

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-296932

(P2005-296932A)

(43) 公開日 平成17年10月27日(2005.10.27)

(51) Int.Cl.⁷

C O 2 F 1/42

A O 1 K 63/04

B O 1 J 20/20

C O 2 F 1/28

F I

C O 2 F 1/42

A O 1 K 63/04

B O 1 J 20/20

B O 1 J 20/20

C O 2 F 1/28

テーマコード (参考)

2 B 1 0 4

4 D 0 2 4

4 D 0 2 5

4 G 0 6 6

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願2004-348584 (P2004-348584)

(22) 出願日 平成16年12月1日 (2004.12.1)

(31) 優先権主張番号 特願2003-407705 (P2003-407705)

(32) 優先日 平成15年12月5日 (2003.12.5)

(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(31) 優先権主張番号 特願2004-73794 (P2004-73794)

(32) 優先日 平成16年3月16日 (2004.3.16)

(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000231431

日本植生株式会社

岡山県津山市高尾573番地の1

(74) 代理人 100074273

弁理士 藤本 英夫

(72) 発明者 林 聡

岡山県津山市高尾573番地の1 日本植
生株式会社内

(72) 発明者 横山 理英

岡山県津山市高尾573番地の1 日本植
生株式会社内

Fターム(参考) 2B104 EE11 EE12

4D024 AA06 AB04 AB13 BA03 BA11

BB01 BB07 BB08 BC01 CA01

DA07 DB19

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水槽水浄化材並びにこれを用いた水槽水浄化方法および装置

(57) 【要約】

【課題】 安価で環境に優しく陰イオン吸着性に優れた水槽水浄化材およびこれを用いた水槽水浄化方法を提供すること。

【解決手段】 原料植物5を炭化処理して得られる炭化物9に酸溶液12を接触させることにより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。

【選択図】 図1



【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水槽水浄化材。

【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水槽水浄化材。

【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 に記載の水槽水浄化材。

【請求項 4】

酸溶液の濃度が 0.01 mol/L 以上である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の水槽水浄化材。

【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水槽水浄化材。

【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 $2\% \sim 25\%$ 含有させてある請求項 5 に記載の水槽水浄化材。

【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 に記載の水槽水浄化材。

【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水槽水浄化材。

【請求項 9】

原料植物の炭化処理温度が $400 \sim 1000$ である請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の水槽水浄化材。

【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水槽水浄化材から、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水槽水浄化材。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の浄化材を用いて水槽水を浄化することを特徴とする水槽水浄化方法。

【請求項 12】

水槽水が循環する循環流路を備え、この循環流路中に請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の浄化材を設けて水槽水を浄化するように構成してあることを特徴とする水槽水浄化装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、主に水棲生物や両棲生物を飼育するための生物飼育用水槽（例えば、水族館の水槽や業務用あるいは家庭用水槽）の水槽水の浄化に用いられ、硝酸イオン等の陰イオンを吸着する水槽水浄化材並びにこれを用いた水槽水浄化方法および装置に関する。

【背景技術】

【0002】

10

20

30

40

50

魚類は尿中の含窒素性終末産物として、アンモニア、尿素、クレアチンをこの順に多く排泄する。そして、一般に淡水魚は尿量が多いが、含窒素性終末産物が少なく、逆に海産魚は尿量は少ないものの総窒素量が多い傾向にある。尿素はそれ自体は無害であるが、水中で速やかに分解されることにより、強い毒性を有するアンモニアと二酸化炭素になる。また、水中のアンモニア (NH_3) はそのままの形で存在したり、溶解してアンモニウムイオン (NH_4^+) になったりするが、その割合は全アンモニア量と水温および pH 値によって定まる。そして、全アンモニアの毒性はその量と水温と pH が高いほど強くなる。

【0003】

さらに、アンモニアは細菌などの作用によって酸化(硝化)されて亜硝酸になるが、その中毒にかけると、魚類の血液の酸素輸送能力が低下し、アンモニア中毒と同じ症状が現れる。その許容量は亜硝酸性窒素で 1 ~ 2 ppm とされている。次いで、亜硝酸がさらに酸化すると硝酸となり、この硝酸の許容量はニジマスの場合で 370 ppm、ウナギやヒラメの場合は 300 ~ 400 ppm とされている。

【0004】

ところが、魚類の飼育水は循環させることが多いので硝酸はたまる一方であり、その濃度が数百~数千 ppm になることがある。また、近年は工場排水や生活排水などにも硝酸性窒素や亜硝酸性窒素が含まれているので、これが海水や上水に含まれる硝酸イオンや亜硝酸イオンの量を引き上げることもあった。

【0005】

上述したことから明らかなように、前記生物飼育用水槽内において、魚などアンモニアや尿素を排泄する生物を飼育する場合、水槽水を放置しておく、と、硝酸性窒素や亜硝酸性窒素の濃度が生物にとって有害となる程度にまで高まるので、従来より、水槽水の浄化処理が行われている。

【0006】

例えば、水槽水を清浄に保つためのものとして、特許文献 1 に示す浄化システムがある。この浄化システムは、水槽水中の亜硝酸性窒素を硝酸性窒素に変換するための硝化槽と、バイオエレクトロ脱窒法によって前記水槽水に含まれる硝酸性窒素を除去する脱窒槽とを備えている。そして、前記浄化システムによれば、硝化槽および脱窒槽によって、水棲生物に悪影響を与えずに、水槽水中の亜硝酸性窒素および硝酸性窒素を除去することができる。

【特許文献 1】特開 2001 - 157527 号公報

【特許文献 2】特開 2002 - 125515 号公報

【特許文献 3】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】

【0007】

しかし、特許文献 1 に記載された浄化システムでは、専用の硝化槽および脱窒槽を必要とするので高価となり、水槽水中の硝酸性窒素や亜硝酸性窒素を低コストで除去することができないのが現状である。

【0008】

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、調湿材、河川浄化材、土壌改良材などとして広く用いられ、例えば、排ガス中の塩素系ガスや硫酸化合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などはほとんど吸着しない。

【0009】

この発明は、上述の事柄に留意してなされたもので、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水槽水浄化材並びにこれを用いた水槽水浄化方法および装置を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、酸溶液を炭化物に接触させて得られた素材について検討した結果、炭化処理温度や前記酸溶液の濃度にも依るが、この素材が優れた陰イオン吸着性能を持つことを知見するに至った。

【0011】

すなわち、例えば、原料植物を炭化処理して得られる炭化物である木炭に、塩酸（ HCl ）、硫酸（ H_2SO_4 ）等の酸溶液を接触（酸処理）させれば、この素材に陰イオン吸着能が発現される。これは、原料植物の炭化物の微細孔壁面に存在する官能基に、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。

【0012】

したがって、第1発明の水槽水浄化材は、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）。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率的である。また、前記酸溶液としては、例えば、水に溶けたときに水素イオンを生じる物質を含む水溶液である HCl 溶液や H_2SO_4 溶液などが挙げられる。

【0013】

また、本発明者らは、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（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）の飽和水溶液（石灰水）または懸濁液（石灰乳）を含浸させて、原料植物に Ca を導入処理しておき、その後、この Ca 導入材を炭化し、得られた Ca 導入炭を HCl 、 H_2SO_4 等の酸で処理（酸溶液を接触処理）すると、より優れた陰イオン吸着特性が得られることを見出した。

【0014】

すなわち、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を用いる場合、図11（A）に示すように、原料植物としての木質チップ5を石灰水18に浸漬して石灰水18に接触させると、石灰水18中の Ca が木質チップ5に導入され、同図（C）に示すように、 Ca 導入チップ16が得られる。これは、同図（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。なお、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、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0.1重量%～50重量%が好ましく、0.2重量%～10重量%がより好ましい。

【0015】

続いて、前記 Ca 導入チップ16を、図12（A）に示すように炭化すると、同図（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（同図（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〔同図（C）参照〕と考えられる。この場合、 Ca 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〔同図（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き出すものと考えられる。

【0016】

その後、図13（A）に示すように、 Ca 導入炭21を酸溶液である HCl 溶液12に浸漬すると、同図（B）および（C）に示すように、 Ca 導入炭21の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、同図（D）に示すように、前記官能基に塩化物イオン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21Sが得られると考えられる。そして、このようにして得られる酸処理 Ca 導入炭21Sは、第1発明の浄化材と比べて、多くの官能基を有するので、その陰イオン吸着特性がより優れたものとなる。なお、 Ca 導入炭21を酸溶液12

10

20

30

40

50

に浸漬させて上記酸処理を行う場合、減圧下で行うのが好ましく、 $1330\text{ Pa} \sim 13.3\text{ Pa}$ の圧力範囲で行うのが好ましい。

【0017】

以上のことから、第2発明の水槽水浄化材は、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）。ここで、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）。なお、原料植物にカルシウムイオンを含む溶液（例えば石灰水等）を接触させる方法としては、前記溶液の滴下、塗布、吹付け、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率的である。

10

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 $0.03 \sim 30$ 重量%、より好ましくは $0.1 \sim 7.0$ 重量%含まれるものが好適である。

【0018】

なお、第1発明のように、植物原料に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、植物原料に予めCaを導入してある場合には、炭化処理過程で、温度および時間を制御すれば炭化物の官能基をより多く生成させることができる。

【0019】

詳しくは、予めCaを導入した植物原料を炭化するに際して、約 $650 \sim 750$ の炭化処理温度を例えば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。すなわち、Caを導入した場合、電子顕微鏡で観察すると、約 $650 \sim 750$ 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面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面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 $650 \sim 750$ 、特に約 700 を挙げることができる。

20

30

【0020】

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 、 H_2SO_4 といった、水槽水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、 0.01 mol/L 以上（請求項4）が好ましい。これは、酸溶液濃度が 0.01 mol/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 $0.01\text{ mol/L} \sim 20\text{ mol/L}$ であり、好ましくは $0.1\text{ mol/L} \sim 10\text{ mol/L}$ 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。

40

【0021】

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。

【0022】

したがって、第3発明の水槽水浄化材は、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

50

の塩化物イオンが陰イオン交換能を発現するため、炭化物は水槽水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させることが最も効率的である。

【0023】

上記第3発明の水槽水浄化材において、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。

10

【0024】

すなわち、例えば、図23(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。

20

【0025】

続いて、前記 CaCl_2 導入チップ101を、図24(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。

30

【0026】

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。

【0027】

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。

40

【0028】

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23および図24に示したようにして得られた浄化材(CaCl_2 炭)1を、図25(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

50

れ、陰イオン吸着能を高めることができる。

【0029】

具体的には、前記金属塩化物として CaCl_2 または BaCl_2 が挙げられる（請求項8）。

【0030】

なお、上記第1発明～第3発明の水槽水浄化材における原料植物としては、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、籾殻、椰子、ピンロウジュ、ジュート、藁、ミカンやリンゴの皮、ミカンやリンゴの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。

10

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。

20

【0031】

そして、上記いずれの発明においても、原料植物の炭化处理温度は、400～1000であることが好ましい（請求項9）。これは、炭化处理温度が400を下回ると、微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、炭化处理温度としてより好ましくは500～900であり、最も好ましいのは約650～750である。

【0032】

また、吸着対象の陰イオンを吸着した水槽水浄化材から、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）ことで、水槽水浄化材を繰り返し再生使用することができる。なお、この発明の水槽水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。

30

【0033】

そして、第4発明の水槽水浄化方法は、請求項1～10のいずれかに記載の浄化材を用いて水槽水を浄化することを特徴とする（請求項11）。前記浄化材は、そのままの形状で使用することもできるが、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水槽水浄化体とし、この水槽水浄化体を水槽水と十二分に接触しうる状態に設置することにより、前記水槽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水槽水浄化体としてもよい。

40

【0034】

第5発明は、第4発明のより具体的な構成を示すもので、この発明の水槽水浄化装置は、水槽水が循環する循環流路を備え、この循環流路中に請求項1～10のいずれかに記載の浄化材を設けて水槽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）。上記水槽水浄化装置によれば、水槽水が浄化材に効率よく接触するので、水槽水中

50

の陰イオンを確実に吸着・除去することができ、水槽水を飼育に良好な状態で長期間維持することができる。また、水槽水浄化材には、セラミック粒等、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】

【0035】

請求項1に係る発明では、優れた陰イオンの吸着性能を有し、安価に製造することができる水槽水浄化材が得られる。しかも、得られる水槽水浄化材は、その製造に用いる酸溶液を中和すれば、その製造時の排水処理などになんらの環境問題を生ずることはなく、極めて環境に優しい。

【0036】

また、請求項2に係る発明では、上記の効果を奏するだけでなく、原料植物をカルシウム導入処理した後炭化する際に、炭化処理温度を適宜に設定することにより、陰イオン吸着性能をさらに向上させることのできる水槽水浄化材が得られ、その陰イオン吸着特性は、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ものとなる。

【0037】

請求項3～10に係る発明でも、所望の陰イオン吸着性能を有し、また、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いるとともに、安価に製造することができる水槽水浄化材が得られる。

【0038】

さらに、請求項11および12に係る水槽水浄化方法および装置では、例えば、前記水槽水浄化材を粒体状に加工してこれを多数適宜の網籠などの容器に収容したり、あるいは、水槽水浄化材を粉体状に加工してこれを不織布に付着させるなどして、水槽水浄化体とし、この水槽水浄化体を水槽水と十二分に接触するように設置することにより、水槽水中の陰イオンが確実に吸着される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0039】

図1～図4は、この発明の第1実施例を示す。まず、図1(A)は、この発明の水槽水浄化材(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。そして、図1(B)は、チップ状の浄化材1を適宜径の粒体(ペレット)1aに形成した例を示し、図2は、前記チップ状の浄化材1を適宜径の粒体(ペレット)1aに形成したものを、例えば、外観視直方体形状の網籠2に収容して水槽水浄化体3とした例を示している。ここで、網籠2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1a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、4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2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1aを交換または補充することができるように構成されている。

【0040】

前記浄化材1を製造する装置および方法について、図3および図4を参照しながら説明する。図3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。

【0041】

そして、図3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

10

20

30

40

50

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。

【0042】

また、図3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。

【0043】

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4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）。 10

【0044】

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。

【0045】

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）。この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 20
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。

【0046】

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2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、図2に示すような水槽水浄化
体3が得られる（ステップS16）。 30

【0047】

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に酸溶液12を接触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たが、原料植物5として、カルシウム導入処理したものを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5および図6を参照しながら説明する。

【0048】

まず、図5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3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3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、この実施例では、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）18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。 40

【0049】

また、図5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。

【0050】

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 6 をも参照しながら説明すると、まず、檜や杉等の針葉樹を 10 mm 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 S 2 1）。

【0051】

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、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好ましい。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 S 2 2）。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、溶液 18 としては、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。

10

【0052】

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 S 2 3）。

【0053】

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 S 2 4）。これによって、Ca 導入炭化チップ（Ca 導入炭）21 が得られる。

【0054】

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 5 mol/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 S 2 5）。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 の微細孔表面の CaCO_3 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 21 S が得られる。

20

【0055】

前記酸処理後の Ca 導入酸処理炭化チップ 21 S 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 S 2 6）。この場合、Ca 導入酸処理炭化チップ 21 S 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ことはいうまでもない。

30

【0056】

そして、前記乾燥処理後の Ca 導入酸処理炭化チップ 21 S 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 S 2 7）。そして、例えば、金網よりなる網籠 2 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、図 2 に示すような水槽水浄化体 3 が得られる（ステップ S 2 8）。

【0057】

上記水槽水浄化体 3 は、図 2 に例示したものに限られるものではなく、例えば、図 7 に示すように、例えば、ポリエチレンなどのような耐腐食性素材からなる網袋 22 内に図 1 に示したチップ状の浄化材 1 や図 3 または図 5 に示したペレット状の浄化材 1a を多数収容してマット状の水槽水浄化体 23 を構成してもよい。この場合、網袋 22 の開口（図示していない）を開閉自在できるようにして、浄化材 1 または 1a 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。

40

【0058】

また、図 8 および図 9 は、水槽水浄化体のさらに他の例を概略的に示すもので、図 8 に示すものにおいては、透水性のある不織布シート 24 の一方の面全体に、図 9（A）に示すように、ペレット状の浄化材 1a を適宜の接着剤を用いて固着してシート状の水槽水浄化体 25 としたものである。また、このシート状の水槽水浄化体 25 において、図 9（B）に示すように、不織布シート 24 の両面に浄化材 1a を固着するようにしてもよい。

50

【 0 0 5 9 】

また、図示は省略するが、粉体状の浄化材 1 b を透水性シートとなる原料に混入するようにして水槽水浄化体を構成してもよい。

【 0 0 6 0 】

ここで、前記浄化材 1 の硝酸性窒素、亜硝酸性窒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。

【 0 0 6 1 】

〔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 5 0 m g / L (5 0 p p m) の硝酸溶液および亜硝酸溶液 5 0 m L (標準液) をそれぞれ 5 つ用意し、

(1) 木質チップ 5 を 7 0 0 で炭化させた比較例に用いる木炭 9 を 2 0 0 m g 、
(2) 木質チップ 5 を 7 0 0 で炭化させた木炭を 1 m o l / L の F e C l ₃ 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 2 0 0 m g 、

(3) 木質チップ 5 を 7 0 0 で炭化させた木炭を 5 m o l / L の H C l 溶液に浸漬させた後、水洗いした酸処理木炭 9 S を 2 0 0 m g 、

(4) 木質チップ 5 を 5 重量 % の石灰水 1 8 に浸漬した後 7 0 0 で炭化させた木炭を 5 m o l / L の H C l 溶液に浸漬させた C a 導入酸処理木炭 2 1 S を 2 0 0 m g 、

(5) 比較例に用いる陰イオン交換樹脂 2 0 0 m g 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 2 0 0 r p m 、 2 0 の条件下で、1 0 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。

【 0 0 6 2 】

〔結果〕

図 1 0 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 7 0 0 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 . 7 5 m g / g および 2 . 3 5 m g / g 吸着した。また、(3) の酸処理木炭 9 S は、硝酸性窒素および亜硝酸性窒素をそれぞれ 2 . 5 0 m g / g および 2 . 2 0 m g / 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 1 0 . 8 0 m g / g および 1 0 . 0 0 m g / g 吸着した。一方、木質チップ 5 を石灰水 1 8 に浸漬した後炭化し、続いて、H C l 溶液に浸漬させてなる (4) の C a 導入酸処理木炭 2 1 S は、硝酸性窒素および亜硝酸性窒素をそれぞれ 1 0 . 7 5 m g / g および 9 . 8 0 m g / 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。

【 0 0 6 3 】

そして、前記 C a 導入酸処理木炭 2 1 S 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 1 4 (A) に示すように、C a 導入酸処理木炭 2 1 S を硝酸溶液 2 6 に漬けると、C a 導入酸処理木炭 2 1 S 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前記官能基に結合した塩化物イオン (同図 (B) 参照) と硝酸溶液 2 6 中の硝酸イオンが交換され (同図 (C) 参照) 、硝酸イオンが C a 導入酸処理木炭 2 1 S に吸着される (同図 (D) 参照) 。そして、同図 (E) は、同図 (D) に示す C a 導入酸処理木炭 2 1 S を K C l (または N a C l) 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 K C l (または N a C l) 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。

【 0 0 6 4 】

《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 9 S または C a 導入酸処理木炭 2 1 S の試料を 1 m o l / L の K C l (または N a C l) 溶液で洗浄し、さらに水洗いした。続

10

20

30

40

50

いて、標準液を交換して硝酸性窒素濃度が50 mg/Lの硝酸溶液50 mLを用意し、水洗いした200 mg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200 rpm、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。

【0065】

次に、1回目の再生試験で用いた前記試料を1 mol/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50 mg/Lの硝酸溶液50 mLを用意し、前記水洗いした200 mg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50 mLに入れ、例えば200 rpm、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。

10

【0066】

〔結果〕

酸処理木炭9 S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21 S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

20

【0067】

以上のことから、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9 SおよびCa導入酸処理木炭21 S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9 SおよびCa導入酸処理木炭21 S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。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9 SおよびCa導入酸処理木炭21 Sをそれぞれ使用しても、再生する原理は同じである。

30

【0068】

上述のように、この発明の浄化材1は、硝酸性窒素、亜硝酸性窒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を例えば鑑賞用水槽など実際の生物飼育用水槽に適用した例について、以下に説明する。

40

【0069】

図15は、この発明の第3実施例に係る水槽水浄化装置（以下、単に浄化装置という）30を水槽31に適用した例を示す。この図において、水槽31は適宜の素材を用いて透明に形成された鑑賞用水槽で、内部に水（この実施例では淡水）32および金魚など適宜の水棲生物33を収容することができるよう構成されている。

【0070】

一方、浄化装置30は、水槽31内の水、すなわち水槽水32を循環させるための水路34と、前記水槽水32を浄化するための浄化手段35とを備えている。

【0071】

水路34は、一端部36が水槽31の側壁下部に接続され、また、途中で循環用ポンプ

50

３７が設けられている。そして、この水路３４の他端側に浄化手段３５が設けられている。

【００７２】

浄化手段３５は、水槽水３２を濾過するための例えば市販のフィルタ３８と、図２に示すように構成された水槽水浄化体３とを上側からこの順に積層した状態でケース３９内に収容してなり、このケース３９の底部には水槽３１へのパイプ４０が設けられている。

【００７３】

上記の構成からなる浄化装置３０が設置された水槽３１では、水槽３１内の水槽水３２が、水槽３１の下部から水路３４内に送られた後、ケース３９内にその上方から導入され、フィルタ３８および水槽水浄化体３を経て浄化された水槽水３２がパイプ４０を経て再び水槽３１内に戻ってくる。ここで、水槽水３２が浄化手段３５を通過する際に、もれなく網籠２内の浄化材１ａに接触するように構成してあるので、水槽水３２中の硝酸性窒素、亜硝酸性窒素等の陰イオンが浄化材１ａに吸着される。

10

【００７４】

前記水槽水浄化体３は、種々の形態で設置することができる。例えば、図１６に示すように、フックなどの係止部材４１を用いて、水槽水浄化体３を水槽３１の側壁上端から吊り下げ、網籠２内の浄化材１ａの全部が水槽３１内の水槽水３２中に浸漬する状態となるように配置してもよい。

【００７５】

また、図１７に示すように、水槽水浄化体３に、適宜のフロート４２を付設し、網籠２内の浄化材１ａの全部が水槽水３２の水面よりも下位に位置しこれと接するようにしてもよい。このように構成した場合、図１７中において矢印Ａで示す水流によって、網籠２内の浄化材１ａが水槽水３２内を泳動し、水槽水３２と浄化材１ａとが十二分に接触することにより、水槽水３２中の硝酸性窒素、亜硝酸性窒素等の陰イオンが浄化材１ａに吸着される。また、このことは図１６に示すように構成した場合についても同様である。

20

【００７６】

さらに、図１８に示すように、水槽３１内に支持部材４３を立設し、この支持部材４３に水槽水浄化体３を水平に固定してもよい。

【００７７】

また、図１９に示すように、流路３４内に水槽水浄化体３を挿入設置してもよい。この場合、水槽水浄化体３が流路３４内を容易に移動しないように固定するのが好ましい。

30

【００７８】

上記図１６～図１９に示した水槽水浄化体３の設置個数は任意である。

【００７９】

そして、図２０に示すように、図８に示したシート状の水槽水浄化体２４を、適宜のケース４４内に積層して水槽水浄化体４５とし、これを、例えば、水槽３１の側壁に設けられた水路３４への出口を覆うように設けてもよい。

【００８０】

なお、図１５～図２０に示す実施例において、水槽３０内において飼育する対象としては、魚介類などの水棲生物に限られず、亀などの両棲類であってもよい。また、海水魚など海水中に生息する生物を飼育対象としてもよく、この場合、水槽水３２としては海水を用いればよい。そして、水槽水３２が海水である場合、その塩化物イオン濃度の影響により、浄化材１ａの陰イオン吸着性能が若干低下することになるが、通常の海水における塩化物イオン濃度であれば、浄化材１ａは十分に陰イオン吸着効果を発揮することを本発明者らは確認している。

40

【００８１】

また、図１５～図２０に示す実施例では、流路３４を設けて水槽水３２を循環させるようにしているが、このような構成に限られず、例えば、水槽水３２を循環させることなく、水槽３１内に水槽水浄化体３を設けるだけでもよく、この場合でも、水槽水浄化体３によって水槽水３２を浄化することができる。

50

【0082】

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をを用いているが、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21および図22を参照しながら説明する。

【0083】

まず、図21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5に示した符号と同一符号は同一物である。そして、図21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、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 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。

10

【0084】

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。

【0085】

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。

20

【0086】

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。

【0087】

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。

30

【0088】

次に、図21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21および図22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）。

【0089】

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 CaCl_2 溶液91内に例えば、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好ましい。これによって、 CaCl_2 溶液91が木質チップ5に染み込むことができ、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）。

40

【0090】

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）。

【0091】

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。

50

【0092】

前記浄化材1は、処理槽97に供給され、処理槽97内の $0.01\text{mol/L} \sim 11\text{mol/L}$ （例えば 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（ CaCl_2 ）の結晶を除去できるとともに、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。

【0093】

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、浄化材1を湿潤状態で使用するときには、乾燥処理をしないこともある。

【0094】

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）。

【0095】

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。例えば、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。

【0096】

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 CaCl_2 を挙げているが、 BaCl_2 や MnCl_2 等でもよい。

【0097】

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もよい。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。

【0098】

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。

【0099】

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び試験結果について説明すると、以下の通りである。

【0100】

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°C 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°C で1時間加熱し炭化させ、その後、 1mol/L の FeCl_3 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 BaCl_2 溶液に浸漬した後 700°C で1時間加熱し炭化させて得られた BaCl_2 炭
- （5）木質チップ5を10重量%の BaCl_2 溶液に浸漬した後 700°C 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 BaCl_2

10

20

30

40

50

CaCl_2 炭

(6) 木質チップ5を10重量%の CaCl_2 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 CaCl_2 炭

(7) 木質チップ5を10重量%の CaCl_2 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 CaCl_2 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。

【0101】

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。

【0102】

図27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对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 BaCl_2 炭と(5)の HCl 処理 BaCl_2 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 CaCl_2 炭と(7)の HCl 処理 CaCl_2 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。

【0103】

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26(A)に示すように、浄化材(CaCl_2 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 NO_3 イオンが交換され(同図(C)参照)、 NO_3 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。

【0104】

また、図26(E)は、 NO_3 イオンを吸着して同図(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 NO_3 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、 NO_3 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 NO_3 イオン)を吸着した浄化材1から、吸着した陰イオン(NO_3 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 NO_3 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(NO_3 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、 NO_3 イオンは、上記 Cl イオンに代えて SO_4 イオンとイオン交換されることとなる。

【0105】

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(CaCl_2

10

20

30

40

50

溶液) 9 1 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 CaCl_2 溶液 9 1 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 50 mg/L (50 ppm) の硝酸性窒素溶液 50 mL (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 CaCl_2 溶液 6 1 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 CaCl_2 溶液 9 1 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 28 に示す。

10

【0106】

図 28 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 CaCl_2 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 28 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。

【0107】

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。

【0108】

まず、浄化材 1 として、木質チップ 5 を 10 重量%の CaCl_2 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 CaCl_2 炭を 200 mg 用意した。そして、この CaCl_2 炭を、硝酸性窒素の濃度が 50 mg/L (50 ppm) の硝酸性窒素溶液 50 mL (標準液) に投入し、 200 rpm 、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 CaCl_2 炭による硝酸性窒素の吸着量を計算した(初回)。

20

【0109】

続いて、前記 CaCl_2 炭を 1 mol/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 50 mg/L の硝酸性窒素溶液 50 mL) に再生した CaCl_2 炭を投入し、 200 rpm 、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 CaCl_2 炭による硝酸性窒素の吸着量を計算した。そして、この CaCl_2 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)。

30

【0110】

上記再生試験の結果、すなわち、 CaCl_2 炭による硝酸性窒素の吸着量は、

初回 ... 9.5 mg/g
 再生一回目 ... 9.0 mg/g
 再生二回目 ... 9.1 mg/g
 再生三回目 ... 8.8 mg/g

40

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 (CaCl_2 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 CaCl_2 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、 CaCl_2 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 (CaCl_2 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ことも確認された。なお、前記浄化材 1 (CaCl_2 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。

【0111】

50

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 CaCl_2 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 CaCl_2 炭を用い、この HCl 処理 CaCl_2 炭について上記と同様に再生試験を行った結果を示す。

【0112】

上記再生試験の結果、すなわち、 HCl 処理 CaCl_2 炭による硝酸性窒素の吸着量は

初回 ... 11.0 mg / g

再生一回目 ... 11.0 mg / g

再生二回目 ... 10.8 mg / g

再生三回目 ... 10.8 mg / g

10

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 CaCl_2 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 CaCl_2 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 CaCl_2 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】

【0113】

【図1】(A)は、この発明の水槽水浄化材の一例を示す図、(B)は、水槽水浄化材の加工例を示す図である。 20

【図2】前記水槽水浄化材を用いた水槽水浄化体の一例を示す図である。

【図3】前記水槽水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4】前記製造装置を用いて水槽水浄化材を製造する工程の一例を示す図である。

【図5】前記水槽水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6】前記製造装置を用いて水槽水浄化材を製造する工程の一例を示す図である。

【図7】水槽水浄化体の他の例を示す図である。

【図8】水槽水浄化体のさらに他の例を示す図である。

【図9】図8に示した水槽水浄化体の要部を示す図である。

【図10】この発明の水槽水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。 30

【図11】石灰水浸漬工程を説明するための図である。

【図12】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13】炭化工程後の酸溶液浸漬工程を示す図である。

【図14】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15】この発明の水槽水浄化装置を水槽に適用した一例を概略的に示す図である。

【図16】水槽水浄化体の設置形態の1を説明するための図である。

【図17】水槽水浄化体の設置形態の2を説明するための図である。

【図18】水槽水浄化体の設置形態の3を説明するための図である。

【図19】水槽水浄化体の設置形態の4を説明するための図である。 40

【図20】水槽水浄化体の設置形態の5を説明するための図である。

【図21】この発明の第4実施例に係る水槽水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22】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23】(A)~(C)は、図22におけるステップT2の工程の詳細を示す図である。

【図24】(A)~(C)は、図22におけるステップT4の工程の詳細を示す図である。

【図25】(A)~(C)は、図22におけるステップT5の工程の詳細を示す図である。

50

【図 2 6】(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 2 7】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 2 8】ステップ T 2 における CaCl_2 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。

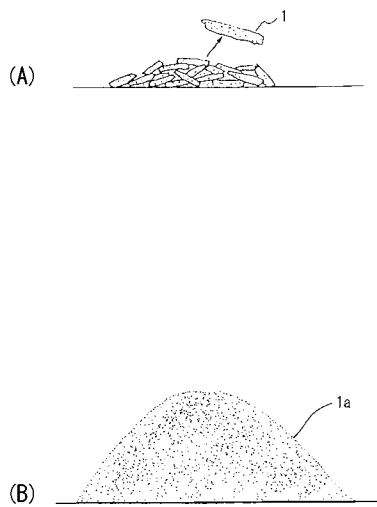
【符号の説明】

【 0 1 1 4 】

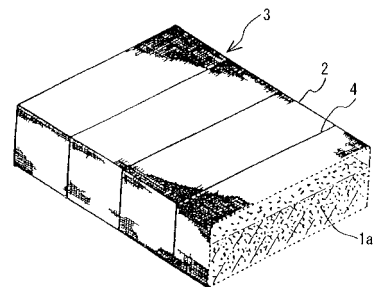
- 1 水槽水浄化材
- 5 原料植物
- 9 炭化物
- 1 2 酸溶液
- 3 0 水槽水浄化装置
- 3 2 水槽水

10

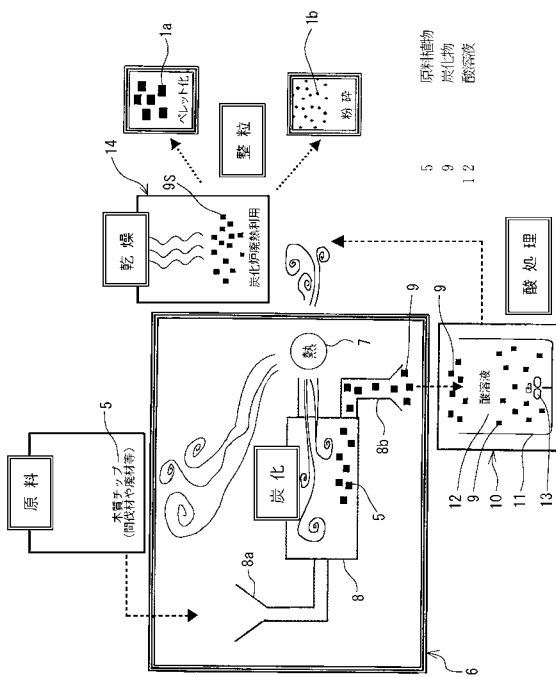
【図 1】



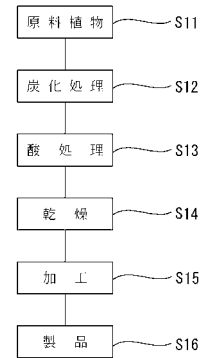
【図 2】



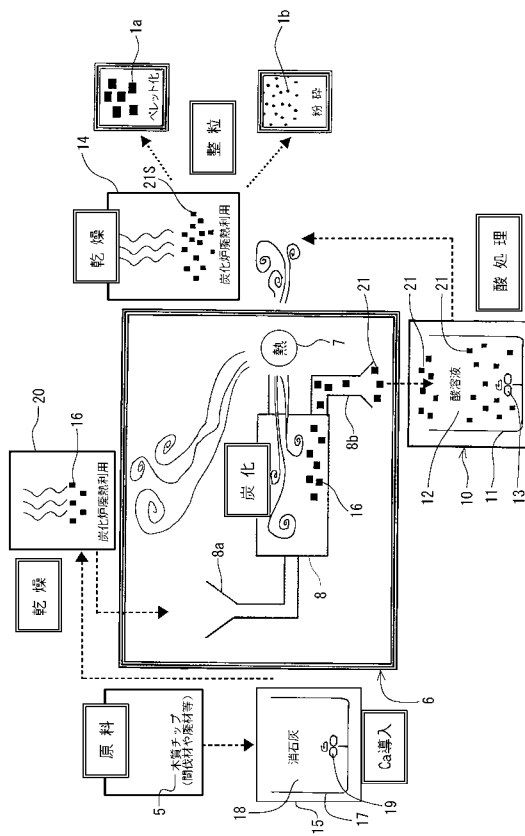
【図 3】



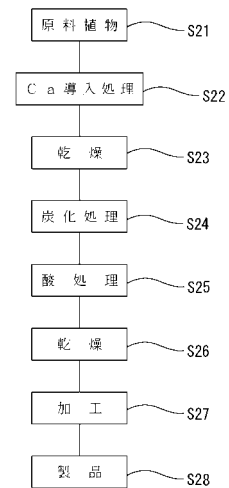
【図 4】



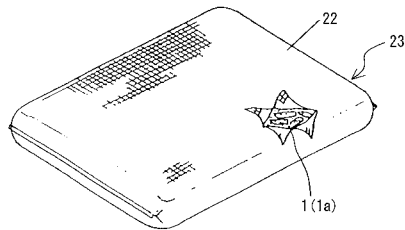
【図 5】



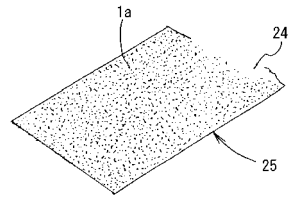
【図 6】



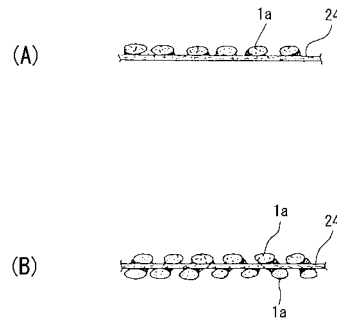
【図 7】



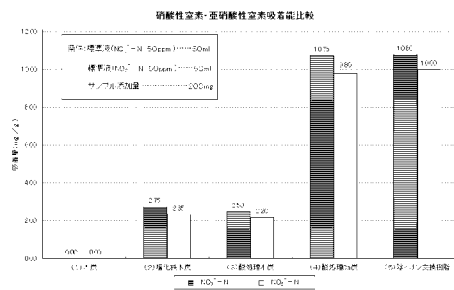
【図 8】



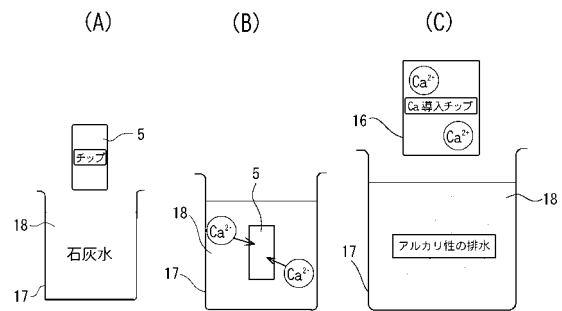
【図 9】



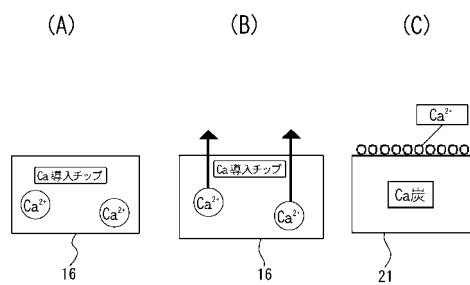
【図 10】



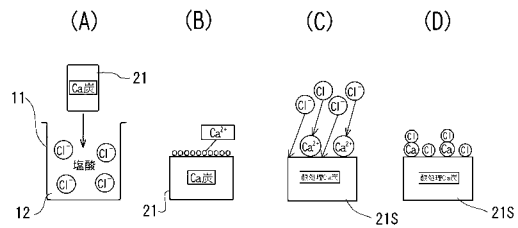
【図 11】



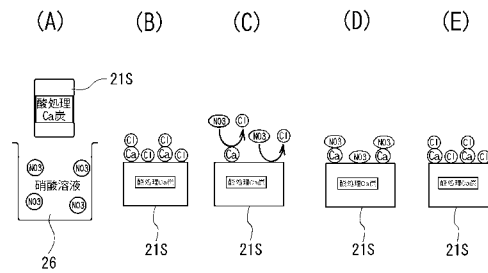
【図 12】



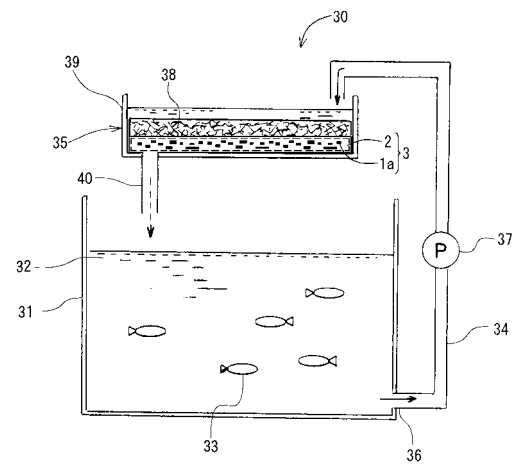
【図 13】



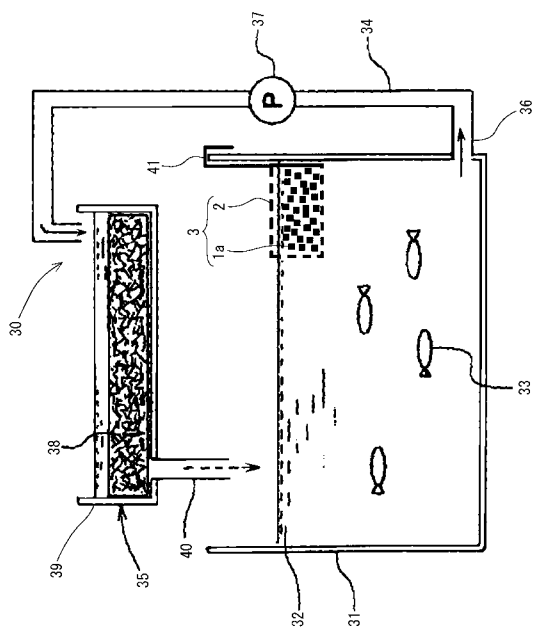
【図 14】



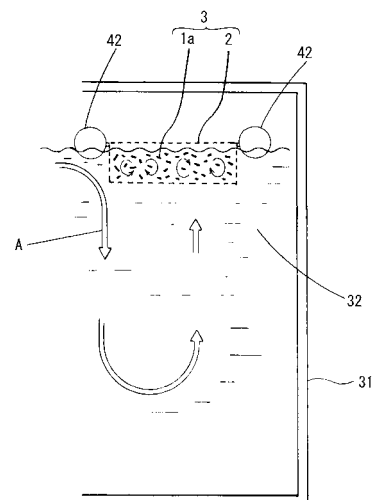
【図 15】



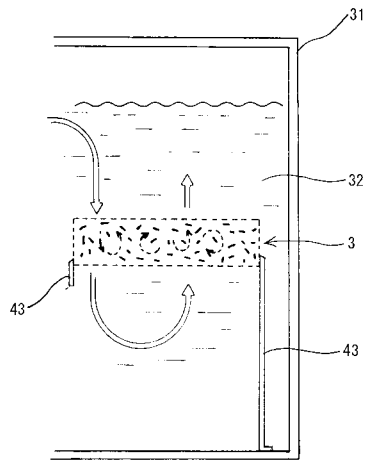
【図 16】



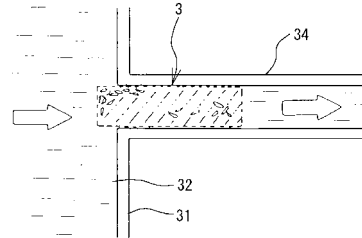
【図 17】



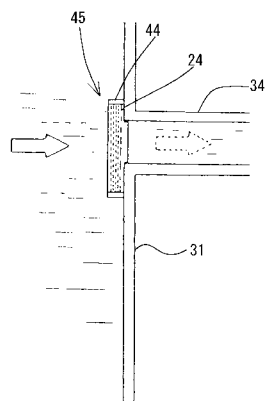
【図 18】



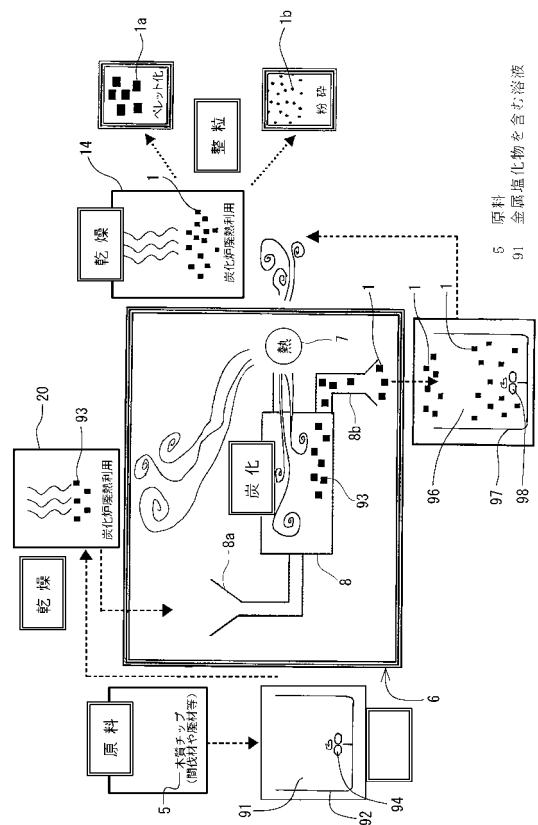
【図 19】



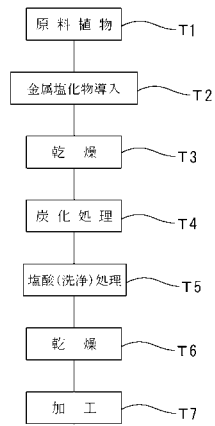
【図 20】



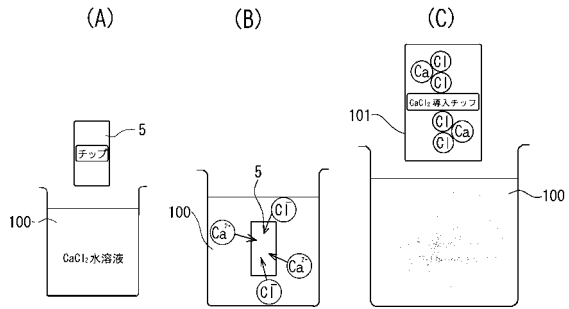
【図 21】



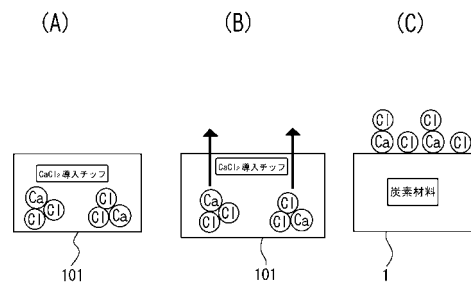
【図 2 2】



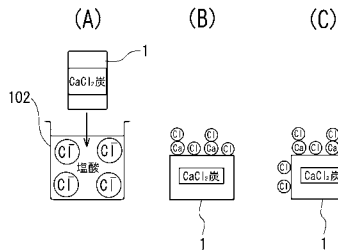
【図 2 3】



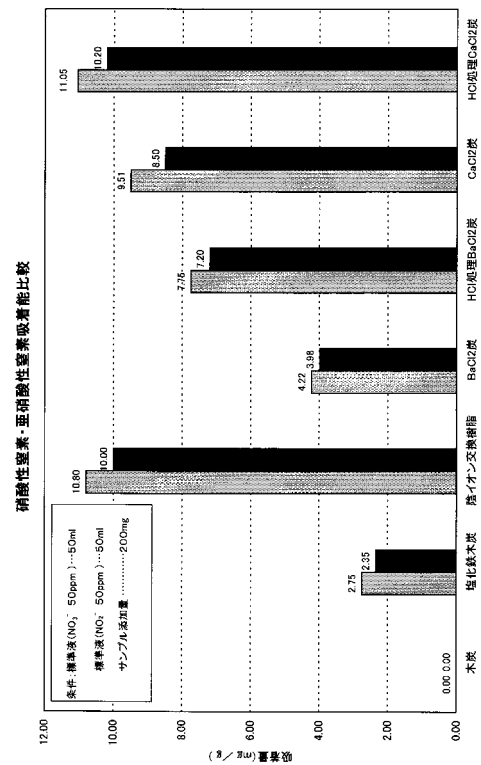
【図 2 4】



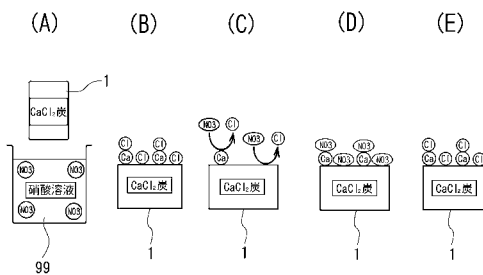
【図 2 5】



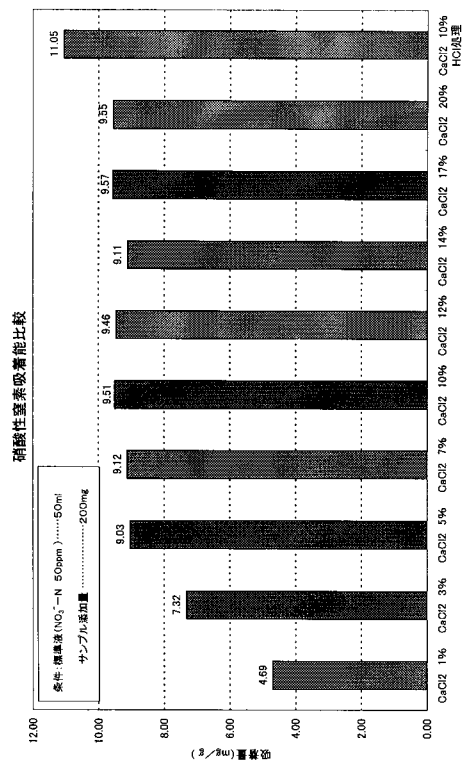
【図 2 7】



【図 2 6】



【図 28】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4D025 AA06 AB08 AB09 AB11 BA06 BA22 BA23 BA24 BB11 BB17
DA02
4G066 AA04B AC07A BA09 BA12 CA27 CA28 CA29 DA07 EA20 FA11
FA21 FA23 FA33 FA34 GA11