

(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2005-296931

(P2005-296931A)

(43) 公開日 平成17年10月27日(2005.10.27)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>C O 2 F 1/28</b>	C O 2 F 1/28 A	4 D O 2 4
<b>B O 1 J 20/20</b>	B O 1 J 20/20 D	4 D O 2 5
<b>B O 1 J 41/02</b>	B O 1 J 41/02	4 G O 6 6
<b>B O 1 J 41/18</b>	B O 1 J 41/18	4 G 1 4 6
<b>B O 1 J 49/00</b>	B O 1 J 49/00 E	
審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 29 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2004-348126 (P2004-348126)	(71) 出願人	000231431
(22) 出願日	平成16年12月1日 (2004.12.1)		日本植生株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2003-407705 (P2003-407705)		岡山県津山市高尾573番地の1
(32) 優先日	平成15年12月5日 (2003.12.5)	(74) 代理人	100074273
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 藤本 英夫
(31) 優先権主張番号	特願2004-74123 (P2004-74123)	(72) 発明者	林 聡
(32) 優先日	平成16年3月16日 (2004.3.16)		岡山県津山市高尾573番地の1 日本植
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		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)	4D024 AA04 AB11 AB14 AB15 BA03
			BB01 BB05 BC01 BC02 DA07
			DA10 DB16 DB18
			最終頁に続く

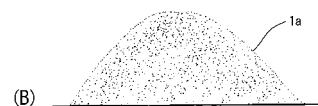
(54) 【発明の名称】 農牧地排水浄化材およびこれを用いた農牧地排水浄化方法

## (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農牧地排水浄化材およびこれを用いた農牧地排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農牧地排水浄化材。

## 【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農牧地排水浄化材。

## 【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 に記載の農牧地排水浄化材。

## 【請求項 4】

酸溶液の濃度が  $0.01 \text{ mol/L}$  以上である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の農牧地排水浄化材。

## 【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農牧地排水浄化材。

## 【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 に記載の農牧地排水浄化材。

## 【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 に記載の農牧地排水浄化材。

## 【請求項 8】

前記金属塩化物が  $\text{CaCl}_2$  または  $\text{BaCl}_2$  である請求項 5 ~ 7 のいずれかに記載の農牧地排水浄化材。

## 【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農牧地排水浄化材。

## 【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農牧地排水浄化材から、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農牧地排水浄化材。

## 【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農牧地排水を浄化することを特徴とする農牧地排水浄化方法。

## 【請求項 12】

請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の浄化材を土壤に混合して農牧地排水を浄化することを特徴とする農牧地排水浄化方法。

## 【請求項 13】

請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の浄化材を土壤の下層に埋設して農牧地排水を浄化することを特徴とする農牧地排水浄化方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

この発明は、硝酸性窒素などを除去することができる農牧地排水浄化材およびこれを用いた農牧地排水浄化方法に関する。

## 【背景技術】

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 2 】

重金属、農薬、有機塩素化合物による水質や土壌の汚染は、環境を破壊するものとして問題になっている。これらの有害物質は木炭、活性炭やゼオライト等の吸着材で吸着除去することができるが、陰イオンの形態で存在する硝酸性窒素は吸着材による処理が難しい。すなわち、例えば木炭は、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、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。しかし、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をほとんど吸着しない。

## 【 0 0 0 3 】

そして、特に、硝酸性窒素による地下水等の水質汚染の問題は、農牧地において生じる土壌浸透水などの排水（以下、農牧地排水という）に硝酸性窒素が含まれていることに一因がある。そこで、農牧地排水から硝酸性窒素を除去するための方法として、例えば、特許文献 1 に記載されているように、土壌浸透水を電子供与体（硫黄など）に接触させて脱窒を行う方法や、特許文献 2 に記載されているように、畑地排水を汚泥層に浸透させ、汚泥層中に存在し脱窒に働く微生物によって、畑地排水に含まれる硝酸性窒素を窒素ガス化する方法がある。

【特許文献 1】特開 2 0 0 3 - 1 4 5 1 8 5 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 3 - 2 4 5 6 8 8 号公報

【特許文献 3】特開平 1 0 - 1 6 5 8 2 4 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【 0 0 0 4 】

しかし、上記いずれの方法にも以下のような問題があった。すなわち、前記農牧地排水中には、上述した硝酸性窒素の他に、地域によってはヒ素などの陰イオンが含まれている場合があり、硝酸性窒素だけでなくヒ素などの陰イオンも水質汚染を引き起こす原因となる。ところが、特許文献 1 および 2 に記載されたいずれの方法も、硝酸性窒素を除去することはできるが、ヒ素など他の陰イオンを除去するには別途高価な陰イオン交換樹脂等が必要とする。従って、上記いずれの方法でも、硝酸イオンをはじめとする種々の有害な陰イオンを同時に低コストで除去することはできない。

## 【 0 0 0 5 】

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農牧地排水浄化材およびこれを用いた農牧地排水浄化方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 0 6 】

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。

## 【 0 0 0 7 】

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（ $\text{HCl}$ ）、硫酸（ $\text{H}_2\text{SO}_4$ ）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。

## 【 0 0 0 8 】

したがって、第 1 発明の農牧地排水浄化材は、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

10

20

30

40

50

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  $\text{HCl}$  溶液や  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液などが挙げられる。

【0009】

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  $\text{Ca}$  を導入処理しておき、その後、この  $\text{Ca}$  導入材を炭化し、得られた  $\text{Ca}$  導入炭を  $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  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。

【0010】

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  $\text{Ca}$  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12（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  $\text{Ca}$  が木質チップ5に導入され、同図（C）に示すように、 $\text{Ca}$  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、 $\text{Ca}$  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。

【0011】

続いて、前記  $\text{Ca}$  導入チップ16を、図13（A）に示すように炭化すると、同図（C）に示すような  $\text{Ca}$  導入炭化チップ（ $\text{Ca}$  導入炭）21が得られるが、この炭化時に、 $\text{Ca}$  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、 $\text{Ca}$  イオンが  $\text{Ca}$  導入チップ16の微細孔壁表面に析出する〔図13（C）参照〕と考えられる。この場合、 $\text{Ca}$  イオンが  $\text{Ca}$  導入チップ16の微細孔壁表面に析出してくるので〔図13（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。

【0012】

その後、図14（A）に示すように、 $\text{Ca}$  導入炭21を酸溶液である  $\text{HCl}$  溶液12に浸漬すると、同図（B）および（C）に示すように、 $\text{Ca}$  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（ $\text{Cl}^-$ ）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  $\text{Ca}$  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  $\text{Ca}$  導入炭21Sは、第1発明の農牧地排水浄化材と比べて、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、 $\text{Ca}$  導入炭21を酸溶液12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、1330Pa～13.3Paの圧力範囲で行うのが好ましい。

【0013】

以上のことから、第2発明の農牧地排水浄化材は、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。

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

【0014】

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、温度および時間を適切に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。

【0015】

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、650～750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、650～750の炭化処理温度で炭化させた炭化物では、Ca化合物の微粒子が炭化物の微細孔壁面に半ば析出して均一に分散している様子が観察された。一方、約600の炭化処理温度では、Ca化合物の微粒子の微細孔壁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650～750、特に約700を挙げることができる。

10

【0016】

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、農牧地排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、0.01mol/L以上（請求項4）が好ましい。これは、酸溶液濃度が0.01mol/Lを下回ると、十分な吸着特性が得られないからである。なお、より詳しくは、前記酸溶液濃度は0.01mol/L～20mol/Lであり、好ましくは0.1mol/L～10mol/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。

20

【0017】

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<sub>2</sub>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。

30

【0018】

したがって、第3発明の農牧地排水浄化材は、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、炭化物は農牧地排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。

40

【0019】

上記第3発明の農牧地排水浄化材において、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。

【0020】

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

50

組織、特に通道組織に  $\text{CaCl}_2$  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  $\text{CaCl}_2$  溶液 100 の濃度としては、 $\text{CaCl}_2$  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。

#### 【0021】

続いて、前記  $\text{CaCl}_2$  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、 $\text{CaCl}_2$  導入チップ 101 中の有機物が熱で分解すると同時に、 $\text{Cl}$  イオンおよび  $\text{Ca}$  イオンが  $\text{CaCl}_2$  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、 $\text{Cl}$  イオンおよび  $\text{Ca}$  イオンは  $\text{CaCl}_2$  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、 $\text{Cl}$  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  $\text{Ca}$  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。

10

#### 【0022】

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。

20

#### 【0023】

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。

#### 【0024】

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（ $\text{CaCl}_2$  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  $\text{Cl}$  イオンが新たに増加し、同図 (B) から同図 (C) に示す状態に変わり、これらのことから、製造した陰イオン吸着能が高まって好ましい。なお、前記炭化物に塩酸 102 等の酸ではなく水を接触させた場合にも、浄化材 1 に付着していた余分な金属塩化物の結晶が除去され、陰イオン吸着能を高めることができる。

30

#### 【0025】

具体的には、前記金属塩化物として  $\text{CaCl}_2$  または  $\text{BaCl}_2$  が挙げられる（請求項 8）。

#### 【0026】

なお、上記第 1 発明 ~ 第 3 発明の農牧地排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 50 mm 以下（好適には 10 mm 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。

40

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

50

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。

#### 【0027】

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。

#### 【0028】

また、吸着対象の陰イオンを吸着した農牧地排水浄化材から、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、農牧地排水浄化材を繰り返し再生使用することができる。なお、この発明の農牧地排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。

#### 【0029】

そして、第4発明の農牧地排水浄化方法は、請求項1~10のいずれかに記載の浄化材を用いて農牧地排水を浄化することの特徴とする(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農牧地排水浄化体とし、この農牧地排水浄化体を農牧地排水と十二分に接触しうる状態に設置することにより、前記農牧地排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農牧地排水浄化体としてもよい。

#### 【0030】

また、第5発明の農牧地排水浄化方法は、請求項1~10のいずれかに記載の浄化材を土壤に混合して農牧地排水を浄化することの特徴とする(請求項12)。この方法は、例えば、粒体状または粉体状に加工した前記浄化材を土壤に混合することで実施される。

#### 【0031】

さらに、第6発明の農牧地排水浄化方法は、請求項1~10のいずれかに記載の浄化材を土壤の下層に埋設して農牧地排水を浄化することの特徴とする(請求項13)。この方法は、例えば、土壤の下層に、粒体状または粉体状に加工した浄化材の層を形成したり、粒体状または粉体状の浄化材を、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農牧地排水浄化体としたものを埋設することにより実施される。また、農牧地排水浄化材には、単なる木炭等、従来から使用されている浄化材を併用してもよい。

#### 【発明の効果】

#### 【0032】

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農牧地排水浄化材が得られる。しかも、得られる農牧地排水浄化材は、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。

## 【 0 0 3 3 】

また、請求項 2 に係る発明では、陰イオン吸着性能をさらに向上させることのできる農牧地排水浄化材が得られ、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。

## 【 0 0 3 4 】

請求項 3 ~ 1 0 に係る発明でも、所望の陰イオン吸着性能を有し、植物からなる原料を主体として構成することができる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農牧地排水浄化材が得られる。

## 【 0 0 3 5 】

さらに、請求項 1 1 に係る農牧地排水浄化方法では、例えば、前記農牧地排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、農牧地排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、農牧地排水浄化体とし、この農牧地排水浄化体を農牧地排水と十二分に接触するように設置することにより、農牧地排水中の陰イオンが確実に吸着される。

## 【 0 0 3 6 】

さらに、請求項 1 2 および 1 3 に係る農牧地排水浄化方法では、浄化材に農牧地排水としての土壌浸透水を効率よくかつ確実に接触させることができ、しかも、浄化材の主成分を炭素材料とすれば、これを超緩効性の窒素肥料及び土壌改良材として、農地における作物の栽培や牧地における牧草の栽培などに有効に利用することができる。

## 【 発明を実施するための最良の形態 】

## 【 0 0 3 7 】

図 1 ~ 図 4 は、この発明の第 1 実施例を示す。まず、図 1 ( A ) は、この発明の農牧地排水浄化材 ( 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 1 0 mm 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 ) 1 a 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 ) 1 a に形成したものを、例えば、外観視直方体形状の網籠 2 に収容して農牧地排水浄化体 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 1 a が網目から外部に簡単に抜け出たりしない程度の細かい目合いを有している。なお、図中、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 1 a 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。

## 【 0 0 3 8 】

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 5 0 mm 以下 ( 好適には 1 0 mm 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 を炭化处理する炭化处理炉で、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 8 a 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 8 b から排出される。

## 【 0 0 3 9 】

そして、図 3 において、1 0 は前記炭化チップ 9 を酸処理する装置で、例えば、処理槽 1 1 内に適宜濃度の H C l が酸溶液 1 2 として収容されている。なお、1 3 は処理槽 1 1 内に設けられる攪拌用羽根 1 3 で、モータ ( 図示していない ) によって回転駆動され、処理槽 1 1 内の酸溶液 1 2 の濃度を均一になるように攪拌するものである。

## 【 0 0 4 0 】

また、図 3 において、1 4 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 ) 9 s 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。

【0041】

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)。

【0042】

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。

【0043】

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、乾燥処理をしないこともある。

【0044】

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に示すような農牧地排水浄化体3が得られる(ステップS16)。

【0045】

上述の第1実施例では、原料植物(例えば、木質チップ)5を炭化処理し、この炭化処理によって得られる炭化物(例えば、炭化チップ)9を酸溶液12に浸漬処理して前記炭化物9に陰イオン吸着特性を持たせるようにしていたが、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。

【0046】

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。

【0047】

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。

【0048】

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10mm以下の適宜のサイズにチップ化した木質チップ5を用意する(ステップS21)。

【0049】

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

10

20

30

40

50

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 22）。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。

【0050】

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 23）。

【0051】

10

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

【0052】

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 25）。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  $\text{CaCO}_3$  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 21S が得られる。

20

【0053】

前記酸処理後の Ca 導入酸処理炭化チップ 21S は、一般的には乾燥機 14 において乾燥処理される（ステップ S 26）。この場合、Ca 導入酸処理炭化チップ 21S をそのまま乾燥機 14 に送るようにしてもよいが、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。

【0054】

そして、前記乾燥処理後の Ca 導入酸処理炭化チップ 21S は、加工を施さずにそのままの形状で使用することもできるが、適宜の加工機を用いて適宜径の粒体（ペレット）1a やより細かな粉体 1b に形成される（ステップ S 27）。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 に示すような農牧地排水浄化体 3 が得られる（ステップ S 28）。

30

【0055】

上記農牧地排水浄化体 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農牧地排水浄化体 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。

【0056】

また、図 8 および図 9 は、農牧地排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農牧地排水浄化体 25 としたものである。また、このシート状の農牧地排水浄化体 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。

40

【0057】

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

【0058】

ここで、前記浄化材 1 の硝酸性窒素、亜硝酸性窒素およびフッ素の吸着性能について説

50

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。

#### 【0059】

〔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  $50 \text{ mg/L}$  ( $50 \text{ ppm}$ ) の硝酸溶液および亜硝酸溶液  $50 \text{ mL}$  (標準液) をそれぞれ5つ用意し、

- (1) 木質チップ5を700 で炭化させた比較例に用いる木炭9を  $200 \text{ mg}$ 、
- (2) 木質チップ5を700 で炭化させた木炭を  $1 \text{ mol/L}$  の  $\text{FeCl}_3$  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  $200 \text{ mg}$ 、
- (3) 木質チップ5を700 で炭化させた木炭を  $5 \text{ mol/L}$  の  $\text{HCl}$  溶液に浸漬させた後、水洗いした酸処理木炭9Sを  $200 \text{ mg}$ 、
- (4) 木質チップ5を5重量%の石灰水18に浸漬した後700 で炭化させた木炭を  $5 \text{ mol/L}$  の  $\text{HCl}$  溶液に浸漬させたCa導入酸処理木炭21Sを  $200 \text{ mg}$ 、
- (5) 比較例に用いる陰イオン交換樹脂  $200 \text{ mg}$  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  $200 \text{ rpm}$ 、20 の条件下で、10時間振とう後、硝酸溶液および亜硝酸溶液中の硝酸性窒素の濃度および亜硝酸性窒素の濃度をそれぞれ測定し、吸着量を計算した。

10

#### 【0060】

〔結果〕

20

図10は、上記各サンプルの硝酸性窒素および亜硝酸性窒素吸着能の比較を表す。

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

30

#### 【0061】

そして、前記Ca導入酸処理木炭21Sが例えば硝酸イオンを吸着するメカニズムは、以下のように考えられる。図15(A)に示すように、Ca導入酸処理木炭21Sを硝酸溶液26に漬けると、Ca導入酸処理木炭21Sの表面の官能基にカルシウムイオンを介してまたは直接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26中の硝酸イオンが交換され(同図(C)参照)、硝酸イオンがCa導入酸処理木炭21Sに吸着される(同図(D)参照)。そして、同図(E)は、同図(D)に示すCa導入酸処理木炭21SをKCl(またはNaCl)溶液に漬けたときの変化を示す。すなわち、吸着された硝酸イオンはKCl(またはNaCl)溶液で再度、塩化物イオンと硝酸イオンを交換させて再生可能となる。以下、この再生について説明する。

40

#### 【0062】

《再生試験》

〔試験方法〕

前記硝酸性窒素吸着試験を行った後の酸処理木炭9SまたはCa導入酸処理木炭21Sの試料を  $1 \text{ mol/L}$  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  $50 \text{ mg/L}$  の硝酸溶液  $50 \text{ mL}$  を用意し、水洗いした  $200 \text{ mg}$  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  $200 \text{ rpm}$ 、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。

50

## 【 0 0 6 3 】

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

## 【 0 0 6 4 】

〔結果〕

酸処理木炭9Sによる硝酸性窒素の吸着量

初回... 2.5mg/g

再生1回目... 2.5mg/g

再生2回目... 2.4mg/g

再生3回目... 2.5mg/g

Ca導入酸処理木炭21Sによる硝酸性窒素の吸着量

初回... 10.8mg/g

再生1回目... 10.6mg/g

再生2回目... 10.9mg/g

再生3回目... 10.7mg/g

## 【 0 0 6 5 】

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

## 【 0 0 6 6 】

〔フッ素吸着性能について〕

〔試験方法〕

フッ化物イオン濃度が50mg/Lの溶液50mL（標準液）を用意し、

（1）木質チップ5を700で炭化させた比較例に用いる木炭9Sを100mg、

（2）木質チップ5を700で炭化させた木炭を1mol/LのFeCl<sub>3</sub>溶液に浸漬させた後、水洗いした比較例に用いる塩化鉄木炭100mg、

（3）木質チップ5を700で炭化させた木炭を5mol/LのHCl溶液に浸漬させた後、水洗いした酸処理木炭9Sを100mg、

（4）木質チップ5を5重量%の石灰水に浸漬した後700で炭化させた木炭を5mol/LのHCl溶液に浸漬させたCa導入酸処理木炭21Sを100mg、

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

## 【 0 0 6 7 】

〔結果〕

図11は、上記各サンプルのフッ化物イオン吸着能の比較を表す。

（1）の700炭化の木炭は、フッ化物イオンをほとんど吸着しないのに対して、（2）の塩化鉄木炭は、7.50mg/gのフッ化物イオンを吸着した。また、（3）の酸処

10

20

30

40

50

理木炭 9 S は、 $5.00 \text{ mg/g}$  のフッ化物イオンを吸着した。(5) の陰イオン交換樹脂は、 $8.50 \text{ mg/g}$  のフッ化物イオンを吸着した。一方、木質チップ 5 を石灰水に浸漬した後炭化し、続いて、 $\text{HCl}$  溶液に浸漬させてなる(4) の  $\text{Ca}$  導入酸処理木炭 21 S は、 $19.00 \text{ mg/g}$  のフッ化物イオンを吸着し、(5) の陰イオン交換樹脂を大きく超える吸着能力を示した。

#### 【0068】

##### 《再生試験》

##### 〔試験方法〕

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

#### 【0069】

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

#### 【0070】

##### 〔結果〕

酸処理木炭 9 S によるフッ化物イオンの吸着量

初回...  $2.5 \text{ mg/g}$

再生 1 回目...  $2.5 \text{ mg/g}$

再生 2 回目...  $2.4 \text{ mg/g}$

再生 3 回目...  $2.5 \text{ mg/g}$

$\text{Ca}$  導入酸処理木炭 21 S によるフッ化物イオンの吸着量

初回...  $18.7 \text{ mg/g}$

再生 1 回目...  $18.2 \text{ mg/g}$

再生 2 回目...  $18.9 \text{ mg/g}$

再生 3 回目...  $18.6 \text{ mg/g}$

#### 【0071】

以上のことから、使用した酸処理木炭 9 S および  $\text{Ca}$  導入酸処理木炭 21 S をそれぞれ塩酸（または硫酸）で洗浄し、さらに水洗いすることにより、再生することが分かった。すなわち、フッ素吸着試験でフッ化物イオン（陰イオン）を吸着した酸処理木炭 9 S および  $\text{Ca}$  導入酸処理木炭 21 S をそれぞれ、塩酸（または硫酸）で洗浄し、さらに水洗いすることにより、フッ素吸着試験で吸着したフッ化物イオン（陰イオン）が除去されて、除去されたフッ化物イオン（陰イオン）に替えて  $\text{Cl}^-$ （または  $\text{SO}_4^{2-}$ ）を結合させることにより、酸処理木炭 9 S および  $\text{Ca}$  導入酸処理木炭 21 S（陰イオン吸着炭素材料）がそれぞれ再生することが分かった。つまり、一度使用した酸処理木炭 9 S および  $\text{Ca}$  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。

#### 【0072】

上述のように、この発明の浄化材 1 は、硝酸性窒素、亜硝酸性窒素およびフッ素等の陰イオンの吸着性能に優れるが、このような浄化材 1 を農牧地に適用した例について、以下に説明する。

#### 【0073】

10

20

30

40

50

図 16 は、この発明の第 3 実施例に係る農牧地排水浄化方法（以下、単に浄化方法という）の一例を示す。この図において、31 は農牧地の土壤中に設けられ、土壌改良材等を含む土壌と図 1 に示した浄化材 1 とを混合してなる混合層である。この混合層 31 は、土壌の表面から 0 ~ 200 cm 程度の深さの位置に、0.5 ~ 50 cm 程度の厚さで設けられ、この実施例では、表層土壌 32 の下方（下層）に設けられている。ここで、混合層 31 における土壌と浄化材 1 との混合比や、混合層 31 の厚さは、土壌を浸透して下方に進む土壌浸透水中の除去対象とする陰イオン（硝酸性窒素など）の濃度や量などに応じて適宜に設定される。

【0074】

33 は、例えば粘土質土壌などからなり、透水性の低い低透水層であり、この低透水層 33 の直上に前記混合層 31 が形成されている。

10

【0075】

上記の構成からなる浄化方法では、降雨時などに土壌において発生した農牧地排水としての土壌浸透水が、土壌の表層付近から下層に向かい、混合層 31 を通過する際に、もれなく浄化材 1 に接触するように構成してあるので、前記土壌浸透水中の硝酸性窒素、亜硝酸性窒素、ヒ素、フッ素等の陰イオンが浄化材 1 に吸着され、土壌浸透水から除去される。

【0076】

また、前記低透水層 33 の上に混合層 31 を設けてあることにより、土壌浸透水が、低透水層 33 の上方において滞水し、混合層 31 中の浄化材 1 に長時間接触するので、上記吸着効果が高まる。しかも、低透水層 33 の上方に土壌浸透水が滞水することにより、低透水層 33 の下方の層 34 が嫌気状態となり、この下方の層 34 内に存在する脱窒菌が活性化するので、混合層 31 を通過した土壌浸透水中に硝酸性窒素が含まれていても、この硝酸性窒素は前記脱窒菌の働きによって窒素ガス化することになる。

20

【0077】

なお、前記浄化材 1 は、土壌を耕耘するときに定期的に施用するのが効果を持続させる上で好ましい。

【0078】

また、上記浄化方法において、混合層 31 に代えて、浄化材 1 のみからなる浄化層（図示していない）を形成してもよい。さらに、図 1 に示した浄化材 1 に代えて、図 2 に示した浄化材 1a を用いてもよい。

30

【0079】

図 17 は、この発明の第 4 実施例に係る浄化方法の一例を示す。この図において、図 16 に示した符号と同一符号は同一物を指す。この図 17 に示すように、第 4 実施例に係る浄化方法は、図 2 に示す農牧地排水浄化体 3 を土壤中に埋設する。この農牧地排水浄化体 3 は、土壌の表面から 0 ~ 200 cm 程度の深さの位置に層をなすように任意の数が配置され、この実施例では、表層土壌 32 の下方（下層）に設けられている。

【0080】

上記の構成からなる浄化方法では、第 3 実施例に係る浄化方法と同様の効果が得られる。なお、この第 4 実施例に係る浄化方法において、図 2 に示す農牧地排水浄化体 3 に代えて、図 8 および図 9（A）、（B）に示すシート状の農牧地排水浄化体 25 や、透水性シートとなる原料に粉体状の浄化材 1b を混入して形成されたシート状の農牧地排水浄化体を設置してもよい。そして、この場合、例えば、上記 2 種類のシート状の農牧地排水浄化体があるいは上方に滞水させることができ、低透水層 33 が存在することによって得られる効果と同様の効果が得られるので、低透水層 33 の存在を不要とすることができる。

40

【0081】

図 18 は、この発明の第 5 実施例に係る農牧地排水浄化システム（以下、単に浄化システムという）の一例を示す。この図において、35 は農牧地の土壌であり、下層に、水をほとんど通さない不透水層（または低透水層）36 が形成されている。そのため、硝酸性

50

窒素等の陰イオンを含む土壌浸透水である農牧地排水が、不透水層 36 の上方に滞水する。37 は上記のように滞水した農牧地排水を適宜の箇所へと流すための例えば側溝からなる流路である。

#### 【0082】

また、この流路 37 は、畜産施設 A や堆肥施設 B の周囲にも設けられている。ここで、畜産施設 A の周囲に設けられた流路 37 には、家畜の排泄物の一部が施設の清掃に用いられた水などとともに流れ込み、また、堆肥施設 B の周囲に設けられた流路 37 には、堆肥の一部が施設の清掃に用いられた水などとともに流れ込む。従って、畜産施設 A および堆肥施設 B の周囲に設けられた流路 37 に流れ込む水は、アンモニアが一部酸化された硝酸性窒素等の陰イオンを含む農牧地排水である。

10

#### 【0083】

前記各流路 37 の下流側には前記農牧地排水を集める手段としての集水枡 38 が設けられている。この集水枡 38 は、平面視ほぼ矩形状の底部 39 と、この底部 39 の周縁から立ち上がった側壁 40 とを備えており、前記流路 37 を流れてきた農牧地排水は、側壁 40 を通過して集水枡 38 の内部に至るように構成されている。なお、この実施例では、側壁 40 を複数（図示例では 3 つ）の流路 37 が挿通している。

#### 【0084】

集水枡 38 には、適宜のメッシュを有する容器体 41 が着脱自在に取り付けられる。詳しくは、容器体 41 は、平面視ほぼ矩形状の底部 42 と、この底部 42 の周縁から立ち上がった側壁 43 と、側壁 43 の上端から側方に延びるフランジ部 44 とを備えており、集水枡 38 内にその上方から挿入すると、フランジ部 44 が集水枡 38 の側壁 40 の上端部に係止され、この状態では、容器体 41 の側壁 43 の外面が集水枡 38 の側壁 40 の内面にほぼ沿うように構成されている。そして、この容器体 41 内に、図 1 に示した浄化材 1 または図 2 に示した浄化材 1a が収容される。なお、45 は集水枡 38 の開閉自在な蓋である。

20

#### 【0085】

また、集水枡 38 の側壁 40 には、集水枡 38 の内部に導入された農牧地排水を外部に導出するための排出路 46 が接続されている。

#### 【0086】

上記の構成からなる浄化システムでは、流路 37 に流れ込んだ硝酸性窒素等の陰イオンを含む農牧地排水を、容器体 41 内の浄化材 1（1a）に接触させて効率的に陰イオンを吸着除去することができ、しかも、浄化材 1（1a）の交換・回収などを容易に行うことができる。そして、回収した浄化材 1（1a）は、上述した方法により再生して再利用することができる。

30

#### 【0087】

ここで、上記図 18 に示した流路 37 および集水枡 38 の設置数および設置形態は任意である。

#### 【0088】

なお、前記浄化材 1 が収容される容器体 41 を設ける構成に代えて、例えば、図 2 に示した農牧地排水浄化体 3 を集水枡 38 内に収容してもよく、また、図 19 に示すように、図 8 に示したシート状の農牧地排水浄化体 24 を、適宜のケース 47 内に積層して農牧地排水浄化体 48 とし、これを、例えば、集水枡 38 の側壁 40 に設けられた排出路 46 への出口を覆うように設けてもよい。

40

#### 【0089】

さらに、図 20 に示すように、流路 37 内や排出路 46 内に農牧地排水浄化体 3 を挿入設置してもよい。この場合、農牧地排水浄化体 3 が流路 37 内や排出路 46 内を容易に移動しないように固定するのが好ましい。

#### 【0090】

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

50

れを第6実施例として、図21および図22を参照しながら説明する。

【0091】

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 $\text{CaCl}_2$ 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 $\text{CaCl}_2$ ）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

【0092】

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。

【0093】

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。

【0094】

20

その後、前記浄化材1は、水または $\text{HCl}$ 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 $\text{HCl}$ 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。

【0095】

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

【0096】

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）。

【0097】

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 $\text{CaCl}_2$ 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、 $\text{CaCl}_2$ 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 $\text{Ca}$ イオンおよび $\text{Cl}$ 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

【0098】

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）。

【0099】

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。

【0100】

前記浄化材1は、処理槽97に供給され、処理槽97内の0.01mol/L～11mol/L（例えば5mol/L）に調整された $\text{HCl}$ 溶液96に浸漬処理される（ステッ

50



ブ T 5 )。この場合、攪拌羽根 9 8 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 (  $\text{CaCl}_2$  ) の結晶を除去することができるとともに、塩化物イオンをさらに付加させることができ、所望の浄化材 1 が得られる。

【 0 1 0 1 】

そして、前記浸漬処理後の浄化材 1 は、一般的には乾燥機 1 4 において乾燥処理される ( ステップ T 6 )。この場合、浄化材 1 をそのまま乾燥機 1 4 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。

【 0 1 0 2 】

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 ) 1 a やより細かな粉体 1 b に形成してある ( ステップ T 7 )。

【 0 1 0 3 】

なお、前記浄化材 1 は、上記ステップ T 1 からステップ T 7 まだ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 T 1 ~ T 7 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。

【 0 1 0 4 】

なお、上記第 6 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  $\text{CaCl}_2$  を挙げているが、 $\text{BaCl}_2$  や  $\text{MnCl}_2$  等でもよい。

【 0 1 0 5 】

また、上記第 6 実施例では、処理槽 9 7 内において浄化材 1 の  $\text{HCl}$  溶液 9 6 に対する接触処理を行っているが、 $\text{HCl}$  溶液 9 6 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。

【 0 1 0 6 】

さらに、上記実施の形態では、金属塩化物導入チップ 9 3 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 9 7 へと送っているが、処理槽 9 7 へと送らなくてもよい。この場合、前記浄化材 1 を乾燥機 1 4 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 T 5 , T 6 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 T 1 ~ T 4 で終了してもよいし、その後ステップ T 7 を行ってもよい。

【 0 1 0 7 】

次に、第 6 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。

【 0 1 0 8 】

まず、以下に示す計七つのサンプル ( 1 ) ~ ( 7 ) をそれぞれ 2 0 0 m g ずつ 2 組用意した。すなわち、

- ( 1 ) 木質チップ 5 を 7 0 0 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 7 0 0 で 1 時間加熱し炭化させ、その後、1 m o l / L の  $\text{FeCl}_3$  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 1 0 重量 % の  $\text{BaCl}_2$  溶液に浸漬した後 7 0 0 で 1 時間加熱し炭化させて得られた  $\text{BaCl}_2$  炭
- ( 5 ) 木質チップ 5 を 1 0 重量 % の  $\text{BaCl}_2$  溶液に浸漬した後 7 0 0 で 1 時間加熱し炭化させ、その後、5 m o l / L の  $\text{HCl}$  溶液に浸漬処理して得られた  $\text{HCl}$  処理  $\text{BaCl}_2$  炭
- ( 6 ) 木質チップ 5 を 1 0 重量 % の  $\text{CaCl}_2$  溶液に浸漬した後 7 0 0 で 1 時間加熱し炭化させて得られた  $\text{CaCl}_2$  炭

10

20

30

40

50

(7) 木質チップ5を10重量%の $\text{CaCl}_2$ 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 $\text{HCl}$ 溶液に浸漬処理して得られた $\text{HCl}$ 処理 $\text{CaCl}_2$ 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。

#### 【0109】

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。

10

#### 【0110】

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 $\text{BaCl}_2$ 炭と(5)の $\text{HCl}$ 処理 $\text{BaCl}_2$ 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 $\text{CaCl}_2$ 炭と(7)の $\text{HCl}$ 処理 $\text{CaCl}_2$ 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 $\text{HCl}$ 溶液に浸漬する処理( $\text{HCl}$ 処理)を行ったほうがよいことがわかる。しかし、 $\text{HCl}$ 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、 $\text{HCl}$ 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。

20

#### 【0111】

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( $\text{CaCl}_2$ 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 $\text{Ca}$ イオンを介してまたは直接結合された $\text{Cl}$ イオン(同図(B)参照)と硝酸溶液99中の $\text{NO}_3$ イオンが交換され(同図(C)参照)、 $\text{NO}_3$ 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。

30

#### 【0112】

また、図26(E)は、 $\text{NO}_3$ 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 $\text{KCl}$ や $\text{NaCl}$ の金属塩化物溶液、または $\text{HCl}$ 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 $\text{NO}_3$ イオンは、塩化物溶液によって $\text{Cl}$ イオンと交換され、これにより浄化材1が再生され、 $\text{NO}_3$ 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6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 $\text{NO}_3$ イオン)を吸着した浄化材1から、吸着した陰イオン( $\text{NO}_3$ 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 $\text{NO}_3$ 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 $\text{Cl}$ イオン)を前記除去した陰イオン( $\text{NO}_3$ 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、 $\text{NO}_3$ イオンは、上記 $\text{Cl}$ イオンに代えて $\text{SO}_4$ イオンとイオン交換されることとなる。

40

#### 【0113】

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( $\text{CaCl}_2$ 溶液)91の濃度が、製造後の浄化材1の陰イオン吸着能に与える影響を調べるために行った試験について述べる。上記試験は、木質チップ5を $\text{CaCl}_2$ 溶液91に浸漬した後、700 で1時間の加熱により炭化し、水洗いして得た浄化材1を、硝酸性窒素の濃度

50

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  $\text{CaCl}_2$  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  $\text{CaCl}_2$  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。

#### 【 0 1 1 4 】

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  $\text{CaCl}_2$  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。

#### 【 0 1 1 5 】

次に、硝酸性窒素の吸着に使用された第 6 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。

#### 【 0 1 1 6 】

まず、浄化材 1 として、木質チップ 5 を 10 重量 % の  $\text{CaCl}_2$  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  $\text{CaCl}_2$  炭を 200 mg 用意した。そして、この  $\text{CaCl}_2$  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  $\text{CaCl}_2$  炭による硝酸性窒素の吸着量を計算した ( 初回 ) 。

#### 【 0 1 1 7 】

続いて、前記  $\text{CaCl}_2$  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  $\text{CaCl}_2$  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  $\text{CaCl}_2$  炭による硝酸性窒素の吸着量を計算した。そして、この  $\text{CaCl}_2$  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 ) 。

#### 【 0 1 1 8 】

上記再生試験の結果、すなわち、 $\text{CaCl}_2$  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

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 (  $\text{CaCl}_2$  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  $\text{CaCl}_2$  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、 $\text{CaCl}_2$  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  $\text{Cl}^-$  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 (  $\text{CaCl}_2$  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 (  $\text{CaCl}_2$  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。

#### 【 0 1 1 9 】

次に、第 6 実施例の浄化材 1 として、木質チップ 5 を 10 重量 % の  $\text{CaCl}_2$  溶液に浸漬した後 700 で 1 時間加熱し炭化させ、その後、5 mol / L の HCl 溶液に浸漬処理して得られた HCl 処理  $\text{CaCl}_2$  炭を用い、この HCl 処理  $\text{CaCl}_2$  炭について上

10

20

30

40

50

記と同様に再生試験を行った結果を示す。

【0120】

上記再生試験の結果、すなわち、HCl処理CaCl<sub>2</sub>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

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<sub>2</sub>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<sub>2</sub>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<sub>2</sub>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。

【0121】

次に、第6実施例の浄化材1のフッ化物イオンの吸着性能を調べるために行った試験について説明する。まず、この試験を行うために、上述した硝酸性窒素および亜硝酸性窒素の吸着性能の試験で用いた計七つのサンプル（1）～（7）をそれぞれ50mgずつ1組用意した。そして、各サンプルを、フッ化物イオン濃度が50mg / L（50ppm）の溶液50mL（標準液）に個別に投入し、200rpm、20の条件下で、10時間振とう後、標準液中のフッ化物イオンの濃度をそれぞれ測定し、各サンプルによるフッ化物イオンの吸着量を計算した。

【0122】

図29は、上記試験によって得られた各サンプルのフッ化物イオン吸着能の比較結果を表す。この図に示す結果から、本発明のサンプルはいずれも高いフッ化物イオン吸着能を持つことがわかる。さらに、（4）のBaCl<sub>2</sub>炭と（5）のHCl処理BaCl<sub>2</sub>炭のフッ化物イオンの吸着量を比較し、また、（6）のCaCl<sub>2</sub>炭と（7）のHCl処理CaCl<sub>2</sub>炭のフッ化物イオンの吸着量を比較することにより、浄化材1のフッ化物イオン吸着能をより高めるためには、浄化材1をHCl溶液に浸漬する処理（HCl処理）を行ったほうがよいことがわかる。しかし、HCl処理を行わなくても十分に高いフッ化物イオン吸着能を持った浄化材1が得られ、この場合には、HCl溶液の接触処理を行わない分だけ低いコストで浄化材1を製造することができる。

【0123】

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

【0124】

まず、浄化材1として、木質チップ5を10重量%のCaCl<sub>2</sub>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<sub>2</sub>炭を200mg用意した。そして、このCaCl<sub>2</sub>炭を、フッ化物イオンの濃度が50mg / L（50ppm）の溶液50mL（標準液）に投入し、200rpm、20の条件下で、10時間振とう後、前記標準液中のフッ化物イオンの濃度を測定し、前記CaCl<sub>2</sub>炭によるフッ化物イオンの吸着量を計算した（初回）。

【0125】

続いて、前記CaCl<sub>2</sub>炭を1mol / Lの塩酸（または硫酸）で洗浄し、さらに水洗いして再生した。その後、新たに用意した標準液（すなわち、フッ化物イオンの濃度が50mg / Lの溶液50mL）に再生したCaCl<sub>2</sub>炭を投入し、200rpm、20の条件下で、10時間振とう後、前記標準液中のフッ化物イオンの濃度を測定し、前記CaCl<sub>2</sub>炭によるフッ化物イオンの吸着量を計算した。そして、このCaCl<sub>2</sub>炭の再生からフッ化物イオンの吸着量の計算までの処理を計3回行った（再生一回目～三回目）。

## 【0126】

上記再生試験の結果、すなわち、 $\text{CaCl}_2$  炭によるフッ化物イオンの吸着量は、

初回 ... 22.5 mg / g

再生一回目 ... 22.4 mg / g

再生二回目 ... 21.7 mg / g

再生三回目 ... 21.9 mg / g

であった。以上のことから、フッ化物イオンの吸着に使用した浄化材 1 ( $\text{CaCl}_2$  炭) は、濃い塩酸 (または硫酸) で洗浄しさらに水洗いすれば再生することが確認された。これは、フッ化物イオンを吸着した  $\text{CaCl}_2$  炭を塩酸 (または硫酸) で洗浄し、さらに水洗いすることにより、 $\text{CaCl}_2$  炭からフッ化物イオンが除去され、この除去されたフッ化物イオンに代わって  $\text{Cl}^-$  (または  $\text{SO}_4^{2-}$ ) 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 ( $\text{CaCl}_2$  炭) は、塩酸 (または硫酸) を用いた洗浄と水洗いを行うことにより再生させれば、フッ化物イオンの吸着に複数回使用することができることも確認された。

10

## 【0127】

次に、第 6 実施例の浄化材 1 として、木質チップ 5 を 10 重量 % の  $\text{CaCl}_2$  溶液に浸漬した後 700 で 1 時間加熱し炭化させ、その後、5 mol / L の  $\text{HCl}$  溶液に浸漬処理して得られた  $\text{HCl}$  処理  $\text{CaCl}_2$  炭を用い、この  $\text{HCl}$  処理  $\text{CaCl}_2$  炭について上記と同様に再生試験を行った結果を示す。

## 【0128】

上記再生試験の結果、すなわち、 $\text{HCl}$  処理  $\text{CaCl}_2$  炭によるフッ化物イオンの吸着量は、

初回 ... 32.0 mg / g

再生一回目 ... 31.5 mg / g

再生二回目 ... 31.4 mg / g

再生三回目 ... 31.2 mg / g

であった。以上のことから、炭化後に  $\text{HCl}$  溶液に浸漬処理して得られる浄化材 1 ( $\text{HCl}$  処理  $\text{CaCl}_2$  炭) についても、フッ化物イオンの吸着に使用後、塩酸 (または硫酸) 溶液で洗浄し、さらに水洗いすることにより、再生することが確認された。また、 $\text{HCl}$  溶液への浸漬処理によって向上した  $\text{HCl}$  処理  $\text{CaCl}_2$  炭のフッ化物イオン吸着能は、塩酸 (または硫酸) を用いた洗浄と水洗いを行って  $\text{HCl}$  処理  $\text{CaCl}_2$  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。

20

30

## 【図面の簡単な説明】

## 【0129】

【図 1】(A) は、この発明の農牧地排水浄化材の一例を示す図、(B) は、農牧地排水浄化材の加工例を示す図である。

【図 2】前記農牧地排水浄化材を用いた農牧地排水浄化体の一例を示す図である。

【図 3】前記農牧地排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農牧地排水浄化材を製造する工程の一例を示す図である。

【図 5】前記農牧地排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。

40

【図 6】前記製造装置を用いて農牧地排水浄化材を製造する工程の一例を示す図である。

【図 7】農牧地排水浄化体の他の例を示す図である。

【図 8】農牧地排水浄化体のさらに他の例を示す図である。

【図 9】図 8 に示した農牧地排水浄化体の要部を示す図である。

【図 10】この発明の農牧地排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。

【図 11】前記農牧地排水浄化材のフッ化物イオンの吸着試験における各吸着量を示す図である。

【図 12】石灰水浸漬工程を説明するための図である。

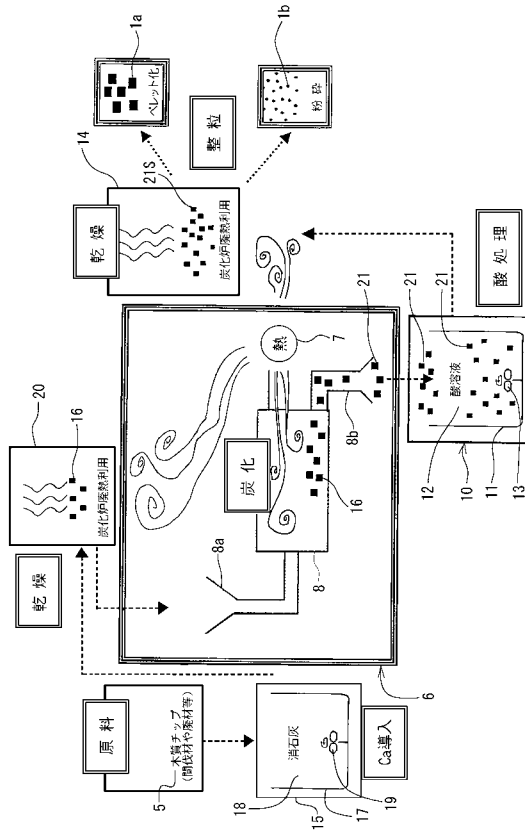
【図 13】上記石灰水浸漬工程後の炭化工程を説明するための図である。

50

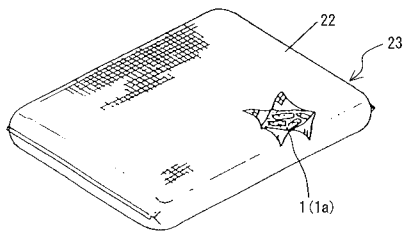
- 【図 1 4】炭化工程後の酸溶液浸漬工程を示す図である。
- 【図 1 5】硝酸イオン吸着のメカニズムを説明するための図である。
- 【図 1 6】この発明の農牧地排水浄化方法の一例を概略的に示す図である。
- 【図 1 7】この発明の農牧地排水浄化方法の他の例を概略的に示す図である。
- 【図 1 8】農牧地排水浄化システムの一例を説明するための図である。
- 【図 1 9】農牧地排水浄化システムの変形例を説明するための図である。
- 【図 2 0】農牧地排水浄化システムの他の変形例を説明するための図である。
- 【図 2 1】この発明の第 6 実施例に係る農牧地排水浄化材を製造する装置の構成を概略的に示す説明図である。
- 【図 2 2】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。 10
- 【図 2 3】(A) ~ (C) は、図 2 2 におけるステップ T 2 の工程の詳細を示す図である。
- 【図 2 4】(A) ~ (C) は、図 2 2 におけるステップ T 4 の工程の詳細を示す図である。
- 【図 2 5】(A) ~ (C) は、図 2 2 におけるステップ T 5 の工程の詳細を示す図である。
- 【図 2 6】(A) ~ (D) は、第 6 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 6 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。 20
- 【図 2 8】ステップ T 2 における  $\text{CaCl}_2$  溶液の濃度を変えて作成された炭素材料および  $\text{HCl}$  処理して得られた炭素材料の硝酸性窒素の各吸着量を示すグラフである。
- 【図 2 9】第 6 実施例の浄化材および比較材料のフッ化物イオンの吸着量の比較結果を示すグラフである。
- 【符号の説明】
- 【0 1 3 0】
- 1 農牧地排水浄化材
  - 5 原料植物
  - 9 炭化物
  - 1 2 酸溶液
- 30



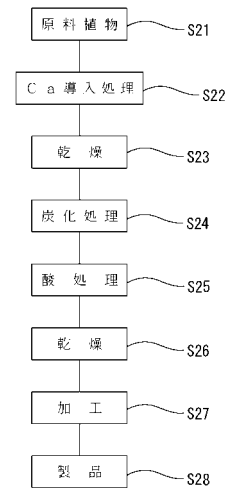
【 図 5 】



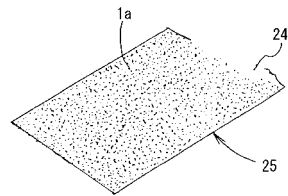
【圖 7】



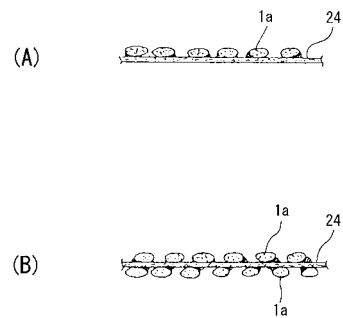
【 図 6 】



【 図 8 】

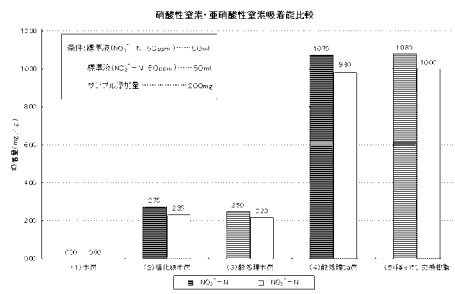


【圖 9】

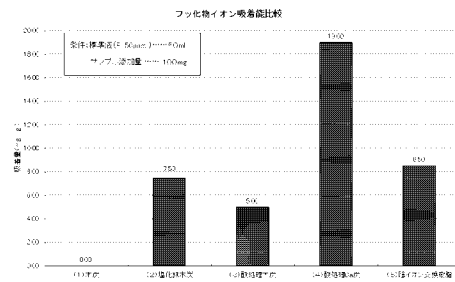




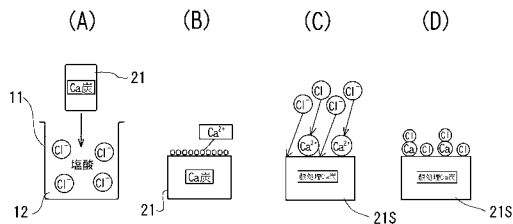
【図 10】



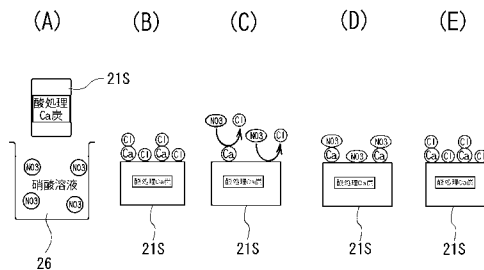
【図 11】



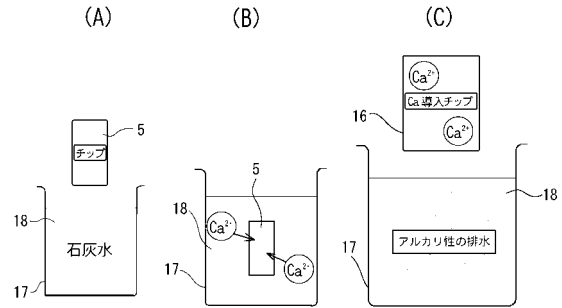
【図 14】



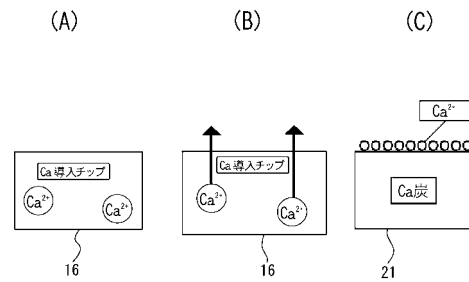
【図 15】



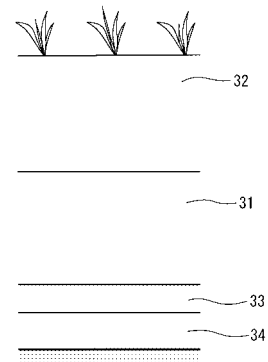
【図 12】



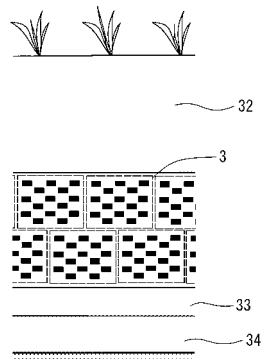
【図 13】



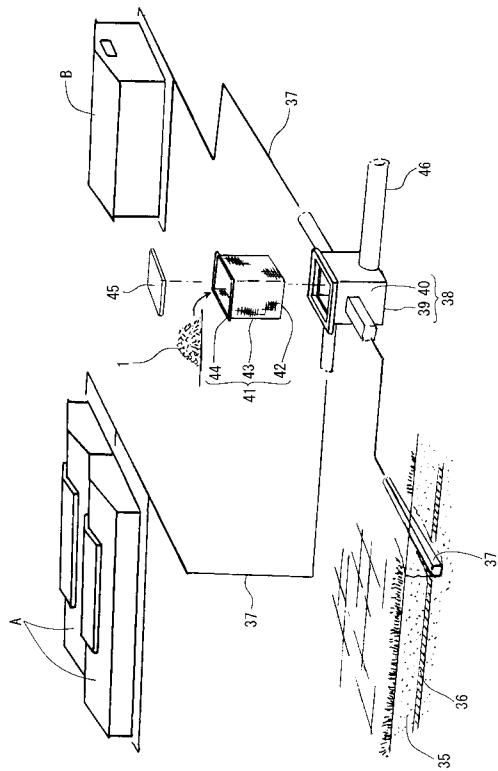
【図 16】



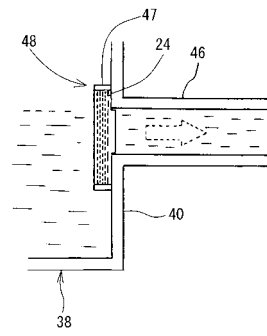
【図 17】



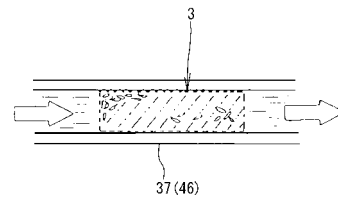
【 図 1 8 】



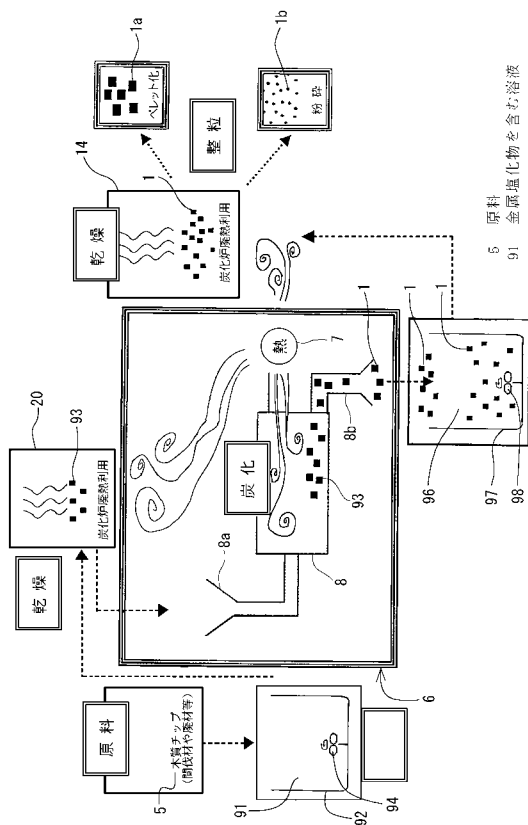
【 図 1 9 】



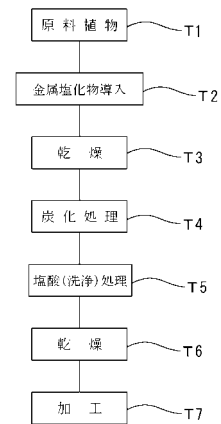
【 図 2 0 】



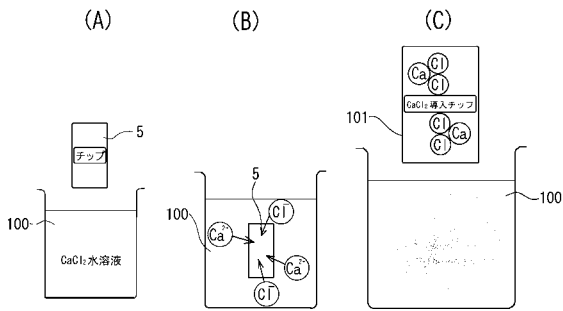
【 図 2 1 】



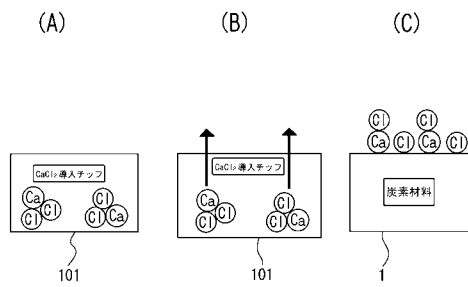
【 ㊤ 2 2 】



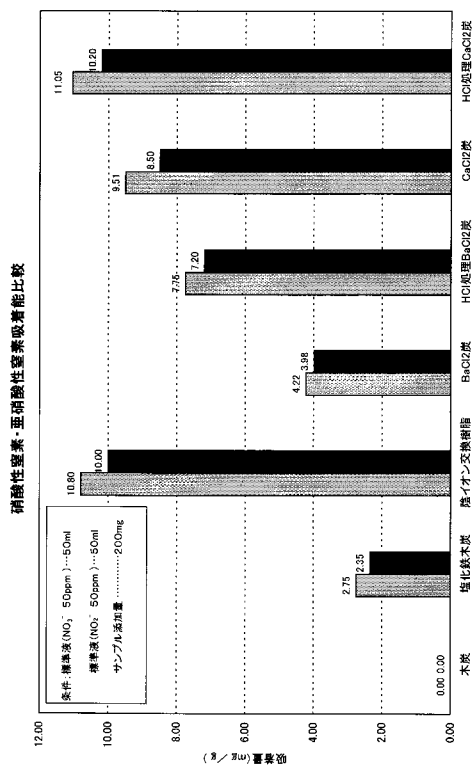
【図 2 3】



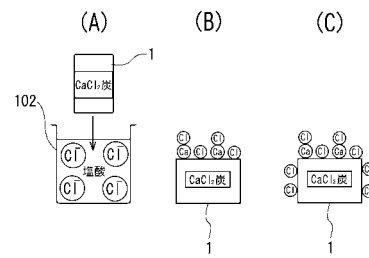
【図 2 4】



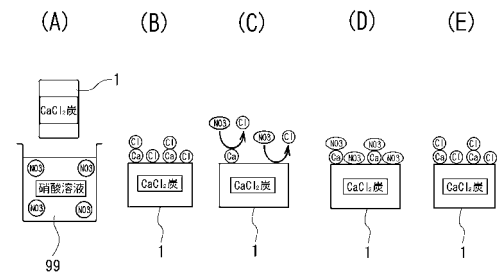
【図 2 7】



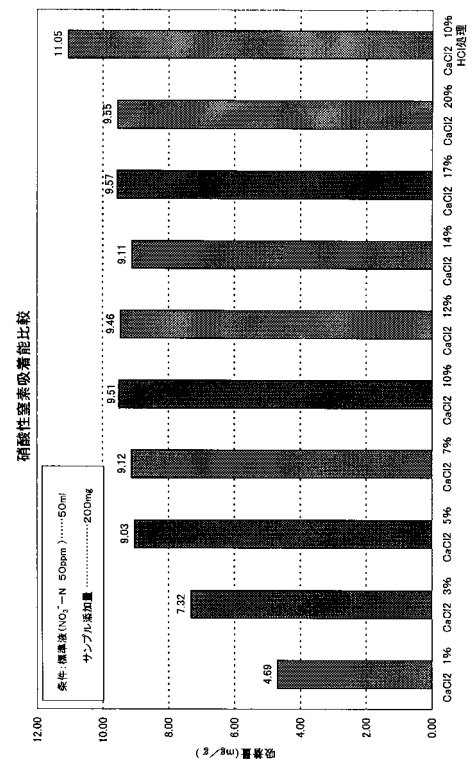
【図 2 5】



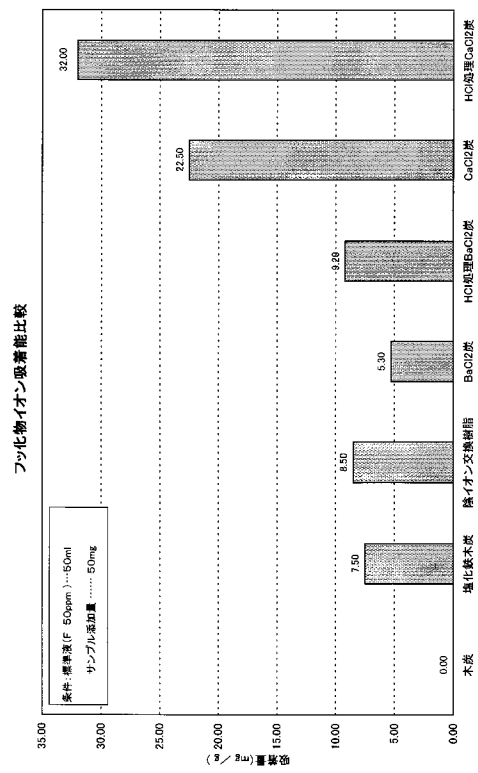
【図 2 6】



【図 2 8】



【図 29】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード(参考)
C 0 1 B 31/02	C 0 1 B 31/02	1 0 1 Z
C 0 2 F 1/42	C 0 2 F 1/42	E

F ターム(参考) 4D025 AA09 AB11 BA06 BA13 BA22 BA23 BA28 BB02 DA02  
4G066 AA04B AA17D AA26D AA27D AA32D AA34D AA36D AA47D AC07A AE10B  
BA09 BA12 BA22 CA28 CA32 DA08 FA12 FA15 FA23 FA25  
FA36 GA11 GA35  
4G146 AA01 AA16 AC28B AD31 BA32 BB11 BC32A BC33A CB37