

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第2部門第1区分

【発行日】平成18年2月23日(2006.2.23)

【公開番号】特開2005-296928(P2005-296928A)

【公開日】平成17年10月27日(2005.10.27)

【年通号数】公開・登録公報2005-042

【出願番号】特願2004-345751(P2004-345751)

【国際特許分類】

<b>C 02 F</b>	<b>1/28</b>	<b>(2006.01)</b>
<b>B 01 J</b>	<b>20/20</b>	<b>(2006.01)</b>
<b>B 01 J</b>	<b>20/34</b>	<b>(2006.01)</b>
<b>B 01 J</b>	<b>41/10</b>	<b>(2006.01)</b>
<b>C 02 F</b>	<b>1/42</b>	<b>(2006.01)</b>

【F I】

<b>C 02 F</b>	<b>1/28</b>	<b>Z A B A</b>
<b>B 01 J</b>	<b>20/20</b>	<b>B</b>
<b>B 01 J</b>	<b>20/34</b>	<b>G</b>
<b>B 01 J</b>	<b>41/10</b>	
<b>C 02 F</b>	<b>1/42</b>	<b>E</b>

【手続補正書】

【提出日】平成18年1月6日(2006.1.6)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【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、吸着対象の陰イオンとイオン交換が可能な陰イオンを結合させて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排廃水処理用浄化材。

【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、吸着対象の陰イオンとイオン交換が可能な陰イオンを結合させて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排廃水処理用浄化材。

【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に記載の排廃水処理用浄化材。

【請求項4】

酸溶液の濃度が0.01mol/L以上である請求項1～3のいずれかに記載の排廃水処理用浄化材。

【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、その炭化物に吸着対象の陰イオンとイオン交換が可能な塩化物イオンを結合させて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排廃水処理用浄化材。

【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%～25%含有させてある請求項

5に記載の排廃水処理用浄化材。

【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に記載の排廃水処理用浄化材。

【請求項8】

前記金属塩化物がCaCl<sub>2</sub>またはBaCl<sub>2</sub>である請求項5～7のいずれかに記載の排廃水処理用浄化材。

【請求項9】

原料植物の炭化処理温度が400～1000である請求項1～8のいずれかに記載の排廃水処理用浄化材。

【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排廃水処理用浄化材から、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排廃水処理用浄化材。

【請求項11】

請求項1～10のいずれかに記載の排廃水処理用浄化材を用いて排廃水を浄化することを特徴とする排廃水浄化方法。

【請求項12】

排廃水流路に請求項1～10のいずれかに記載の排廃水処理用浄化材を設け、排廃水を浄化するように構成してあることを特徴とする排廃水処理装置。

【請求項13】

前記排廃水処理用浄化材の吸着能を再生するための再生部と、排廃水処理用浄化材を再生部に移動させる浄化材取出し機構とを有する請求項12に記載の排廃水処理装置。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の詳細な説明】

【発明の名称】排廃水処理用浄化材およびこれを用いた排廃水浄化方法並びに排廃水処理装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、硝酸イオン、亜硝酸イオン、フッ化物イオン等の陰イオンを吸着する排廃水処理用浄化材およびこれを用いた排廃水浄化方法並びに排廃水処理装置に関する。

【背景技術】

【0002】

重金属、農薬、有機塩素化合物による水質や土壤の汚染は、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または亜硝酸性窒素、フッ素、ヒ素、シアン等は吸着材による処理が難しいのが現状である。

【0003】

例えば、硝酸性窒素や亜硝酸性窒素は、茶畠やゴルフ場芝地等の植物培養廃水に含まれる施肥による地下水汚染が深刻な問題となっており、その対策が必要であるが、有効な方法が見出されていない。また、化学工場、石油精製工場、鉄鋼・鋼材製造工場、製紙工場、半導体工場、産業廃棄物貯留場、繊維製造業における紡糸工場、食品工場からの廃水、さらには生活排水等に含まれる硝酸イオンや亜硝酸性イオンは、マイナス電荷を持ち、他の物と結合して難溶性の塩にならないため、マイナスに荷電している土壤から最も溶脱しやすく、現在、地下水等の水質汚染が大きな問題となっている上、最近では環境ホルモンである疑いが出てきている。

## 【0004】

なお、排廃水から硝酸性窒素成分を除去する方法として脱窒菌を用いる方法も考えられているが、脱窒菌によって硝酸性窒素を除去するためには、嫌気条件を守りながら、水素供与体であるメタノール等の有機物の存在下で硝酸性窒素を還元しながら脱窒菌を増殖させて脱窒を行なう必要があり、運転操作が煩雑であり、維持管理に手間と費用がかかるという問題があった。

## 【0005】

また、近年は、医薬品、農薬、機能性薬品、高分子などにその特性からフッ素を含んだものが数多く製造されており、今後益々広く用いられる傾向にある。このため、これらの化合物を合成したり、使用するときに、工場廃水や各家庭、合併浄化槽、集落単位における生活排水にフッ素が含まれる。加えて、フッ素は、ガラス、メッキ工業、金属精錬、金属表面処理、窯業工業、半導体などの電子工業、化学工業などの産業排水に含まれている。ところが、フッ化物イオンは有害なイオン種であるから、環境保全のために排廃水に何らかの処理をしてフッ化物イオンを排出する必要がある。

## 【0006】

そこで、各種排廃水中のフッ素にカルシウム化合物を添加し、フッ化カルシウムとしてこれを除去する方法がとられているが、活性アルミナやフッ素用の陰イオン交換樹脂による吸着塔の設置が必要で大きなコストがかかっている。また、環境基準0.8 mg/L以下にしようとすると、高価な専用の陰イオン交換樹脂が必要となる。その他、ヒ素やシアンなども工場排水や、地下水汚染の処理には高価な陰イオン交換樹脂が必要である。

## 【0007】

一方、排廃水からフッ素を除去するために、吸着材を利用する方法としては、樹脂母体に金属水和物を担持させたもの又はイオン交換樹脂に金属を吸着させたものや、陽イオン交換樹脂にトリウム、ジルコニウム、チタニウムなどの金属イオンを吸着させたフッ化物イオン吸着材などが考えられている。しかしながら、これらの吸着材は吸着速度が遅いという問題があった。

## 【0008】

上述のように、硝酸イオンをはじめとする上記陰イオンを吸着する安価な材料は、現在のところなく、このため、これらの陰イオンによる汚染は広まる傾向にあり、前記陰イオンに一度汚染されると、その修復には多大なコストが必要となる。

【特許文献1】特開昭61-287443号公報

【特許文献2】特開平5-115777号公報

【特許文献3】特開平6-126298号公報

【特許文献4】特開平6-57476号公報

【特許文献5】特開平7-265864号公報

【特許文献6】特開平10-249393号公報

【特許文献7】特開2002-186972号公報

【特許文献8】特開2003-126885号公報

【特許文献9】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】

## 【0009】

そこで安価で環境にやさしい陰イオン吸着素材が求められている。活性炭とともに代表的な多孔質炭素材料である木炭は、調湿材、河川浄化材、土壤改良材などとして広く用いられており、例えば、排ガス中の塩素系ガスや硫黄酸化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あるいはフッ素、ヒ素、シアンなどはほとんど吸着しない。

## 【0010】

本発明は、上述の事柄を考慮に入れてなされたものであって、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排廃水処理用浄化材およびこれを用いた排廃水浄化方法並びに排廃水処理装置を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、酸溶液を炭化物に接触させて得られた材料について陰イオンの吸着性能を検討した結果、天然纖維、木質材料等の原料植物（植物からなる原料）に対する炭化処理温度、酸の濃度にも依るが、得られた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。

【0012】

すなわち、例えば、原料植物としての木材を炭化して得られる木炭に、塩酸（HCl）、硫酸（H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>）等の酸溶液を接触（酸処理）させれば、陰イオンの吸着能が発現されるのを本発明者らは見出した。これは原料植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。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果的である。

【0013】

さらに、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（Ca(OH)<sub>2</sub>）の飽和水溶液（石灰水）または懸濁液（石灰乳）を接触させて、原料植物にCaを導入しておき、その後、このCa導入材を炭化し、得られたCa導入炭をHCl、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>等の酸で処理すると、より優れた陰イオン吸着特性が得られることを本発明者らは見出した。

【0014】

したがって、第1発明の排廃水処理用浄化材は、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、吸着対象の陰イオンとイオン交換が可能な陰イオンを結合させて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）。

【0015】

また、第2発明の排廃水処理用浄化材は、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、吸着対象の陰イオンとイオン交換が可能な陰イオンを結合させて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）。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）。

カルシウムイオン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。

【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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>といった、排廃水処理用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。

【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<sub>2</sub>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<sub>2</sub>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。

【0018】

したがって、第3発明の排廃水処理用浄化材は、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、その炭化物に吸着対象の陰イオンとイオン交換が可能な塩化物イオンを結合させて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、炭化物は排廃水処理用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。

#### 【0019】

上記第3発明の排廃水処理用浄化材において、原料植物を、金属塩化物としてCaCl<sub>2</sub>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<sub>2</sub>導入材を炭化して得られるCaCl<sub>2</sub>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25(A)に示すように、原料としての木質チップ5をCaCl<sub>2</sub>溶液100に浸漬してCaCl<sub>2</sub>溶液100に接触させると、CaCl<sub>2</sub>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<sub>2</sub>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<sub>2</sub>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<sub>2</sub>溶液100の濃度としては、CaCl<sub>2</sub>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CaCl<sub>2</sub>導入チップ101を、図26(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<sub>2</sub>導入チップ101中の有機物が熱で分解するのと同時に、ClイオンおよびCaイオンがCaCl<sub>2</sub>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<sub>2</sub>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。

#### 【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。

#### 【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25および図26に示したようにして得られた浄化材(CaCl<sub>2</sub>炭)1を、図27(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 Ca 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。

#### 【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】

上記排廃水処理用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、粉殻、椰子、ビンロウジュ、ジユート、藁、ミカンやリンゴの皮、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。

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 100 nm 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】

また、第 2 発明の排廃水浄化方法においては、原料植物を炭化処理する前に、たとえば、当該原料植物にカルシウムイオンを含む溶液を接触させるなどして、原料植物にカルシウムを導入するようにしている。カルシウムイオンを含む溶液を原料植物に接触させる方法としては、前記溶液の滴下、塗布、吹付、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果的である。

#### 【0028】

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、例えば、木質チップ 5 を石灰水 18 に浸漬させると、木質チップ 5 に石灰水 18 を接触させることができ、石灰水 18 中の Ca が木質チップ 5 に導入され、図 11 (C) に示すように、Ca 導入チップ 16 が得られる。これは、図 11 (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。そして、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、 $\text{Ca(OH)}_2$  0.1 重量% ~ 5.0 重量% が好ましく、より好ましくは 0.2 重量% ~ 1.0 重量% である。

#### 【0029】

前記 Ca 導入チップ 16 を、図 12 (A) に示すように炭化すると、図 12 (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（図 12 (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、図 12 (B) に示すように、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、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出すものと考えられる。

## 【0030】

第1発明では、原料植物を炭化処理した後、その炭化物に酸溶液を接触させることによって、また、第2発明では、カルシウムイオンを含む溶液を接触させてカルシウム導入処理した原料植物を炭化処理した後、その炭化物に酸溶液を接触させることによって、それぞれ、炭化物の微細孔壁から引出した官能基に、吸着対象の陰イオンとイオン交換が可能な陰イオンを、直接またはカルシウムイオンを介して結合させている。

## 【0031】

また、本発明者らは、炭化処理過程で、温度および時間を制御することにより炭化物の官能基をより多く生成させることができることを見出した。つまり、第1発明のように、原料植物に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、原料植物に予めCaを導入してある場合は、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。

## 【0032】

特に、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（最適は700）を挙げることができる。

## 【0033】

特に、第2発明では、炭化処理対象の原料植物として、カルシウムイオンを含む溶液を用いてCaを導入したもの用い、これを炭化処理してCa導入炭21としている。例えば、図13(A)に示すように、Ca導入炭21をHCl溶液12に浸漬させると、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<sup>-</sup>)が結合して、同図(D)に示すように、前記官能基にCl<sup>-</sup>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。なお、上記酸処理は、Ca導入炭21を酸溶液12に浸漬するのみでよいが、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。

## 【0034】

そして、原料植物の炭化処理は、400～1000の温度範囲で行われることが好ましい(請求項9)。これは、炭化処理温度が400を下回ると、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、炭化処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650～750である。

## 【0035】

上記構成よりなる排廃水処理用浄化材は、優れた陰イオンの吸着性能を有する。そして、この排廃水処理用浄化材は、その製造時の排水処理などになんらの問題を生ずることはなく、極めて環境に優しく、また、安価に製造することができる。さらに、吸着対象の陰イオンを吸着した排廃水処理用浄化材から、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)ことにより、排廃水処理用浄化材を繰り返し再生使用することができる。なお、この発明の排廃水処理用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。

## 【0036】

そして、第4発明の排廃水処理方法は、請求項1～10のいずれかに記載の排廃水処理用浄化材を用いて排廃水を浄化することを特徴とする（請求項11）。前記排廃水処理用浄化材は、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、粒体状の排廃水処理用浄化材を、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排廃水処理用浄化体とし、この排廃水処理用浄化体を排廃水と十二分に接触しうる状態に設置することにより、前記下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などして排廃水処理用浄化体としてもよい。さらに、排廃水の通水路に流亡防止用メッシュを設け、この通水路内に排廃水処理用浄化材を収容して排廃水処理用浄化体としてもよい。

## 【0037】

第5発明の排廃水処理装置は、排廃水流路に請求項1～11のいずれかに記載の排廃水処理用浄化材を設け、排廃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）。この排廃水処理装置を、半導体工場、石油精製工場、医薬品・農薬・機能性薬品などの各種化学工場、鉄鋼・鋼材の製造工場、金属精錬工場、製紙工場、繊維工場、植物工場、食品工場からの廃水や、各家庭・合併浄化槽・集落単位における生活排水などに適用することにより、排廃水中の陰イオンを確実に吸着させることができる。

## 【0038】

また、前記排廃水処理用浄化材の吸着能を再生するための再生部と、排廃水処理用浄化材を再生部に移動させる浄化材取出し機構とを有することが好ましい（請求項13）。すなわち、排廃水処理用浄化材を再生部において定期的に再生することにより、その吸着能を低下させることができなく、それだけ排廃水に含まれる陰イオンを効果的に吸着することができる。

## 【発明の効果】

## 【0039】

本発明の排廃水処理用浄化材は、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。

## 【0040】

そして、上記排廃水処理用浄化材において、原料植物をカルシウム導入処理した後炭化する場合には、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陰イオン吸着特性を持つ陰イオン吸着炭素材料を得ることができる。

## 【0041】

また、上記排廃水処理用浄化材を用いる排廃水処理方法および排廃水処理装置により、排廃水中の陰イオンが確実に吸着される。また、排廃水処理用浄化材には、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。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0042】

図1～図3は、本発明の第1実施例を示す。まず、図1(A)は、本発明の排廃水処理用浄化材（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。また、図1(B)は、前記チップ状の浄化材1適宜径の粒体（ペレット）1aに形成した例を示す。

## 【0043】

前記浄化材1を製造する装置および方法について、図2および図3を参照しながら説明する。図2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 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 4 4 】

そして、図 2 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 1 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 5 】

また、図 2 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 1 4 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。

#### 【 0 0 4 6 】

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 3 をも参照しながら説明すると、まず、檜や杉等の針葉樹を 1 0 m m 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 1 1 ）。

#### 【 0 0 4 7 】

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、4 0 0 ～ 1 0 0 0 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 S 1 2 ）。これによって、炭化チップ 9 が得られる。

#### 【 0 0 4 8 】

前記炭化チップ 9 は、酸処理装置 1 0 に供給され、処理槽 1 1 内の 0 . 0 1 m o l / L ～ 2 0 m o l / L に調整された酸溶液 1 2 に浸漬され、酸処理される（ステップ S 1 3 ）。なお、炭化チップ 9 の酸溶液 1 2 への浸漬処理は、炭化チップ 9 に酸溶液 1 2 を接触させる処理の一例を示すものであり、この他にも炭化チップ 9 に対する酸溶液 1 2 の滴下、塗布、吹付、噴霧などが可能である。

#### 【 0 0 4 9 】

酸処理後の酸処理炭化チップ 9 S 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 S 1 4 ）。この場合、酸処理炭化チップ 9 S 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、酸処理炭化チップ 9 S 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。

#### 【 0 0 5 0 】

そして、前記乾燥処理後の酸処理炭化チップ 9 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）1 a やより細かな粉体 1 b に形成される（ステップ S 1 5 ）。そして、例えば、金網よりなる網籠内に前記ペレット状の浄化材 1 a を多数収容することにより、排廃水処理用浄化体が得られる（ステップ S 1 6 ）。

#### 【 0 0 5 1 】

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 1 2 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ったが、原料植物 5 として、カルシウム導入処理したもの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 4 および図 5 を参照しながら説明する。

#### 【 0 0 5 2 】

まず、図 4 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 2 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 2 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、1 5 は木質チップ 5 に C a を導入処理し、C a 導入チップ 1 6 とするための装置で、例えば、処理槽 1 7 内にカルシウムイオンを含む溶液 1 8 を収容してなるものであり、この実施形態では、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）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。

#### 【0053】

また、図 4 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。

#### 【0054】

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 5 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 21）。

#### 【0055】

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 内に例えれば、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でき。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、木質チップ 5 のカルシウムイオンを含む溶液 18 への浸漬処理は、木材チップ 5 にカルシウムイオンを含む溶液 18 を接触させる処理の一例を示すものであり、この他にも木材チップ 5 に対するカルシウムイオンを含む溶液 18 の滴下、塗布、吹付、噴霧などが可能である。そして、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。

#### 【0056】

前記 Ca 導入処理後の 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）。

#### 【0057】

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。

#### 【0058】

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 内の例えれば 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 の微細孔壁表面の CaCO<sub>3</sub> 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 の微細孔壁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。なお、Ca 導入チップ 21 の酸溶液 12 への浸漬処理は、Ca 導入チップ 21 に酸溶液 12 を接触させる処理の一例を示すものであり、この他にも Ca 導入チップ 21 に対する酸溶液 12 の滴下、塗布、吹付、噴霧などが可能である。

#### 【0059】

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。

#### 【0060】

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）やより細かな粉体に形成される（ステップ S 27）。そして、例えば、金網よりなる網籠内

にペレット状の浄化材 1 a を多数収容することにより、排廃水処理用浄化体が得られる（ステップ S 2 8 ）。

#### 【 0 0 6 1 】

図 6 は図 1 に示したチップ状の浄化材 1 や図 2 または図 4 に示したペレット状の浄化材 1 を適宜径の粒状（ペレット）1 a に形成したものを、例えば、外観直方体形状の網籠 2 5 に収容して排廃水処理用浄化体 2 6 とした例を示している。ここで、網籠 2 5 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、2 5 a 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 5 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構成されている。

#### 【 0 0 6 2 】

上記排廃水処理用浄化体 2 5 は、図 6 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耐腐蝕性素材からなる網袋 2 7 内に図 1 に示したチップ状の浄化材 1 や図 2 または図 4 に示したペレット状の浄化材 1 a を多数収容してマット状の排廃水処理用浄化体 2 8 を構成してもよい。この場合、網袋 2 7 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 1 a 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。

#### 【 0 0 6 3 】

また、図 8 は、他の排廃水処理用浄化体 3 0 の例を概略的に示すものである。図 8 ( A ) に示す排廃水処理用浄化体 3 0 は、前記チップ状の浄化材 1 ( 適宜径のペレット 1 a または粉体 1 b に形成したもの ) を担持するように構成した透水性シート（例えば、不織布シート）3 1 と、この不織布シート 3 1 を補強するように不織布シート 3 1 に重合する高強度のネット 3 2 とを有している。また、本実施例の排廃水処理用浄化体 3 0 は長尺の帯状であり、例えば環状の帯を形成する（詳細は後述する）ように構成してある。なお、不織布シート 3 1 に浄化材のペレット 1 a または粉体 1 b を担持する場合は、浄化材のペレット 1 a または粉体 1 b を不織布シート 3 1 の原料に混入するようにして排廃水処理用浄化体 3 0 を構成することができる。また、浄化材 1 を後述の接着剤などを用いて不織布シート 3 1 に固定してもよい。

#### 【 0 0 6 4 】

図 8 ( B ) に示す排廃水処理用浄化体 3 0 は、不織布シート 3 1 の一方の面全体に前記チップ状の浄化材 1 ( 例えばペレット状の浄化材 1 a ) を適宜の接着剤 3 3 を用いて貼着するように保持する。なお、図 8 ( C ) に示すように、チップ状の浄化材 1 ( ペレット状の浄化材 1 a ) は不織布シート 3 1 の表裏両面に固着してあってもよい。

#### 【 0 0 6 5 】

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 6 】

##### 〔 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 <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 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200mg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、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。

#### 【0067】

##### 〔結果〕

図9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2.75mg/gおよび2.35mg/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2.50mg/gおよび2.20mg/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10.80mg/gおよび10.00mg/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、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10.75mg/gおよび9.80mg/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。

#### 【0068】

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14(A)に示すように、Ca導入酸処理木炭21Sを硝酸溶液35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官能基に結合した塩化物イオン(同図(B)参照)と硝酸溶液35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を例えば濃い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。

#### 【0069】

##### 《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、水洗いした200mg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1回目の再生試験を前記試料を用いて行った。

#### 【0070】

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。

#### 【0071】

##### 〔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

## C a 導入酸処理木炭 2 1 S による硝酸性窒素の吸着量

初回 ... 1 0 . 8 m g / g  
 再生 1 回目 ... 1 0 . 6 m g / g  
 再生 2 回目 ... 1 0 . 9 m g / g  
 再生 3 回目 ... 1 0 . 7 m g / g

## 【 0 0 7 2 】

以上のことから、使用した酸処理木炭 9 S および C a 導入酸処理木炭 2 1 S をそれぞれ濃い K C l ( または N a C l ) 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 C a 導入酸処理木炭 2 1 S をそれぞれ、 K C l ( または N a C l ) 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 C l <sup>-</sup> を結合させることにより、酸処理木炭 9 S および C a 導入酸処理木炭 2 1 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 C a 導入酸処理木炭 2 1 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 C a 導入酸処理木炭 2 1 S をそれぞれ使用しても、再生する原理は同じである。

## 【 0 0 7 3 】

## 〔 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 5 0 m g / L の溶液 5 0 m L ( 標準液 ) を用意し、  
 ( 1 ) 木質チップ 5 を 7 0 0 度炭化させた比較例に用いる木炭 9 S を 1 0 0 m g 、  
 ( 2 ) 木質チップ 5 を 7 0 0 度炭化させた木炭を 1 m o l / L の F e C l <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 1 0 0 m g 、  
 ( 3 ) 木質チップ 5 を 7 0 0 度炭化させた木炭を 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 1 0 0 m g 、  
 ( 4 ) 木質チップ 5 を 5 重量 % の石灰水に浸漬した後 7 0 0 度炭化させた木炭を 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 1 0 0 m g 、  
 ( 5 ) 比較例に用いる陰イオン交換樹脂 1 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、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 7 4 】

## 〔 結果 〕

図 1 0 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 7 0 0 度炭化の木炭は、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 . 5 0 m g / g のフッ化物イオンを吸着した。また、( 3 ) の酸処理木炭 9 S は、5 . 0 0 m g / 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 . 5 0 m g / 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、 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、1 9 . 0 0 m g / 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。

## 【 0 0 7 5 】

## 《 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 C a 導入酸処理木炭 2 1 S の試料を 1 m o l / 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 5 0 m g / L の溶液 5 0 m L を用意し、前記水洗いした 2 0 0 m g 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 2 0 0 r p m 、 2 0 の条件下で、 1 0 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。

【0076】

次に、1回目の再生試験で用いた前記試料を1mol/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50mg/Lの前記溶液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、前記溶液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。

【0077】

〔結果〕

酸処理木炭9Sによるフッ化物イオンの吸着量

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によるフッ化物イオンの吸着量

初回... 18.7mg/g

再生1回目... 18.2mg/g

再生2回目... 18.9mg/g

再生3回目... 18.6mg/g

【0078】

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をそれぞれ濃い塩酸（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9SおよびCa導入酸処理木炭21S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、除去されたフッ化物イオン（陰イオン）に替えてCl<sup>-</sup>（またはSO<sub>4</sub><sup>2-</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（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。

【0079】

上述のように、本発明の浄化材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。また、吸着対象の陰イオンを吸着した使用済みの浄化材1(1a, 1b)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ることにより、浄化材1(1a, 1b)を再生でき、この再生処理した浄化材1(1a, 1b)を繰り返し使用することができる。このような浄化材1をたとえば排廃水の配水管の途中に形成される排廃水の処理用の浄化装置など実際の排廃水処理装置に適用した例について、以下に説明する。

【0080】

図15および図16は、本発明の第3実施例を示す。そして、図15は排廃水処理装置40の一例を概略的に示すものである。

【0081】

図15において、41は例えば半導体工場、石油精製工場、医薬品・農薬・機能性薬品などの各種化学工場、鉄鋼・鋼材の製造工場、金属精錬工場、製紙工場、繊維工場、植物工場、食品工場からの廃水や、各家庭・合併浄化槽・集落単位における生活排水などの排廃水流路、42はこの排廃水流路41を流れる排廃水を導入可能に構成された有底筒状の吸着塔（以下、吸着部という）、43はこの吸着部42の底部を構成するメッシュ板であ

る。この吸着部42には図1に示したチップ状の浄化材1や図2または図4に示したペレット状の浄化材1aを収容している。

#### 【0082】

本実施例の排廃水流路41は吸着部42の上端に排廃水を供給する上流側流路41aと吸着部42の下端に連通連結して吸着部42内を流れる排廃水を浄化材1(1a)によって浄化したのちに下水として排出する下流側流路41bとを有している。前記吸着部42およびメッシュ板43は例えば化学物質によって容易に腐蝕したり何らかの成分が溶出することがないプラスチックやステンレス鋼などの化学的に安定な素材よりなり、メッシュ板43の網目は、チップ状の浄化材1aが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。つまり、本例の排廃水処理装置40では、排廃水流路41a, 41bの間に排廃水を貯蔵する槽(排廃水槽)である吸着部42を設け、この吸着部42に浄化材1(1a)を収容することにより、排廃水を浄化する例を示している。

#### 【0083】

44は再生液45を収容可能に構成された有底筒状の再生塔(以下、再生部という)、46は再生部44内の再生液45を排出可能に構成された排出流路、47は吸着部42の下部と再生部44を連通連結する連通流路、48は連通流路47に設けられた開閉バルブである。そして、吸着部42に収容された浄化材1(1a)が陰イオンを十分に吸着して、その吸着能力が低下したときに、開閉バルブ48を開いて予め空にしてある再生部へと流動させる。すなわち、本実施例の排廃水処理装置40は吸着部42内の浄化材1(1a)を再生部45に移動させるための排出流路46と開閉バルブ48とからなる浄化材取出し機構49を備えている。なお、浄化材取出し機構49を用いて再生部44に流動させる浄化材1(1a)は、吸着部42に収容された浄化材1(1a)の全量とするか一部とするかは適宜定めることができる。

#### 【0084】

再生液45は浄化材1(1a)による吸着対象が硝酸イオンである場合、例えば塩化カリウム(KCl)等を用いることができる。また、浄化材1(1a)による吸着対象がフッ素である場合、再生液45として塩酸(HCl)等を用いる。すなわち、再生部44に収容する再生液45は吸着対象に合わせて適宜選択されるものである。そして、再生が完了した浄化材1(1a)は必要に応じて水洗いし、これを吸着部42に戻すことができる。

#### 【0085】

一方、再生処理後の再生液45は排出流路46に設けた下部バルブ46aを開くことにより回収し、これを別途処理する。使用後の再生液45の処理は、浄化材1(1a)による吸着対象がフッ素である場合、炭酸カルシウム(CaCO<sub>3</sub>)と反応させてフッ化カルシウム(CaF<sub>2</sub>)とし、沈殿槽を用いてCaF<sub>2</sub>を沈殿除去して処分する。なお、沈殿槽で除去しきれなかったフッ化物イオンは別の浄化材1(1a)で吸着し、この浄化材1(1a)を再生せずに燃焼させることによりフッ化カルシウムとして処分することができる。当然、フッ素を吸着した浄化材1(1a)を吸着部42から再生部45に移動させた時点で、再生処理を行わずに浄化材1(1a)を取り出し、焼却してフッ化カルシウムとして処分することもできる。吸着対象がフッ素である場合、吸着部42の前方に沈殿槽を、その沈殿槽で予め炭酸カルシウムを加えて反応させ、大部分のフッ化物イオンをフッ化カルシウムとして沈殿除去するのが望ましい。沈殿槽で除去しきれないフッ化物イオンを吸着部42にて吸着し、フッ素の排出基準を満たす排廃水を排出することとなる。

#### 【0086】

図16は前記再生液45の処理方法を説明する図である。図16に示すように、浄化材1(1a)による吸着対象が硝酸イオンである場合には、使用済みの再生液45を電気分解によって分解処分することができる。

#### 【0087】

図16において、50は前記再生液45を収容可能に構成された分解処理槽、51は分解処理槽50に収容される陽極、52は陰極、53は両極51, 52に分解に必要な電力

を供給する電源である。すなわち、分解処理槽 5 0 に使用済みの再生液 4 5 を収容し両極 5 1, 5 2 間に電圧を印加することにより、陽極 5 1 の近傍で塩化物イオン (Cl<sup>-</sup>) が酸化力の高い次亜塩酸 (ClO<sup>-</sup>) に転化し、陰極 5 2 の近傍で硝酸塩 (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) がアンモニア (NH<sub>3</sub>) に還元され、次いで、陽極で発生した次亜塩酸 (ClO<sup>-</sup>) と再生液 4 5 中のアンモニアおよび陰極 5 2 で生じたアンモニア (NH<sub>3</sub>) が反応し、無害な窒素ガス (N<sub>2</sub>) へと転化する。

#### 【0088】

図 17 は、本発明の第 4 実施例である排廃水処理装置 6 0 の一例を概略的に示すものである。

#### 【0089】

図 17において、6 1 は例えば半導体工場、石油精製工場、医薬品・農薬・機能性薬品などの各種化学工場、鉄鋼・鋼材の製造工場、金属精錬工場、製紙工場、繊維工場、植物工場、食品工場からの廃水や、各家庭・合併浄化槽・集落単位における生活排水などの排廃水流路、6 2 は排廃水流路 6 1 に連通する水平断面四角形に形成された配管（以下、吸着部という）、6 3 は吸着部 6 2 に隣接するように配置された 2 つの液溜め部 6 3 a, 6 3 b を有する再生部、6 4, 6 5 は各液溜め部 6 3 a, 6 3 b の下端部に設けた排出流路、6 6 は吸着部 6 2 内に配置された複数のローラ、6 7 は吸着部 6 2 の内外を隔てる位置に配置された一対のローラ、6 8 は再生部 6 3 内の各所に配置された複数のローラである。

#### 【0090】

そして、図 8 を用いて説明した帯状の排廃水処理用浄化体 3 0 を各ローラ 6 6 ~ 6 8 に掛けた状態でこのローラ 6 6 ~ 6 8 を一方向に回転させることにより、排廃水処理用浄化体 3 0 に含まれる浄化材 1 (1 a, 1 b) が吸着部 6 2 内に収容された状態と再生部 6 3 内に収容された状態に切り替え可能に循環するように構成してある。すなわち、本実施例における浄化材取出し機構は各ローラ 6 6 ~ 6 8 である。

#### 【0091】

また、本実施例の排廃水処理装置 6 0 において、液溜め部 6 3 a, 6 3 b にはそれぞれ水およびKC1溶液を収容しており、吸着部 6 2 内で排廃水処理用浄化体 3 0 が吸着した硝酸イオンをKC1によって再生し、水洗いした後に再び吸着部 6 2 に戻す一連の動作を連続して行なうことができるよう構成してある。なお、浄化材 1 (1 a, 1 b) による吸着対象がフッ素である場合は、液溜め部 6 3 b にHC1を収容する。

#### 【0092】

図 18 は、本発明の第 5 実施例である排廃水処理装置 7 0 の一例を概略的に示すものである。図 18 (A) において、7 1 は例えば各家庭・合併浄化槽・集落単位における生活排水などの排廃水流路、7 2 は上流側の排廃水流路 7 1 a と下流側の排廃水流路 7 1 b の間に配置した排廃水溜め部（以下、吸着部）、7 3 は図 6 に示す排廃水処理用浄化体 2 6 に取り付けたフロートである。本実施例のように構成することにより、網籠 2 5 内の浄化材 1 a の全部が排廃水の水面よりも下位に位置しこれと接するようにしてある。

#### 【0093】

前記排廃水処理用浄化体 2 6 は、種々の形態で設置することができる。例えば、図 18 (B) に示すように、排廃水溜め部 7 2 内に支持部材 7 4 を立設し、この支持部材 7 4 に排廃水処理用浄化体 2 6 を水平に固定してもよい。さらには、図示を省略するが、排廃水処理用浄化体 2 6 の大きさを排廃水溜め部 7 2 の内部のほど全体を占める程度に大きく形成してもよい。何れの場合にも、排廃水溜め部 7 2 が排廃水流路 7 1 a, 7 1 b の間に形成された排廃水槽を構成すると共に、浄化材 1 (1 a) を収容してなる処理部として機能して排廃水を浄化することができる。

#### 【0094】

また、図 19 に示すように、排廃水流路 7 1 内に排廃水処理用浄化体 2 6 を挿入設置してもよい。この場合、排廃水処理用浄化体 2 6 が排廃水流路 7 1 内を容易に移動しないように固定するのが好ましい。この場合、排廃水流路 7 1 が浄化材 1 (1 a) を収容し

てなる処理部として機能して排廃水を浄化する。

【0095】

図20は、本発明の排廃水処理装置70の別の変形例を示している。図20に示す排廃水処理装置75は図1に示したチップ状の浄化材1を多数、前記排廃水流路71に連通する排廃水溜め部72内に投入し、これを水流によって泳動させてもよい。この場合、排廃水溜め部72の下流側の排廃水流路71への出口に浄化材1の流出を防止する網体76を設ける必要がある。

【0096】

また、図3または図5に示したペレット状の浄化材1aを、図21に示すように、排廃水36を通過させることのできる透水性の不織布よりなる袋体77内に複数収容して比較的小さい排廃水処理用浄化体78とし、図20に示したのと同様に、排廃水溜め部72内に投入してもよい、なお、図21において、79は排廃水処理用浄化体78の流出を防止するため、排廃水溜め部72の下流側の排廃水流路71への出口に設けられる網体である。

【0097】

そして、図22に示すように、図8に示したシート状の排廃水処理用浄化体30を、適宜のケース79内に積層して排廃水処理用浄化体80とし、これを、例えば、排廃水溜め部72内の下流側の排廃水流路71への出口に設けるようにしてもよい。つまり、図20～22に示す本実施例の場合も、排廃水溜め部72が排廃水流路71a, 71bの間に形成された排廃水槽を構成し、この排廃水槽72が浄化材1(1a, 1b)を収容する処理部として機能して排廃水を浄化する。

【0098】

なお、図18～22に示す排廃水処理装置70は、各家庭・合併浄化槽・集落単位における生活排水などの排廃水流路71に配置される例を示しているが、この同じ構造を例えれば半導体工場、石油精製工場、医薬品・農薬・機能性薬品などの各種化学工場、鉄鋼・鋼材の製造工場、金属精錬工場、製紙工場、繊維工場、植物工場、食品工場からの廃水が流れる排廃水流路に設けることも可能であることは言うまでもない。

【0099】

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用いるようにしてもよい。以下、これを第6実施例として、図23および図24を参照しながら説明する。

【0100】

まず、図23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4に示した符号と同一符号は同一物である。そして、図23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、 $\text{Ca(OH)}_2$ 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。

【0101】

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。

【0102】

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。

【0103】

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。

#### 【0104】

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。

#### 【0105】

次に、図23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23および図24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)。

#### 【0106】

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<sub>2</sub>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<sub>2</sub>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)。

#### 【0107】

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)。

#### 【0108】

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。

#### 【0109】

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<sub>2</sub>)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。

#### 【0110】

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は、乾燥処理をしないこともある。

#### 【0111】

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)。

#### 【0112】

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。

#### 【0113】

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。

【0114】

また、上記第6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。

【0115】

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。

【0116】

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。

【0117】

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で1時間加熱し炭化させ、その後、1mol/LのFeCl<sub>3</sub>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<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BaCl<sub>2</sub>炭

(5) 木質チップ5を10重量%のBaCl<sub>2</sub>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BaCl<sub>2</sub>炭

(6) 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

(7) 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、その後、5mol/LのHCl溶液に浸漬処理して得られたHCl処理CaCl<sub>2</sub>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と比較するものである。

【0118】

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。

【0119】

図29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対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<sub>2</sub>炭と(5)のHCl処理BaCl<sub>2</sub>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<sub>2</sub>炭と(7)のHCl処理CaCl<sub>2</sub>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。

#### 【0120】

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28(A)に示すように、浄化材(CaCl<sub>2</sub>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<sub>3</sub>イオンが交換され(同図(C)参照)、NO<sub>3</sub>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。

#### 【0121】

また、図28(E)は、NO<sub>3</sub>イオンを吸着して図28(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<sub>3</sub>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<sub>3</sub>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NO<sub>3</sub>イオン)を吸着した浄化材1から、吸着した陰イオン(NO<sub>3</sub>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<sub>3</sub>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<sub>3</sub>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<sub>3</sub>イオンは、上記Clイオンに代えてSO<sub>4</sub>イオンとイオン交換されることとなる。

#### 【0122】

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<sub>2</sub>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CaCl<sub>2</sub>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、硝酸性窒素の濃度が50mg/L(50ppm)の硝酸性窒素溶液50mL(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<sub>2</sub>溶液61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<sub>2</sub>溶液91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30に示す。

#### 【0123】

図30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<sub>2</sub>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30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。

#### 【0124】

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。

#### 【0125】

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、硝酸性窒素の濃度が50mg/L(50ppm)の硝酸性窒素溶液5

0 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<sub>2</sub>炭による硝酸性窒素の吸着量を計算した(初回)。

#### 【0126】

続いて、前記CaCl<sub>2</sub>炭を1mol/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50mg/Lの硝酸性窒素溶液50mL)に再生したCaCl<sub>2</sub>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<sub>2</sub>炭による硝酸性窒素の吸着量を計算した。そして、このCaCl<sub>2</sub>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)。

#### 【0127】

上記再生試験の結果、すなわち、CaCl<sub>2</sub>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(CaCl<sub>2</sub>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<sub>2</sub>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<sub>2</sub>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<sup>-</sup>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<sub>2</sub>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ることも確認された。なお、前記浄化材1(CaCl<sub>2</sub>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。

#### 【0128】

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CaCl<sub>2</sub>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<sub>2</sub>炭を用い、このHCl処理CaCl<sub>2</sub>炭について上記と同様に再生試験を行った結果を示す。

#### 【0129】

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。

#### 【0130】

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、200 rpm、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。

【0131】

図31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。

【0132】

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。

【0133】

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)。

【0134】

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)。

【0135】

上記再生試験の結果、すなわち、CaCl<sub>2</sub>炭によるフッ化物イオンの吸着量は、

初回 ... 22.5mg/g

再生一回目 ... 22.4mg/g

再生二回目 ... 21.7mg/g

再生三回目 ... 21.9mg/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(CaCl<sub>2</sub>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CaCl<sub>2</sub>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、CaCl<sub>2</sub>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Cl<sup>-</sup>(またはSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)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<sub>2</sub>炭)は、塩酸(または硫酸)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、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。

【0136】

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CaCl<sub>2</sub>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<sub>2</sub>炭を用い、このHCl処理CaCl<sub>2</sub>炭について上記と同様に再生試験を行った結果を示す。

【0137】

上記再生試験の結果、すなわち、HCl処理CaCl<sub>2</sub>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、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、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。

【図面の簡単な説明】

【0138】

【図1】(A)は、本発明の排廃水処理用浄化材の一例を示す図、(B)は、排廃水処理用浄化材の加工例を示す図である。

【図2】前記排廃水処理用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3】前記製造装置を用いて排廃水処理用浄化材を製造する工程の一例を示す図である。

【図4】前記排廃水処理用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5】前記製造装置を用いて排廃水処理用浄化材を製造する工程の一例を示す図である。

【図6】前記排廃水処理用浄化材を用いた排廃水処理用浄化体の一例を示す図である。

【図7】排廃水処理用浄化体の他の例を示す図である。

【図8】排廃水処理用浄化体のさらに他の例を示す図である。

【図9】本発明の排廃水処理用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10】前記排廃水処理用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】本発明の排廃水処理装置の一例を概略的に示す図である。

【図16】前記排廃水処理装置に関連する処理装置の例を示す図である。

【図17】排廃水処理装置別の例を説明するための図である。

【図18】排廃水処理装置別の変形例を説明するための図である。

【図19】排廃水処理装置別の変形例を説明するための図である。

【図20】排廃水処理装置別の変形例を説明するための図である。

【図21】排廃水処理装置別の変形例を説明するための図である。

【図22】排廃水処理装置別の変形例を説明するための図である。

【図23】この発明の第6実施例に係る排廃水処理用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24】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25】(A)～(C)は、図24におけるステップT2の工程の詳細を示す図である。

【図26】(A)～(C)は、図24におけるステップT4の工程の詳細を示す図である。

【図27】(A)～(C)は、図24におけるステップT5の工程の詳細を示す図である。

【図28】(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29】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。

【図30】ステップT2におけるCaCl<sub>2</sub>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。

【図31】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】

【0139】

1 ( 1 a , 1 b )	排廃水処理用浄化材
5	原料植物
9 , 2 1	炭化物
9 S , 2 1 S	炭素材料
1 2	酸溶液
4 0 , 6 0 , 7 0	排廃水処理装置
4 4 , 6 3	再生部
4 9 , 6 6 ~ 6 8	浄化材取出し機構