

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4136220号
(P4136220)

(45) 発行日 平成20年8月20日 (2008. 8. 20)

(24) 登録日 平成20年6月13日 (2008. 6. 13)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 J 20/24 (2006. 01)
B O 1 D 15/00 (2006. 01)
C O 2 F 1/28 (2006. 01)
C O 7 G 17/00 (2006. 01)
C O 9 K 3/00 (2006. 01)

B O 1 J 20/24 B
 B O 1 D 15/00 N
 C O 2 F 1/28
 C O 2 F 1/28 J
 C O 7 G 17/00 A

請求項の数 4 (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-252549
 (22) 出願日 平成11年9月7日 (1999. 9. 7)
 (65) 公開番号 特開2000-308825 (P2000-308825A)
 (43) 公開日 平成12年11月7日 (2000. 11. 7)
 審査請求日 平成18年4月27日 (2006. 4. 27)
 (31) 優先権主張番号 特願平11-50555
 (32) 優先日 平成11年2月26日 (1999. 2. 26)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

特許法第30条第1項適用 1998年9月1日 社団法人化学工学会発行の「化学工学会第31回秋季大会研究発表講演要旨集」に発表

(73) 特許権者 000176796
 三菱原子燃料株式会社
 茨城県那珂郡東海村大字舟石川622番地1
 (74) 代理人 100085372
 弁理士 須田 正義
 (72) 発明者 中野 義夫
 静岡県浜松市広沢2丁目46番44号
 (72) 発明者 中村 康雄
 茨城県那珂郡東海村大字舟石川622番地1 三菱原子燃料株式会社

審査官 小川 知宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 不溶性タンニンの製造方法及びこのタンニンを用いた六価クロムの吸着方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) アルカリ水溶液に縮合型タンニン粉末を溶解する工程と、
 (b) 工程(a)で得られた水溶液にアルデヒド水溶液を添加混合する工程と、
 (c) ポリエーテル型非イオン性界面活性剤を含む疎水性溶媒を加熱温度下で攪拌させながら前記工程(b)で得られた水溶液を添加して液滴の形態で前記疎水性溶媒中に分散させる工程と、
 (d) 前記液滴から水分を蒸発させて球状でかつゲル状不溶性タンニンを形成する工程とを含む不溶性タンニンの製造方法。

【請求項2】

疎水性溶媒の流動条件である前記疎水性溶媒の疎水性、粘度又は攪拌速度の少なくとも1つを調整することにより、不溶性タンニンの粒径を0.01mm～5mmの範囲内の所定の値に制御する請求項1記載の不溶性タンニンの製造方法。

【請求項3】

疎水性溶媒の温度又は液滴からの水分蒸発時間の少なくとも1つを調整して不溶性タンニンの網目構造及び分子空間を変えることにより、不溶性タンニンの含水率を5～90%の範囲内の所定の値に制御する請求項1記載の不溶性タンニンの製造方法。

【請求項4】

請求項1記載の方法によって不溶性タンニンを製造する工程、及び該工程で得られた含水率が70～90%の球状のゲル状不溶性タンニンを六価クロムを含有する水溶液に添加

して前記六価クロムを前記不溶性タンニンに吸着する工程とからなる六価クロムの吸着方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はウラン、トリウム、超ウラン元素等のアクチニド元素、又はカドミウム、鉛、クロム、水銀及び鉄を含む重金属元素、或いはコバルト、セシウム、ストロンチウム等の金属元素を吸着し得る不溶性タンニンの製造方法に関する。また本発明はこのタンニンを用いた六価クロムの吸着方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

核燃料を取扱う工程において排出される廃液中には、ウラン、トリウム等の核燃料元素が含まれている。従来、この核燃料元素を吸着するための吸着剤の製造方法として、本出願人は、アルカリ水溶液に縮合型タンニン粉末を溶解し、この溶液にアルデヒド水溶液を混合してゲル状組成物を生成し、このゲル状組成物を室温下で熟成、又は加熱して安定化する不溶性タンニンの製造方法を提案した（特開平5-66291）。

また本出願人は、アンモニア水に加水分解型タンニン粉末を溶解し、この溶液にアルデヒド水溶液を混合して沈殿物を生成し、この沈殿物を加熱し、この加熱した沈殿物を硝酸のような鉱酸に浸漬した後、濾過する加水分解型不溶性タンニンの製造方法を提案した（特開平5-177135）。

上記2つの方法で得られる不溶性タンニンは、金属元素の吸着能力を有し、かつ廃液処理装置のカラムにおける通液性が極めて良好な特長がある。この吸着剤である不溶性タンニンはその含水率を制御すると、ゲルの網目構造が変化して、吸着させる金属元素のイオンの大きさに応じた適切な網目構造及びその分子空間を確保でき、金属元素の吸着容量及び吸着速度を変えることができる可能性がある。特に特開平5-177135号公報に示される不溶性タンニンは、鉱酸と接触することにより、タンニン表面が硬くなりカラムに入れたときにつぶれにくく金属元素の吸着率がより向上する利点があり、またゲルを酸性に保持することにより、不溶性タンニンにカビが発生するのを防止する効果も有する。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、上記2つの方法で製造された不溶性タンニンは、その含水率の制御し得る範囲が実用上約70%から約85%までに限られていた。

また上記2つの方法において、ゲル状組成物を室温下で熟成、又は加熱して安定化することにより得られた不溶性タンニンは、カラム等に充填して使用するときにはミキサー等の機械的手段で粒子状に解砕し、篩い分けにより所望の大きさの粒子を得ているが、粒子の粒径及び形状が一定でなく、微粒子の不溶性タンニンを必要とするときには特別に微細化しなければならなかった。

【0004】

本発明の目的は、上記従来の吸着剤に比較してゲルの網目構造とその分子空間をより広く変化させて金属の吸着容量と吸着速度を変えることができる不溶性タンニンを製造する方法を提供することにある。

本発明の別の目的は、吸着剤として使用するに際して解砕する必要がなく、所望の粒径及び所望の含水率の不溶性タンニンを製造し得る方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

請求項1に係る発明は、(a) アルカリ水溶液に縮合型タンニン粉末を溶解する工程と、(b) 工程(a)で得られた水溶液にアルデヒド水溶液を添加混合する工程と、(c) ポリエーテル型非イオン性界面活性剤を含む疎水性溶媒を加熱温度下で攪拌させながら前記工程(b)で得られた水溶液を添加して液滴の形態で前記疎水性溶媒中に分散させる工程と、(d) 前記液滴から水分を蒸発させて球状でかつゲル状不溶性タンニンを形成する工程とを含む不

10

20

30

40

50

溶性タンニンの製造方法である。

なお、本明細書において「不溶性タンニン」とは、水、酸又はアルカリのいずれに対しても溶解しないタンニンをいう。

【0006】

工程(a)及び工程(b)を経てタンニンの予備架橋が行われ、粘性の高い溶液が生成される。工程(c)で疎水性溶媒を攪拌させると、溶媒の液面は円錐状になり気体と液体との界面積が増大する。ここで疎水性溶媒中に分散している粘性の高い溶液は球状の液滴となってこの界面に沿って流動し、工程(d)で液滴から水分が蒸発することにより、液滴が粒子化して様々な網目構造とその分子空間からなるゲル状不溶性タンニンが形成される。疎水性溶媒の疎水性の程度や粘度、攪拌速度等の疎水性溶媒の流動条件等に応じてゲル状不溶性タンニンの粒径及び形状が制御される。また疎水性溶媒の温度、液滴からの水分蒸発時間等に応じてゲル状不溶性タンニンの網目構造及び分子空間を変えることにより不溶性タンニンの含水率が制御される。

得られた不溶性タンニンをウラン、トリウム、超ウラン元素、又はカドミウム、鉛、クロム、水銀、鉄、コバルト、セシウム、ストロンチウム等の金属元素を含有した溶液に接触させると、ゲル状不溶性タンニンは金属元素を極めて効率良く吸着する。これはゲルを構成するタンニンのもっているポリフェノール性水酸基が官能基となって、金属元素と水素イオン交換反応により吸着するためである。またゲルにすることによりその分子鎖の自由度が増大し、分子鎖の官能基が金属元素と配位し易い立体構造になるため、ゲル状不溶性タンニンは極めて優れた金属元素の吸着性能を示す。

【0007】

請求項4に係る発明は、請求項1記載の方法によって不溶性タンニンを製造する工程、及び該工程で得られた含水率が70～90%の球状のゲル状不溶性タンニンを六価クロムを含有する水溶液に添加して六価クロムを不溶性タンニンに吸着する工程とからなる六価クロムの吸着方法である。

含水率を70～90%に調整したゲル状不溶性タンニンは六価クロムを効率よく吸着することができる。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明の製造方法は、前述した工程(a)及び工程(b)からなるタンニンの予備架橋工程と、前述した工程(c)及び工程(d)からなる粘性の高い溶液の粒子化・構造形成工程からなる。

【0009】

(1) タンニンの予備架橋工程

図1に示すように、この(1)タンニンの予備架橋工程では、先ず縮合型タンニン粉末をpH8～10の室温のアルカリ水溶液に溶解する。pH8未満ではタンニン粉末が溶解しにくく、pH10を超えると部分的に架橋した粘性の高い溶液が不安定でゲルになりにくくなるからである。タンニン粉末の混合割合はアルカリ水溶液に対してはタンニン粉末を1～40重量%の範囲で混合することが好ましく、35重量%がより好ましい。1重量%未満ではタンニン粉末が架橋しにくく、40重量%を超えると粘度が高くなり取扱いにくくなる。

本発明に用いられるタンニン粉末は縮合型タンニンである。例示すれば、ケブラコタンニン、ワットルタンニン、マングローブタンニン、スプルススタンニン、ガンビールタンニン、アカカテキン、カシワ樹皮タンニン等が挙げられる。この縮合型タンニン粉末を溶解するアルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属水酸化物の水溶液、アンモニア水が挙げられる。

次いで、タンニン粉末が溶解した水溶液にアルデヒド水溶液を添加混合する。アルデヒド水溶液としては、例えばホルムアルデヒド水溶液、アセトアルデヒド水溶液、グルタルアルデヒド水溶液等が挙げられる。

【0010】

最初にアルカリ水溶液に縮合型タンニン粉末を溶解し、その後にアルデヒド水溶液と混合

することにより、縮合型タンニンは沈殿物とならずに、タンニンが部分的に架橋した粘性の高い溶液となる。従来の特開平5-66291号公報に示された方法では、架橋反応が遅延して母液全体がヒドロゲル化するのに対して、本発明ではアルカリ金属イオンもしくはアンモニウムイオンの存在、母液のpH値及び温度、部分架橋時間等によって、前記架橋反応の程度を幅広く制御することができ、アルデヒド水溶液との反応時間に相応して架橋反応が進行し、それぞれの条件に相応した溶液粘度を得ることができる。

【0011】

(2) 粘性の高い溶液の粒子化・構造形成工程

次に、ポリエーテル型非イオン性界面活性剤を含む疎水性溶媒を用意する。この疎水性溶媒は上記アルデヒド水溶液を添加混合した水溶液と混和性のない溶媒であれば特に限定されない。本発明に好ましいポリエーテル型非イオン性界面活性剤としては、アルキルフェノール系非イオン性界面活性剤であるノニフェノール系（商品名：ノニポール）(C_9H_{19})、オクチルフェノール系(C_8H_{17})、ドデシルフェノール系($C_{12}H_{25}$)等が挙げられる。また本発明に好ましい疎水性溶媒としては、デカリン、ポリブテン、ヘキサン、トルエン等が挙げられる。ポリエーテル型非イオン性界面活性剤は疎水性溶媒100重量%に対して5～10重量%添加する。この界面活性剤の添加量が5重量%未満ではタンニン水溶液の液滴の安定性に乏しく、10重量%を超えると吸着剤としてのゲル状不溶性タンニンの性能に不都合が生じる。更にポリエーテル型非イオン性界面活性剤を含む疎水性溶媒を室温～100℃、好ましくは50～90℃に加熱する。室温未満では次に述べる液滴が蒸発しにくい。また100℃を超えると沸騰が起こりゲルの構造形成が困難になる。上記温度に加熱した疎水性溶媒を攪拌しながら、アルデヒド水溶液を添加混合することにより予備架橋させた粘性の高い溶液を疎水性溶媒に添加する。攪拌により、この水溶液を疎水性溶媒中に懸濁させ分散させる。

【0012】

疎水性溶媒の疎水性の程度や粘度、攪拌速度等の疎水性溶媒の流動条件、疎水性溶媒の温度等に応じてゲル状不溶性タンニンの粒径、形状及び網目構造が制御される。具体的には疎水性溶媒の疎水性の程度が高い程、ゲル状不溶性タンニンの粒径は小さくなり、反対に疎水性の程度が低くなり親水性を兼ね備えると、ゲル状不溶性タンニンの粒径は大きくなる。また疎水性溶媒の粘度が高い程、ゲル状不溶性タンニンの粒径は小さくなり、反対に粘度が低くなる程、ゲル状不溶性タンニンの粒径は大きくなる。更に攪拌速度が高い程、ゲル状不溶性タンニンの粒径は小さくなり、反対に攪拌速度が遅い程、ゲル状不溶性タンニンの粒径は大きくなる。本発明の方法によれば、約0.01mm～5mmの範囲の粒径を有するゲル状不溶性タンニンを作製することができる。

また疎水性溶媒の温度、液滴からの水分蒸発時間等に応じてゲル状不溶性タンニンの網目構造及びその分子空間が変化し、不溶性タンニンの含水率が制御される。具体的には温度が高く、水分蒸発時間が長い程、ゲル状不溶性タンニンの含水率は低く、温度が低く、水分蒸発時間が短い程、ゲル状不溶性タンニンの含水率は高くなる。本発明の方法によれば、様々な網目構造と分子空間を有する約5～90%の範囲の含水率を有するゲル状不溶性タンニンを作製することができる。

【0013】

(3) 後処理

疎水性溶媒中で粒子化したゲル状不溶性タンニンは、疎水性溶媒から取出した後、アセトン等の水溶性有機溶剤で洗浄して界面活性剤及び疎水性溶媒をゲル状不溶性タンニンから除去する。次いで蒸留水でゲル状不溶性タンニンを洗浄することにより、残留する水溶性有機溶剤を除去し、様々な網目構造と分子空間を有するゲル状不溶性タンニンが得られる。

【0014】

【実施例】

次に本発明の実施例を比較例とともに図面に基づいて説明する。

<実施例1～10>

縮合型タンニンであるワットルタンニンの粉末 23 g を pH 8.7 の 25℃ の NaOH 水溶液 65 ml に添加して溶解させた。タンニンの粉末を加えるに従って溶液の pH は徐々に低下するため、NaOH 水溶液を随時添加して溶液の pH がアルカリ側になるように保持した。次いでホルムアルデヒドの 37 重量% 水溶液 6 ml を添加した。この溶液を 3 つに分割し、3 つの水溶液をそれぞれ 5 分間、30 分間及び 60 分間放置した。時間が長くなるに従って、タンニンが部分的に架橋して溶液の粘度が上昇し、図 1 (1) に示すように、粘性の高い溶液 10 が得られた。

【0015】

一方、容積 20 リットルの反応器 11 にポリエーテル型非イオン性界面活性剤（商品名：ノニポール）を含む疎水性溶媒 12 であるデカリン（沸点 189℃）を貯えた。上記粘度の異なる 3 種類の粘性の高い溶液 10 を注入器 13 にそれぞれ採取し、この溶液 10 を 50℃、60℃、70℃ 及び 80℃ にそれぞれ加熱した 4 種類の疎水性溶媒 12 中に添加し、2000 rpm の速度で表 1 に示す時間だけ攪拌し溶液 10 を懸濁し分散させた。これにより溶液の液滴から水分が蒸発し、液滴が球状に粒子化して特定な網目構造と分子空間からなるゲル状不溶性タンニン 14 が形成された。

このゲル状で粒子状の不溶性タンニン 14 を反応器 11 から取出した後、アセトンに続いて蒸留水で洗浄した。洗浄後の粒子形態及びその平均粒径を透過型電子顕微鏡により調べた。その結果を図 2 (a) 及び (b) に示す。またアセトンで洗浄した直後及び蒸留水で洗浄した直後の粒子の含水率を測定した。その結果を表 1 に示す。

【0016】

<比較例 1>

実施例 1 と同じ縮合型タンニンであるワットルタンニンの粉末に実施例 1 と同様にして NaOH 水溶液を添加して溶解させた。次いで実施例 1 と同様にこの溶液にホルムアルデヒド水溶液を添加した後、この溶液を 80℃ で一昼夜加熱した。これによりゲル化が進行し、安定化したゲル状組成物が得られた。このゲル状組成物を蒸留水で洗浄した後、ミキサーで解砕し、篩い分けにより粒径の揃ったゲル状不溶性タンニンを得た。このゲル状不溶性タンニンの粒子形態及びその平均粒径を透過型電子顕微鏡により調べた。その結果を図 3 (a) 及び (b) に示す。また蒸留水で洗浄した直後の粒子の含水率を測定した。その結果を表 1 に示す。

【0017】

<比較例 2>

比較例 1 で得られた、篩い分けにより粒径の揃ったゲル状不溶性タンニンを 0.1 N の希硝酸に入れ、30 分間攪拌した。この硝酸液を濾紙（東洋濾紙 No. 2）で濾過し、濾別したこのゲル状不溶性タンニンを蒸留水で洗浄した後、直ちに粒子の含水率を測定した。その結果を表 1 に示す。

【0018】

【表 1】

	予備架橋反応 時間(分)	疎水性溶媒		ゲル状不溶性タンニンの含水率(%)	
		温度(℃)	反応時間(分)	アセトン洗浄	蒸留水洗浄
実施例 1	30	50	60	66.1	76.4
			90	42.8	77.6
実施例 2	5	60	60	42.0 (49.4)	71.1 (78.9)
			90	26.4	67.7
実施例 3	30		60	34.2	70.6
			90	15.5 (29.5)	57.8 (78.6)
実施例 4	60		60	33.0	69.2
			90	24.0	61.9
実施例 5	5	70	60	24.7	60.1
実施例 6	30			21.5	49.5
実施例 7	60			22.5	50.3
実施例 8	5	80	60	24.5 (25.4)	59.1 (58.6)
実施例 9	30			10.4 (9.5)	53.0 (49.7)
実施例 10	60			19.2	54.4
		90	1.79	40.1	
比較例 1	——	——		——	72
比較例 2	——	——		——	72

含水率の欄で () 内の数値は予備架橋の温度を 25 ～ 40℃ の範囲で変えたときの値である。

【0019】

図 2 (a) 及び (b) に示すように、実施例 9 のゲル状不溶性タンニンはほぼ球形であって、その表面には数 10 μm の網目構造の細孔が観察された。一方、比較例 1 で得られたゲル状不溶性タンニンは、図 3 (a) 及び (b) に示すように、表面の凹凸の激しい塊の破砕物であって、その表面には大きな細孔は見られなかった。

実施例 1 ～ 10 のアセトンで洗浄した直後の粒子の含水率は、66.1 ～ 1.79% であり、これらの粒子を更に蒸留水で洗浄すると、粒子の含水率は 77.6 ～ 40.1% に増大し、膨潤した。これに対して、比較例 1 及び比較例 2 の蒸留水で洗浄した直後の粒子の含水率は、約 66 ～ 77% の範囲にばらつき、平均値は 72% であった。このことから、実施例では比較例に見られない低い含水率のゲル状不溶性タンニンが得られることが確認された。また実施例ではアセトン中では粒子は収縮し、粒子は蒸留水と接触すると膨潤することが判った。

【0020】

＜六価クロムの吸着試験例＞

(a) 疎水性溶媒であるデカリンの温度を80℃（実施例8～10）にして、含水率が約40～59%のゲル状不溶性タンニンを用意した。また同じく70℃（実施例5～7）にして、含水率が約49～60%のゲル状不溶性タンニンを用意した。更に60℃（実施例2～4）にして、含水率が約58～71%のゲル状不溶性タンニンを用意した。比較のため、比較例1及び比較例2の含水率が約68～86%のゲル状不溶性タンニンを用意した。上記から、デカリンの温度が高い程、含水率は低く、デカリンの温度が低い程、含水率が高いことが判る。

【0021】

実施例1～10及び比較例1、2のゲル状不溶性タンニンをそれぞれ0.2g採取して、六価クロム（ CrO_3 ）濃度が1000ppmの溶液40mlに各別に添加し平衡に達した後、ゲル状不溶性タンニンを容器から取出し、残液のクロムの濃度を測定し、各不溶性タンニンに吸着したクロムの吸着容量を求めた。その結果を図4に示す。

図4から明らかなように、含水率が高くなる程、六価クロム吸着容量が高くなることが判った。特に比較例2の硝酸処理した含水率が72%の不溶性タンニンでは、ゲル状不溶性タンニン1g当たり192～287mgの六価クロムの吸着容量を得たのに対して、実施例1の含水率が77.6%の不溶性タンニンでは、比較例2の約1.9～2.8倍に相当する540mgの六価クロムの吸着容量を得た。また同じ高い含水率であっても、比較例1に比べて実施例1～10のゲル状不溶性タンニンの機械的強度は高かった。

【0022】

(b) 疎水性溶媒であるデカリンの温度を60℃にして、含水率が約70%のゲル状不溶性タンニンを用意した（実施例11）。また同じく50℃にして、含水率が約83%のゲル状不溶性タンニンを用意した（実施例12）。

実施例11と12のゲル状不溶性タンニンをそれぞれ0.2g採取して、六価クロム（ CrO_3 ）濃度が1000ppmの溶液80mlに各別に添加し、六価クロムの不溶性タンニンへの吸着速度を調べた。その結果を図5に示す。

【0023】

図5から明らかなように、両実施例11及び12とも、添加した後、60時間程度で吸着容量は飽和状態に達するが、含水率が約83%と高い実施例12の不溶性タンニンの方が、約70%の実施例11の不溶性タンニンよりも吸着速度が高く、比較的短時間で高い吸着容量が得られた。

【0024】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明の製造方法によれば、ゲル状不溶性タンニンの含水率を制御することができ、かつゲルの網目構造とその分子空間を変化させることができる。これにより吸着させる金属元素のイオンの大きさに応じた適切な網目構造とその分子空間を確保することができ、従来 of 吸着剤に比較して金属の吸着容量が極めて高い不溶性タンニンが得られ、また吸着剤として使用するに際して解砕する必要がなく、所望の粒径及び形状が得られる優れた効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の製造方法を示す工程図。

【図2】(a) 実施例9のゲル状不溶性タンニンの50倍の顕微鏡写真図。

(b) 実施例9のゲル状不溶性タンニンの1000倍の顕微鏡写真図。

【図3】(a) 比較例1のゲル状不溶性タンニンの50倍の顕微鏡写真図。

(b) 比較例1のゲル状不溶性タンニンの1000倍の顕微鏡写真図。

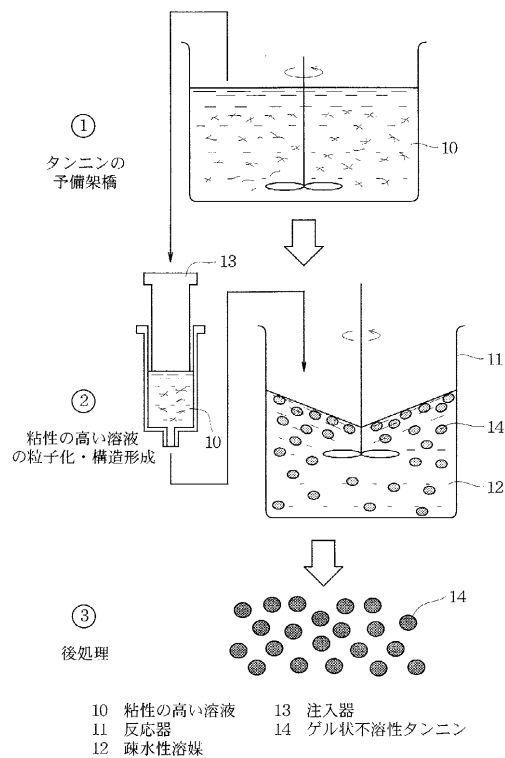
【図4】実施例及び比較例の含水率に応じたゲル状不溶性タンニンのクロム吸着容量を示す図。

【図5】実施例11と実施例12の含水率に応じたゲル状不溶性タンニンのクロム吸着速度を示す図。

【符号の説明】

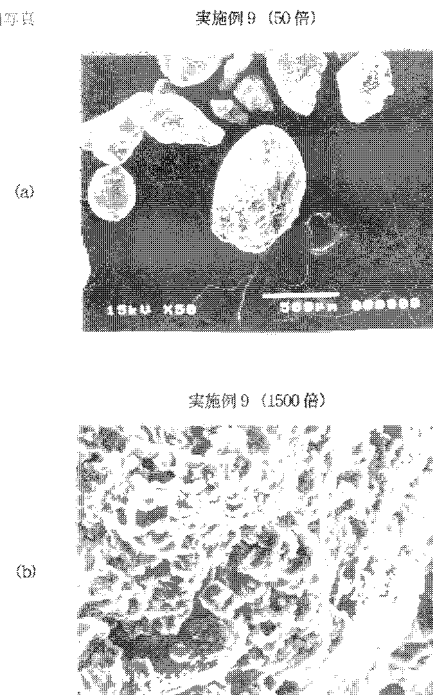
- 1 0 粘性の高い溶液
- 1 1 反応器
- 1 2 疎水性溶媒
- 1 3 注入器
- 1 4 ゲル状不溶性タンニン

【図 1】



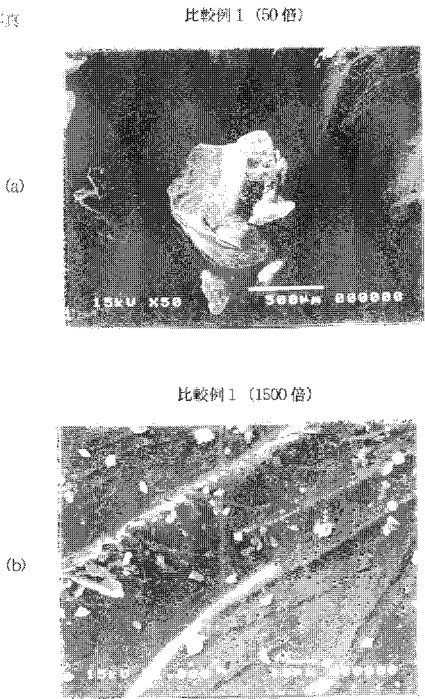
【図 2】

図面代用写真

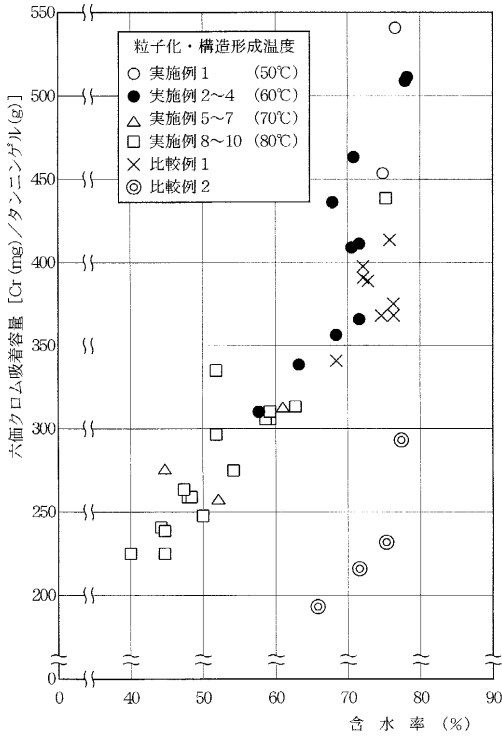


【図 3】

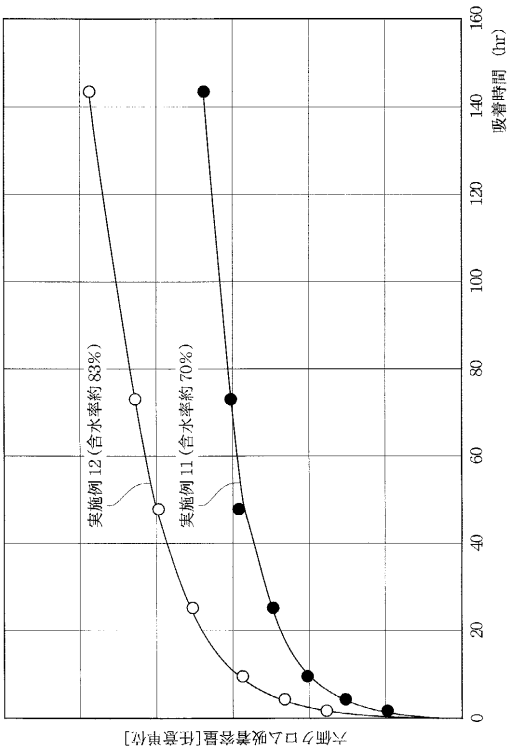
図面代用写真



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
G 2 1 F	9/06	(2006.01)	C 0 9 K	3/00	1 0 8 A
G 2 1 F	9/12	(2006.01)	G 2 1 F	9/06	5 8 1 J
			G 2 1 F	9/12	5 0 1 A

(56)参考文献 特開平05-066291 (JP, A)
特開平05-050058 (JP, A)
特開平05-177135 (JP, A)
特開平03-007297 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 20/24
B01D 15/00
C02F 1/28
C07G 17/00
C09K 3/00
G21F 9/06
G21F 9/12