５μｍから１００μｍが好ましい。酸化されたグラファイトの

凝集性はもともと大きいが、最も長い径が０．５μｍより小さいと凝集性が低下するおそれがある。また、１００μｍより大きいと分散性が小さくなりすぎると共に質量当たりの活性なエッジが少なくなるおそれがある。この最も長い径は、好ましくは１μｍから５０μｍであり、さらに好ましくは２μｍから２０μｍである。

[0040] 酸化されたグラフェンや酸化されたグラファイトの大きさは走査型電子顕微鏡や原子間力顕微鏡を用いて直接測定することができる。その場合、凝集状態では測定が難しいので、希薄溶液にしたり、ｐＨを調整したり、して凝集状態をなくしてから、基板上に塗布して測定することが好ましい。担体を用いなければ、レーザー散乱で粒度を測定することもできる。

[0041] また、酸化されたグラフェンや酸化されたグラファイトには、窒素原子が含有されていてもよい。配位能に優れる窒素原子を含有することで、金属イオンに対する吸着能が増大する。窒素原子を含有する場合、酸化されたグラフェンや酸化されたグラファイトにおいて、炭素原子と窒素原子の比が１対０．００１から１対０．３であることが好ましい。この比が１対０．００１より少ないとその効果はほとんどなく、１対０．３より多いと酸素の量が減少するため吸着能がやはり低下する。この比は、より好ましくは１対０．０１から１対０．１である。さらに好ましくは１対０．０２から１対０．０８である。なお、窒素原子は、グラフェンまたはグラファイトを酸化する際に、硝酸ナトリウム等の窒素源となる薬液等を使用することで含有させることができるし、酸化グラフェンや酸化グラファイトをアンモニアやヒドラジン等で処理しても含有させることができる。

炭素量、窒素量や酸素量は化学的な元素分析をすることにより求めることができる。もしくはＸ線光電子分光法（ＸＰＳ）により求めることができる。

[0042] 酸化されたグラフェンや酸化されたグラファイトは、例えば以下の方法で作製できる。濃硫酸と硝酸ナトリウムの混合液を冷却し、５℃付近で該混合液中にグラファイト粉末を徐々に加える。次に、該混合液中に過マンガン酸

カリウムの粉末を冷却しながら徐々に加える。混合液中で酸化反応が生じ、反応溶液は１０℃程度に上昇する。次に室温で４時間ほど撹拌した後、水を徐々に加え、加熱により３０分間還流させる。室温まで冷却後、過酸化水素水を滴下する。得られた反応混合物を遠心分離して沈殿を回収する。沈殿を希塩酸で数回洗浄、遠心分離した後、真空加熱乾燥することにより酸化グラフェンを得る。

[0043] 酸化されたグラファイトは上記より温和な条件で作製できる。すなわち、酸化されたグラフェンの製造では、酸化剤の存在下、加熱して還流させることでグラフェン化させているが、酸化されたグラファイトを得る場合には、酸化剤の量を少なくしたり、加熱還流させる工程を省略したり、すればよい。

[0044] 原料であるグラファイトおよび反応条件により、酸化されたグラフェンや酸化されたグラファイトの大きさや、層数、酸化度合い等を制御して得ることができる。例えば、酸化度は用いる酸化剤の量を増やし反応温度を高く、時間を長くすることにより大きくすることができる。大きさは原料グラファイトの大きさにより制御することができる。酸化されたグラフェンの層数は合成時に還流する時間を長くしたり、水分散時に超音波を照射する時間を長くしたり、することにより小さくすることができる。

原料としてはグラファイトの代わりにカーボンファイバーやカーボンナノチューブを用いてもよい。これらの場合には酸化物の形状はファイバー状であることもあり、詰まりにくいという利点がある。ミクロ的には酸化グラフェンまたは酸化グラファイトの集合体である。

実施例

[0045]（実施例１）

グラファイトとして伊藤黒鉛製のＺ－５Ｆ（商品名）を原料にして酸化グラフェンを合成する。Ｚ－５Ｆ　５０ｇと濃硫酸　１０００ｍＬと硝酸ナトリウム　２２ｇを混合し、４℃以下に冷却する。過マンガン酸カリウム　１１０ｇを冷却しながら徐々に加え、６℃以下で１時間、室温で４時間撹拌す

る。その後加熱して２０分間環流させた後、室温まで冷却する。過酸化水素水を添加した後、得られた反応混合物をろ過し、希塩酸でよく洗浄する。空気気流で乾燥させた後、６０℃で真空乾燥することにより酸化されたグラフェン６５ｇを得る。

[0046] この酸化されたグラフェンのＸＰＳによる分析から、炭素原子と酸素原子の比は１対０．３であり、また炭素原子と窒素原子の比は１対０．０１である。図４に、得られる酸化されたグラフェンのゼータ電位のｐＨ依存性を示す。このときのゼータ電位は、上記説明した電気泳動法により、測定溶液のｐＨを２，４，６，８，１０の各値に調製して求める。

[0047] 塩化カルシウム ０．２ｇ／Ｌを含む被処理水 ３ｍＬに対して、上記の酸化されたグラフェン ３０ｍｇを添加し室温で１時間撹拌する。平均孔径０．１μｍのＭＣＥ（混合セルロースエステル）メンブレンフィルターにより被処理水をろ過後、水中のカルシウム量を原子吸光分析により定量する。その結果、カルシウムの吸着量は９０％である。

[0048] 次に、ろ過により得られる酸化されたグラフェン（カルシウムイオン吸着物）を水 ３ｍＬに分散し、塩酸でｐＨ２にしたのち１時間撹拌する。平均孔径 ０．１μｍのＭＣＥメンブレンフィルターにより被処理水をろ過後、水中のカルシウム量を原子吸光分析により定量する。その結果、当初のカルシウム仕込み量の８０％が回収される。

なお、酸化されたグラフェンを水に分散する際、ｐＨ２の代わりにｐＨ６に調製する場合では当初のカルシウム仕込み量の３０％が回収される。

[0049]（比較例１）

酸化されたグラフェンの代わりに三菱化学製の強酸性陽イオン交換樹脂であるダイヤイオンｐＫ２２８（商品名）を用いることを除いては実施例１と同様にしてカルシウムイオンの吸着量を調べる。その結果、カルシウムの吸着量は１００％で良好であるが、カルシウム仕込み量の１０％が回収されるだけでｐＨ２では再生は難しいことがわかる。

[0050]（比較例２）

酸化されたグラフェンの代わりにグラファイトＺ－５Ｆを用いてカルシウムイオンの吸着試験を行ったが、ｐＨ７においてカルシウムイオンはほとんど吸着しない。

[0051]（比較例３）

酸化されたグラフェンの代わりに三菱化学製の弱酸性陽イオン交換樹脂であるダイヤイオンＷＫ１０（商品名）を用いることを除いては実施例１と同様にしてカルシウムイオンの吸着量を調べる。その結果、ｐＨ７においてカルシウムイオンの吸着量は２０％ほどである。

[0052]（実施例２）

グラファイトＺ－５Ｆ　５０ｇと過マンガン酸カリウム　１５０ｇを６０℃で３時間撹拌する。得られる反応混合物をろ過し、希塩酸でよく洗浄する。空気気流で乾燥させた後、６０℃で真空乾燥することにより酸化されたグラファイト６０ｇを得る。この酸化されたグラファイトのＸＰＳによる分析から炭素原子と酸素原子の比は１対０．１５である。

[0053] 塩化カルシウム０．２ｇ／Ｌを含む被処理水を３ｍＬに対して、酸化されたグラファイト　３０ｍｇを添加し室温で１時間撹拌する。平均孔径　０．１μｍのＭＣＥメンブレンフィルターにより被処理水をろ過後、水中のカルシウム量を原子吸光分析により定量する。その結果、カルシウムの吸着量は７５％である。

[0054] 次に、ろ過により得られる酸化されたグラファイトを水３ｍＬに分散し、塩酸でｐＨ２にしたのち１時間撹拌する。平均孔径　０．１μｍのＭＣＥメンブレンフィルターにより被処理水をろ過後、水中のカルシウム量を原子吸光分析により定量する。当初のカルシウム仕込み量の７０％が回収される。

なお、酸化されたグラフェンを水に分散する際、ｐＨ２の代わりにｐＨ６に調製する場合では当初のカルシウム仕込み量の２５％が回収される。

[0055]（実施例３）

グラファイトとして伊藤黒鉛製のＺ－５Ｆを原料にして酸化グラフェンを合成する。Ｚ－５Ｆ　５０ｇと濃硫酸　１０００ｍＬと硝酸ナトリウム　３

０ｇを混合し、４℃以下に冷却する。過マンガン酸カリウム　１５０ｇを冷却しながら徐々に加え、６℃以下で１時間、室温で４時間撹拌する。その後加熱して３０分間環流させた後、室温まで冷却する。過酸化水素水を添加した後、得られた反応混合物をろ過し、希塩酸でよく洗浄する。空気気流で乾燥させた後、６０℃で真空乾燥することにより酸化されたグラフェン７０ｇを得る。

[0056] この酸化されたグラフェンのＸＰＳによる分析から、炭素原子と酸素原子の比は１対０．６であり、また炭素原子と窒素原子の比は１対０．０２である。

塩化カルシウム０．２ｇ／Ｌを含む被処理水を３ｍＬに対して、酸化されたグラファイト　３０ｍｇを添加し室温で１時間撹拌する。平均孔径　０．１μｍのＭＣＥメンブレンフィルターにより被処理水をろ過後、水中のカルシウム量を原子吸光分析により定量する。その結果、カルシウムの吸着量は８５％である。

[0057] 次に、ろ過により得られる酸化されたグラファイトを水３ｍＬに分散し、塩酸でｐＨ２にしたのち１時間撹拌する。平均孔径　０．１μｍのＭＣＥメンブレンフィルターにより被処理水をろ過後、水中のカルシウム量を原子吸光分析により定量する。当初のカルシウム仕込み量の７０％が回収される。

なお、酸化されたグラフェンを水に分散する際、ｐＨ２の代わりにｐＨ６に調製する場合では当初のカルシウム仕込み量の２５％が回収される。

[0058]（実施例４）

グラファイトとして伊藤黒鉛製のＺ－５Ｆを原料にして酸化グラフェンを合成する。Ｚ－５Ｆ　５０ｇと濃硫酸　１０００ｍＬと硝酸ナトリウム　３０ｇを混合し、４℃以下に冷却する。過マンガン酸カリウム　１５０ｇを冷却しながら徐々に加え、６℃以下で１時間、室温で６時間撹拌する。その後加熱して６０分間環流させた後、室温まで冷却する。過酸化水素水を添加した後、得られた反応混合物をろ過し、希塩酸でよく洗浄する。空気気流で乾燥させた後、６０℃で真空乾燥することにより酸化されたグラフェン７２ｇ

を得る。

[0059] この酸化されたグラフェンのＸＰＳによる分析から、炭素原子と酸素原子の比は１対０．７であり、また炭素原子と窒素原子の比は１対０．０１である。

塩化カルシウム０．２ｇ／Ｌを含む被処理水を３ｍＬに対して、酸化されたグラファイト　３０ｍｇを添加し室温で１時間撹拌する。平均孔径　０．１μｍのＭＣＥメンブレンフィルターにより被処理水をろ過後、水中のカルシウム量を原子吸光分析により定量する。その結果、カルシウムの吸着量は８５％である。

[0060] 次に、ろ過により得られる酸化されたグラファイトを水３ｍＬに分散し、塩酸でｐＨ２にしたのち１時間撹拌する。平均孔径　０．１μｍのＭＣＥメンブレンフィルターにより被処理水をろ過後、水中のカルシウム量を原子吸光分析により定量する。当初のカルシウム仕込み量の５０％が回収される。

なお、酸化されたグラフェンを水に分散する際、ｐＨ２の代わりにｐＨ６に調製する場合では当初のカルシウム仕込み量の１５％が回収される。

[0061] （実施例５）

グラファイトとして伊藤黒鉛製のＺ－５Ｆを原料にして酸化グラフェンを合成する。Ｚ－５Ｆ　５０ｇと濃硫酸　１０００ｍＬと硝酸ナトリウム　３０ｇを混合し、４℃以下に冷却する。過マンガン酸カリウム　１５０ｇを冷却しながら徐々に加え、６℃以下で１時間、室温で１０時間撹拌する。その後加熱して１２０分間環流させた後、室温まで冷却する。過酸化水素水を添加した後、得られた反応混合物をろ過し、希塩酸でよく洗浄する。空気気流で乾燥させた後、６０℃で真空乾燥することにより酸化されたグラフェン７５ｇを得る。

[0062] この酸化されたグラフェンのＸＰＳによる分析から、炭素原子と酸素原子の比は１対０．８であり、また炭素原子と窒素原子の比は１対０．０１である。

塩化カルシウム０．２ｇ／Ｌを含む被処理水を３ｍＬに対して、酸化され

たグラファイト　３０ｍｇを添加し室温で１時間撹拌する。平均孔径　０．１μｍのＭＣＥメンブレンフィルターにより被処理水をろ過後、水中のカルシウム量を原子吸光分析により定量する。その結果、カルシウムの吸着量は８５％である。

[0063] 次に、ろ過により得られる酸化されたグラファイトを水３ｍＬに分散し、塩酸でｐＨ２にしたのち１時間撹拌する。平均孔径　０．１μｍのＭＣＥメンブレンフィルターにより被処理水をろ過後、水中のカルシウム量を原子吸光分析により定量する。当初のカルシウム仕込み量の３０％が回収される。

[0064] （実施例６）

実施例４で得られる酸化グラフェン０．５ｇをヒドラジン水和物１ｍＬ、水５０ｍＬ中で５０℃で１時間撹拌する。得られた反応混合物をろ過し、空気気流で乾燥させた後、６０℃で真空乾燥することにより一部が還元され窒素原子がさらに導入され酸化されたグラフェン０．４ｇを得る。この酸化されたグラフェンのＸＰＳによる分析から、炭素原子と酸素原子の比は１対０．２５であり、また炭素原子と窒素原子の比は１対０．０３である。

[0065] 硫酸鉄０．２ｇ／Ｌを含む被処理水を３ｍＬに対して、酸化されたグラフェン　３０ｍｇを添加し室温で１時間撹拌する。平均孔径　０．１μｍのＭＣＥメンブレンフィルターにより被処理水をろ過後、水中の鉄量を原子吸光分析により定量する。その結果、鉄イオンの吸着量は９５％である。

次に、ろ過により得られる酸化されたグラファイトを水３ｍＬに分散し、塩酸でｐＨ２．５にしたのち１時間撹拌する。平均孔径　０．１μｍのＭＣＥメンブレンフィルターにより被処理水をろ過後、水中の鉄量を原子吸光分析により定量する。当初の鉄仕込み量の８５％が回収される。

[0066] （実施例７）

硫酸鉄０．２ｇ／Ｌを含む被処理水を３ｍＬに対して、実施例１で得られる酸化されたグラフェン　３０ｍｇを添加し室温で１時間撹拌する。平均孔径　０．１μｍのＭＣＥメンブレンフィルターにより被処理水をろ過後、水中の鉄量を原子吸光分析により定量する。その結果、鉄イオンの吸着量は９

０％である。

次に、ろ過により得られる酸化されたグラファイトを水３ｍＬに分散し、塩酸でｐＨ２．５にしたのち１時間撹拌する。平均孔径　０．１μｍのＭＣＥメンブレンフィルターにより被処理水をろ過後、水中の鉄量を原子吸光分析により定量する。当初の鉄仕込み量の８０％が回収される。

[0067]（実施例８）

硫酸マンガン０．２ｇ／Ｌを含む被処理水を３ｍＬに対して、実施例１で得られる酸化されたグラフェン　３０ｍｇを添加し室温で１時間撹拌する。平均孔径　０．１μｍのＭＣＥメンブレンフィルターにより被処理水をろ過後、水中の鉄量を原子吸光分析により定量する。その結果、マンガンイオンの吸着量は９０％である。

次に、ろ過により得られる酸化されたグラファイトを水３ｍＬに分散し、塩酸でｐＨ２．５にしたのち１時間撹拌する。平均孔径　０．１μｍのＭＣＥメンブレンフィルターにより被処理水をろ過後、水中の鉄量を原子吸光分析により定量する。当初のマンガン仕込み量の８５％が回収される。

[0068]（実施例９）

直径１００～４００ｎｍの鉄微粒子を触媒として熱ＣＶＤによりメタン、水素、アルゴン気流下で直径が１００～４００ｎｍのカーボンナノファイバーを作製する。次にカーボンナノファイバーを硫酸１モルと硝酸０．１５モルの混合溶媒中、過マンガン酸カリウム０．０４モル存在下で反応させ、酸化させる。得られる酸化物はファイバー状の形状をしており、酸化されたグラファイトと酸化されたグラフェンのミクロ構造を有する。ＸＰＳによる分析から、炭素原子と酸素原子の比は１対０．４であり、また炭素原子と窒素原子の比は１対０．０１である。

[0069]　塩化カルシウム０．２ｇ／Ｌを含む被処理水を３ｍＬに対して、酸化されたカーボンナノファイバー３０ｍｇを添加し室温で１時間撹拌する。平均孔径　０．１μｍのＭＣＥメンブレンフィルターにより被処理水をろ過後、水中のカルシウム量を原子吸光分析により定量する。その結果、カルシウムの

吸着量は７５％である。

次に、ろ過により得られる酸化されたグラファイトを水３ｍＬに分散し、塩酸でｐＨ２にしたのち１時間撹拌する。平均孔径　０．１μｍのＭＣＥメンブレンフィルターにより被処理水をろ過後、水中のカルシウム量を原子吸光分析により定量する。当初のカルシウム仕込み量の７０％が回収される。

[0070]（実施例１０）

実施例１で得られる酸化されたグラフェンと粒径０．５ｍｍの酸化ジルコニウムビーズを水中で混合し、ろ過することにより、酸化されたグラフェンが担持された酸化ジルコニウム粒子を得る。この酸化ジルコニウム粒子を水に分散させ、図１で示す金属イオン除去ユニットに充填して、電解水製造装置を構成する。この場合の金属イオン除去ユニットはカラム式の固定床を用いる。

[0071]　７０ｐｐｍのカルシウムイオンを含有する水を金属イオン除去ユニットに流すことにより、これらがほぼ除去された処理水を得ることができる。この処理水を電解水製造装置の電解槽に供給し、電解水製造装置を１０時間運転して、酸性電解水を得る。得られた電解水槽中のｐＨ２．５の酸性電解水を金属イオン除去ユニットに流すことにより再生操作を行うと、吸着材の８０％が再生する。上記の酸性電解水の製造、金属イオン除去ユニットの再生操作を１００回繰り返しても性能はほとんど変化せず、良好な吸着能を維持できる。

[0072]（実施例１１）

実施例１で得られる酸化されたグラフェン　３０ｇと平均粒径　１００ｎｍのマグネタイト（四酸化三鉄）の微粒子　６０ｇを水中で分散混合する。この混合物をろ過することにより、表面に磁性粒子が吸着してなる、磁性粒子と酸化されたグラフェンの複合体が得られる。

[0073]　塩化カルシウム　０．２ｇ／Ｌを含む被処理水　３ｍＬに対して、前記複合体　９０ｍｇを添加し、室温で１時間撹拌する。容器下方に磁石を置くことによりろ過することなく容易に沈殿物を得る。デカンテーションで上部の

水を分離し、水中のカルシウム量を原子吸光分析により定量する。その結果、カルシウムの吸着量は９０％である。

[0074] （実施例１２）

実施例１１で得られる磁性粒子と酸化されたグラフェンの複合体を水に分散させ、金属イオン除去ユニットに充填する。この実施例で使用する金属イオン除去ユニットとしては、図５で示す流動床を用いた金属イオン除去ユニット１１２とする。

[0075] ここで使用する金属除去ユニット１１２は、次のような構造を有するものである。金属イオン除去ユニット１１２は、このユニット本体の容器内部を、フィルター１５２，１５３により３つの区画に区分している。この３つの区画は、金属イオン除去ユニット１１２の上部領域１１２ａ、下部領域１１２ｂ、上部領域１１２ａおよび下部領域１１２ｂに挟まれ、磁性粒子と酸化されたグラフェンの複合体からなる吸着材１５１を充填した吸着領域、である。

[0076] そして、金属イオン除去ユニット１１２の下部領域１１２ｂには被処理水となるカルシウムイオンを含む水の供給ラインＬ１が接続されている。さらに、酸性電解水の供給ラインＬ５が接続されている。

[0077] また、上部領域１１２ａには開閉弁４２、４３を有する処理水の供給ラインＬ２、Ｌ３が接続され、処理水が電解槽１１へ供給されるようになっている。さらに、酸性電解水の排出ラインＬ６が接続されている。

[0078] また、吸着領域の上部に開閉弁４７を有する吸着材の供給ラインＬ１０が接続され吸着材１５１を供給するようになっている。吸着領域の下部には開閉弁４８を有する排出ラインＬ１１が接続され、吸着材１５１が外部へ排出されるようになっている。フィルター１５２および１５３は吸着材１５１が流出しないように、かつ、被処理水や酸性電解水は通水可能となる機能を有する多孔質体である。

[0079] この金属イオン除去ユニット１１２には、吸着材１５１を磁力により集めるための磁石６０が設けられている。この磁石６０は、金属イオン除去ユニ

ット１１２の外側面に配置させることで、内部に充填された吸着材１５１を集めることができるようにすればよい。図５において、磁石６０はリング状の磁石を模式的に断面図として示したものであり、上下動させることで、吸着材１５１に磁力を作用させるか否かを調整できるようになっている。この磁石６０は、永久磁石や電磁石等が例示できる。

[0080] 図１の電解水製造装置１０ａの金属イオン除去ユニット１２として、この金属イオン除去ユニット１１２を使用する電解水製造装置を構成する。

[0081] ７０ｐｐｍのカルシウムイオンを含有する水を金属イオン除去ユニット１１２に流すことにより、カルシウムイオンがほぼ除去された処理水を得ることができる。この処理水を電解槽１１に供給し、電解水製造装置を１０時間運転して、酸性電解水を得る。得られた酸性電解水槽１４中のｐＨ２の酸性電解水を金属イオン除去ユニット１１２に流すことにより再生操作を行うと、吸着材１５１の８５％が再生する。

[0082] 上記の酸性電解水の製造、金属イオン除去ユニットの再生操作を１００回繰り返して行っても、性能はほとんど変化せず、良好な吸着能を維持できる。また２００回の繰り返し処理後、磁石６０を上方に移動させ、金属イオン除去ユニット１１２における吸着材１５１の吸着領域下部に磁力を作用させる。これにより、吸着材１５１を吸着領域の下部に凝集させ、磁石６０を元の位置に戻して吸着材１５１を磁力から解放した後、開閉弁４８を開けることで、効率よく排出ラインＬ１１から吸着材１５１を外部に排出することができる。なお、吸着材１５１の吸着領域への充填は、開閉弁４７を開け、供給ラインＬ１０から吸着材１５１を供給することで容易にでき、吸着材１５１の交換を簡便な操作により達成できる。

[0083] （実施例１３）

実施例１で得られる酸化されたグラフェンと粒径０．５ｍｍの酸化ジルコニウムビーズを水中で混合し、ろ過することにより、酸化されたグラフェンが担持された酸化ジルコニウム粒子を得る。この酸化ジルコニウム粒子を水に分散させ、図６で示す金属イオン除去ユニット１２ａと１２ｂに充填する

。これらの金属イオン除去ユニットを図２の金属イオン除去ユニット１２の代わりに用いて、電解水製造装置を構成する。この場合の金属イオン除去ユニットはカラム式の固定床を用いる。なお、図６において、金属イオン除去ユニット１２ａ，１２ｂへの酸性電解水または塩水の供給については、吸着材再生水タンク７２としてまとめて示し、切り替えバルブ７１により金属イオン除去ユニット１２ａ，１２ｂに交互に供給できるようにしている。この吸着材再生水タンク７２は、図２に示した電解水製造装置のように、酸性電解水槽１４および塩水槽１３から供給してもよい。なお、酸性電解水または塩水は、電解水製造装置の生成物である酸性電解水や原料である塩水とは別に、金属イオン除去ユニットの再生用として独立して設けてもよい。

[0084] ７０ｐｐｍのカルシウムイオンを含有する水を供給ラインＬ１から切り替えバルブ７０により金属イオン除去ユニット１２ａに流すことにより、カルシウムイオンがほぼ除去された処理水を得ることができる。この処理水を供給ラインＬ２ａ，Ｌ３ａにより電解水製造装置の電解槽（陰極室１５、陽極室１６）に供給し、電解水製造装置を運転する。

[0085] 次いで、金属イオン除去ユニット１２ａにおける金属イオンの吸着が十分に行われたところで、切り替えバルブ７０によりカルシウムイオンを含有する水を金属イオン除去ユニット１２ｂに供給するように切り替え、これにより金属イオン除去ユニット１２ｂにより得られるカルシウムイオンがほぼ除去された処理水が得られる。この処理水を供給ラインＬ２ｂ、Ｌ３ｂにより電解水製造装置の電解槽（陰極室１５、陽極室１６）に供給し、電解水製造装置を継続して運転する。一方、このとき塩水とｐＨ２．５の酸性電解水を選択して、切り替えバルブ７１により金属イオン除去ユニット１２ａに流すことにより金属イオン除去ユニット１２ａ内の使用済の吸着材の再生操作を行う。再生に使用された酸性電解水と塩水は排出ラインＬ６ａから排出される。

[0086] 金属イオン除去ユニット１２ｂにおける金属イオンの吸着が十分に行われ、金属イオン除去ユニット１２ａの再生が完了した状態で、切り替えバルブ

７０によりカルシウムイオンを含有する水を金属イオン除去ユニット１２ａに供給するように切り替える。これと同時に、切り替えバルブ７１により塩水または酸性電解水を金属イオン除去ユニット１２ｂに流れるようにして、金属イオン除去ユニット１２ｂの再生操作を行うようにする。このように、金属イオン除去ユニット１２ａと１２ｂを交互に吸着除去、再生させることにより連続的な軟水化処理ができる。なお、バルブ４１ａ，４１ｂはバルブ４１に、バルブ４２ａ，４２ｂはバルブ４２に、バルブ４３ａ，４３ｂはバルブ４３に、供給ラインＬ２ａ，Ｌ２ｂは供給ラインＬ２に、供給ラインＬ３ａ，Ｌ３ｂは供給ラインＬ３に、それぞれ相当し、金属イオン除去ユニット１２ａ，１２ｂの吸着除去、再生の操作に応じて使用される。

[0087]（実施例１４）

実施例１で得られる酸化されたグラフェンと粒径０．５ｍｍの酸化ジルコニウムビーズを水中で混合し、ろ過することにより、酸化されたグラフェンが担持された酸化ジルコニウム粒子を得る。この酸化ジルコニウム粒子を水に分散させ、図６で示す金属イオン除去ユニット１２ａと１２ｂに充填する。これらの金属イオン除去ユニットを図２の金属イオン除去ユニット１２の代わりに用いて、電解水製造装置を構成する。この場合の金属イオン除去ユニットはカラム式の固定床を用いる。

[0088] ７０ｐｐｍのカルシウムイオンを含有する水を切り替えバルブ７０により金属イオン除去ユニット１２ａに流すことにより、カルシウムイオンがほぼ除去された処理水を得ることができる。この処理水を電解水製造装置の電解槽（陰極室１５、陽極室１６）に供給し、電解水製造装置を運転する。次いで、金属イオン除去ユニット１２ａにおける金属イオンの吸着が十分に行われたところで、切り替えバルブ７０によりカルシウムイオンを含有する水を金属イオン除去ユニット１２ｂに供給するように切り替え、これにより金属イオン除去ユニット１２ｂにより得られるカルシウムイオンがほぼ除去された処理水が得られる。この処理水を電解水製造装置の電解槽（陰極室１５、陽極室１６）に供給し、電解水製造装置を継続して運転する。一方、このと

きｐＨ２．５の酸性電解水を切り替えバルブ７１により金属イオン除去ユニット１２ａに流すことにより吸着材の再生操作を行う。実施例１３と同様に、金属イオン除去ユニット１２ａと１２ｂを交互に吸着除去、再生させることにより連続的な軟水化処理ができる。

[0089] （実施例１５）

実施例１で得られる酸化されたグラフェンと粒径０．５ｍｍの酸化ジルコニウムビーズを水中で混合し、ろ過することにより、酸化されたグラフェンが担持された酸化ジルコニウム粒子を得る。この酸化ジルコニウム粒子を水に分散させ、図６で示す金属イオン除去ユニット１２ａと１２ｂに充填する。これらの金属イオン除去ユニットを図２の金属イオン除去ユニット１２の代わりに用いて、電解水製造装置を構成する。この場合の金属イオン除去ユニットはカラム式の固定床を用いる。

[0090] ７０ｐｐｍのカルシウムイオンを含有する水を切り替えバルブ７０により金属イオン除去ユニット１２ａに流すことにより、カルシウムイオンがほぼ除去された処理水を得ることができる。この処理水を電解水製造装置の電解槽１５、１６に供給し、電解水製造装置を運転する。次いで、金属イオン除去ユニット１２ａにおける金属イオンの吸着が十分に行われたところで、切り替えバルブ７０によりカルシウムイオンを含有する水を金属イオン除去ユニット１２ｂに供給するように切り替え、これにより金属イオン除去ユニット１２ｂにより得られるカルシウムイオンがほぼ除去された処理水が得られる。この処理水を電解水製造装置の電解槽（陰極室１５、陽極室１６）に供給し、電解水製造装置を継続して運転する。一方、このとき塩水を切り替えバルブ７１により金属イオン除去ユニット１２ａに流すことにより吸着材の再生操作を行う。実施例１３と同様に、金属イオン除去ユニット１２ａと１２ｂを交互に吸着除去、再生させることにより連続的な軟水化処理ができる。

[0091] 以上、本発明のいくつかの実施形態を説明したが、これらの実施形態は例として掲示したものであり、発明の範囲を限定することは意図していない。

これら新規な実施形態は、その他の様々な形態で実施されることが可能であり、発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々の省略、置き換え、変更を行うことができる。これら実施形態やその変形は、発明の範囲や要旨に含まれるとともに、特許請求の範囲に記載された発明とその均等の範囲に含まれる。

符号の説明

[0092] １０ａ，１０ｂ…電解水製造装置、１１…電解槽、１２…金属イオン除去ユニット、１３…塩水槽、１４…酸性電解水槽、１５…陰極室、１６…陽極室、１７…中間室、２１…陰電極、２２…陽電極、２３，２４…多孔質隔膜、３０…電源、４１，４２，４３，４４，４５，４６，４７，４８，４９…開閉弁、５１…吸着材、６０…磁石、７０，７１…切り替えバルブ、７２…吸着材再生水タンク、１１２…金属イオン除去ユニット、１５１…吸着材、１５２，１５３…フィルター、Ｌ１，Ｌ２，Ｌ３，Ｌ５，Ｌ７，Ｌ１０，Ｌ１２…供給ライン、Ｌ４…循環ライン、Ｌ６，Ｌ８，Ｌ９，Ｌ１１…排出ライン。

請求の範囲

[請求項1] カルボキシル基およびフェノール性水酸基を有する、酸化されたグラフェンまたは酸化されたグラファイトを含有し、カルシウムイオンを含有する液中からｐＨ７で少なくとも一部のカルシウムイオンを吸着し、ｐＨ２から６の領域の酸性液中で吸着している少なくとも一部のカルシウムイオンを脱離する軟水機用吸着材。

[請求項2] ｐＨ２におけるカルシウムイオンの脱離量がｐＨ７における吸着量の７０％以上である請求項１記載の軟水機用吸着材。

[請求項3] ｐＨ６におけるカルシウムイオンの脱離量がｐＨ７における吸着量の１５％以上である請求項１または２記載の軟水機用吸着材。

[請求項4] 前記酸化されたグラフェンまたは酸化されたグラファイトの炭素原子と酸素原子の比が１対０．１から１対０．７である請求項１から３のいずれか１項記載の軟水機用吸着材。

[請求項5] 前記酸化されたグラフェンまたは酸化されたグラファイトの炭素原子と窒素原子の比が１対０．００１から１対０．３である請求項１から４のいずれか１項記載の軟水機用吸着材。

[請求項6] ゼータ電位が、ｐＨ７で負であり、ｐＨ２から６において前記ｐＨ７におけるゼータ電位よりも正の方向にシフトしている請求項１から５のいずれか１項記載の軟水機用吸着材。

[請求項7] ｐＨ２におけるｐＨ７に対するゼータ電位のシフト量が、前記ｐＨ７におけるゼータ電位の絶対値の５０％から１００％である請求項６記載の軟水機用吸着材。

[請求項8] 前記酸化されたグラフェンまたは酸化されたグラファイトが担体に担持されている請求項１から７いずれか１項記載の軟水機用吸着材。

[請求項9] 前記担体の平均一次粒径が１００μｍ以上５ｍｍ以下である請求項８記載の軟水機用吸着材。

[請求項10] ｐＨ７においてゼータ電位が０または負で、ｐＨ２から６においてゼータ電位が正の無機酸化物を含有する請求項１から９のいずれか１

項記載の軟水機用吸着材。

[請求項11] 磁性粒子を含有する請求項１から１０のいずれか１項記載の軟水機用吸着材。

[請求項12] 前記酸化されたグラフェンまたは酸化されたグラファイトがファイバー状である請求項１から１１のいずれか１項記載の軟水機用吸着材。

[請求項13] 請求項１から１２のいずれか１項記載の軟水機用吸着材を含有する軟水機。

[請求項14] 酸性水または塩水を流して、前記軟水機用吸着材を再生する手段を有する請求項１３記載の軟水機。

[請求項15] 前記酸化されたグラフェンまたは酸化されたグラファイトが磁性粒子を含有してなり、前記磁性粒子を外部から磁力を作用させ、凝集させるための磁石を備える請求項１３または１４記載の軟水機。

[請求項16] 少なくとも陽極室および陰極室を有する電解槽と、

前記陽極室および前記陰極室にそれぞれ配設した一対の電極と、

前記電極間に電圧を印加するための電源と、

水を前記陽極室および陰極室に供給する水供給ユニットと、

塩水を前記電解槽に供給する塩水供給ユニットと、

前記水供給ユニットにおいて前記電解槽に供給される水中の金属イオンを除去する金属イオン除去ユニットと、

前記金属イオン除去ユニットに、酸性電解水を流して前記金属イオン除去ユニットを再生する再生手段と、

を有する電解水製造装置。

[請求項17] 前記電解槽が、前記陽極室および前記陰極室の間に中間室を有し、

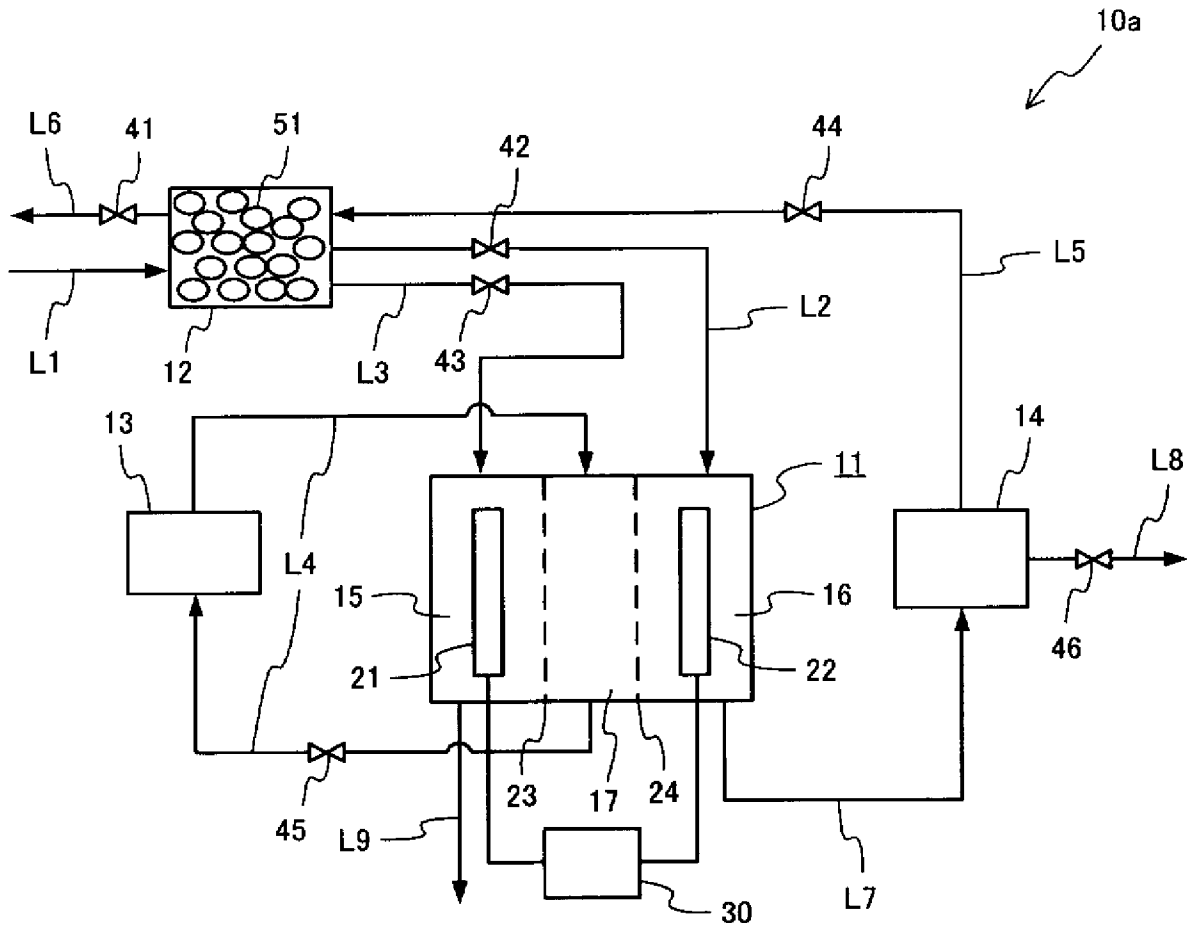
前記塩水供給ユニットが、塩水を前記中間室に供給する請求項１６記載の電解水製造装置。

[請求項18] 前記酸性電解水が、前記電解槽から得られる次亜塩素酸水である請求項１６または１７記載の電解水製造装置。

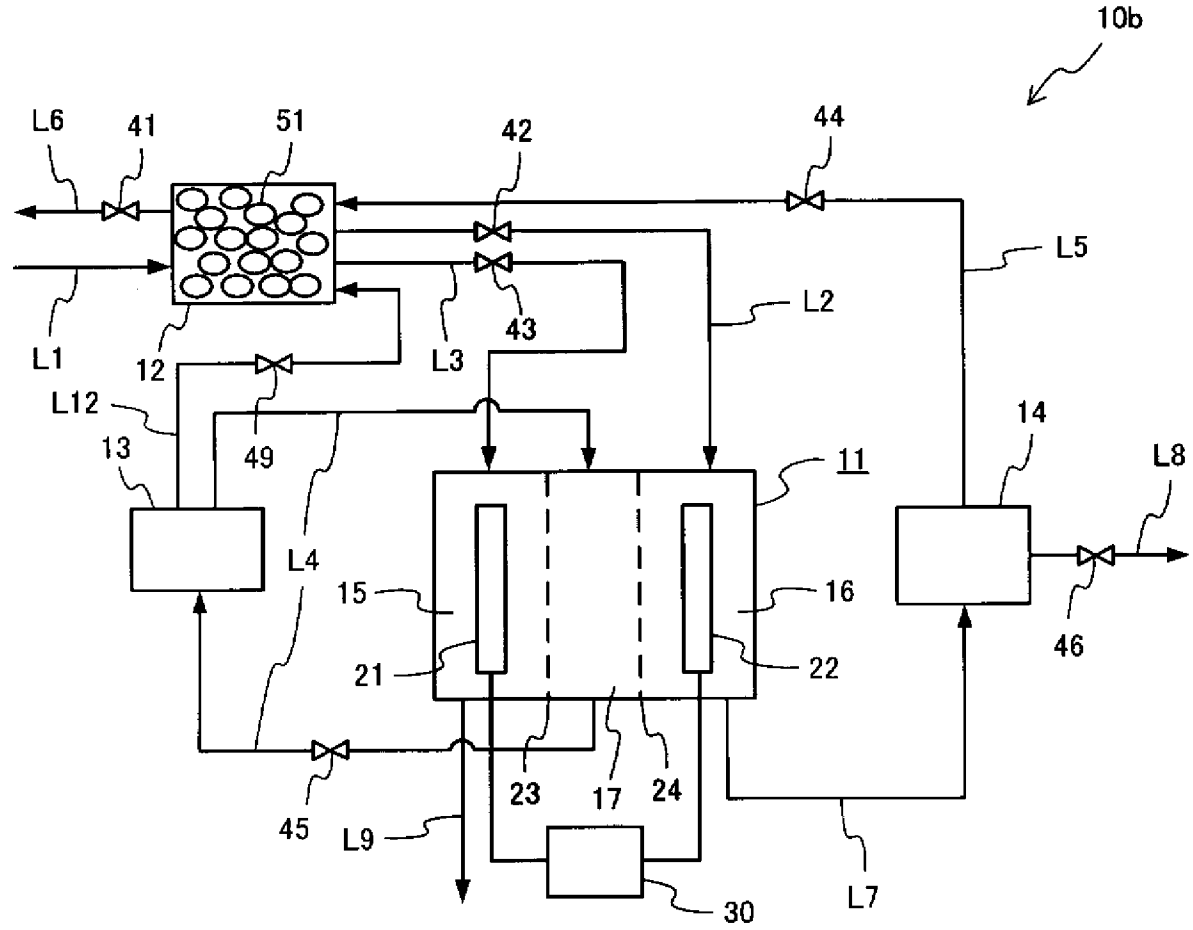
[請求項19] 前記金属イオン除去ユニットが、カルシウムイオンを含有する液中からｐＨ７で少なくとも一部のカルシウムイオンを吸着し、ｐＨ２から６の領域の酸性液中で吸着している少なくとも一部のカルシウムイオンを脱離する吸着材を含有する請求項１６から１８のいずれか１項記載の電解水製造装置。

[請求項20] 前記金属イオン除去ユニットが請求項１から１２のいずれか１項記載の軟水機用吸着材を含有する請求項１６から１９のいずれか１項記載の電解水製造装置。

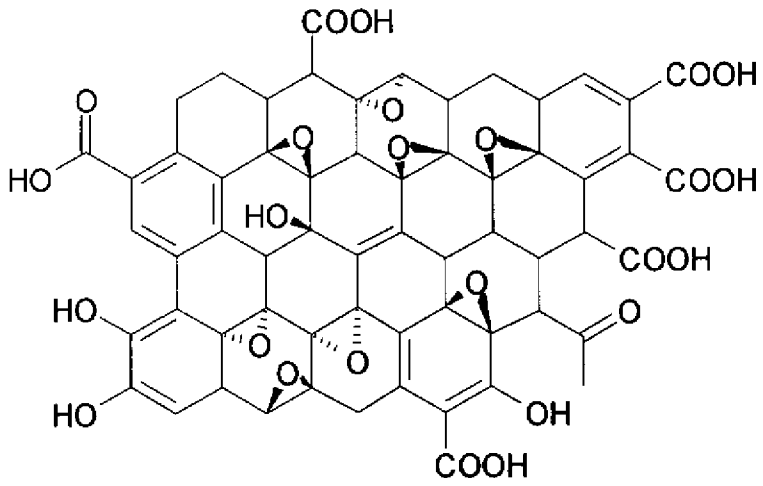
[図1]


10a
L6
41
51
42
44
L5
L1
12
L3
43
L2
13
14
L8
11
L4
15
16
21
22
46
45
L9
23
17
24
30
L7

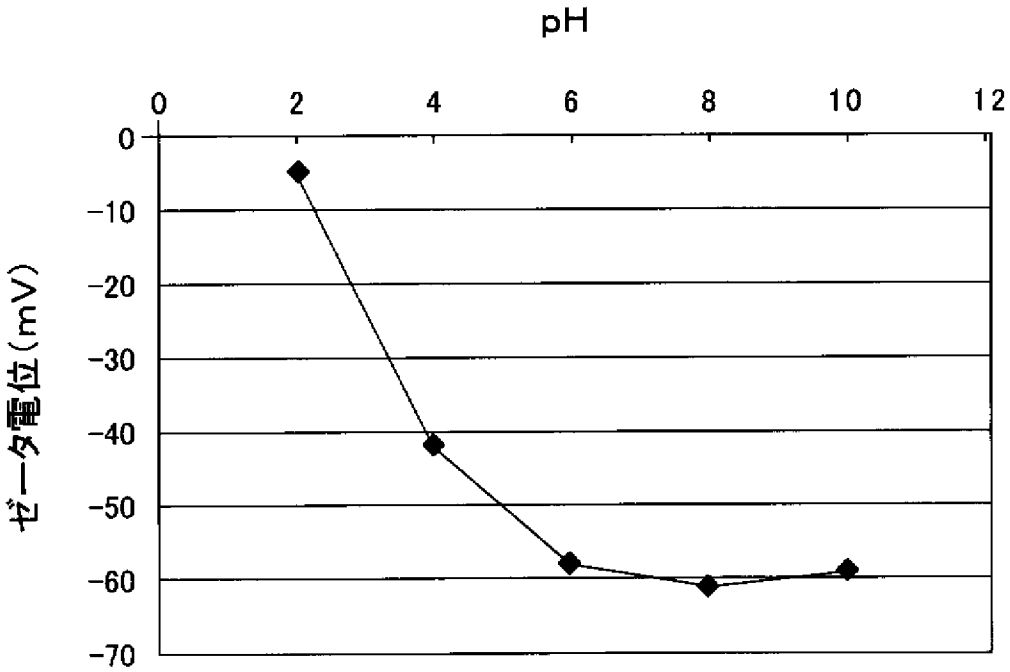
[図2]


10b
L6
41
51
42
44
L5
L1
12
L3
43
L2
L12
49
13
14
L8
11
L4
15
16
21
22
46
45
L9
23
17
24
30
L7

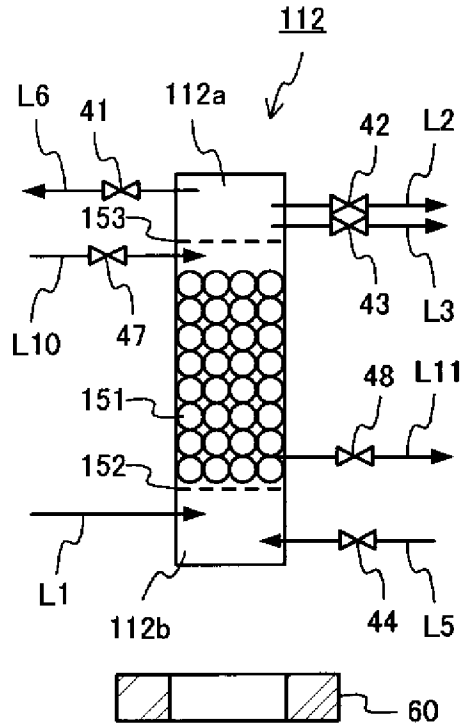
[図3]


COOH
COOH
COOH
COOH
HO
HO
HO
HO
OH
COOH
O

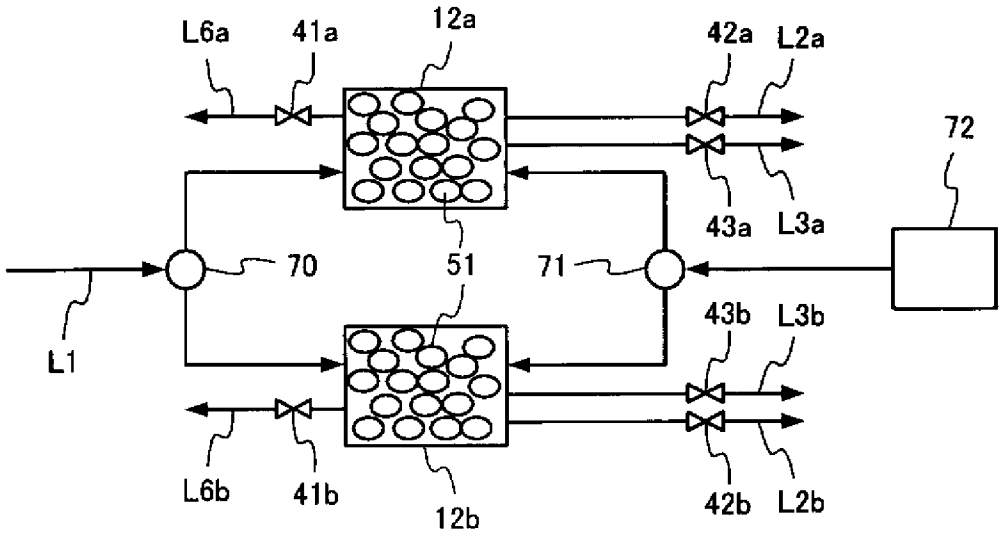
[図4]


pH
0
2
4
6
8
10
12
0
−10
−20
−30
−40
−50
−60
−70
ゼータ電位(mV)

[図5]


112
L6
41
112a
42
L2
153
43
L3
L10
47
48
L11
151
152
L1
112b
44
L5
60

[図6]


L6a
41a
12a
42a
L2a
72
43a
L3a
70
51
71
L1
43b
L3b
L6b
41b
12b
42b
L2b

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/006380

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01J39/24(2006.01)i, *B01J20/20*(2006.01)i, *B01J20/34*(2006.01)i, *C01B31/02*(2006.01)i, *C01B31/04*(2006.01)i, *C02F1/28*(2006.01)i, *C02F1/42*(2006.01)i, *C02F1/46*(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)
B01J39/00-49/02, B01J20/00-20/34, C02F1/28, C02F1/42, C02F1/46-1/48, C01B31/00-31/36, B01D15/00-15/08

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2008-538531 A (Seldon Technologies, L.L.C.), 30 October 2008 (30.10.2008), claims; paragraphs [0007] to [0073], [0093] to [0107], [0155] & WO 2006/115486 A1 paragraphs [007] to [095], [0121] to [0135], [0183]; claims & EP 1885647 A1 & CN 101198542 A	1-10,12-13 11,14,15, 19-20
Y	JP 2013-035743 A (Institute of National Colleges of Technology), 21 February 2013 (21.02.2013), claims; paragraph [0014] (Family: none)	11,15,19-20

☒ 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	Date of mailing of the international search report
18 January 2016 (18.01.16)	26 January 2016 (26.01.16)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/006380

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 48-048394 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology, Nobuto OTA), 09 July 1973 (09.07.1973), claims; example 1 (Family: none)	14
Y	JP 2004-121969 A (Kurita Water Industries Ltd.), 22 April 2004 (22.04.2004), claims; example 1; fig. 1 (Family: none)	16-20
Y	JP 2005-296878 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 27 October 2005 (27.10.2005), claims; fig. 1 to 2 (Family: none)	16-20
Y	JP 2013-075259 A (Kurita Water Industries Ltd.), 25 April 2013 (25.04.2013), claims; paragraph [0037] (Family: none)	16-20
A	JP 54-026293 A (Osaka Soda Co., Ltd.), 27 February 1979 (27.02.1979), claims; page 2, lower right column, lines 12 to 20 (Family: none)	1

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／００６３８０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01J39/24(2006.01)i, B01J20/20(2006.01)i, B01J20/34(2006.01)i, C01B31/02(2006.01)i, C01B31/04(2006.01)i, C02F1/28(2006.01)i, C02F1/42(2006.01)i, C02F1/46(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01J39/00-49/02, B01J20/00-20/34, C02F1/28, C02F1/42, C02F1/46-1/48, C01B31/00-31/36, B01D15/00-15/08

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　１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報　１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０１６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）

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	関連する請求項の番号
X	JP 2008-538531 A（セルドン　テクノロジーズ，エルエルシー）2008.10.30,	1-10,12-13
Y	特許請求の範囲,段落 0007-0073,段落 0093-0107,段落 0155 & WO 2006/115486 A1, 段落 007-095,段落 0121-0135,段落 0183, クレーム & EP 1885647 A1 & CN 101198542 A	11,14,15, 19-20

☑　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
「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
「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
「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）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「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
「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
「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
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１８．０１．２０１６	２６．０１．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｑ　９６３０
目代　博茂
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４６８

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	関連する請求項の番号
Y	JP 2013-035743 A（独立行政法人国立高等専門学校機構）2013.02.21,特許請求の範囲,段落 0014（ファミリーなし）	11,15,19-20
Y	JP 48-048394 A（工業技術院長　太田暢人）1973.07.09,特許請求の範囲, 実施例 1（ファミリーなし）	14
Y	JP 2004-121969 A（栗田工業株式会社）2004.04.22,特許請求の範囲,実施例 1,図 1（ファミリーなし）	16-20
Y	JP 2005-296878 A（日立マクセル株式会社）2005.10.27,特許請求の範囲,図 1-2（ファミリーなし）	16-20
Y	JP 2013-075259 A（栗田工業株式会社）2013.04.25,特許請求の範囲,段落 0037（ファミリーなし）	16-20
A	JP 54-026293 A（大阪曹達株式会社）1979.02.27,特許請求の範囲,2 頁右下欄 12-20 行（ファミリーなし）	1