

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6485265号  
(P6485265)

(45) 発行日 平成31年3月20日(2019.3.20)

(24) 登録日 平成31年3月1日(2019.3.1)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>CO1B</b>	<b>39/00</b>	<b>(2006.01)</b>	CO1B 39/00
<b>BO1J</b>	<b>20/10</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1J 20/10 C
<b>BO1J</b>	<b>20/30</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1J 20/30
<b>BO1D</b>	<b>15/00</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1D 15/00 P
<b>CO2F</b>	<b>1/28</b>	<b>(2006.01)</b>	CO2F 1/28 E
請求項の数 10 (全 20 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2015-142920 (P2015-142920)	(73) 特許権者	000003300
(22) 出願日	平成27年7月17日(2015.7.17)		東ソー株式会社
(65) 公開番号	特開2016-164110 (P2016-164110A)		山口県周南市開成町4560番地
(43) 公開日	平成28年9月8日(2016.9.8)	(72) 発明者	清水 要樹
審査請求日	平成30年6月12日(2018.6.12)		山口県周南市開成町4560番地 東ソー株式会社 南陽事業所内
(31) 優先権主張番号	特願2014-147677 (P2014-147677)	(72) 発明者	船越 肇
(32) 優先日	平成26年7月18日(2014.7.18)		山口県周南市開成町4560番地 東ソー株式会社 南陽事業所内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	徳永 敬助
(31) 優先権主張番号	特願2015-39326 (P2015-39326)		山口県周南市開成町4560番地 東ソー株式会社 南陽事業所内
(32) 優先日	平成27年2月27日(2015.2.27)	(72) 発明者	平野 茂
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		山口県周南市開成町4560番地 東ソー株式会社 南陽事業所内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 シチナカイト構造を有するシリコチタネートおよびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(1)で示されるセシウムの分配係数が100,000mL/g以上であるシチナカイト構造を有するシリコチタネート。

$$Kd = (C_0 - C) / C \times V / m \quad (1)$$

Kd : セシウムの分配係数(mL/g)

C<sub>0</sub> : 吸着処理前のセシウム含有水溶液中の金属イオン濃度(ppm)

C : 吸着平衡時のセシウム含有水溶液中の金属イオン濃度(ppm)

V : セシウム含有水溶液の体積(mL)

m : シチナカイト構造を有するシリコチタネートの重量(g)

10

【請求項2】

式(1)で示されるストロンチウムの分配係数が10,000mL/g以上である請求項1に記載のシチナカイト構造を有するシリコチタネート。

$$Kd = (C_0 - C) / C \times V / m \quad (1)$$

Kd : ストロンチウムの分配係数(mL/g)

C<sub>0</sub> : 吸着処理前のストロンチウム含有水溶液中の金属イオン濃度(ppm)

C : 吸着平衡時のストロンチウム含有水溶液中の金属イオン濃度(ppm)

V : ストロンチウム含有水溶液の体積(mL)

m : シチナカイト構造を有するシリコチタネートの重量(g)

【請求項3】

20

無機系チタン塩、無機系ケイ素化合物、水、並びに、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムの群から選ばれる少なくとも1種を混合してシリコチタネートゲルを得、当該シリコチタネートゲルを結晶化することを特徴とする請求項1又は2いずれかに記載のシチナカイト構造を有するシリコチタネートの製造方法。

【請求項4】

無機系チタン塩、無機系ケイ素化合物、水、並びに、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムの群から選ばれる少なくとも1種を、以下のモル比となるように混合することを特徴とする請求項3に記載のシチナカイト構造を有するシリコチタネートの製造方法。

$$\begin{array}{l} 0.5 \quad \text{Si/Ti} \quad 2.0 \\ 2.0 \quad \text{H}_2\text{O/Ti} \quad 1.5 \\ 1.0 \quad \text{M/Ti} \quad 5.0 \end{array}$$

10

(Mは、Li, Na、及びKの群から選ばれる1種のアルカリ金属)

【請求項5】

前記結晶化の温度が150 ~ 230 であることを特徴とする請求項3又は4いずれかに記載のシチナカイト構造を有するシリコチタネートの製造方法。

【請求項6】

前記結晶化の時間が24時間から120時間であることを特徴とする請求項3乃至5のいずれか一項に記載のシチナカイト構造を有するシリコチタネートの製造方法。

【請求項7】

20

前記シリコチタネートゲルがニオブ、タンタル、バナジウム、アンチモン、マンガン、銅、鉄からなる群より1以上を含むことを特徴とする請求項3乃至6のいずれか一項に記載のシチナカイト構造を有するシリコチタネートの製造方法。

【請求項8】

前記無機系チタン塩が、硫酸チタン、オキシ硫酸チタン、メタチタン酸ソーダ、及び、塩化チタンの群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項3乃至7のいずれか一項に記載のシチナカイト構造を有するシリコチタネートの製造方法。

【請求項9】

請求項1又は2いずれかに記載のシチナカイト構造を有するシリコチタネートを含むセシウム又はストロンチウムの少なくともいずれかの吸着剤。

30

【請求項10】

請求項1又は2いずれかに記載のシチナカイト構造を有するシリコチタネートを用いるセシウム又はストロンチウムの少なくともいずれかの吸着方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シチナカイト構造を有するシリコチタネートおよびその製造方法に関する。本発明のシリコチタネートは、例えば汚染水、海水、地下水中の有害イオン処理等の用途に有用である。

【背景技術】

40

【0002】

水溶液から有害イオンを除去できる吸着剤として、シリコチタネートが知られている。

【0003】

例えば、特許文献1には海水中の放射性物質の除去用イオン交換体としてシリコチタネートおよびその製法が開示されている。

【0004】

特許文献1において、ニオブを含有したシリコチタネートが開示されている。

【0005】

さらに、特許文献1におけるシリコチタネートの原料は有機系アルコキシ化合物を含んでいる。すなわち、特許文献1の原料にはシリカ源はオルトケイ酸テトラエチル、チタン

50

源はオルトチタン酸テトライソプロピル、並びに、構造規定剤としてテトラプロピルアンモニウムブロマイド及び、テトラブチルアンモニウムブロマイド等を含んでいるものであった。これらの各シリカ源、チタン源、及び、構造規定剤は入手が困難である上に、危険物又は劇物に該当するため、その高温下で発生する蒸気が爆発の原因となる。そのため、特許文献1の製造方法は、低温下での反応が必要とされるが、低温にすると反応速度が低下し生産性は落ちるため好ましくない。

【0006】

特許文献2には、気体あるいは液体からなる混合物を分離する分離剤としてのチタノシリケート型ゼオライトの製造方法が開示されている。しかしながら、特許文献2におけるシリカ源、チタン源、及び、構造規定剤は、危険物あるいは劇物に該当するテトラアルキルオルトシリケート、テトラブチルオルトチタネート、水酸化テトラプロピルアンモニウムであった。これらの化合物、及び、これらの化合物を混合した混合物は、その高温下で発生する蒸気が反応管の腐食の原因となる為に、テフロン（登録商標）内筒を備えたステンレス製耐圧反応管などの様な特殊な製造装置を使用する必要があった。

10

【0007】

特許文献3では、セシウムのみを含む水溶液に対する吸着剤として結晶性ケイチタン酸塩CST-2が開示されている。

【0008】

特許文献4では、セシウム及びストロンチウムを含む水溶液に対する吸着剤としてケイチタン酸が開示されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】米国特許6110378号公報

【特許文献2】特許第3840506号明細書

【特許文献3】特許4919528号

【特許文献4】特開2013-088391号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、従来のセシウム吸着剤よりも高いセシウム吸着性能を有するシチナカイト構造を有するシリコチタネート、及び、危険物又は劇物を使用する必要がなく、入手が容易な化合物を用いて生産することができ、且つ汎用のオートクレーブを用いることができるシチナカイト構造を有するシリコチタネートの製造方法を提供するものである。

30

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、危険物又は劇物ではない化合物を原料として用いることができるシリコチタネートの製造方法を見出し、本発明を完成したものである。

【0012】

すなわち、本発明は無機系チタン塩、無機系ケイ素化合物、水およびアルカリ金属水酸化物を混合してシリコチタネートゲルを得、当該シリコチタネートゲルを結晶化することを特徴とするシチナカイト構造を有するシリコチタネートの製造方法である。更には、セシウムの分配係数が100, 000 mL/g以上であるシチナカイト構造を有するシリコチタネートである。

40

【0013】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0014】

本発明は、シチナカイト構造を有するシリコチタネート、及びその製造方法である。

【0015】

シチナカイト構造を有するシリコチタネートとは、E.V.Sokolova他, So

50

v. Phys. Dokl. 34, 583 (1989) (以下、「参考文献1」とする。)、又は、M. J. Buerger他, W. A. Dollase, Z. KRISTALLOGR., 125, 92 (1967) (以下、「参考文献2」とする。)、又は American Mineralogist Crystal Structure Database (<http://ruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>、検索日: 2014年7月1日、以下、「参照HP」とする。)における sitinakite、のいずれかに記載された粉末X線回折(以下、「XRD」とする。)ピークで特定されるXRDピークを有する結晶性シリコチタネートである。

#### 【0016】

本発明のシリコチタネートはセシウム の吸着特性が高く、セシウム の分配係数(以下、「Kd」とする。)が100,000 mL/g以上、更には200,000 mL/g以上、また更には1,000,000 mL/gであることが好ましい。

10

#### 【0017】

本発明のシリコチタネートはストロンチウム の吸着特性が高いことが好ましい。そのため、本発明のシリコチタネートはストロンチウム のKdが10,000 mL/g以上、さらに20,000 mL/g以上であることが好ましい。

#### 【0018】

本発明において、Kdは、吸着剤を用いて金属イオン含有水溶液から金属イオンの吸着処理した際の、吸着剤の吸着特性を示す値であり、以下の式(1)から求めることができる。

20

$$Kd = (C_0 - C) / C \times V / m \quad (1)$$

Kd : 分配係数 (mL/g)

C<sub>0</sub> : 吸着処理前の金属イオン含有水溶液中の金属イオン濃度 (ppm)

C : 吸着平衡時の金属イオン含有水溶液中の金属イオン濃度 (ppm)

V : 金属イオン含有水溶液の体積 (mL)

m : 吸着剤の重量 (g)

#### 【0019】

例えば、吸着剤及び金属イオン含有水溶液として、シリコチタネート及びセシウム含有水溶液を使用して当該水溶液からセシウムを吸着する場合、シリコチタネートのセシウム の吸着特性は、上記(1)式において以下の値を用いて、セシウム の分配係数として求めることができる。

30

Kd : セシウム の分配係数 (mL/g)

C<sub>0</sub> : 吸着処理前のセシウム含有水溶液中の金属イオン濃度 (ppm)

C : 吸着平衡時のセシウム含有水溶液中の金属イオン濃度 (ppm)

V : セシウム含有水溶液の体積 (mL)

m : シチナカイト構造を有するシリコチタネートの重量 (g)

#### 【0020】

なお、シリコチタネートとセシウム含有水溶液とを24時間以上接触させた状態を、吸着平衡時とすればよい。

#### 【0021】

40

また、本発明においては、吸着処理の温度は0~50℃、更には10~30℃、また更には20~30℃とする。

#### 【0022】

なお、金属イオン含有水溶液は、セシウムを含む2種以上の金属イオンを含有する水溶液であってもよい。セシウムを含む2種以上の金属イオンを含有する水溶液に対するセシウム のKdが高いことで、本発明のシリコチタネートのセシウム の選択吸着能が高くなる。セシウムを含む2種以上の金属イオンを含有する水溶液としては、Csの他に、Na、Mg、Ca、K、及びSrからなる群のいずれか2種以上を含有する水溶液、例えば、海水や模擬海水を挙げるができる。

#### 【0023】

50

本発明のシリコチタネートは、ニオブ、タンタル、バナジウム、アンチモン、マンガン、銅、及び、鉄からなる群より選ばれる少なくとも1種（以下、「ドーブ金属」とする。）を含有することが好ましく、特にニオブを含有することが好ましい。ドーブ金属を含有することで、シチナカイト構造を有するシリコチタネートの、セシウムの吸着性能が向上する。

【0024】

本発明のシリコチタネートに含まれるドーブ金属は、Tiに対するドーブ金属のモル比で0.01~1.2であることが好ましい。M<sub>dope</sub>/Tiモル比がこの範囲であることで、セシウムに対する吸着性能が向上する。好ましい範囲として、更には0.01~1.0、また更には、0.10~0.50が挙げられる。

10

【0025】

本発明のシチナカイト構造を有するシリコチタネートは平均粒子径が4.0 μm以上20 μm以下であることが好ましく、更には、8.0以上20 μm以下であることが好ましい。

【0026】

本発明のシチナカイト構造を有するシリコチタネートは粒子径分布の累積曲線において、10 μmでの累積値が90%以下であることが好ましく、更には、60%以下であることが好ましい。

【0027】

ここで、シリコチタネートに係わる「平均粒子径」とは、体積基準で表される粒子径分布の累積曲線が中央値（メディアン径；累積曲線の50%に対応する粒子径）である粒と同じ体積の球の直径をいい、レーザー回折法による粒子径分布測定装置によって測定することができる。

20

【0028】

本発明のシリコチタネートの粒子径は、0.5 μm以上150 μm以下であることが挙げられる。さらに、各粒子径の体積頻度は比較的均一になりやすい。そのため、本発明のシリコチタネートの粒子径分布はモノモーダルではない粒子径分布、更にはマルチモーダルの粒子径分布となりやすく、また、全ての粒子径の粒子の体積頻度は5%以下となりやすい。

【0029】

本発明のシリコチタネートはこのような特徴を有する粒子である。このような特徴を有する粒子もセシウム吸着特性の向上に寄与していると考えられる。

30

【0030】

本発明のシリコチタネートの製造方法では、チタン源として無機系チタン塩、及び、シリカ源として無機系ケイ素化合物を使用する。これらのチタン源及びシリカ源は、有機系アルコキシ金属化合物をはじめとする、危険物又は劇物のいずれでもない。そのため、本発明の製造方法におけるチタン源及びシリカ源は、有機系アルコキシチタン化合物又は有機系アルコキシケイ素化合物などの有機系アルコキシ金属化合物に比べてハンドリングが容易であり、安価で、より工業的な使用に適している。

【0031】

無機系ケイ素化合物として珪酸ソーダ、シリカゾル、ヒュームドシリカ、及びホワイトカーボンの群から選ばれる1種以上を挙げることができる。アルカリ金属水酸化物の水溶液に溶解させることが比較的容易であるため、無機系ケイ素化合物は珪酸ソーダ又はシリカゾルの少なくともいずれかであることが好ましい。

40

【0032】

無機系チタン塩として、硫酸チタン、オキシ硫酸チタン、メタチタン酸ソーダ、及び塩化チタンの群から選ばれる1種以上を挙げることができる。アルカリ金属水酸化物の水溶液に溶解させることが比較的容易であるため、無機系チタン塩として、硫酸チタン、又はオキシ硫酸チタンの少なくともいずれかであることが好ましい。

【0033】

50

本発明の製造方法では、上記のチタン源及びシリカ源、水、およびアルカリ金属水酸化物を混合してシリコチタネートゲルを得る。

【0034】

上記アルカリ金属水酸化物は、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、及び水酸化カリウムの群から選ばれる少なくとも1種であり、より安価であるため、アルカリ金属水酸化物は水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムであることが好ましい。

【0035】

無機系チタン塩、無機系ケイ素化合物、水および、並びに、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、及び水酸化カリウムの群から選ばれる少なくとも1種（以下、「アルカリ金属源」とする。）は以下の混合モル比となるように混合することが好ましい。

$$0.5 \text{ Si} / \text{Ti} \quad 2.0$$

$$2.0 \text{ H}_2\text{O} / \text{Ti} \quad 1.50$$

$$1.0 \text{ M} / \text{Ti} \quad 5.0$$

(Mは、Li, Na、及びKの群から選ばれる1種のアルカリ金属)

【0036】

更に混合モル比は以下の組成を有することがより好ましい。

$$1.0 \text{ Si} / \text{Ti} \quad 2.0$$

$$2.0 \text{ H}_2\text{O} / \text{Ti} \quad 1.50$$

$$1.0 \text{ M} / \text{Ti} \quad 5.0$$

(Mは、Li, Na、及びKの群から選ばれる1種のアルカリ金属)

【0037】

Si/Tiモル比は0.5以上、2.0以下であればよく、好ましくは0.8以上、1.7以下、より好ましくは1.0以上、1.5以下である。Si/Tiモル比が0.5以上、2.0以下であることで、シチナカイト構造の単相がより得られやすくなる。

【0038】

H<sub>2</sub>O/Tiモル比が2.0以上、1.50以下であればよく、好ましくは4.0以上、1.00以下である。2.0以上であることで、無機系チタン塩、シリカ源として無機系ケイ素化合物、水、およびアルカリ金属源を含む混合物が攪拌しやすくなる。H<sub>2</sub>O/Tiモル比が1.50以下であることで、シリコチタネートの収率が高くなりやすい。

【0039】

M/Tiモル比(Mは、Li, Na、及びKの群から選ばれる1種のアルカリ金属)が1.0以上、5.0以下、更には1.5以上、4.5以下、また更には2.5以上、4.5以下である。Na/Tiモル比が1.0以上、及び、5.0以下であることで、シチナカイト構造の単相がより得られやすくなる。

【0040】

無機系Si化合物及び無機系チタン塩は、アルカリ金属水酸化物水溶液に可溶である。無機系チタン塩、無機系ケイ素化合物、水およびアルカリ金属源を混合することにより、無定形のシリコチタネートゲルが生じる。当該シリコチタネートゲルを結晶化することでシチナカイト構造を有するシリコチタネートが得られる。

【0041】

なお、本発明の製造方法では、無機系チタン塩、無機系ケイ素化合物、水およびアルカリ金属源を混合することにより得られるシリコチタネートゲルを結晶化する。すなわち、本発明の製造方法では、危険物又は劇物に該当しないシリカ源及びチタン源を使用するだけでなく、構造指向剤を使用する必要がない。構造指向剤は、通常、高価な化合物である。構造指向剤を使用しない本発明の製造方法は、より安価にシリコチタネートを製造することができる。

【0042】

本発明で製造されるシチナカイト構造を有するシリコチタネートは、海水成分共存下でストロンチウム吸着量及びセシウムの吸着量が大きく、また選択的にストロンチウムを吸着する効果を有する。

10

20

30

40

50

## 【0043】

シリコチタネートゲルは、ニオブ、タンタル、バナジウム、アンチモン、マンガン、銅、及び、鉄からなる群より選ばれる少なくとも1以上（以下、「ドーブ金属」とする。）を含むことが好ましい。ドーブ金属を含む原料から得られるシチナカイト構造を有するシリコチタネートは、ストロンチウム及びセシウムの吸着特性が高くなり好ましい。

## 【0044】

シリコチタネートゲルに含まれるドーブ金属は、 $M_{d.o.p.e} / Ti$ モル比で0.01～1.2であることが好ましい。 $M_{d.o.p.e} / Ti$ モル比がこの範囲であることで、副生物の生成が低減され、吸着性能が向上する。吸着性能がより向上するため、更には0.01～1.0であることが好ましい（ $M_{d.o.p.e}$ はドーブ金属）。

10

## 【0045】

結晶化温度は150 以上、230 以下であればよく、好ましくは160 以上、220 以下、より好ましくは170 以上、200 以下である。結晶化温度が150 以上であれば、シチナカイト構造の結晶性が高くなりやすい。230 以下であれば汎用の反応容器等を使用するのに十分な温度となる。

## 【0046】

結晶化時間は24時間以上120時間以下であればよい。結晶化時間が24時間以上であればシチナカイト構造の結晶性が高くなりやすい。一方、120時間以下であれば、セシウム又はストロンチウムの吸着特性が高いシチナカイト構造を有するシリコチタネートが得られる。

20

## 【0047】

本発明の製造方法は、原料混合物を結晶化することでシチナカイト構造を有するシリコチタネートを得ることができる。さらに本発明の製造方法は結晶化で得られた結晶化物である、シチナカイト構造を有するシリコチタネートを冷却、ろ過、洗浄、及び乾燥する各工程をいずれか1種以上含んでいてもよい。

## 【0048】

結晶化したシチナカイト構造を有するシリコチタネートを冷却する場合は、特に限定する冷却条件は無いが、10 /分で加熱炉冷却、または加熱炉より取り出し強制又は放冷することが挙げられる。

## 【0049】

また、結晶化したシチナカイト構造を有するシリコチタネートをろ過する場合は、任意のろ過方法、例えば、ヌッチェやベルトフィルターを用いるろ過を挙げることができる。フィルター等を用いるろ過では、当該フィルターは1 $\mu$ m程度の目開きのものを用いることができる。

30

## 【0050】

また、結晶化したシチナカイト構造を有するシリコチタネートを洗浄する場合は、5倍～10倍の純水または60～90の温水を洗浄水とし、これと当該シリコチタネートとを混合することで洗浄することが挙げられる。

## 【0051】

また、結晶化したシチナカイト構造を有するシリコチタネートを乾燥する場合は、当該シリコチタネートを大気中で70～90で乾燥することが挙げられる。乾燥後、シリコチタネートが凝集している場合は乳鉢、粉碎機などで適宜解砕すればよい。

40

## 【0052】

結晶化後にこれらの工程を経ることで、シチナカイト構造を有するシリコチタネートを粉末とすることができる。

## 【0053】

本発明の製造方法により、シチナカイト構造を有するシリコチタネートを得ることができる。

## 【0054】

当該シチナカイト構造を有するシリコチタネートは、そのチタンに対するケイ素のモル

50

比 (S i / T i モル比) が 0 . 2 以上、 1 . 5 以下、 更には 0 . 5 以上、 1 . 0 以下、 また更には 0 . 6 以上、 0 . 8 以下であることが挙げられる。

【 0 0 5 5 】

さらに、チタンに対するアルカリ金属のモル比は、 1 . 0 以上、 4 . 0 以下、 更には 1 . 0 以上、 2 . 0 以下、 また更には 1 . 0 以上、 1 . 5 以下を挙げることができる。

【 0 0 5 6 】

本発明のシチナカイト構造を有するシリコチタネートはセシウム又はストロンチウムの少なくともいずれかの吸着剤として使用することができる。

【 0 0 5 7 】

本発明のシチナカイト構造を有するシリコチタネートはセシウム又はストロンチウムの少なくともいずれかの吸着方法に用いることができる。

【 発明の効果 】

【 0 0 5 8 】

本発明のシチナカイト構造を有するシリコチタネートは、セシウムの吸着性能が非常に高い。

【 0 0 5 9 】

本発明の製造方法により、一般的で、入手が容易な無機系チタン塩及び無機系シリカ化合物をチタン源及びシリカ源として用いて、安全に生産することができ、且つ汎用のオートクレーブが使用できる。

【 0 0 6 0 】

さらに、本発明の製造方法では、劇薬や危険物である有機系アルコキシチタン化合物又は有機系アルコキシケイ素化合物などの有機系アルコキシ金属化合物を使用せずに、構造指向剤も必要としない。これにより、より製造コストが安価になり、より工業的な製造方法とすることができる。

【 0 0 6 1 】

また、本発明の製造方法により得られるシチナカイト構造を有するシリコチタネートは、ストロンチウム及びセシウムに対する、高い選択的に吸着特性を有する。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 6 2 】

【 図 1 】 実施例 1 で得られたシリコチタネートゲルの X R D 図を示す。

【 図 2 】 実施例 1 のシリコチタネートの X R D 図を示す。

【 図 3 】 実施例 2 のシリコチタネートの X R D 図を示す。

【 図 4 】 実施例 3 のシリコチタネートの X R D 図を示す。

【 図 5 】 実施例 4 のシリコチタネートの X R D 図を示す。

【 図 6 】 実施例 4 のシリコチタネートの粒子径分布及びその累積曲線を示す。(実線：粒子径分布の頻度、破線：粒子径分布の累積頻度)

【 図 7 】 実施例 4 の S E M 観察図を示す。

【 図 8 】 実施例 5 の X R D 図を示す。

【 図 9 】 実施例 6 シリコチタネートの X R D 図を示す。

【 図 1 0 】 比較例 2 の生成物の X R D 図を示す。

【 図 1 1 】 比較例 3 のシリコチタネートの X R D 図を示す。

【 図 1 2 】 比較例 3 のシリコチタネートの粒子径分布及びその累積曲線を示す。(実線：粒子径分布の頻度、破線：粒子径分布の累積頻度)

【 実施例 】

【 0 0 6 3 】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 0 6 4 】

( 粉末 X 線回折測定 )

一般的な X 線回折装置 ( 商品名 : M X P 3 H F 型 X 線回折計、マックスサイエンス社製

10

20

30

40

50



)を使用して試料のXRDパターンを測定した。測定条件は以下のとおりとした。

線源 : CuK 線 (  $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$  )  
 測定モード : ステップスキャン  
 スキャン条件 : 毎秒  $0.04^\circ$   
 発散スリット :  $1.00 \text{ deg}$   
 散乱スリット :  $1.00 \text{ deg}$   
 受光スリット :  $0.30 \text{ mm}$   
 計測時間 :  $3.00 \text{ 秒}$   
 測定範囲 :  $2\theta = 5.0^\circ \sim 60.0^\circ$

得られたXRDパターンと、参考文献1、参考文献2、及び参照HPに記載されたXRDピークとを比較することで、シチナカイト構造の同定を行った。

#### 【0065】

(ストロンチウム、セシウムイオン濃度の測定)

水溶液中のストロンチウムイオン濃度は適宜、希釈してICP法により測定した。測定には、一般的なICP-AES(装置名:OPTIMA3000DV、PERKIN-ELMER社製)を使用した。Ca、Mgも同様の方法で測定した。

#### 【0066】

また、水溶液中のセシウム濃度はICP-MASS(装置名:NEXION300S、PERKIN-ELMER社製)で測定した。得られた各金属濃度から、各金属のKdを計算した。

#### 【0067】

(金属の除去率)

吸着処理による各金属の除去率は以下の式(2)より求めた。

$$\text{除去率} = (C_0 - C) / C_0 \times 100 \quad (2)$$

$C_0$  : 吸着処理前の金属イオン含有水溶液中の金属イオン濃度 (ppm)

$C$  : 吸着平衡時の金属イオン含有水溶液中の金属イオン濃度 (ppm)

#### 【0068】

(粒子径分布測定)

光散乱式粒度分布測定により、粒子径分布の累積曲線を測定した。測定には、一般的な光散乱式粒子径分布測定装置(日機装株式会社 MICROTRAC HRA MODEL: 9320-X1000)を用いた。前処理として、試料を蒸留水に懸濁させ、超音波ホモジナイザーを用いて2分間分散させた。得られた粒子径分布の累積曲線から、平均粒子径、及び粒子径  $10 \mu\text{m}$ での累積値を得た。

#### 【0069】

(粒子の観察)

一般的な走査型電子顕微鏡(装置名:JSM-6390LV、日本電子株式会社製)を用いて試料の粒子を観察した。

#### 【0070】

実施例1

ケイ酸ソーダ( $\text{SiO}_2$ ; 29.1重量%) 20g、硫酸チタン水溶液( $\text{TiO}_2$ ; 13.31重量%) 46g、水酸化ナトリウム( $\text{NaOH}$ ; 48重量%) 50g、及び、純水77gを混合し、以下の組成の原料混合物を得た。

Si/Tiモル比 = 1.31

Na/Tiモル比 = 3.3

$\text{H}_2\text{O}$ /Tiモル比 = 82

得られた原料混合物はゲル状であった。

#### 【0071】

得られた原料混合物の一部を回収し、固液分離、温水洗浄、及び大気中、 $80^\circ\text{C}$ で乾燥し、粉末状の原料混合物を得た。得られた原料混合物粉末のXRD図を図1に示す。図1より、得られた原料混合物のXRDパターンは結晶性ピークを有しておらず、これが無定

10

20

30

40

50

形であることが分る。これより、原料混合物は無定形シリコチタネートゲルであることが確認できた。

【0072】

当該ゲル状原料混合物を攪拌しながらステンレス製オートクレーブ（商品名：KH-02、HIRO COMPANY製）に充填した。これを180℃で72時間加熱して原料混合物を結晶化させて結晶化物を得た。

【0073】

結晶化時の圧力は0.8MPaであり180℃での水蒸気圧に該当した。結晶化後の結晶化物を、冷却、ろ過、洗浄、及び乾燥して粉末状のシリコチタネートを得た。

【0074】

得られたシリコチタネートのXRD図からはシチナカイト構造以外に帰属できるピークは確認できなかった。これにより本実施例のシリコチタネートはシチナカイト構造の単相であることが確認できた。本実施例のシリコチタネートのXRD図を図2に示す。

【0075】

得られたシリコチタネートはSi/Tiモル比=0.68、Na/Tiモル比=1.07であった。

【0076】

実施例2

原料混合物を以下の組成となるようにしたこと以外は実施例1と同様な方法で結晶化物を得た。

$$\begin{aligned} \text{Si/Tiモル比} &= 1.25 \\ \text{Na/Tiモル比} &= 3.6 \\ \text{H}_2\text{O/Tiモル比} &= 82 \end{aligned}$$

【0077】

得られた原料混合物は無定形シリコチタネートゲルであり、結晶化時の圧力は0.8MPaであった。結晶化後の結晶化物を、冷却、ろ過、洗浄、及び乾燥して粉末状のシリコチタネートを得た。

【0078】

得られたシリコチタネートのXRD図からはシチナカイト構造以外に帰属できるXRDピークは確認されなかった。これにより本実施例のシリコチタネートはシチナカイト構造の単相であることが確認できた。本実施例のシリコチタネートのXRD図を図3に示す。

【0079】

得られたシリコチタネートはSi/Tiモル比=0.75、Na/Tiモル比=1.31であった。

【0080】

（ストロンチウム吸着特性の評価）

得られたシリコチタネートについて模擬海水からのストロンチウム選択的吸着特性の評価を行った。ストロンチウムを含有する模擬海水として、NaCl、MgCl<sub>2</sub>、CaCl<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、KCl及びSr標準液を用い、以下の組成を含む水溶液を調製し、測定溶液とした。

$$\begin{aligned} \text{Na} &: 870 \text{ 重量ppm (NaCl由来)} \\ \text{Mg} &: 118 \text{ 重量ppm} \\ \text{Ca} &: 41 \text{ 重量ppm} \\ \text{Na} &: 126 \text{ 重量ppm (Na}_2\text{SO}_4 \text{由来)} \\ \text{K} &: 32 \text{ 重量ppm} \\ \text{Sr} &: 1 \text{ 重量ppm} \end{aligned}$$

（ここでNaの合計の濃度は996重量ppmである）

【0081】

1Lの測定溶液に対し0.05gのシリコチタネートを添加し、これを、25、800rpm、24時間攪拌混合することで吸着特性の評価とした。なお、シリコチタネート

10

20

30

40

50

は、前処理として大気中、100 で1時間加熱した。混合後、測定溶液からシリコチタネートをろ別し、回収された測定溶液中のストロンチウム濃度を測定した。

【0082】

吸着特性評価後の測定溶液の各成分濃度から、上記の式(1)によりストロンチウムの $K_d$ 、及び、上記の式(2)により除去率を求めた。

【0083】

吸着特性の評価後の測定溶液のストロンチウム濃度は0.52重量ppm、カルシウム濃度は38重量ppm、及びマグネシウム濃度は110重量ppmであった。これより、各金属の $K_d$ は以下のとおりであった。

ストロンチウム : 18,000 mL/g  
カルシウム : 1,600 mL/g  
マグネシウム : 1,500 mL/g

10

【0084】

また、各金属の除去率は以下のとおりであった。

ストロンチウム : 48%  
カルシウム : 7.3%  
マグネシウム : 6.8%

【0085】

これより、ストロンチウムの $K_d$ は10,000 mL/g以上であり、またカルシウム及びマグネシウムの $K_d$ よりも大きく、また、ストロンチウム除去率がカルシウム及びマグネシウムの除去率よりも大きく、本実施例のシリコチタネートは、海水成分共存下でストロンチウム吸着選択性を有することが確認できた。

20

【0086】

(セシウム吸着特性の評価)

得られたシリコチタネートについて模擬海水からのセシウム選択的吸着特性の評価を行った。セシウムを含有する模擬海水として、NaCl、MgCl<sub>2</sub>、CaCl<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、KCl、及びCs標準液を用い、以下の組成を含む水溶液を調製し、測定溶液とした。

Na : 1740 重量ppm (NaCl由来)  
Mg : 236 重量ppm  
Ca : 82 重量ppm  
Na : 252 重量ppm (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>由来)  
K : 64 重量ppm  
Cs : 1 重量ppm

30

(ここでNaの合計の濃度は1992重量ppmである)

【0087】

1Lの測定溶液に対し、0.05gのシリコチタネートを添加し、これを、25、800rpm、24時間攪拌混合した。なお、シリコチタネートは、前処理として大気中、100 で1時間加熱した。混合後、測定溶液からシリコチタネートをろ別し、回収された測定溶液中のセシウム濃度を測定した。

40

【0088】

吸着特性の評価後の測定溶液中のセシウム濃度は0.08重量ppmであった。

【0089】

吸着特性評価後の測定溶液の各成分濃度から、上記の式(1)よりセシウムの $K_d$ 、及び、上記の式(2)により除去率を求めた。

【0090】

セシウムの $K_d$ は230,000 mL/gとなった。また、セシウムの除去率は92%であった。

【0091】

本実施例のシリコチタネートはセシウムの $K_d$ が100,000 mL/g以上であり、

50

除去率が大きい。

【0092】

実施例3

原料混合物を以下の組成となるようにしたこと以外は実施例1と同様な方法で結晶化物を得た。

$$\text{Si} / \text{Ti} \text{モル比} = 1.14$$

$$\text{Na} / \text{Ti} \text{モル比} = 4.0$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{Ti} \text{モル比} = 82$$

【0093】

得られた原料混合物は無定形シリコチタネートゲルであり、結晶化時の圧力は0.8 MPaであった。結晶化後の結晶化物を、冷却、ろ過、洗浄、及び乾燥して粉末状のシリコチタネートを得た。

10

【0094】

得られたシリコチタネートのXRD図からはシチナカイト構造以外に帰属できるXRDピークは確認されなかった。これにより本実施例のシリコチタネートはシチナカイト構造の単相であることが確認できた。本実施例のシリコチタネートのXRD図を図4に示す。

【0095】

得られたシリコチタネートはSi/Tiモル比=0.72、Na/Tiモル比=1.25であった。

【0096】

20

実施例4

ケイ酸ソーダ(SiO<sub>2</sub>; 29.1重量%) 20g、硫酸チタン水溶液(TiO<sub>2</sub>; 13.31重量%) 46g、水酸化ナトリウム(NaOH; 48重量%) 50g、及び、純水77gを混合し、以下の組成からなる無定形シリコチタネートゲルを得た。

$$\text{Si} / \text{Ti} \text{モル比} = 1.31$$

$$\text{Na} / \text{Ti} \text{モル比} = 3.3$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{Ti} \text{モル比} = 82$$

【0097】

得られた無定形シリコチタネートゲルに、酸化ニオブ(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)粉末0.73gを添加し、以下の組成の無定形シリコチタネートゲルからなる原料混合物を得た。

30

$$\text{Si} / \text{Ti} \text{モル比} = 1.31$$

$$\text{Na} / \text{Ti} \text{モル比} = 3.3$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{Ti} \text{モル比} = 82$$

$$\text{Nb} / \text{Ti} \text{モル比} = 0.2$$

【0098】

当該原料混合物を使用したこと以外は実施例1と同様な方法で原料混合物を結晶化させて結晶化物を得た。結晶化時の圧力は0.8 MPaであった。結晶化後の結晶化物を実施例1と同様な方法で、冷却、ろ過、洗浄、及び乾燥して粉末状のニオブ含有シリコチタネートを得た。

【0099】

40

得られたニオブ含有シリコチタネートのXRD図からはシチナカイト構造以外に帰属できるXRDピークは確認されなかった。これにより本実施例のシリコチタネートはシチナカイト構造の単相であることが確認できた。本実施例のシリコチタネートのXRD図を図5に示す。

【0100】

得られたニオブ含有シリコチタネートはSi/Tiモル比=0.67、Na/Tiモル比=1.35、及び、Nb/Ti=0.16であった。

【0101】

本実施例の粒子径分布の累積曲線を図6に示す。得られたニオブ含有シリコチタネートの平均粒子径は8.5 μm、粒子径10 μmでの累積値は55%であった。

50

## 【 0 1 0 2 】

本実施例のシリコチタネートのSEM観察像を図7に示す。

## 【 0 1 0 3 】

(ストロンチウム吸着特性の評価)

実施例2と同様な方法で、ストロンチウムの選択的吸着特性の評価を行った。吸着特性の評価後の測定溶液のストロンチウム濃度は0.50重量ppm、また、海水成分であるカルシウム濃度は39.5重量ppm、マグネシウム濃度は115重量ppmであった。

## 【 0 1 0 4 】

これより、上記(1)式より求めた各金属のKdは以下のとおりであった。

ストロンチウム : 20,000 mL/g  
カルシウム : 7,600 mL/g  
マグネシウム : 5,200 mL/g

10

## 【 0 1 0 5 】

また、上記(2)式より求めた各金属の除去率は以下のとおりであった。

ストロンチウム : 50%  
カルシウム : 3.6%  
マグネシウム : 2.5%

## 【 0 1 0 6 】

これより、ストロンチウムのKdは10,000 mL/g以上であり、またカルシウム及びマグネシウムのKdよりも大きく、また、ストロンチウムの除去率がカルシウム及びマグネシウムの除去率よりも大きく、本実施例のシリコチタネートは、海水成分共存下でストロンチウム吸着選択性を有することが確認できた。

20

## 【 0 1 0 7 】

Nbを含有していない実施例2と比べると、ストロンチウムの除去率が大きく、海水成分共存下でストロンチウム吸着選択性に優れていることが確認できた。

## 【 0 1 0 8 】

(セシウム吸着特性の評価)

得られたシリコチタネートについて、実施例2と同様な方法で、模擬海水からのセシウム選択的吸着特性の評価を行った。

## 【 0 1 0 9 】

吸着特性の評価後の測定溶液中のセシウム濃度は0.011重量ppmであった。上記の式(1)よりセシウムのKdは1,800,000 mL/gとなった。また、セシウムの除去率は98.9%であった。

30

## 【 0 1 1 0 】

セシウムのKdが上記の様に、非常に大きく、除去率も大きい。Nb含有の無い実施例2と比べると、実施例4は海水成分共存下でストロンチウムおよびセシウム除去率が大きく、ニオブ添加剤の性能効果を確認できた。

## 【 0 1 1 1 】

実施例5

ケイ酸ソーダ(SiO<sub>2</sub>; 29.1重量%) 20g、オキシ硫酸チタン(TiO<sub>2</sub>; 16.3重量%) 72g、水酸化ナトリウム(NaOH; 48重量%) 50g、及び、純水77gを混合し、以下の組成からなる無定形シリコチタネートゲルを得た。

40

Si/Tiモル比 = 1.34  
Na/Tiモル比 = 3.3  
H<sub>2</sub>O/Tiモル比 = 82

## 【 0 1 1 2 】

得られた無定形シリコチタネートゲルに、水酸化ニオブ(Nb(OH)<sub>5</sub>)粉末0.98gを添加し、以下の組成の無定形シリコチタネートゲルからなる原料混合物を得た。

Si/Tiモル比 = 1.34  
Na/Tiモル比 = 3.3

50

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{O} / \text{Tiモル比} &= 82 \\ \text{Nb} / \text{Tiモル比} &= 0.35 \end{aligned}$$

## 【0113】

当該原料混合物を使用したこと以外は実施例1と同様な方法で原料混合物を結晶化させて結晶化物を得た。得られた結晶化物を実施例1と同様な方法で、冷却、ろ過、洗浄、及び乾燥して粉末状のニオブ含有シリコチタネートを得た。

## 【0114】

得られたニオブ含有シリコチタネートのXRD図からはシチナカイト構造以外に帰属できるXRDピークは確認されなかった。これにより本実施例のシリコチタネートはシチナカイト構造の単相であることが確認できた。本実施例のシリコチタネートのXRD図を図8に示す。

10

## 【0115】

得られたニオブ含有シリコチタネートはSi/Tiモル比 = 0.73、Na/Tiモル比 = 1.35、及び、Nb/Ti = 0.33であった。

## 【0116】

(ストロンチウムおよびセシウム吸着特性の評価)

得られたシリコチタネートについて模擬海水からのストロンチウムおよびセシウム選択的吸着特性の評価を行った。NaCl、MgCl<sub>2</sub>、CaCl<sub>2</sub>及びSr標準液とCs標準液を用い、以下の組成を有する模擬海水を調製した。

Na	: 996 重量ppm
Mg	: 118 重量ppm
Ca	: 41 重量ppm
Sr	: 1 重量ppm
Cs	: 1 重量ppm

20

## 【0117】

1Lの模擬海水に対し0.05gのシリコチタネートを添加し、これを、25、800rpm、24時間攪拌混合することで吸着特性の評価とした。

## 【0118】

吸着特性の評価後の模擬海水のストロンチウム濃度は0.63重量ppm、セシウム濃度は0.008ppm、また、カルシウム濃度は39.5重量ppm、マグネシウム濃度は115重量ppmであった。上記の式(1)より求めた各金属のKdは以下のとおりであった。

30

ストロンチウム	: 12,000 mL/g
セシウム	: 2,400,000 mL/g
カルシウム	: 5,000 mL/g
マグネシウム	: 5,200 mL/g

## 【0119】

また、上記の(2)式より求めた各金属の除去率は以下のとおりであった。

ストロンチウム	: 37%
セシウム	: 99.2%
カルシウム	: 3.7%
マグネシウム	: 2.5%

40

## 【0120】

これより、ストロンチウムのKdは10,000mL/g以上であり、セシウムのKdは100,000mL/g以上であり、またカルシウム及びマグネシウムのKdよりも大きく、また、ストロンチウムおよびセシウムの除去率がカルシウム及びマグネシウムの除去率よりも大きく、本実施例のシリコチタネートは、海水成分共存下でストロンチウムおよびセシウム吸着選択性を有することが確認できた。

## 【0121】

模擬海水の組成は異なるが、Nbを含有していない実施例2と比べると、ストロンチウ

50

ムおよびセシウムの除去率が大きく、海水成分共存下でストロンチウムおよびセシウム吸着選択性に優れていることが確認できた。

【 0 1 2 2 】

実施例 6

原料混合物を以下の組成となるようにしたこと以外は実施例 5 と同様な方法で結晶化物を得た。

$$\begin{aligned} \text{S i} / \text{T i} \text{モル比} &= 1.07 \\ \text{N a} / \text{T i} \text{モル比} &= 3.3 \\ \text{H}_2\text{O} / \text{T i} \text{モル比} &= 82 \end{aligned}$$

【 0 1 2 3 】

得られた無定形シリコチタネートゲルに、水酸化ニオブ ( $\text{Nb}(\text{OH})_5$ ) 粉末 0.5 g を添加し、以下の組成の無定形シリコチタネートゲルからなる原料混合物を得た。

$$\begin{aligned} \text{S i} / \text{T i} \text{モル比} &= 1.07 \\ \text{N a} / \text{T i} \text{モル比} &= 3.3 \\ \text{H}_2\text{O} / \text{T i} \text{モル比} &= 82 \\ \text{N b} / \text{T i} \text{モル比} &= 0.2 \end{aligned}$$

【 0 1 2 4 】

当該原料混合物を使用したこと以外は実施例 5 と同様な方法で原料混合物を結晶化させて結晶化物を得た。得られた結晶化物を実施例 5 と同様な方法で、冷却、ろ過、洗浄、及び乾燥して粉末状のニオブ含有シリコチタネートを得た。

【 0 1 2 5 】

得られたニオブ含有シリコチタネートの XRD 図からはシチナカイト構造以外に帰属できる XRD ピークは確認されなかった。これにより本実施例のシリコチタネートはシチナカイト構造の単相であることが確認できた。本実施例のシリコチタネートの XRD 図を図 9 に示す。

【 0 1 2 6 】

得られたニオブ含有シリコチタネートは  $\text{S i} / \text{T i}$  モル比 = 0.65、 $\text{N a} / \text{T i}$  モル比 = 1.34、及び、 $\text{N b} / \text{T i} = 0.16$  であった。

【 0 1 2 7 】

(ストロンチウムおよびセシウム吸着特性の評価)

得られたシリコチタネートについて模擬海水からのストロンチウムおよびセシウム選択的吸着特性の評価は実施例 5 と同様な方法で行った。

【 0 1 2 8 】

吸着特性の評価後の模擬海水のストロンチウム濃度は 0.65 重量 ppm、セシウム濃度は 0.013 重量 ppm、また、カルシウム濃度は 36.1 重量 ppm、マグネシウム濃度は 112 重量 ppm であった。上記の式 (1) より求めた各金属の  $K_d$  は以下のとおりであった。

$$\begin{aligned} \text{ストロンチウム} &: 11,000 \text{ mL} / \text{g} \\ \text{セシウム} &: 1,500,000 \text{ mL} / \text{g} \\ \text{カルシウム} &: 2,300 \text{ mL} / \text{g} \\ \text{マグネシウム} &: 1,000 \text{ mL} / \text{g} \end{aligned}$$

【 0 1 2 9 】

また、上記の (2) 式より求めた各金属の除去率は以下のとおりであった。

$$\begin{aligned} \text{ストロンチウム} &: 35\% \\ \text{セシウム} &: 98.7\% \\ \text{カルシウム} &: 12.0\% \\ \text{マグネシウム} &: 5.1\% \end{aligned}$$

【 0 1 3 0 】

これより、ストロンチウムの  $K_d$  は 10,000 mL / g 以上であり、セシウムの  $K_d$  は 1,000,000 mL / g 以上であり、またカルシウム及びマグネシウムの  $K_d$  より

10

20

30

40

50

大きく、また、ストロンチウムおよびセシウムの除去率がカルシウム及びマグネシウムの除去率よりも大きく、本実施例のシリコチタネートは、海水成分共存下でストロンチウムおよびセシウム吸着選択性を有することが確認できた。

【0131】

模擬海水の組成は異なるが、Nbを含有していない実施例2と比べると、ストロンチウムおよびセシウムの除去率が大きく、海水成分共存下でストロンチウムおよびセシウム吸着選択性に優れていることが確認できた。

【0132】

比較例1

オルトケイ酸テトラエチル9g、オルトチタン酸テトライソプロピル10gを混合した後、これを水酸化ナトリウム(NaOH; 48重量%)溶液9gと水49gの混合溶液に添加混合し、以下の組成を有する原料混合物を得た。

$$\text{Si} / \text{Ti} \text{モル比} = 1.30$$

$$\text{Na} / \text{Ti} \text{モル比} = 3.3$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{Ti} \text{モル比} = 8.2$$

【0133】

得られた原料組成物はシリコチタネートゲルであった。当該シリコチタネートゲルは、エチルアルコールが6.6重量%、及び、イソプロピルアルコールが7.5重量%を副生物として含んでいた。多量のアルコールを含むため、実施例と同様なオートクレーブを用いた180℃加熱による結晶化はできなかった。

【0134】

比較例2

硫酸チタン水溶液の代わりに酸化チタン(アナターゼ型TiO<sub>2</sub>粉末)を用いたこと以外は、実施例1と同様に原料混合物、及び結晶化物を得た。得られた結晶化物を、冷却、ろ過、洗浄、及び乾燥して粉末状の生成物を得た。

【0135】

得られた粉末状の生成物のXRD図からは酸化チタンに帰属するピークが確認され、シチナカイト構造は確認されなかった。本比較例の生成物のXRD図を図10に示す。

【0136】

なお、本比較例の原料混合物のXRD図から酸化チタン(アナターゼ型TiO<sub>2</sub>粉末)のXRDピーク及び結晶性のチタン酸化物のXRDピークが確認された。これより、本比較例の原料混合物は結晶性のチタン酸化物混合物であり、シリコチタネートゲルではないことが確認できた。

【0137】

比較例3

オルトケイ酸テトラエチル9g、オルトチタン酸テトライソプロピル10gを混合した後、これを水酸化ナトリウム(NaOH; 48重量%)溶液9gと水49gの混合溶液に添加混合し、以下の組成を有する原料混合物を得た。

$$\text{Si} / \text{Ti} \text{モル比} = 1.18$$

$$\text{Na} / \text{Ti} \text{モル比} = 3.8$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{Ti} \text{モル比} = 8.2$$

【0138】

得られた原料組成物はシリコチタネートゲルであった。当該シリコチタネートゲルは、エチルアルコールが6.5重量%、及び、イソプロピルアルコールが7.6重量%を副生物として含んでいた。副生アルコール除去処理としてオートクレーブ上部より窒素ガスを当該シリコチタネートゲル中に吹き込み、12時間後、得られた無定形シリコチタネートゲルに、酸化ニオブ(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)粉末0.73gを添加し、以下の組成の無定形シリコチタネートゲルからなる原料混合物を得た。

$$\text{Si} / \text{Ti} \text{モル比} = 1.18$$

$$\text{Na} / \text{Ti} \text{モル比} = 3.8$$



$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{O} / \text{Tiモル比} &= 82 \\ \text{Nb} / \text{Tiモル比} &= 0.2 \end{aligned}$$

## 【0139】

当該原料混合物を使用したこと以外は実施例1と同様な方法で原料混合物を結晶化させて結晶化物を得た。結晶化時の圧力は0.8MPaであった。結晶化後の結晶化物を実施例1と同様な方法で、冷却、ろ過、洗浄、及び乾燥して粉末状のニオブ含有シリコチタネートを得た。

## 【0140】

得られたニオブ含有シリコチタネートのXRD図からはシチナカイト構造以外に帰属できるXRDピークは確認されなかった。これにより本比較例のシリコチタネートはシチナカイト構造の単相であることが確認できた。本比較例のシリコチタネートのXRD図を図11に示す。

10

## 【0141】

得られたニオブ含有シリコチタネートはSi/Tiモル比=0.66、Na/Tiモル比=1.23、及び、Nb/Ti=0.17であった。

## 【0142】

本比較例の粒子径分布の累積曲線を図12に示す。得られたニオブ含有シリコチタネートの平均粒子径は3.1 $\mu\text{m}$ 、粒子径10 $\mu\text{m}$ での累積値は97%であった。

## 【0143】

(ストロンチウム吸着特性の評価)

20

得られたシリコチタネートについて模擬海水からのストロンチウムおよびセシウム選択的吸着特性の評価を行った。NaCl、MgCl<sub>2</sub>、CaCl<sub>2</sub>及びSr標準液とCs標準液を用い、以下の組成を有する模擬海水を調製した。

Na	:	996	重量ppm
Mg	:	118	重量ppm
Ca	:	41	重量ppm
Sr	:	1	重量ppm
Cs	:	1	重量ppm

## 【0144】

1Lの模擬海水に対し0.05gのシリコチタネートを添加し、これを、25、80、0rpm、24時間攪拌混合することで吸着特性の評価とした。

30

## 【0145】

吸着特性の評価後の模擬海水のストロンチウム濃度は0.85重量ppm、セシウム濃度は0.34ppm、また、海水成分であるカルシウム濃度は38.0重量ppm、マグネシウム濃度は110重量ppmであった。これより、上記の式(1)より求めた各金属のKdは以下のとおりであった。

ストロンチウム	:	3,500	mL/g
セシウム	:	39,000	mL/g
カルシウム	:	1,600	mL/g
マグネシウム	:	1,500	mL/g

40

## 【0146】

また、上記の(2)式より求めた各金属の除去率は以下のとおりであった

ストロンチウム	:	15%
セシウム	:	66%
カルシウム	:	7.3%
マグネシウム	:	6.8%

## 【0147】

これより、ストロンチウムのKdは10,000mL/g未満であり、セシウムのKdも100,000mL/g未満であり、本比較例のシリコチタネートは、海水成分共存下でストロンチウムおよびセシウム吸着選択性に劣ることを確認した。

50

【 0 1 4 8 】

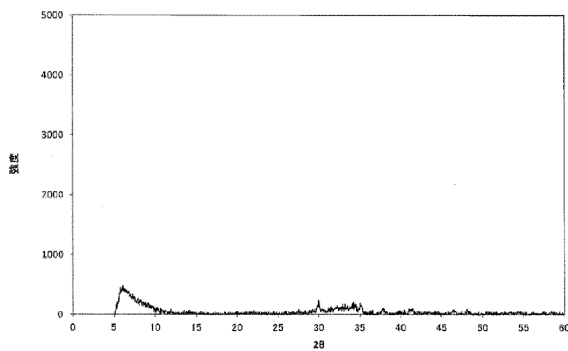
模擬海水の組成は異なるが、Nbを含有する実施例4と比べても、ストロンチウムおよびセシウムのKdは低く、海水成分共存下でストロンチウムおよびセシウム吸着選択性に劣ると言える。

【 産業上の利用可能性 】

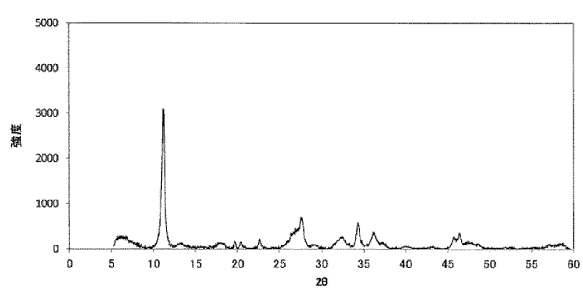
【 0 1 4 9 】

本発明は安価な原料を用いて、安全に生産、且つ汎用のオートクレーブを用いることができるシチナカイト構造を有するシリコチタネートの製造方法を提供するものである。得られたシリコチタネートは、海水、地下水、汚染水に共存するセシウム、ストロンチウムなどの有害イオンを効率よく処理できる。

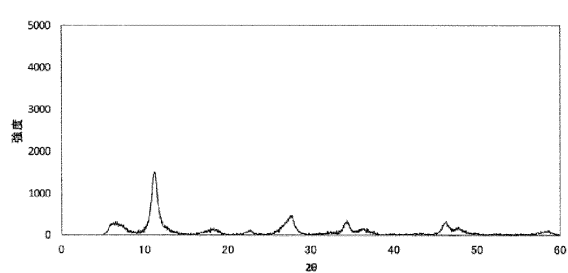
【 図 1 】



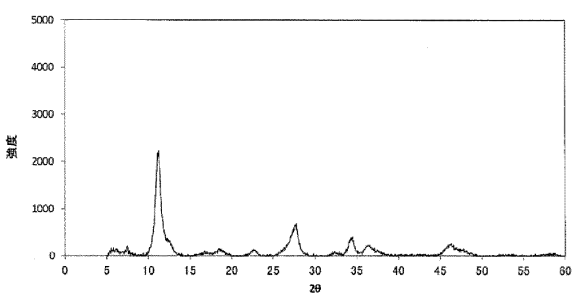
【 図 3 】



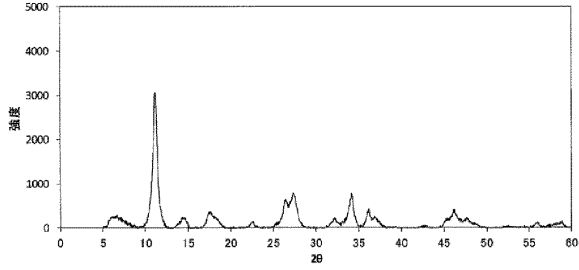
【 図 2 】



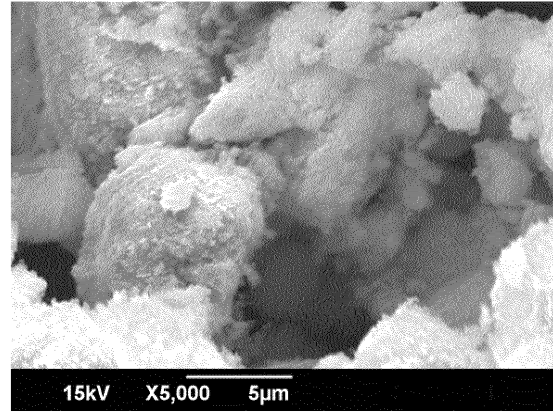
【 図 4 】



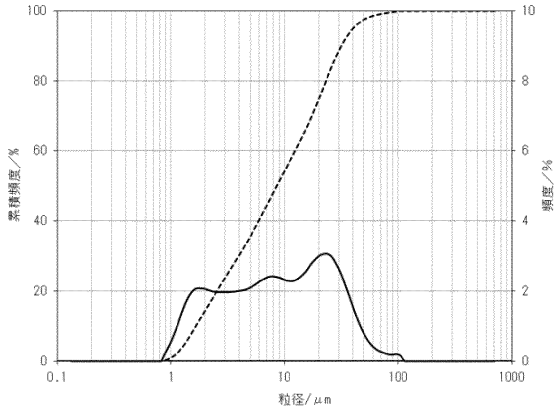
【 5 】



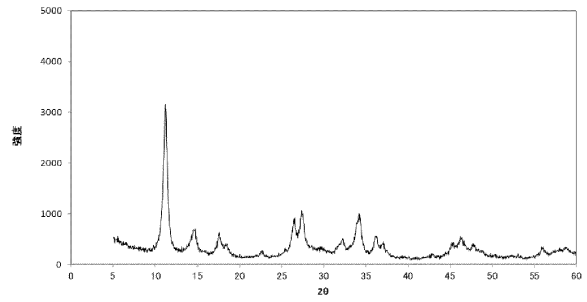
【 7 】



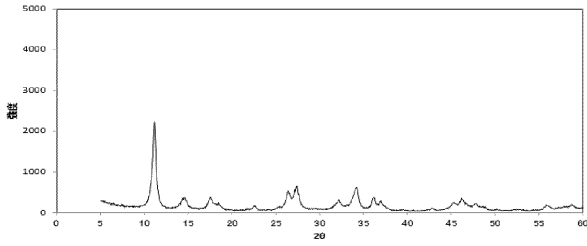
【 6 】



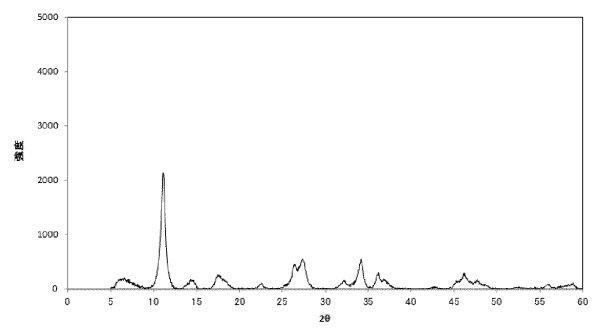
【 8 】



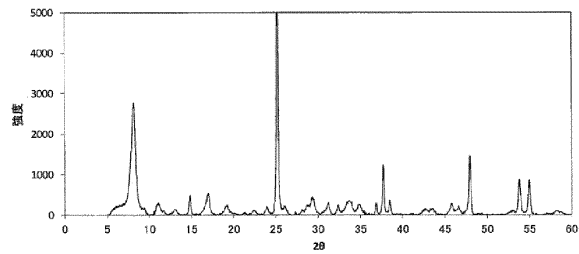
【 9 】



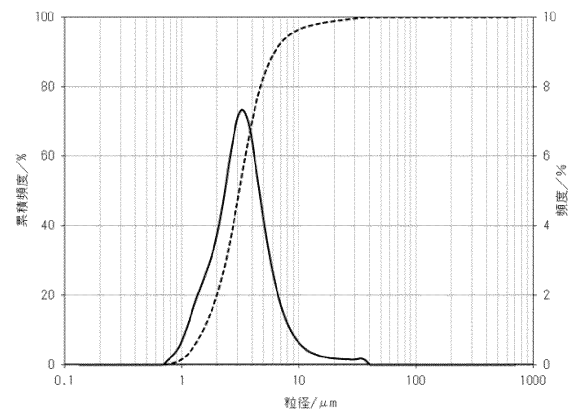
【 1 1 】



【 1 0 】



【 1 2 】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 1 B 33/20 (2006.01) C 0 1 B 33/20

(72)発明者 佐久間 貴志  
東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社荏原製作所内

(72)発明者 小松 誠  
東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社荏原製作所内

(72)発明者 出水 丈志  
東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社荏原製作所内

審査官 森坂 英昭

(56)参考文献 特開 2 0 1 3 - 1 0 1 0 9 4 ( J P , A )  
特表 2 0 0 2 - 5 1 5 5 8 7 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)  
C 0 1 B 3 3 / 0 0 - 3 9 / 5 4  
B 0 1 D 1 5 / 0 0  
B 0 1 J 2 0 / 1 0  
B 0 1 J 2 0 / 3 0