

(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2009-208076

(P2009-208076A)

(43) 公開日 平成21年9月17日(2009.9.17)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)			
CO2F	1/28	(2006.01)	CO2F	1/28	R	4D025
BO1J	20/10	(2006.01)	BO1J	20/10	A	4D624
BO1J	20/04	(2006.01)	BO1J	20/04	A	4G066
CO2F	1/42	(2006.01)	CO2F	1/42	A	
			CO2F	1/28	E	

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2009-119763 (P2009-119763)
 (22) 出願日 平成21年5月18日 (2009.5.18)
 (62) 分割の表示 特願2003-362150 (P2003-362150) の分割
 原出願日 平成15年10月22日 (2003.10.22)

(71) 出願人 000006035
 三菱レイヨン株式会社
 東京都港区港南一丁目6番41号
 (72) 発明者 官野 直也
 愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三
 菱レイヨン株式会社豊橋事業所内
 (72) 発明者 種池 昌彦
 愛知県額田郡幸田町大字大草字稲場8 三
 菱レイヨン・クリンスイ株式会社内
 (72) 発明者 竹田 はつ美
 愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三
 菱レイヨン・エンジニアリング株式会社内
 Fターム(参考) 4D025 AA03 AB21 AB22 AB23 AB25
 AB28 BA02 BA03 BA22 BB12
 DA03 DA05

最終頁に続く

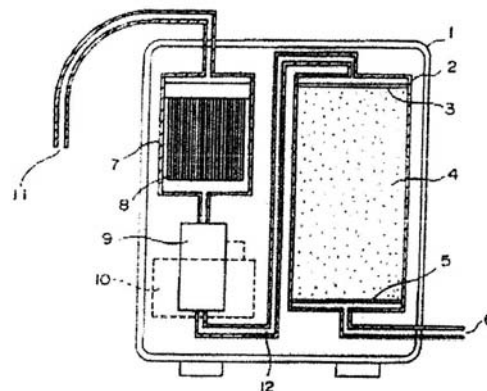
(54) 【発明の名称】 吸着剤及びこれを用いた浄水器

(57) 【要約】

【課題】 強度及び吸着性能に優れ、特に浄水器用途に適した吸着剤と、これを用いた浄水器を提供する。

【解決手段】 熱可塑性樹脂からなる母粒子の表面に、アルミノケイ酸塩系無機イオン交換体、ケイ酸チタニウム系化合物又はリン酸カルシウム系化合物のいずれかを含む子粒子が固定化された吸着剤は、吸着剤が高温の熱履歴を受けていないため、高い吸着性能を維持しつつ、強度にも優れている。また、本発明の吸着剤の製造方法は、高い温度をかける必要が無いため簡便な設備で効率よく吸着剤を製造することができる。また、本発明の吸着剤を濾材として用いた浄水器は、重金属等の有害物が除去された安全な水を長期に亘って得ることができる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

熱可塑性樹脂からなる母粒子の表面に、アルミノケイ酸塩系無機イオン交換体、ケイ酸チタニウム系化合物又はリン酸カルシウム系化合物のいずれかを含む子粒子が、母粒子の表面の溶融により接着又は圧着されてなる浄水器用吸着剤。

【請求項 2】

吸着剤全体の平均粒径が $30 \sim 1500 \mu\text{m}$ である請求項 1 に記載の浄水器用吸着剤。

【請求項 3】

前記母粒子の平均粒径が $20 \sim 1300 \mu\text{m}$ である請求項 1 又は 2 に記載の浄水器用吸着剤。

10

【請求項 4】

前記子粒子の平均粒径が $5 \sim 100 \mu\text{m}$ である請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の浄水器用吸着剤。

【請求項 5】

前記母粒子の体積を A、前記子粒子の体積を B としたとき、 $0.25 \leq A / (A + B) \leq 0.95$ である浄水器用吸着剤。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の吸着剤を濾材に用いた浄水器。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】**

20

【0001】

本発明は、強度及び吸着性能に優れ、特に浄水器用途に適した吸着剤と、これを用いた浄水器に関する。

【背景技術】**【0002】**

鉛、鉄、銅、ニッケル、亜鉛、クロム、カドミウムなどの重金属類は、地中、配水管などから溶出し、井戸水、水道水中にイオンの形態として含まれている可能性がある。これら除去する方法については様々な検討がなされている。

【0003】

これら重金属類の吸着剤としては、例えば合成ゼオライト、非晶質のチタンケイ酸塩等

30

【0004】

一般に合成ゼオライト等の吸着剤は数十 μm 以下の微小結晶で合成されており、そのままの状態では通水時に圧力損失の増大を招くので、浄水器の吸着剤としての使用は難しい。従って、適度な粒径範囲に吸着剤を造粒することが行われている。

【0005】

造粒方法としては、バインダー、結合剤を用いて微粒子同士を結合し、粒径を増大させる方法が知られており、バインダーの例としてはベントナイト、ケイソウ土、コロイダルシリカ、セルロース類、アルギン酸塩等が用いられている（例えば特許文献 3）。

【0006】

ベントナイトやカオリン等の粘土鉱物と、合成ゼオライト微粒子と水を適当な配合割合で混合し、 $600 \sim 800$ の高温で焼成すると、ベントナイトなどの粘土鉱物は 700 付近で焼結するので、合成ゼオライト微粒子の結合剤の役割を果たす。

40

【0007】

しかしながら、吸着剤を粘土鉱物と共に高い温度で加熱する方法は、吸着剤の構造の崩壊等により、吸着性能の低下が生じる可能性があった。

【0008】

また、Ca 型及び / または Na 型の CMC（カルボキシメチルセルロース）を使用する方法や、有機系重合体エマルジョンまたはラテックスを使用して造粒する方法も知られている（例えば特許文献 4、特許文献 5）。

50

【0009】

しかしながら、CMC等の有機物を用いた場合、高温での熱処理が要らない反面、有機化合物やその添加剤の溶出の可能性があり、浄水器用充填材としては適当でない場合がある。また、少量の有機系バインダーにより造粒した粉末ゼオライトは、浄水器に使用した場合、十分な強度が得られず微粒子に崩壊する場合もある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開平7-204630号公報

【特許文献2】特表平6-504714号公報

【特許文献3】特開昭60-14936号公報

【特許文献4】特許第2756567号公報

【特許文献5】特開平7-144913号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、強度及び吸着性能に優れ、特に浄水器用途に適した吸着剤と、これを用いた浄水器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】

【0012】

即ち本発明の第一の要旨は、熱可塑性樹脂からなる母粒子の表面に、アルミノケイ酸塩系無機イオン交換体、ケイ酸チタニウム系化合物又はリン酸カルシウム系化合物のいずれかを含む子粒子が、母粒子の表面の溶融により接着又は圧着されてなる吸着剤である。

【0013】

また、本発明の第二要旨は、上記吸着剤を濾材に用いた浄水器である。

【発明の効果】

【0014】

本発明の吸着剤は、熱可塑性樹脂からなる母粒子の表面に、吸着性能を有する子粒子が固定化されていることから、高い吸着性能を維持しつつ、強度にも優れている。

また、本発明の吸着剤の製造方法は、極度に高い温度で造粒する必要が無いため、より簡便な設備で効率よく吸着剤を製造することができる。

また、本発明の吸着剤を濾材として用いた浄水器は、重金属等の有害物が除去された安全な水を長期に亘って得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本発明の浄水器の一例を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、本発明を詳しく説明する。

本発明の吸着剤は、熱可塑性樹脂であるポリオレフィン樹脂からなる母粒子の表面に、吸着性能を有する子粒子が固定化されてなる。ここで、ポリオレフィン樹脂の種類は特に限定はされず、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、スチレン-アクリロニトリル共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体等が例として挙げられる。

中でも、ポリエチレン樹脂は融点が低く、従って低い加熱温度で造粒できるため好ましい。

【0017】

本発明に使用する吸着性能を有する子粒子としては、重金属、中でも鉛の吸着性能が優れているアルミノケイ酸塩系無機イオン交換体、ケイ酸チタニウム系化合物、リン酸カルシウム系化合物の少なくとも1種類を含む。

10

20

30

40

50

本発明の吸着剤は、一つの母粒子に１種類の子粒子を固定化しても、複数種類の子粒子を固定化しても構わない。

【００１８】

アルミノケイ酸塩系無機イオン交換体としては、合成ゼオライトであるモレキュラーシーブ３Ａ、モレキュラーシーブ４Ａ、モレキュラーシーブ５Ａ、モレキュラーシーブ１３Ｘ、フォージサイト型ゼオライト、モルデナイト型ゼオライトが挙げられる。これら合成ゼオライトは重金属イオンの吸着能力が高く、特にモレキュラーシーブ５Ａは、溶解性鉛イオンの吸着性に優れている。

【００１９】

吸着性能を有する子粒子は、比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。特に比表面積が $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のものは、カルシウム、マグネシウム等の競合イオンの存在下においても、重金属の選択的吸着性能に優れているためより好ましい。

10

【００２０】

リン酸カルシウム系化合物としては、ヒドロキシアパタイト、リン酸三カルシウム、リン酸四カルシウム等が挙げられる。これらリン酸カルシウム系化合物は、リン酸塩水溶液とカルシウム塩水溶液を反応させることにより合成することができる。

【００２１】

浄水器は通常、 $1\sim 5\text{ L}/\text{分}$ 程度の流量が要求される。このため、吸着剤を浄水器に使用する場合、この流量を配慮した大きさが必要であり、平均粒径 $30\sim 1500\ \mu\text{m}$ の顆粒状のものが好ましく用いられる。平均粒径が $30\ \mu\text{m}$ より小さいと、濾過抵抗が上昇し通水性が低下する傾向にある。一方、平均粒径が $1500\ \mu\text{m}$ より大きいと、粒子間の空隙が大きくなり、除去性能が低くなる傾向が見られる。吸着剤の平均粒径は $50\sim 750\ \mu\text{m}$ の範囲がより好ましい。

20

なお、ここでいう吸着剤の平均粒径とは、母粒子に子粒子が固定化された状態での吸着剤全体の粒径をいうものであり、標準ふるいを用いて篩い分けを行うことによって求めることができる。

【００２２】

母粒子の平均粒径は、大きすぎると吸着剤の粒径が大きくなりすぎるため、 $1300\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $750\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましい。一方、小さすぎると表面に子粒子を固定化し難くなるため、 $20\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $50\ \mu\text{m}$ 以上がより好ましい。

30

【００２３】

子粒子の平均粒径が大きすぎると、母粒子表面への固定化し難くなり、かつ吸着性能が低下する傾向にある。従って、子粒子の平均粒径は $100\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $50\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましい。一方、子粒子の平均粒径が小さすぎると、母粒子に対して固定化できる子粒子の量が減り、吸着剤の体積あたりの性能が低下する傾向にある。従って子粒子の平均粒径は $5\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $20\ \mu\text{m}$ 以上がより好ましい。

【００２４】

吸着剤全体の体積に対する母粒子の体積の割合は、少なすぎると子粒子を表面に固定化する結合力が弱くなる傾向にある。従って、母粒子の体積をＡ、子粒子の体積をＢとしたとき、 $A/(A+B)$ が 0.25 以上であることが好ましく、 0.40 以上であることがより好ましい。

40

【００２５】

一方母粒子の体積の割合が多すぎると、母粒子に対して固定化できる子粒子の量が減り、吸着剤の体積あたりの性能が低下する傾向にある。従って、 $A/(A+B)$ が 0.95 以下であることが好ましく、 0.90 以下であることがより好ましい。

【００２６】

なお、母粒子及び子粒子の体積は、例えば以下の手順により求めることができる。

- １．乾燥させた吸着剤の質量を測定する。
- ２．母粒子が燃焼し揮発する温度以上の強熱により吸着剤を加熱し、残った質量を測定して子粒子の質量とする。

50

3. 加熱前の吸着剤の質量から子粒子の質量を差し引いて母粒子の質量とする。
4. 母粒子及び子粒子それぞれについて、密度と質量から体積を算出する。

【0027】

吸着剤の微粒子同士を結合させる接着剤としてバインダーを使用していた従来技術では、吸着性能を有さないバインダーの配合割合をできるだけ少なくしていたため、造粒後の強度が不十分となりがちであった。これに対し本発明では、熱可塑性樹脂を母粒子として使用し、母粒子表面に、強度の低下を招くことなく吸着剤の子粒子を緻密に固定化させることが可能になる。従って、本発明の吸着剤は、十分な吸着性能を保ちつつ、十分な強度をも有している。

【0028】

本発明の吸着剤の製造方法は、熱可塑性樹脂からなる母粒子の表面に吸着性能を有する子粒子を固定化するにあたって、溶融接着又は圧着により子粒子を固定化させるものである。

溶融接着を行う場合の方法としては、例えば熱風気流中に、母粒子と子粒子とを分散させながら加熱する方法が挙げられる。この方法は、母粒子表面に均一に子粒子を固定化できるため好ましい。この方法の製造装置としては、日本ニューマチック工業株式会社の型式SFS-3を例として挙げるができる。

【0029】

加熱温度は、母粒子として使用する熱可塑性樹脂が結晶性の場合、その融点よりも10～50 高い温度で加熱すると、接着性が向上するため好ましい。一方、熱可塑性樹脂が非晶性の場合、Tgよりも10～50 高い温度で加熱するのが好ましい。

【0030】

圧着により子粒子を固定化させる場合の方法としては、例えば容器内に母粒子と子粒子を入れて、容器を回転させることによって遠心力を発生させる方法が挙げられる。具体的には、容器の内部にロータを配し、容器とロータの間に母粒子と子粒子とを分散させて、容器とロータとをそれぞれ反対方向に回転させる。このとき、容器及びロータの断面形状は共に楕円形が好ましい。

【0031】

この際の回転速度は、容器よりも楕円ロータを高速で回転させることが好ましい。容器の回転は、母粒子と子粒子を適度に分散させるために行うものであり、その回転速度は20～250回転/分程度が好ましい。楕円ロータの回転は、容器と楕円ロータとの間に存在するそれぞれの粒子に圧縮力を加えるために行うものであり、その回転速度は1000～5000回転/分程度が好ましい。

この方法は圧縮力を繰り返し加えることができるため、母粒子表面に均一に子粒子を固定化できる。この方法の製造装置としては、例えば株式会社徳寿工作所のシータ・コンポーザを挙げるができる。

【0032】

この他に、例えば母粒子と子粒子とを容器に入れ、攪拌しながら加熱する方法、容器を振盪させながら加熱する方法等によって製造することもできる。

【0033】

本発明の吸着剤は、鉛吸着量が150mg/g以上とすること、圧縮強度が1.0N/mm²以上とすることによって、浄水器に用いた際に十分な強度を備え、従って通水により破壊されたりすることなく、かつ良好な鉛吸着性能を付与するため好ましい。なお、鉛の吸着量(mg/g)とは、鉛を含む水溶液に、吸着剤を24時間浸漬させた際に、吸着剤が1g当たり吸着する鉛の量をいう。

具体的には、例えば硝酸鉛水溶液を鉛濃度200mg/Lとなるように調製して三角フラスコに200ml分取し、吸着剤100mgを添加し、振とうさせた後、24時間後にフィルターで濾過し、濾液水中の残留鉛濃度を測定することによって鉛吸着量を求めることができる。

【0034】

10

20

30

40

50

また、圧縮強度 (N/mm^2) とは、平松、岡、木山：日本鋳業会誌，11，1024 (1965) の方法を参考に、吸着剤を平板で圧縮する際に、吸着剤にかかる荷重から求めるものであり、圧縮強度； S_t (N/mm^2)、 P ；荷重 (N)、 d ；粒子径 (mm) としたとき、 $S_t = 2.8P/d^2$ の式から算出する。

吸着剤の圧縮強度は、 $1.3N/mm^2$ 以上がより好ましく、 $1.5N/mm^2$ 以上が更に好ましい。

【0035】

本発明の吸着剤を濾材として用いた浄水器は、重金属類を効率的に除去することが出来る。図1は、本発明の浄水器の一例を示す断面図である。図1の浄水器は、吸着剤を配した第一の浄化槽2と、多孔質中空系膜を配した第二の浄化槽7を有する。また、第一の浄化槽2と第二の浄化槽7との間には、流量センサー9が配されている。水道水等の原水は、入口6から入って吸着剤や多孔質中空系膜によって浄化された後、吐水口11から浄水として取り出される。

10

本発明の吸着剤を濾材として用いた浄水器は、併せて残留塩素、トリハロメタン、一般有機化学物質、消毒副生成物、農薬などを効率よく除去するためには、本発明の吸着剤に加えて、活性炭を用いるのが好ましい。活性炭は、除去能力は低いものの、重金属類も吸着し、吸着剤の吸着性能の長寿命化に寄与するため、活性炭と本発明の吸着剤を併用することがより好ましい。

【0036】

活性炭としては、残留塩素、トリハロメタン、一般有機化学物質、消毒副生成物、農薬などの除去する目的に合致する性能を有しているものであれば特に限定されず、その形状は、粉末状、繊維状、或いは粒状のものなどを用いることができる。

20

【0037】

また、活性炭の種類は必ずしも限定されず、ヤシ殻活性炭、骨炭、木炭等天然系活性炭、ピッチ系、石油コークス系、樹脂やゴム等の焼成賦活物或いは化学的賦活物等を用いることが出来るが、除去すべき物質はトリハロメタンなど比較的分子量の小さなものが多いため、経済性をも含めて考慮すると、水蒸気賦活ヤシ殻活性炭が実用的に最も好ましい。さらに、抗菌性を付与するために、銀等を添着しても構わない。

【0038】

本発明の浄水器としては、吸着剤と共に、多孔質膜を用いると鉄錆や、病原生物（一般細菌、大腸菌、大腸菌群）等の固形物を除去出来るためより好ましい。多孔質膜としては、平膜、中空系膜、チューブラー膜等を用いることができるが、容積効率が高い中空系膜を用いることがより好ましい。

30

【0039】

中空系膜としては、例えば、セルロース系、ポリオレフィン系（ポリエチレン、ポリプロピレン）、ポリビニルアルコール系、エチレン・ビニルアルコール共重合体、ポリエーテル系、ポリメタクリル酸メチル（PMMA）系、ポリスルホン系、ポリアクリロニトリル系、ポリ弗化エチレン（テフロン（登録商標））系、ポリカーボネート系、ポリエステル系、ポリアミド系、芳香族ポリアミド系等の各種材料からなるものを好適に使用できる。中でも、膜の強伸度や耐屈曲性、洗浄性、取扱性や耐薬品性の高さ等を考慮すると、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン系中空系膜が好ましい。

40

【0040】

また、特に限定されるものではないが、中空系の外径は $20 \sim 2000 \mu m$ 、孔径は $0.01 \sim 2 \mu m$ 、空孔率は $20 \sim 90\%$ 、膜厚は $5 \sim 300 \mu m$ のものが好ましい。

【0041】

浄水器に多孔質膜を使用する際には、他の濾材を水が通過した後の最終段に設けると、浄水出口からの菌逆汚染の懸念を最小限と出来るため好ましい。

【0042】

吸着剤、活性炭については、どのような順序で配置してもよい。また、二者を混合して用いても差し支えない。また、活性炭に加えて、例えばイオン交換樹脂、亜硫酸カルシウ

50

ム、コーラルサンド、麦飯石、医王石、トルマリン等他の成分を併用させても構わない。

【0043】

吸着剤、活性炭、並びに多孔質膜は、一つの容器内に収められていても、複数個の容器に収められこれらを組み合わせた形のものでも構わない。また、上記の組み合わせに更に一次フィルターを用いて粗ゴミを予め除去出来るようにすると好ましい。

【0044】

以下、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明する。

【実施例】

【0045】

子粒子として粒径10～30 μm 、平均粒径20 μm のケイ酸チタニウム（エンゲルハード社製、ATS powder standard）の微粒子を、母粒子として粒径100～750 μm 、平均粒径420 μm の熱可塑性樹脂ポリエチレン（日本ユニカー製、PES-20、添加剤フリー）を用いて、株式会社徳寿工作所製のシータ・コンポーザ装置を使用して、15分間、遠心力による加圧を行って母粒子の表面に子粒子を固定化させ、ケイ酸チタニウム60体積%、ポリエチレン40体積%の吸着剤を造粒した。得られた吸着剤の粒径は150～800 μm であり、平均粒径は500 μm であった。

10

【0046】

<鉛吸着試験>

得られた吸着剤を用いて、鉛吸着試験を以下のように実施した。

硝酸鉛水溶液を鉛濃度200 mg/L となるようにを調製し、三角フラスコに200 mL 分取した。次に浄水器用吸着剤100 mg を添加し、振とうさせた後、24時間後にポアサイズ0.22 μm のセルロース製フィルターで濾過し、濾液水中の残留鉛濃度を測定した。結果を表1に示す。

20

【0047】

<浄水器通水試験>

図1に示した構成の浄水器において、第1の浄水槽2に、作成した吸着剤10 g と活性炭40 g とを混合した吸着剤積層物4を配置し、150メッシュのナイロン網を貼付した樹脂枠3及び5を設置して吸着剤積層物4が流出しないようにした。

【0048】

第2の浄水槽7には、親水化処理を施したポリエチレン製多孔質中空糸膜8を2液型ポリウレタン樹脂で固定し、一端を切断開放したものを配置し、第1の浄水槽2と第2の浄水槽7をつなぐ配水管12の途中に、流量センサー9を設置した。

30

【0049】

そして、水道水に硝酸鉛を添加し、鉛濃度として50 $\mu\text{g/L}$ に調整した水を通水速度2 L/分 で入口6より通水した。通水した水の pH は6.6～7.4の範囲とした。

通水開始から2 m^3 通水した時の流出水中の鉛濃度を測定した。結果を表1に示す。

【0050】

<比較例1>

粒径150～800 μm 、平均粒径500 μm のケイ酸チタニウム（エンゲルハード社製、ATS granules）の顆粒品について、実施例1と同様の条件にて鉛吸着試験、及び浄水器通水試験を行った。それぞれの結果を表1に示す。

40

【0051】

【表 1】

	鉛吸着量 (mg/g) 24 時間後	2 m ³ 通水後の鉛 濃度 (mg/L)
実施例 1	160	<5
比較例 1	160	15

【0052】

10

以上の結果のように、本発明の吸着剤は、鉛など重金属が除去された安全な水を長期に亘って得ることができる点で優れていることがわかる。

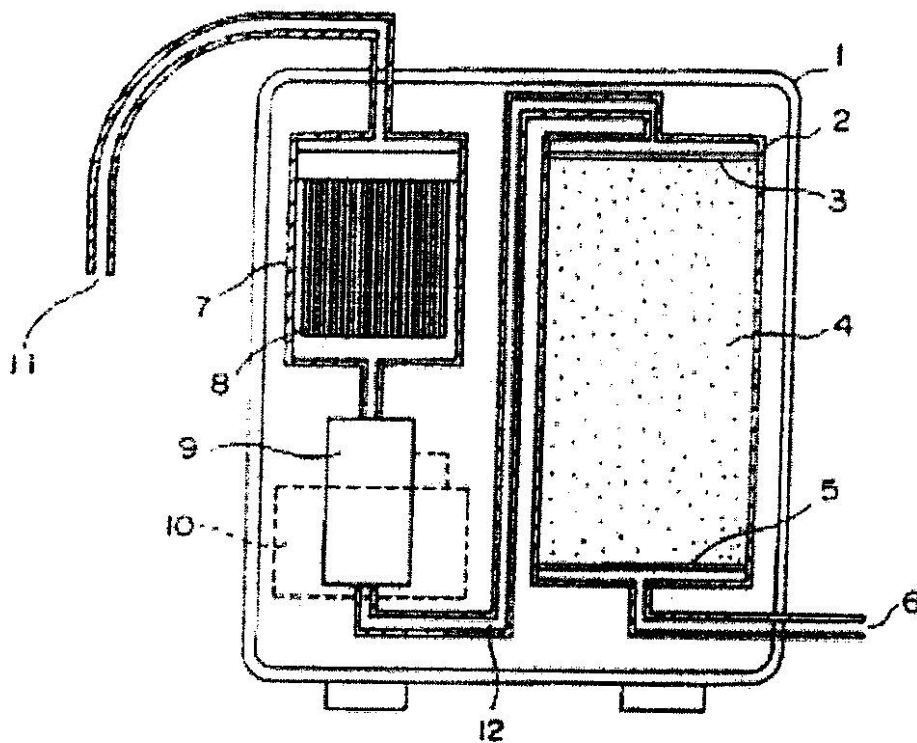
【符号の説明】

【0053】

- 1 外容器
- 2 第1の浄水槽
- 3、5 樹脂棒（ナイロン網）
- 4 吸着剤積層物
- 6 入口
- 7 第2の浄水槽
- 8 多孔質中空糸膜
- 9 流量センサー
- 11 吐水口
- 12 配水管

20

【図 1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4D624 AA02 AB04 AB11 AB16 BA02 BA07 BA11 BA13 BA14 BB01
BB08 BC01 CA13 CB12 CB26 CB34 DB05 DB19
4G066 AA30B AA50B AC13C BA09 BA20 BA38 CA46 CA50 DA07