(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2012-158486
(P2012-158486A)
(43)公開日　平成24年8月23日(2012.8.23)

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード（参考）
C01B 33/193 (2006.01)	C01B 33/193	4G072

審査請求 未請求　請求項の数 12　ＯＬ　（全 18 頁）

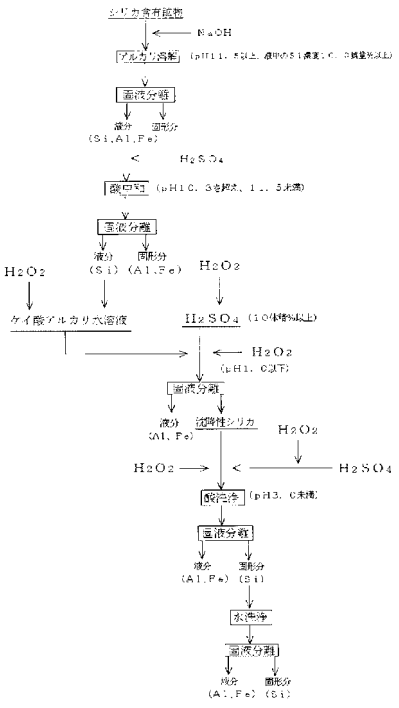
(21)出願番号　特願2011-18223(P2011-18223)
(22)出願日　平成23年1月31日(2011.1.31)

(71)出願人　000000240
太平洋セメント株式会社
東京都港区台場二丁目３番５号
(74)代理人　100103539
弁理士　衡田　直行
(74)代理人　100111202
弁理士　北村　周彦
(72)発明者　一坪　幸輝
千葉県佐倉市大作２－４－２　太平洋セメント株式会社中央研究所内
(72)発明者　河野　恒平
千葉県佐倉市大作２－４－２　太平洋セメント株式会社中央研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】高純度シリカの製造方法

(57)【要約】
【課題】高純度のシリカを、簡易にかつ低コストで製造しうる方法を提供する。
【解決手段】（Ｂ）液分中のＳｉ濃度が１０．０質量%以上のケイ酸アルカリ水溶液と１０．０体積%以上の濃度の鉱酸を混合して、液分中のＳｉを非ゲル状の沈降性シリカとして析出させた後、固液分離を行い、SiO_2を含む固形分と、不純物を含む液分を得るシリカ回収工程、を含み、前記工程（Ｂ）において、ケイ酸アルカリ水溶液、及び鉱酸の少なくともいずれか一方と過酸化水素を混合することを特徴とする高純度シリカの製造方法。
【選択図】図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
（Ｂ）液分中のＳｉ濃度が１０．０質量％以上のケイ酸アルカリ水溶液と１０．０体積％以上の濃度の鉱酸を混合して、液分中のＳｉを非ゲル状の沈降性シリカとして析出させた後、固液分離を行い、SiO_2を含む固形分と、不純物を含む液分を得るシリカ回収工程、を含み、
前記工程（Ｂ）において、ケイ酸アルカリ水溶液、及び鉱酸の少なくともいずれか一方と過酸化水素を混合することを特徴とする高純度シリカの製造方法。
【請求項２】
（Ｃ）工程（Ｂ）で得られたSiO_2を含む固形分と鉱酸を混合して、ｐＨが３．０未満の酸性スラリーを調製し、上記固形分中に残存する不純物を溶解させた後、上記酸性スラリーを固液分離して、SiO_2を含む固形分と、不純物を含む液分を得る酸洗浄工程、を含む請求項１に記載の高純度シリカの製造方法。
【請求項３】
（Ｂ）液分中のＳｉ濃度が１０．０質量％以上のケイ酸アルカリ水溶液と１０．０体積％以上の濃度の鉱酸を混合して、液分中のＳｉを非ゲル状の沈降性シリカとして析出させた後、固液分離を行い、SiO_2を含む固形分と、不純物を含む液分を得るシリカ回収工程と、
（Ｃ）工程（Ｂ）で得られたSiO_2を含む固形分と鉱酸を混合して、ｐＨが３．０未満の酸性スラリーを調製し、上記固形分中に残存する不純物を溶解させた後、上記酸性スラリーを固液分離して、SiO_2を含む固形分と、不純物を含む液分を得る酸洗浄工程、を含み、
前記工程（Ｃ）において、鉱酸と過酸化水素を混合することを特徴とする高純度シリカの製造方法。
【請求項４】
工程（Ｂ）において、ケイ酸アルカリ水溶液と鉱酸の混合が、ケイ酸アルカリ水溶液を鉱酸に添加することによって行われる、請求項１～３のいずれか１項に記載の高純度シリカの製造方法。
【請求項５】
工程（Ｂ）において、ケイ酸アルカリ水溶液と鉱酸を、ｐＨ１．０以下に保ちながら混合する、請求項１～４のいずれか１項に記載の高純度シリカの製造方法。
【請求項６】
工程（Ｂ）において、ケイ酸アルカリ水溶液のＳｉ濃度が１０．０～２０．０質量％である、請求項１～５のいずれか１項に記載の高純度シリカの製造方法。
【請求項７】
過酸化水素の添加量が、シリカ（SiO_2）１００質量％に対して、０．１～１５．０質量％である請求項１～６のいずれか１項に記載の高純度シリカの製造方法。
【請求項８】
工程（Ｂ）の前に、（Ａ）シリカ含有鉱物とアルカリ水溶液を混合して、ｐＨが１１．５以上のアルカリ性スラリーを調製し、液分中のＳｉ濃度が１０．０質量％以上となるように、上記シリカ含有鉱物中のＳｉを液分中に溶解させた後、上記アルカリ性スラリーを固液分離して、Ｓｉを含むケイ酸アルカリ水溶液と、固形分を得るアルカリ溶解工程を含む、請求項１～７のいずれか１項に記載の高純度シリカの製造方法。
【請求項９】
工程（Ａ）と工程（Ｂ）の間に、（Ｂ１）工程（Ａ）で得られたケイ酸アルカリ水溶液と酸を混合して、ｐＨを１０．３を超え、１１．５未満に調整し、液分中の不純物を析出させた後、固液分離を行い、ケイ酸アルカリ水溶液と、固形分を得る不純物回収工程、を含む、請求項８に記載の高純度シリカの製造方法。
【請求項１０】
工程（Ａ）の前に、（Ａ１）シリカ含有鉱物を水洗して、粘土分及び有機物を除去する

原料水洗工程、を含む請求項８または９に記載の高純度シリカの製造方法。
【請求項１１】
工程（Ａ）の前に、（Ａ２）シリカ含有鉱物を３００～１０００℃で０．５～２時間焼成して、有機物を除去する原料焼成工程、を含む請求項８～１０のいずれか１項に記載の高純度シリカの製造方法。
【請求項１２】
（Ｄ）前工程で得られたSiO_2を含む固形分と水を混合して、上記固形分中に残存する不純物を溶解させた後、上記スラリーを固液分離して、SiO_2を含む固形分と、不純物を含む液分を得る水洗浄工程、
を含む請求項１～１１のいずれか１項に記載の高純度シリカの製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、高純度シリカの製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
高純度シリコンは、半導体デバイス、触媒担体等に用いられている。
高純度シリコンの製造方法として、例えば、金属シリコンから製造された高純度のシリコン塩化物（トリクロロシラン）を原料として用いる方法が提案されている（特許文献１）。
特許文献１に記載の方法によると、非常に高純度のシリコンを得ることができる。しかし、この方法は、工程が煩雑でかつ高コストであるという問題がある。このような事情下において、高純度のシリコンを、低コストかつ大量に製造することのできる技術が望まれている。
これを解決すべく、二酸化ケイ素を含有しかつ多孔質で微細構造を有する原料を精製して高純度シリカを製造し、次いで、この高純度シリカを原料としてシリコンを生成し、得られたシリコンにレーザを照射することなどによって、高純度シリコンを製造する方法が提案されている（特許文献２）。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００３】
【特許文献１】特開２００６－００１８０４号公報
【特許文献２】特開２００６－１８８３６７号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００４】
特許文献２に記載の方法によると、従来技術に比して、低コストでかつ簡易に、高純度のシリコンを得ることができる。シリコンの原料となる高純度シリカを、より低コストでかつ簡易に得ることができれば、好都合である。
そこで、本発明は、高純度シリカを、簡易にかつ低コストで製造することのできる方法を提供することを目的とする。
【課題を解決するための手段】
【０００５】
本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、ケイ酸アルカリ水溶液と鉱酸を混合して、非ゲル状の沈降性シリカとして析出するとともに、製造工程において原料と過酸化水素を混合することによって、前記の目的を達成することができることを見出し、本発明を完成した。
【０００６】
すなわち、本発明は、以下の［１］～［１２］を提供するものである。
［１］（Ｂ）液分中のＳｉ濃度が１０．０質量％以上のケイ酸アルカリ水溶液と１０．０

体積％以上の濃度の鉱酸を混合して、液分中のＳｉを非ゲル状の沈降性シリカとして析出させた後、固液分離を行い、SiO_2を含む固形分と、不純物を含む液分を得るシリカ回収工程、を含み、前記工程（Ｂ）において、ケイ酸アルカリ水溶液、及び鉱酸の少なくともいずれか一方と過酸化水素を混合することを特徴とする高純度シリカの製造方法。

［２］（Ｃ）工程（Ｂ）で得られたSiO_2を含む固形分と鉱酸を混合して、ｐＨが３．０未満の酸性スラリーを調製し、上記固形分中に残存する不純物を溶解させた後、上記酸性スラリーを固液分離して、SiO_2を含む固形分と、不純物を含む液分を得る酸洗浄工程、を含む前記［１］に記載の高純度シリカの製造方法。

［３］（Ｂ）液分中のＳｉ濃度が１０．０質量％以上のケイ酸アルカリ水溶液と１０．０体積％以上の濃度の鉱酸を混合して、液分中のＳｉを非ゲル状の沈降性シリカとして析出させた後、固液分離を行い、SiO_2を含む固形分と、不純物を含む液分を得るシリカ回収工程と、（Ｃ）工程（Ｂ）で得られたSiO_2を含む固形分と鉱酸を混合して、ｐＨが３．０未満の酸性スラリーを調製し、上記固形分中に残存する不純物を溶解させた後、上記酸性スラリーを固液分離して、SiO_2を含む固形分と、不純物を含む液分を得る酸洗浄工程、を含み、前記工程（Ｃ）において、鉱酸と過酸化水素を混合することを特徴とする高純度シリカの製造方法。

［４］工程（Ｂ）において、ケイ酸アルカリ水溶液と鉱酸の混合が、ケイ酸アルカリ水溶液を鉱酸に添加することによって行われる、前記［１］～［３］のいずれかに記載の高純度シリカの製造方法。

［５］工程（Ｂ）において、ケイ酸アルカリ水溶液と鉱酸を、ｐＨ１．０以下に保ちながら混合する、前記［１］～［４］のいずれかに記載の高純度シリカの製造方法。

［６］工程（Ｂ）において、ケイ酸アルカリ水溶液のＳｉ濃度が１０．０～２０．０質量％である、前記［１］～［５］のいずれかに記載の高純度シリカの製造方法。

［７］過酸化水素の添加量が、シリカ（SiO_2）１００質量％に対して、０．１～１５．０質量％である前記［１］～［６］のいずれかに記載の高純度シリカの製造方法。

［８］工程（Ｂ）の前に、（Ａ）シリカ含有鉱物とアルカリ水溶液を混合して、ｐＨが１１．５以上のアルカリ性スラリーを調製し、液分中のＳｉ濃度が１０．０質量％以上となるように、上記シリカ含有鉱物中のＳｉを液分中に溶解させた後、上記アルカリ性スラリーを固液分離して、Ｓｉを含むケイ酸アルカリ水溶液と、固形分を得るアルカリ溶解工程を含む、前記［１］～［７］のいずれかに記載の高純度シリカの製造方法。

［９］工程（Ａ）と工程（Ｂ）の間に、（Ｂ１）工程（Ａ）で得られたケイ酸アルカリ水溶液と酸を混合して、ｐＨを１０．３を超え、１１．５未満に調整し、液分中の不純物を析出させた後、固液分離を行い、ケイ酸アルカリ水溶液と、固形分を得る不純物回収工程、を含む、前記［８］に記載の高純度シリカの製造方法。

［１０］工程（Ａ）の前に、（Ａ１）シリカ含有鉱物を水洗して、粘土分及び有機物を除去する原料水洗工程、を含む前記［８］または［９］に記載の高純度シリカの製造方法。

［１１］工程（Ａ）の前に、（Ａ２）シリカ含有鉱物を３００～１０００℃で０．５～２時間焼成して、有機物を除去する原料焼成工程、を含む前記［８］～［１０］のいずれかに記載の高純度シリカの製造方法。

［１２］（Ｄ）前工程で得られたSiO_2を含む固形分と水を混合して、上記固形分中に残存する不純物を溶解させた後、上記スラリーを固液分離して、SiO_2を含む固形分と、不純物を含む液分を得る水洗浄工程、を含む前記［１］～［１１］のいずれかに記載の高純度シリカの製造方法。

【発明の効果】

【０００７】

本発明の高純度シリカの製造方法によると、操作が簡易であり、処理効率が高いことなどに起因して、従来技術に比して低い製造コストで高純度シリカを得ることができる。

さらに、本発明の製造方法により得られる高純度シリカは、シリカの含有率が高く、またアルミニウム（Ａｌ）、鉄（Ｆｅ）、チタン（Ｔｉ）、ホウ素（Ｂ）、リン（Ｐ）、有機物（Ｃ）などの不純物、特にチタン（Ｔｉ）の含有率が低いという特長がある。

【図面の簡単な説明】
【０００８】
【図１】本発明の高純度シリカの製造方法の実施形態の一例を示すフロー図である。
【図２】珪質頁岩の一例についてのＣｕ－Ｋα線による粉末Ｘ線の回折強度を示すグラフである。
【図３】珪質頁岩の一例についてのオパールＣＴの半値幅を示すグラフである。
【発明を実施するための形態】
【０００９】
以下、本発明の高純度シリカの製造方法を詳しく説明する。
なお、以下の工程（Ａ１）～工程（Ｄ）中、工程（Ｂ）は、本発明において必須の工程であるが、工程（Ａ）は、シリカ含有鉱物を原料としてケイ酸アルカリ水溶液を調製する場合に追加される工程であり、工程（Ａ１）、（Ａ２）、（Ｂ１）、（Ｃ）及び（Ｄ）は、本発明において必須ではなく、任意で追加可能な工程である。
［工程（Ａ１）；原料水洗工程］
工程（Ａ１）は、シリカ含有鉱物（岩石状又は粉末状）を水洗して、粘土分及び有機物を除去する工程である。水洗後のシリカ含有鉱物は、通常、フィルタープレス等を用いて、さらに脱水させる。
シリカ含有鉱物としては、珪藻土、珪質頁岩等が挙げられる。シリカ含有鉱物は、アルカリに対する溶解性が高いことが望ましい。
ここで、珪藻土とは、珪藻が海底や湖底に沈積し、長い年月の間に体内の原形質その他の有機物が分解し、非晶質シリカを主体とした珪藻殻が集積して堆積したものである。
珪質頁岩とは、珪質の生物遺骸等に由来する頁岩である。すなわち、海域には、珪質の殻を有する珪藻などのプランクトンが生息するが、このプランクトンの死骸が海底中に堆積すると、死骸中の有機物の部分は徐々に分解され、珪質（SiO_2；シリカ）の殻のみが残る。この珪質の殻（珪質堆積物）が、時間の経過や温度・圧力の変化などに伴い、続成作用により変質して、硬岩化することにより珪質頁岩となる。なお、珪質堆積物中のシリカは、続成作用によって、非晶質シリカから、結晶化してクリストバライト、トリデイマイトへ、さらに石英へと変化する。
【００１０】
珪藻土は、主に非晶質シリカであるオパールＡからなる。珪質頁岩は、オパールＡより結晶化が進んだオパールＣＴまたはオパールＣを主に含む。オパールＣＴとは、クリストバライト構造とトリディマイト構造からなるシリカ鉱物である。オパールＣとは、クリストバライト構造からなるシリカ鉱物である。このうち、本発明では、オパールＣＴを主とする珪質頁岩が好ましく用いられる。
さらに、Ｃｕ－Ｋα線による粉末Ｘ線回折において、石英の２θ＝２６．６ｄｅｇのピーク頂部の回折強度に対するオパールＣＴの２θ＝２１．５～２１．９ｄｅｇの回折強度は、石英を１とした場合の比率で０．２～２．０の範囲が好ましく、０．４～１．８の範囲がより好ましく、０．５～１．５の範囲が特に好ましい。該値が０．２に満たない場合には、反応性に富むオパールＣＴの量が少ないため、シリカの収量が低下する。一方、該値が２．０を超える場合には、オパールＣＴの量が石英よりはるかに多くなり、このような珪質頁岩は資源的に少なく、経済性に劣る。
なお、石英に対するオパールＣＴの回折強度の比率は、以下の式で求める。
石英に対するオパールＣＴの回折強度の比率＝（２１．５～２１．９ｄｅｇのピーク頂部の回折強度）／（２６．６ｄｅｇのピーク頂部の回折強度）
また、珪質頁岩のＣｕ－Ｋα線による粉末Ｘ線回折において、オパールＣＴの２θ＝２１．５～２１．９ｄｅｇの間に存在するピークの半値幅は０．５°以上が好ましく、０．７５°以上がより好ましく、１．０°以上がさらに好ましい。該値が０．５°未満では、オパールＣＴの結晶の結合力が増大し、アルカリとの反応性が低下して、シリカの収量が減少する。ここで、半値幅とは、ピーク頂部の回折強度の１／２に位置する回折線の幅をいう。

本発明で用いる珪質頁岩は、シリカ含有率が７０質量％以上であることが好ましく、７５質量％以上であることがより好ましい。このような珪質頁岩を用いることにより、より高純度のシリカを低コストで製造することができる。

シリカ含有鉱物は、例えば、珪質頁岩等のシリカ含有鉱物を粉砕装置（例えば、ジョークラッシャー、トップグラインダーミル、クロスビーターミル、ボールミル等）で粉砕することによって得ることができる。

［工程（Ａ２）；原料焼成工程］

工程（Ａ２）は、シリカ含有鉱物を３００～１０００℃で０．５～２時間焼成し、有機物を除去する工程である。

なお、工程（Ａ１）と工程（Ａ２）の双方を実施する場合、その順序は特に限定されないが、有機物の除去効率の観点から工程（Ａ１）を先に行うことが好ましい。

【００１１】

［工程（Ａ）；アルカリ溶解工程］

工程（Ａ）は、シリカ含有鉱物とアルカリ水溶液を混合して、ｐＨが１１．５以上のアルカリ性スラリーを調製し、液分中のＳｉ濃度が１０．０質量％以上となるように、上記シリカ含有鉱物中のＳｉを液分中に溶解させた後、上記アルカリ性スラリーを固液分離して、Ｓｉを含むケイ酸アルカリ水溶液と、固形分を得るアルカリ溶解工程である。

ここで、ケイ酸アルカリ水溶液とは、化学式中にケイ酸（SiO_2）を含む物質を含有するアルカリ性の水溶液をいう。

シリカ含有鉱物とアルカリ水溶液を混合してなるアルカリ性スラリーのｐＨは、１１．５以上、好ましくは１２．５以上、より好ましくは１３．０以上となるように調整される。該ｐＨが１１．５未満であると、シリカを十分に溶解させることができず、シリカが固形分中に残存してしまうため、得られるシリカの収量が減少する。

ｐＨを上記数値範囲内に調整するためのアルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液等が用いられる。

スラリーの固液比（アルカリ水溶液１リットルに対するシリカ含有鉱物の質量）は、好ましくは１００～５００ｇ／リットル、より好ましくは２００～４００ｇ／リットルである。該固液比が１００ｇ／リットル未満では、スラリーの固液分離に要する時間が増大するなど、処理効率が低下する。該固液比が４００ｇ／リットルを超えると、シリカ等を十分に溶出させることができないことがある。

スラリーは、通常、所定時間（例えば、３０～９０分間）攪拌される。

攪拌後のスラリーは、フィルタープレス等の固液分離手段を用いて、固形分と液分に分離される。液分は、Ｓｉ及び他の成分（Ａｌ、Ｆｅ等の不純物）を含むケイ酸アルカリ水溶液であり、次の工程（Ｂ１）または工程（Ｂ）で処理される。液分中に含まれるＳｉの濃度は、１０．０質量％以上、好ましくは１０．０～２０．０質量％、より好ましくは１２．０～１８．０質量％、特に好ましくは１３．０～１６．０質量％である。Ｓｉ濃度が１０．０質量％未満であると、後述する工程（Ｂ）においてシリカがゲル状で析出する場合があり、固液分離に時間がかかるとともに、得られるシリカの量が低下する。

なお、本工程においてアルカリ性スラリーを得る際の液温は、エネルギーコストの観点から、５～１００℃に保持されることが好ましく、１０～８０℃に保持されることがより好ましく、１０～４０℃に保持されることが特に好ましい。液温を上記範囲内とすることにより、処理効率を高めることができる。

【００１２】

［工程（Ｂ１）；不純物回収工程］

本工程は、工程（Ａ）で得られたケイ酸アルカリ水溶液と酸を混合して、ｐＨを１０．３を超え、１１．５未満に調整し、液分中のＳｉ以外の不純物（例えば、Ａｌ及びＦｅ）を析出させた後、固液分離を行い、Ｓｉを含むケイ酸アルカリ水溶液と、固形分を得る工程である。

なお、本工程で回収されずに液分中に残存する不純物は、工程（Ｂ）以降の工程で回収される。

本工程において、酸との混合後の液分のｐＨは、１０．３を超え、１１．５未満、好ましくは１０．４以上、１１．０以下、特に好ましくは１０．５以上、１０．８以下である。該ｐＨが１０．３以下であると、不純物（例えば、Ａｌ及びＦｅ）と共にＳｉも析出してしまう。一方、該ｐＨが１１．５以上では、十分に析出せずに液分中に残存する不純物（例えば、Ａｌ及びＦｅ）の量が多くなる。

ｐＨを上記数値範囲内に調整するための酸としては、硫酸、塩酸、シュウ酸等が用いられる。

ｐＨ調整後、フィルタープレス等の固液分離手段を用いて、固形分と液分に分離する。

このうち、固形分（ケーキ）は、不純物（例えば、Ａｌ及びＦｅ）を含むものである。

液分は、Ｓｉを含むものであり、次の工程（Ｂ）で処理される。

なお、本工程においてｐＨ調整を行う際の液温は、エネルギーコストの観点から、５～１００℃に保持されることが好ましく、１０～８０℃に保持されることがより好ましく、１０～４０℃に保持されることが特に好ましい。液温を上記範囲内とすることにより、処理効率を高めることができる。

【００１３】

［工程（Ｂ）；シリカ回収工程］

本工程は、液分中のＳｉ濃度が１０．０質量％以上のケイ酸アルカリ水溶液と１０．０体積％以上の濃度の鉱酸を混合して、液分中のＳｉを非ゲル状の沈降性シリカとして析出させた後、固液分離を行い、SiO_2を含む固形分と、不純物を含む液分を得る工程である。

なお、沈降性シリカは、ケイ酸アルカリ水溶液と鉱酸との混合と同時に生成する。

本工程において用いられるケイ酸アルカリ水溶液は、特に限定されないが、具体的には前工程（工程（Ａ）または工程（Ｂ１））で得られたケイ酸アルカリ水溶液、及び水ガラス等が挙げられる。

本発明で用いられる水ガラスは、市販のものを使用することができ、ＪＩＳ規格により規定される１号、２号、３号の他に各水ガラスメーカーで製造販売されているＪＩＳ規格外の製品も使用することができる。

ケイ酸アルカリ水溶液中に含まれるＳｉの濃度は、１０．０質量％以上、好ましくは１０．０～２０．０質量％、より好ましくは１２．０～１８．０質量％、特に好ましくは１３．０～１６．０質量％である。Ｓｉ濃度が１０．０質量％未満であると、シリカがゲル状で析出する場合があり、固液分離に時間がかかるとともに、得られるシリカの量が低下する。

Ｓｉ濃度が２０質量％を超えると、ケイ酸アルカリ水溶液のハンドリング（輸送等）が悪化するとともに、不純物の除去が不十分となる場合がある。

本工程において用いられる鉱酸は、例えば硫酸、塩酸、硝酸等が挙げられ、硫酸を用いることが薬剤コスト低減の理由で好ましい。

鉱酸の濃度は、１０．０体積％以上、より好ましくは１０．０～２０．０体積％、特に好ましくは１０．０～１５．０体積％である。鉱酸の濃度が、１０．０体積％未満の場合には、沈降性シリカが生成しない、あるいは沈降性シリカとゲル状シリカの両方が生成するおそれがある。このゲル状シリカが生成すると、最終シリカ生成物中の不純物濃度が高くなる。２０．０体積％を超えるとコストの面から好ましくない。

ケイ酸アルカリ水溶液と鉱酸の混合方法は、特に限定されるものではないが、沈降性シリカのみを生成させる観点から、ケイ酸アルカリ水溶液を鉱酸に添加する方法が好ましい。具体的には、ケイ酸アルカリ水溶液を鉱酸に滴下する方法や、ケイ酸アルカリ水溶液を、１．０ｍｍφ以上、好ましくは４．０ｍｍφ以上のチューブ等から、鉱酸中に直接押し出す方法等が挙げられる。

また、混合する際のｐＨは好ましくは１．０以下、より好ましくは０．９以下に保つことが望ましい。ｐＨが１．０を超えるとシリカがゲル状で析出する場合があり、固液分離に時間がかかるとともに、得られるシリカの量が低下する。

また、ケイ酸アルカリ水溶液の鉱酸中への流出速度は限定されないが、混合する際にｐ

Ｈが１．０を超え、かつ流出速度が大きい場合には、沈降性シリカが生成しない、あるいは沈降性シリカとゲル状シリカの両方が生成するおそれがある。

本工程において、ケイ酸アルカリ水溶液と鉱酸を混合する際の沈降性シリカの析出温度は、特に限定されるものではないが、好ましくは１０～８０℃、より好ましくは１５～４０℃、特に好ましくは２０～３０℃であり、通常、常温（例えば１０～４０℃）である。８０℃を超えると、エネルギーコストが上昇するとともに、設備の腐食が生じ易くなる。

上記ケイ酸アルカリ水溶液中のＳｉを沈降性シリカとして析出させた後、フィルタープレス等の固液分離手段を用いて、SiO_2を含む固形分と、不純物を含む液分に分離する。得られた沈降性シリカはゲル状ではなく、粒子状であるため、固液分離に要する時間を短くすることができる。

【００１４】

本発明では、工程（Ｂ）において、ケイ酸アルカリ水溶液、及び鉱酸の少なくともいずれか一方と過酸化水素を混合することで、不純物（特にＴｉ）が低減された高純度シリカを得ることができる。

混合方法は特に限定されるものではなく、（１）ケイ酸アルカリ水溶液と過酸化水素を混合し、次いで得られた混合物と鉱酸を混合する方法、（２）鉱酸と過酸化水素を混合し、次いで得られた混合物とケイ酸アルカリ水溶液を混合する方法、（３）ケイ酸アルカリ水溶液と鉱酸を混合し、次いで得られた混合物と過酸化水素を混合する方法、（４）ケイ酸アルカリ水溶液と、鉱酸と、過酸化水素を同時に混合する方法が挙げられる。中でも、工程の上流側で不純物（特にＴｉ）の低減を図るという観点から（１）が好ましい。

過酸化水素の添加量は、シリカ（SiO_2）の質量（１００質量％）に対して、好ましくは０．１～１５．０質量％、より好ましくは０．１～１０．０質量％、特に好ましくは０．１～５．０質量％である。過酸化水素の添加量が０．１質量％未満では、不純物（例えばＴｉ）の低減効果が十分ではなく、１５．０質量％を超えると、不純物（例えばＴｉ）の低減効果が飽和状態となる。

【００１５】

工程（Ｂ）において用いられる鉱酸が硫酸である場合、工程（Ｂ）で得られた不純物を含む液分を中和処理することで、液分中の不純物を石膏として析出し、セメントの原料として再利用してもよい。

【００１６】

［工程（Ｃ）；酸洗浄工程］

工程（Ｂ）で得られたSiO_2を含む固形分は、Ａｌ、Ｆｅ、Ｔｉ、Ｂ、Ｐ等の不純物が低減された高純度シリカである。

工程（Ｂ）で得られたSiO_2を含む固形分に対して、適宜、工程（Ｃ）（酸洗浄工程）を行うことができる。酸洗浄工程を行うことにより、より高純度のシリカを得ることができる。

工程（Ｃ）は、工程（Ｂ）で得られたSiO_2を含む固形分と鉱酸を混合して、ｐＨが３．０未満の酸性スラリーを調製し、上記固形分中に残存する不純物（例えば、Ａｌ、Ｆｅ）を溶解させた後、上記酸性スラリーを固液分離して、SiO_2を含む固形分と、不純物（例えば、Ａｌ、Ｆｅ）を含む液分を得る工程である。

本工程における酸性スラリーのｐＨは、３．０未満、好ましくは２．０以下である。酸性スラリーのｐＨを上記範囲内に調整して酸洗浄を行うことにより、工程（Ｂ）で得られた固形分にわずかに残存するアルミニウム分、鉄分等の不純物を溶解して液分中へ移行させることができ、固形分中のシリカ含有率を上昇させることができるため、さらに高純度のシリカを得ることができる。

ｐＨを上記数値範囲内に調整するための鉱酸としては、硫酸、塩酸、シュウ酸等が用いられる。

ｐＨ調整後、フィルタープレス等の固液分離手段を用いて、固形分と液分に分離する。

なお、本工程においてｐＨ調整を行う際の液温は、特に限定されるものではないが、エネルギーコストの観点から、好ましくは１０～８０℃、より好ましくは１５～４０℃、特

に好ましくは２０℃～３０℃であり、通常、常温（例えば１０～４０℃）である。液温を上記範囲内とすることにより、処理効率を高めることができる。

また、酸洗浄工程後の液分を回収し、工程（Ｂ）に用いられる鉱酸、および工程（Ｃ）に用いられる鉱酸として再利用してもよい。

【００１７】

本発明では、工程（Ｂ）における過酸化水素の使用に代えて、または、工程（Ｂ）における過酸化水素の使用とともに、工程（Ｃ）において、鉱酸と過酸化水素を混合することで、不純物（特にＴｉ）が低減された高純度シリカを得ることができる。

混合方法は特に限定されるものではなく、（１）工程（Ｂ）で得られたSiO_2を含む固形分と過酸化水素を混合し、次いで得られた混合物と鉱酸を混合する方法、（２）鉱酸と過酸化水素を混合し、次いで得られた混合物と工程（Ｂ）で得られたSiO_2を含む固形分を混合する方法、（３）工程（Ｂ）で得られたSiO_2を含む固形分と鉱酸を混合し、次いで得られた混合物と過酸化水素を混合する方法、（４）工程（Ｂ）で得られたSiO_2を含む固形分と、鉱酸と、過酸化水素を同時に混合する方法が挙げられる。中でも、工程の上流側で不純物（特にＴｉ）の低減を図るという観点から（１）が好ましい。

過酸化水素の添加量は、シリカ（SiO_2）の質量（１００質量％）に対して、好ましくは０．１～１５．０質量％、より好ましくは０．１～１０．０質量％、特に好ましくは０．１～５．０質量％である。過酸化水素の添加量が０．１質量％未満では不純物（例えばＴｉ）の低減効果が十分ではなく、１５．０質量％を超えると、不純物（例えばＴｉ）低減効果が飽和状態となる。

本発明においては、本明細書の段落００１４、及び、段落００１７に記載された方法に従い、工程（Ｂ）及び工程（Ｃ）の少なくともいずれか一方において過酸化水素を混合することで、本発明の効果を得ることができる。

【００１８】

［工程（Ｄ）；水洗浄工程］

本工程は、前工程（工程（Ｂ）または工程（Ｃ））で得られたSiO_2を含む固形分に対して、適宜、水洗浄を行うことにより、より高純度のシリカを得る工程である。水洗浄を行うことにより、前工程で得られた固形分にわずかに残存するナトリウム、硫黄等の不純物を溶解して液分中へ移行させることができ、固形分中のシリカ含有率を上昇させることができるため、さらに高純度のシリカを得ることができる。

水洗浄後、フィルタープレス等の固液分離手段を用いて、固形分と液分に分離する。

また、水洗浄工程後の液分を回収し、工程（Ａ１）、工程（Ａ）、工程（Ｂ）、工程（Ｃ）、及び工程（Ｄ）に用いられる水として再利用してもよい。

【００１９】

さらに、工程（Ａ）と工程（Ｂ）の間で、適宜、イオン交換処理及び／又は活性炭処理を行うことができる。

イオン交換処理及び／又は活性炭処理で回収される不純物は、ホウ素（Ｂ）、リン（Ｐ）、アルミニウム(Ａｌ)、鉄（Ｆｅ）、ナトリウム（Ｎａ）、チタン（Ｔｉ）、カルシウム（Ｃａ）、カリウム（Ｋ）、マグネシウム（Ｍｇ）、及び有機物（Ｃ）からなる群より選ばれる一種以上である。

イオン交換処理は、キレート樹脂、イオン交換樹脂等のイオン交換媒体を用いて行なうことができる。

イオン交換媒体の種類は、除去対象元素に対する選択性を考慮して、適宜定めればよい。例えば、ホウ素を除去する場合、グルカミン基を有するキレート樹脂や、Ｎ－メチルグルカミン基を有するイオン交換樹脂等を用いることができる。

イオン交換媒体の形態は、特に限定されるものではなく、ビーズ状、繊維状、クロス状等が挙げられる。イオン交換媒体への液分の通液方法もなんら限定されるものではなく、例えばカラムにキレート樹脂またはイオン交換樹脂を充填して連続的に通液する方法などを用いることができる。

イオン交換処理及び／又は活性炭処理を行う際の液温は、各処理に用いる材料の耐用温

度以下であれば、特に限定されない。

【００２０】

本発明の製造方法によって最終的に得られたシリカを含む固形分は、適宜、乾燥処理及び／又は焼成処理を行うことができる。乾燥処理及び／又は焼成処理の条件は、例えば、１００～１０００℃で１～５時間である。

また、最終的に得られたシリカを含む固形分をアルカリ溶液（例えば水酸化ナトリウム）に溶解させ、工程（Ｂ）のケイ酸アルカリ水溶液として用い、工程（Ｂ）から工程（Ｄ）を複数回繰り返すことによって、より高純度のシリカを得ることができる。

【００２１】

本発明の製造方法で得られるシリカは、シリカの含有率が高く、またアルミニウム（Ａｌ）、鉄（Ｆｅ）、チタン（Ｔｉ）、ホウ素（Ｂ）、リン（Ｐ）等の不純物の含有量が低いものである。

本発明の製造方法で得られる高純度シリカ中のSiO_2の含有率は、好ましくは９９．０質量％以上である。また、高純度シリカ中のＮａ、Ｓ、Ａｌ、Ｆｅ、Ｃａ、Ｂ、Ｐ、Ｔｉの含有率は、各々、好ましくは５．０ｐｐｍ以下、５．０ｐｐｍ以下、１．０ｐｐｍ以下、１．０ｐｐｍ以下、１．０ｐｐｍ以下、０．１ｐｐｍ以下、１.０ｐｐｍ以下、１．０ｐｐｍ以下である。

【実施例】

【００２２】

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

［実施例１］

水ガラス溶液（富士化学（株）製：SiO_2／Na_2O（モル比）＝３．２０）１４０ｇに、水３５ｇを加えて混合し、次いで３５質量％の過酸化水素水４．７ｍｌを添加することによって、過酸化水素が添加されたＳｉ濃度１０．０質量％の水ガラス溶液を得た。

得られた水ガラス水溶液６６．２ｇを硫酸濃度１０．７体積％（水１６５．６ｍｌに濃硫酸２０ｍｌを混合したもの）の硫酸２００ｇ中に滴下し、常温（２５℃）下で沈降性シリカを析出させた後、減圧下でブフナー漏斗を用いて固液分離し、SiO_2を含む固形分（沈降性シリカ）１９．４ｇと、不純物を含む液分２４６．８ｇを得た。なお、ｐＨは滴下終了時まで１．０以下に保った。

得られたSiO_2を含む固形分（沈降性シリカ）に対して、常温（２５℃）下で硫酸濃度１０．７体積％の硫酸を２００ｇ添加してｐＨが３．０未満のスラリーとした。このスラリーを固液分離した後に、得られた固形分を蒸留水を用いて水洗した。その後、１０５℃で１日乾燥させ、精製シリカ９．７ｇを得た。

得られた精製シリカ中のチタン（Ｔｉ）の濃度を測定した。その結果を表１に示す。

なお、表１中、「過酸化水素の添加量」は、SiO_2の質量（１００質量％）に対する過酸化水素水中の過酸化水素（H_2O_2）の量（質量％）を示す。

得られた精製シリカは、乾燥後に、SiO_2：９９．９９９質量％、Ｎａ：２．１ｐｐｍ、Ｓ：検出限界未満（３．３ｐｐｍ未満）、Ａｌ：検出限界未満（０．５ｐｐｍ未満）、Ｆｅ：０．７ｐｐｍ、Ｃａ：検出限界未満（０．５ｐｐｍ未満）、Ｂ：検出限界未満（０．０５ｐｐｍ未満）、Ｐ：検出限界未満（１．０ｐｐｍ未満）の成分組成を有していた。また、Ｓｉの回収率は６５％であった。

【００２３】

［実施例２］

３５質量％の過酸化水素水の添加量を４．７ｍｌから３．４ｍｌに変更する以外は実施例１と同様にして精製シリカ１０．０ｇを得た。

得られた精製シリカ中のチタン（Ｔｉ）の濃度を測定した。その結果を表１に示す。

得られた精製シリカは、乾燥後に、SiO_2：９９．９９９質量％、Ｎａ：３．６ｐｐｍ、Ｓ：検出限界未満（３．３ｐｐｍ未満）、Ａｌ：検出限界未満（０．５ｐｐｍ未満）、Ｆｅ：０．６ｐｐｍ、Ｃａ：検出限界未満（０．５ｐｐｍ未満）、Ｂ：検出限界未満（

０．０５ｐｐｍ未満）、Ｐ：検出限界未満（１．０ｐｐｍ未満）の成分組成を有していた。また、Ｓｉの回収率は６７％であった。

【００２４】

［実施例３］

３５質量％の過酸化水素水の添加量を４．７ｍｌから２．１ｍｌに変更する以外は実施例１と同様にして精製シリカ１０．０ｇを得た。

得られた精製シリカ中のチタン（Ｔｉ）の濃度を測定した。その結果を表１に示す。

得られた精製シリカは、乾燥後に、SiO_2：９９．９９９質量％、Ｎａ：３．９ｐｐｍ、Ｓ：検出限界未満（３．３ｐｐｍ未満）、Ａｌ：検出限界未満（０．５ｐｐｍ未満）、Ｆｅ：０．８ｐｐｍ、Ｃａ：０．６ｐｐｍ、Ｂ：検出限界未満（０．０５ｐｐｍ未満）、Ｐ：検出限界未満（１．０ｐｐｍ未満）の成分組成を有していた。また、Ｓｉの回収率は６７％であった。

【００２５】

［実施例４］

３５質量％の過酸化水素水の添加量を４．７ｍｌから１．１ｍｌに変更する以外は実施例１と同様にして精製シリカ９．９ｇを得た。

得られた精製シリカ中のチタン（Ｔｉ）の濃度を測定した。その結果を表１に示す。

得られた精製シリカは、乾燥後に、SiO_2：９９．９９９質量％、Ｎａ：２．０ｐｐｍ、Ｓ：検出限界未満（３．３ｐｐｍ未満）、Ａｌ：検出限界未満（０．５ｐｐｍ未満）、Ｆｅ：０．９ｐｐｍ、Ｃａ：検出限界未満（０．５ｐｐｍ未満）、Ｂ：検出限界未満（０．０５ｐｐｍ未満）、Ｐ：検出限界未満（１．０ｐｐｍ未満）の成分組成を有していた。また、Ｓｉの回収率は６７％であった。

【００２６】

［実施例５］

３５質量％の過酸化水素水の添加量を４．７ｍｌから０．２ｍｌに変更する以外は実施例１と同様にして精製シリカ１０．０ｇを得た。

得られた精製シリカ中のチタン（Ｔｉ）の濃度を測定した。その結果を表１に示す。

得られた精製シリカは、乾燥後に、SiO_2：９９．９９９質量％、Ｎａ：１．５ｐｐｍ、Ｓ：検出限界未満（３．３ｐｐｍ未満）、Ａｌ：検出限界未満（０．５ｐｐｍ未満）、Ｆｅ：０．５ｐｐｍ、Ｃａ：検出限界未満（０．５ｐｐｍ未満）、Ｂ：検出限界未満（０．０５ｐｐｍ未満）、Ｐ：検出限界未満（１．０ｐｐｍ未満）の成分組成を有していた。また、Ｓｉの回収率は６７％であった。

【００２７】

［実施例６］

水ガラス溶液（富士化学（株）製：SiO_2／Na_2O（モル比）＝３．２０）１４０ｇに水３５ｇを加えて、Ｓｉ濃度１０．０質量％の水ガラス溶液を得た。

一方、水１６５．６ｍｌに濃硫酸２０ｍｌを加えて混合し、次いで３５質量％の過酸化水素水１．０ｍｌを添加することによって、過酸化水素が添加された硫酸濃度１０．７体積％の鉱酸を得た。

前記Ｓｉ濃度１０．０質量％の水ガラス溶液６６．２ｇを前記鉱酸に滴下し、常温（２５℃）下で沈降性シリカを析出させた後、減圧下でブフナー漏斗を用いて固液分離し、SiO_2を含む固形分（沈降性シリカ）１９．９ｇと、不純物を含む液分２４６．３ｇを得た。なお、ｐＨは滴下終了時まで１．０以下に保った。

得られたSiO_2を含む固形分（沈降性シリカ）に対して、常温（２５℃）下で硫酸濃度１０．７体積％の硫酸を２００ｇ添加してｐＨが３．０未満のスラリーとした。このスラリーを固液分離した後に、得られた固形分を、蒸留水を用いて水洗した。その後、１０５℃で１日乾燥させ、精製シリカ９．９ｇを得た。

得られた精製シリカ中のチタン（Ｔｉ）の濃度を測定した。その結果を表１に示す。

得られた精製シリカは、乾燥後に、SiO_2：９９．９９９質量％、Ｎａ：１．７ｐｐｍ、Ｓ：検出限界未満（３．３ｐｐｍ未満）、Ａｌ：検出限界未満（０．５ｐｐｍ未満）

、Ｆｅ：０．９ｐｐｍ、Ｃａ：検出限界未満（０．５ｐｐｍ未満）、Ｂ：検出限界未満（０．０５ｐｐｍ未満）、Ｐ：検出限界未満（１．０ｐｐｍ未満）の成分組成を有していた。また、Ｓｉの回収率は６６％であった。

【００２８】

［実施例７］

水の量を１６５．６ｍｌから１６６．１ｍｌに変更し、かつ、３５質量％の過酸化水素水の添加量を１．０ｍｌから０．５ｍｌに変更する以外は実施例６と同様にして精製シリカ１０．０ｇを得た。

得られた精製シリカ中のチタン（Ｔｉ）の濃度を測定した。その結果を表１に示す。

得られた精製シリカは、乾燥後に、SiO_2：９９．９９９質量％、Ｎａ：２．５ｐｐｍ、Ｓ：検出限界未満（３．３ｐｐｍ未満）、Ａｌ：検出限界未満（０．５ｐｐｍ未満）、Ｆｅ：０．８ｐｐｍ、Ｃａ：検出限界未満（０．５ｐｐｍ未満）、Ｂ：検出限界未満（０．０５ｐｐｍ未満）、Ｐ：検出限界未満（１．０ｐｐｍ未満）の成分組成を有していた。また、Ｓｉの回収率は６７％であった。

【００２９】

［実施例８］

水の量を１６５．６ｍｌから１６６．５ｍｌに変更し、かつ、３５質量％の過酸化水素水の添加量を１．０ｍｌから０．１ｍｌに変更する以外は実施例６と同様にして精製シリカ１０．０ｇを得た。

得られた精製シリカ中のチタン（Ｔｉ）の濃度を測定した。その結果を表１に示す。

得られた精製シリカは、乾燥後に、SiO_2：９９．９９９質量％、Ｎａ：２．４ｐｐｍ、Ｓ：検出限界未満（３．３ｐｐｍ未満）、Ａｌ：検出限界未満（０．５ｐｐｍ未満）、Ｆｅ：０．７ｐｐｍ、Ｃａ：検出限界未満（０．５ｐｐｍ未満）、Ｂ：検出限界未満（０．０５ｐｐｍ未満）、Ｐ：検出限界未満（１．０ｐｐｍ未満）の成分組成を有していた。また、Ｓｉの回収率は６７％であった。

【００３０】

［実施例９］

水ガラス溶液（富士化学（株）製：SiO_2／Na_2O（モル比）＝３．２０）１４０ｇに水３５ｇを加えて、Ｓｉ濃度１０．０質量％の水ガラス溶液を得た。

得られた水ガラス水溶液６６．２ｇを硫酸濃度１０．７体積％の硫酸２００ｇ中に滴下し、常温（２５℃）下で沈降性シリカを析出させた後、減圧下でブフナー漏斗を用いて固液分離し、SiO_2を含む固形分（沈降性シリカ）１９．４ｇと、不純物を含む液分２４６．８ｇを得た。なお、ｐＨは滴下終了時まで１．０以下に保った。

一方、水１６５．６ｍｌに濃硫酸２０ｍｌを加えて混合し、次いで３５質量％の過酸化水素水１．０ｍｌを添加することによって硫酸濃度１０．７体積％の鉱酸を得た。この鉱酸を常温（２５℃）下で前記の固形分（沈降性シリカ）に対して、２００ｇ添加してｐＨが３．０未満のスラリーとした。このスラリーを固液分離した後に、得られた固形分を、蒸留水を用いて水洗した。その後、１０５℃で１日乾燥させ、精製シリカ９．７ｇを得た。

得られた精製シリカ中のチタン（Ｔｉ）の濃度を測定した。その結果を表１に示す。

得られた精製シリカは、乾燥後に、SiO_2：９９．９９９質量％、Ｎａ：２．０ｐｐｍ、Ｓ：検出限界未満（３．３ｐｐｍ未満）、Ａｌ：０．５ｐｐｍ、Ｆｅ：０．８ｐｐｍ、Ｃａ：０．５ｐｐｍ、Ｂ：検出限界未満（０．０５ｐｐｍ未満）、Ｐ：検出限界未満（１．０ｐｐｍ未満）の成分組成を有していた。また、Ｓｉの回収率は６５％であった。

【００３１】

［実施例１０］

水の量を１６５．６ｍｌから１６６．１ｍｌに変更し、かつ、３５質量％の過酸化水素水の添加量を１．０ｍｌから０．５ｍｌに変更する以外は実施例９と同様にして精製シリカ１０．０ｇを得た。

得られた精製シリカ中のチタン（Ｔｉ）の濃度を測定した。その結果を表１に示す。

得られた精製シリカは、乾燥後に、SiO_2：９９．９９９質量％、Ｎａ：１．９ｐｐｍ、Ｓ：検出限界未満（３．３ｐｐｍ未満）、Ａｌ：検出限界未満（０．５ｐｐｍ未満）、Ｆｅ：０．９ｐｐｍ、Ｃａ：検出限界未満（０．５ｐｐｍ未満）、Ｂ：検出限界未満（０．０５ｐｐｍ未満）、Ｐ：検出限界未満（１．０ｐｐｍ未満）の成分組成を有していた。また、Ｓｉの回収率は６７％であった。

【００３２】

［実施例１１］

水の量を１６５．６ｍｌから１６６．５ｍｌに変更し、かつ、３５質量％の過酸化水素水の添加量を１．０ｍｌから０．１ｍｌに変更する以外は実施例９と同様にして精製シリカ１０．０ｇを得た。

得られた精製シリカ中のチタン（Ｔｉ）の濃度を測定した。その結果を表１に示す。

得られた精製シリカは、乾燥後に、SiO_2：９９．９９９質量％、Ｎａ：１．８ｐｐｍ、Ｓ：検出限界未満（３．３ｐｐｍ未満）、Ａｌ：検出限界未満（０．５ｐｐｍ未満）、Ｆｅ：１．０ｐｐｍ、Ｃａ：検出限界未満（０．５ｐｐｍ未満）、Ｂ：検出限界未満（０．０５ｐｐｍ未満）、Ｐ：検出限界未満（１．０ｐｐｍ未満）の成分組成を有していた。また、Ｓｉの回収率は６７％であった。

【００３３】

［実施例１２］

３５質量％の過酸化水素水の添加量を４．７ｍｌから１．１ｍｌに変更し、かつ、蒸留水を用いた水洗を行わない以外は実施例１と同様にして精製シリカ９．８ｇを得た。

得られた精製シリカ中のチタン（Ｔｉ）の濃度を測定した。その結果を表１に示す。

得られた精製シリカは、乾燥後に、SiO_2：９９．９９９質量％、Ｎａ：３１０ｐｐｍ、Ｓ：４２５ｐｐｍ、Ａｌ：０．９ｐｐｍ、Ｆｅ：０．９ｐｐｍ、Ｃａ：１．０ｐｐｍ、Ｂ：検出限界未満（０．０５ｐｐｍ未満）、Ｐ：検出限界未満（１．０ｐｐｍ未満）の成分組成を有していた。また、Ｓｉの回収率は６６％であった。

【００３４】

［実施例１３］

水ガラス溶液（富士化学（株）製：SiO_2／Na_2O（モル比）＝３．２０）１４０ｇに、水３５ｇを加えて混合し、次いで３５質量％の過酸化水素水１．１ｍｌを添加することによって、過酸化水素が添加されたＳｉ濃度１０．０質量％の水ガラス溶液を得た。

得られた水ガラス水溶液６６．２ｇを硫酸濃度１０．７体積％（水１６５．６ｍｌに濃硫酸２０ｍｌを混合したもの）の硫酸２００ｇ中に滴下し、常温（２５℃）下で沈降性シリカを析出させた後、減圧下でブフナー漏斗を用いて固液分離し、SiO_2を含む固形分（沈降性シリカ）１９．５ｇと、不純物を含む液分２４６．７ｇを得た。なお、ｐＨは滴下終了時まで１．０以下に保った。

得られたSiO_2を含む固形分（沈降性シリカ）を蒸留水を用いて水洗した。その後、１０５℃で１日乾燥させ、精製シリカ９．７ｇを得た。

得られた精製シリカ中のチタン（Ｔｉ）の濃度を測定した。その結果を表１に示す。

得られた精製シリカは、乾燥後に、SiO_2：９９．９９９質量％、Ｎａ：２．０ｐｐｍ、Ｓ：検出限界未満（３．３ｐｐｍ未満）、Ａｌ：３．９ｐｐｍ、Ｆｅ：４．０ｐｐｍ、Ｃａ：１．１ｐｐｍ、Ｂ：０．１ｐｐｍ、Ｐ：１．２ｐｐｍの成分組成を有していた。また、Ｓｉの回収率は６５％であった。

【００３５】

［実施例１４］

水ガラス溶液（富士化学（株）製：SiO_2／Na_2O（モル比）＝３．２０）１４０ｇに、水３５ｇを加えて混合し、次いで３５質量％の過酸化水素水１．１ｍｌを添加することによって、過酸化水素が添加されたＳｉ濃度１０．０質量％の水ガラス溶液を得た。

得られた水ガラス水溶液６６．２ｇを硫酸濃度１０．７体積％の硫酸２００ｇ中に滴下し、常温（２５℃）下で沈降性シリカを析出させた後、減圧下でブフナー漏斗を用いて固液分離し、SiO_2を含む固形分（沈降性シリカ）１９．４ｇと、不純物を含む液分２４

６．８ｇを得た。なお、ｐＨは滴下終了時まで１．０以下に保った。その後、１０５℃で１日乾燥させ、精製シリカ９．７ｇを得た。

得られた精製シリカ中のチタン（Ｔｉ）の濃度を測定した。その結果を表１に示す。

得られた精製シリカは、乾燥後に、SiO_2：９９．９９９質量％、Ｎａ：２４６ｐｐｍ、Ｓ：３０８ｐｐｍ、Ａｌ：９．５ｐｐｍ、Ｆｅ：８．２ｐｐｍ、Ｃａ：２．６ｐｐｍ、Ｂ：０．５ｐｐｍ、Ｐ：１．３ｐｐｍの成分組成を有していた。また、Ｓｉの回収率は６５％であった。

【００３６】

［実施例１５］

水ガラス溶液（富士化学（株）製：SiO_2／Na_2O（モル比）＝３．２０）１００ｇに含まれる水分を乾燥機にて蒸発させて、Ｓｉ濃度１６．４質量％に調製した水ガラス溶液８０．５ｇを得た。次いで３５質量％の過酸化水素水０．８ｍｌを添加することによって、過酸化水素が添加されたＳｉ濃度１６．４質量％の水ガラス溶液を得た。

得られた水ガラス水溶液６６．２ｇを硫酸濃度１０．７体積％の硫酸２００ｇ中に滴下し、常温（２５℃）下で沈降性シリカを析出させた後、減圧下でブフナー漏斗を用いて固液分離し、SiO_2を含む固形分（沈降性シリカ）４７ｇと、不純物を含む液分２１９ｇを得た。なお、ｐＨは滴下終了時まで１．０以下に保った。

得られたSiO_2を含む固形分（沈降性シリカ）に対して、常温（２５℃）下で硫酸濃度１０．７体積％の硫酸を２００ｇ添加してｐＨが３．０未満のスラリーとした。このスラリーを固液分離した後に、得られた固形分を蒸留水を用いて水洗した。その後、１０５℃で１日乾燥させ、精製シリカ２３．２ｇを得た。

得られた精製シリカ中のチタン（Ｔｉ）の濃度を測定した。その結果を表１に示す。

得られた精製シリカは、乾燥後に、SiO_2：９９．９質量％、Ｎａ：２０５ｐｐｍ、Ｓ：３５４ｐｐｍ、Ａｌ：１．８ｐｐｍ、Ｆｅ：２．２ｐｐｍ、Ｃａ：１．３ｐｐｍ、Ｂ：０．６ｐｐｍ、Ｐ：１．２ｐｐｍの成分組成を有していた。また、Ｓｉの回収率は６５％であった。

【００３７】

［実施例１６］

３５質量％の過酸化水素水の添加量を４．７ｍｌから１．１ｍｌに変更し、かつ、ｐＨを滴下終了時まで２．０に保った以外は実施例１と同様にして精製シリカ９．８ｇを得た。

得られた精製シリカ中のチタン（Ｔｉ）の濃度を測定した。その結果を表１に示す。

得られた精製シリカは、乾燥後に、SiO_2：９９．９９９質量％、Ｎａ：６２ｐｐｍ、Ｓ：９１ｐｐｍ、Ａｌ：検出限界未満（０．５ｐｐｍ未満）、Ｆｅ：０．９ｐｐｍ、Ｃａ：検出限界未満（０．５ｐｐｍ未満）、Ｂ：検出限界未満（０．０５ｐｐｍ未満）、Ｐ：検出限界未満（１．０ｐｐｍ未満）の成分組成を有していた。また、Ｓｉの回収率は６６％であった。

【００３８】

［実施例１７］

珪質頁岩（成分組成；SiO_2：８０質量％、Al_2O_3：１０質量％、Fe_2O_3：５質量％、Ｂ：１５０ｐｐｍ、Ｐ：３３０ｐｐｍ）を、ボールミルを用いて粉砕し、珪質頁岩粉末（最大粒径：０．５ｍｍ）を得た。

原料として使用した珪質頁岩について、Ｃｕ－Ｋα線による粉末Ｘ線の回折強度、オパールＣＴの半値幅を、粉末Ｘ線回折装置（株式会社リガク製、ＲＩＮＴ２０００）を用いて測定した。回折強度を図２に、半値幅を図３にそれぞれ示す。使用した珪質頁岩は、石英の２θ＝２６．６ｄｅｇのピーク頂部の回折強度に対するオパールＣＴの２θ＝２１．５～２１．９ｄｅｇのピーク頂部の回折強度の比率が、０．６８であった。また、オパールＣＴの半値幅は、１．４°であった。

次いで、得られた珪質頁岩粉末２５０ｇと、２．５Ｎ水酸化ナトリウム水溶液１０００ｇを混合して、７０℃に加温した後に、６０分間混合撹拌し、ｐＨが１３．５であるスラ

リーを得た。
　このスラリーを減圧下でブフナー漏斗で固液分離し、Ｓｉの濃度が１０．０質量％の液分７００ｇを得た。
【００３９】
　得られた液分（ケイ酸アルカリ水溶液）に３５質量％の過酸化水素水４．４ｍｌを添加し、次いで、過酸化水素が添加されたケイ酸アルカリ水溶液６６．２ｇを硫酸濃度１０．７体積％の硫酸２００ｇ中に滴下し、析出温度を２０℃に保ちながら沈降性シリカを析出させた後、減圧下でブフナー漏斗を用いて固液分離し、SiO_2を含む固形分（沈降性シリカ）１４．６ｇと、不純物を含む液分２５１．６ｇを得た。なお、ｐＨは滴下終了まで１．０以下に保った。
　得られたSiO_2を含む固形分（沈降性シリカ）に対して、常温（２５℃）下で硫酸濃度１０．７体積％の硫酸を２００ｇ添加してｐＨが３．０未満のスラリーとした。このスラリーを固液分離した後に、得られた固形分を蒸留水を用いて水洗した。その後、１０５℃で１日乾燥させ、精製シリカ７．３ｇを得た。
　得られた精製シリカ中のチタン（Ｔｉ）の濃度を測定した。その結果を表１に示す。
　得られた精製シリカは、乾燥後に、SiO_2：９９．９９９質量％、Ｎａ：１．２ｐｐｍ、Ｓ：２．４ｐｐｍ、Ａｌ：検出限界未満（０．５ｐｐｍ未満）、Ｆｅ：０．４ｐｐｍ、Ｃａ：検出限界未満（０．５ｐｐｍ未満）、Ｂ：検出限界未満（０．０５ｐｐｍ未満）、Ｐ：検出限界未満（１．０ｐｐｍ未満）の成分組成を有していた。また、Ｓｉの回収率は４９％であった。
【００４０】
［比較例１］
　水ガラス溶液（富士化学（株）製：SiO_2／Na_2O（モル比）＝３．２０）１４０ｇに水３５ｇを加えて、Ｓｉ濃度１０．０質量％の水ガラス溶液を得た。
　得られた水ガラス水溶液６６．２ｇを硫酸濃度１０．７体積％の硫酸２００ｇ中に滴下し、常温（２５℃）下で沈降性シリカを析出させた後、減圧下でブフナー漏斗を用いて固液分離し、SiO_2を含む固形分（沈降性シリカ）１９．４ｇと、不純物を含む液分２４６．８ｇを得た。なお、ｐＨは滴下終了時まで１．０以下に保った。
　得られたSiO_2を含む固形分（沈降性シリカ）に対して、常温（２５℃）下で硫酸濃度１０．７体積％の硫酸を２００ｇ添加してｐＨが３．０未満のスラリーとした。このスラリーを固液分離した後に、得られた固形分を、蒸留水を用いて水洗した。その後、１０５℃で１日乾燥させ、精製シリカ９．７ｇを得た。
　得られた精製シリカ中のチタン（Ｔｉ）の濃度を測定した。その結果を表１に示す。
　得られた精製シリカは、乾燥後に、SiO_2：９９．９９質量％、Ｎａ：１．８ｐｐｍ、Ｓ：検出限界未満（３．３ｐｐｍ未満）、Ａｌ：検出限界未満（０．５ｐｐｍ未満）、Ｆｅ：０．９ｐｐｍ、Ｃａ：検出限界未満（０．５ｐｐｍ未満）、Ｂ：検出限界未満（０．０５ｐｐｍ未満）、Ｐ：検出限界未満（１．０ｐｐｍ未満）の成分組成を有していた。また、Ｓｉの回収率は６５％であった。
【００４１】

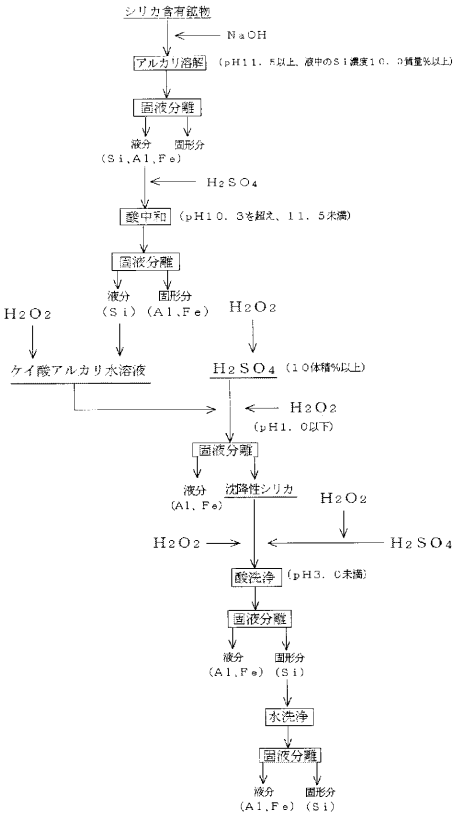
【表１】

	Si濃度（質量%）	硫酸濃度（体積%）	過酸化水素の添加量（SiO_2に対する質量%）	酸洗浄	水洗浄	Ti（ppm）
実施例1	10.0	10.7	9.5	○	○	0.7
実施例2			6.9	○	○	0.7
実施例3			4.3	○	○	0.9
実施例4			2.2	○	○	0.8
実施例5			0.4	○	○	1.0
実施例6			4.3	○	○	0.8
実施例7			2.2	○	○	0.7
実施例8			0.4	○	○	0.9
実施例9			4.3	○	○	0.4
実施例10			2.2	○	○	0.5
実施例11			0.4	○	○	0.6
実施例12			2.2	○	×	0.8
実施例13			2.2	×	○	0.9
実施例14			2.2	×	×	1.2
実施例15	16.4		2.2	○	○	1.3
実施例16	10.0		2.2	○	○	0.8
実施例17		10.0	2.2	○	○	0.7
比較例1		10.7	0.0	○	○	18.4

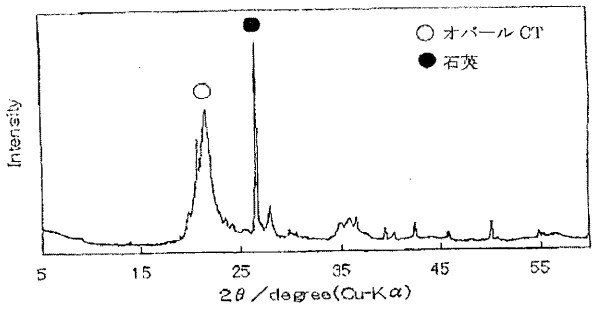
【００４２】

実施例１～１７の結果から、本発明の製造方法により得られたシリカは、シリカの含有率が高いと共に、比較例１に比べて、不純物の一つであるチタンの含有率が少ない。また、他の不純物（Ｎａ、Ｓ、Ａｌ、Ｆｅ、Ｃａ、Ｂ、Ｐ）の含有率も少ないことがわかる。

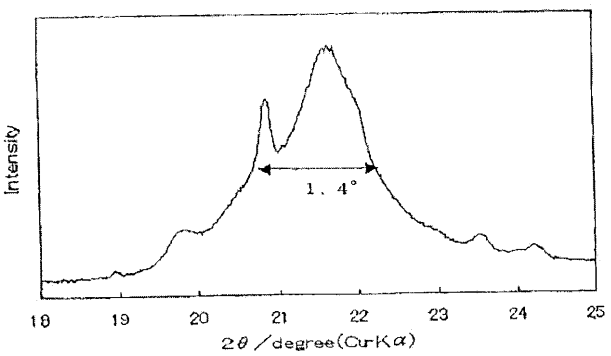
【図１】


シリカ含有鉱物
NaOH
アルカリ溶解
(pH11．5以上，液中のSi濃度10．0質量%以上)
固液分離
液分 固形分
(Si,Al,Fe)
H2SO4
酸中和
(pH10．3を超え、11．5未満)
固液分離
液分 固形分
(Si) (Al,Fe)
H2O2
H2O2
ケイ酸アルカリ水溶液
H2SO4
(10体積%以上)
H2O2
(pH1．0以下)
固液分離
液分 沈降性シリカ
(Al，Fe)
H2O2
H2O2
H2SO4
酸洗浄
(pH3．0未満)
固液分離
液分 固形分
(Al,Fe) (Si)
水洗浄
固液分離
液分 固形分
(Al,Fe) (Si)

【図２】


○ オパール CT
● 石英
Intensity
5
15
25
35
45
55
2θ／degree(CuKα)

【図３】


Intensity
1．4°
18
19
20
21
22
23
24
25
2θ／degree(CuKα)

フロントページの続き

(72)発明者　熊坂　惇
千葉県佐倉市大作２－４－２　太平洋セメント株式会社中央研究所内
(72)発明者　増田　賢太
千葉県佐倉市大作２－４－２　太平洋セメント株式会社中央研究所内
(72)発明者　鈴木　務
千葉県佐倉市大作２－４－２　太平洋セメント株式会社中央研究所内

Ｆターム(参考) 4G072 AA25 BB05 CC14 GG03 HH21 HH36 JJ15 JJ22 KK09 MM01
MM03 MM08 MM22 MM23 MM24 MM31 RR12 SS02 SS09 SS10
SS14 UU01