(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年7月5日(05.07.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/124018 A1

(51) 国際特許分類:
C01B 33/26 (2006.01)　*C01B 39/02* (2006.01)
B01J 20/12 (2006.01)　*C02F 1/28* (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2017/046539

(22) 国際出願日：　2017年12月26日(26.12.2017)

(25) 国際出願の言語：　日本語

(26) 国際公開の言語：　日本語

(30) 優先権データ：
特願 2016-256580　2016年12月28日(28.12.2016) JP

(71) 出願人：三井金属鉱業株式会社 (**MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.**) [JP/JP]；〒1418584 東京都品川区大崎1丁目11番1号 Tokyo (JP)．株式会社マキノ (**MAKINO CORPORATION**) [JP/JP]；〒4798623 愛知県常滑市大曽町3丁目1番地 Aichi (JP)．公立大学法人大阪府立大学 (**OSAKA PREFECTURE UNIVERSITY PUBLIC CORPORATION**) [JP/JP]；〒5998531 大阪府堺市中区学園町1番1号 Osaka (JP)．

(72) 発明者：小林　与生 (**KOBAYASHI, Yosei**)；〒1418584 東京都品川区大崎1丁目11番1号 三井金属鉱業株式会社内 Tokyo (JP)．笠井 誠 (**KASAI, Makoto**)；〒1418584 東京都品川区大崎1丁目11番1号 三井金属鉱業株式会社内 Tokyo (JP)．神谷 昌岳 (**KAMITANI, Masataka**)；〒4798623 愛知県常滑市大曽町3丁目1番地 株式会社マキノ内 Aichi (JP)．近藤 充記 (**KONDO, Mitsunori**)；〒4798623 愛知県常滑市大曽町3丁目1番地 株式会社マキノ

WO 2018/124018 A1

(54) **Title:** PEARLITE AND METHOD FOR PRODUCING SAME, AND WATER TREATMENT METHOD AND WATER TREATMENT MATERIAL

(54) 発明の名称： パーライトおよびその製造方法、ならびに水処理方法および水処理材

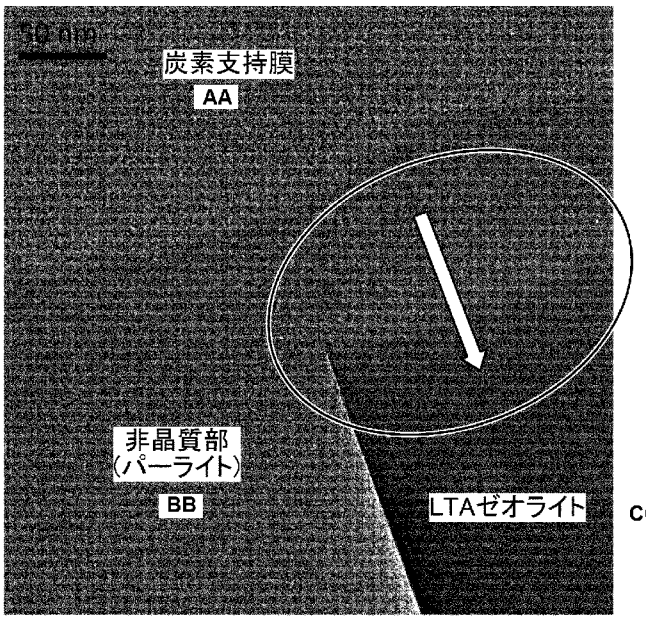


FIG. 17:
AA Carbon support membrane
BB Amorphous portion (pearlite)
CC LTA zeolite

(57) **Abstract:** To obtain pearlite having both the filtration function of pearlite and the chemical characteristics of zeolite. Pearlite having a structure in which zeolite is formed, wherein the pearlite has a portion that changes continuously from an amorphous structure of pearlite to a crystal structure of zeolite between pearlite and zeolite. In the pearlite, the grain size of at least one peak of the grain size distribution after ultrasonic waves have been applied to pearlite powder for a prescribed length of time or longer is substantially equal to the grain size of at least one peak of the grain size distribution in the pearlite powder before application of ultrasonic waves.

［続葉有］

内 Aichi (JP). 中平 敦 (NAKAHIRA, Atsushi); 〒5998531 大阪府堺市中区学園町１番１号 公立大学法人大阪府立大学内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人酒井国際特許事務所 (SAKAI INTERNATIONAL PATENT OFFICE); 〒1000013 東京都千代田区霞が関３丁目８番１号 虎の門三井ビルディング Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：パーライトのろ過機能とゼオライトの化学特性とを両立させたパーライトを得る。ゼオライトが形成された構造を有するパーライトであって、パーライトとゼオライトとの間で、パーライトの非晶質構造からゼオライトの結晶構造へ連続的に変化している部分を有するパーライトである。パーライトは、パーライトの粉末に対して超音波を所定時間以上照射した後における粒径分布の少なくとも一つのピークの粒径が、超音波を照射する前のパーライトの粉末における粒径分布の少なくとも一つのピークの粒径とそれぞれ略等しい。

明　細　書

発明の名称 ：

パーライトおよびその製造方法、ならびに水処理方法および水処理材

技術分野

[0001] 本発明は、液体のろ過技術に有用なパーライトおよびその製造方法、ならびに水処理方法および水処理材に関する。

背景技術

[0002] パーライトは、真珠岩を原料として、粉砕および加熱処理により発泡させることで得られる粉体である。このパーライトはケイ酸アルミニウムを主成分としており、例えばろ過助剤として使用されている。例えば特許文献１には、パーライトをろ過助剤として用いて、ろ過する方法が開示されている。この特許文献１には、パーライトの他に、活性炭、ゼオライト、カルシウム塩などの粉体を混合してろ過助剤として使用することも開示されている。

[0003] また、特許文献２には、パーライトの一部をゼオライト化した人工ゼオライト（表面修飾パーライト）が開示されている。この人工ゼオライトは、パーライトとアルカリ金属水酸化物とを含む混合物を、水の共存下において加熱することによって製造することが開示されている。

[0004] また、特許文献３には、無機ガラス（パーライト）からなる第１原料を乾式ボールミルにより粉砕し、第１粉体を得る第１工程と、無数の微細な竹繊維からなる第２原料を得る第２工程と、塩基性水溶液中で第１粉体と第２原料とを混合し、第１反応液を得る第３工程と、第１反応液を減圧し、第２反応液を得る第４工程と、第２反応液を水熱処理しゼオライト構造物を得る第５工程とを備えた、ゼオライト構造物の製造方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開昭６１－３８６１１号公報

特許文献2：特開２００１－２７８６２０号公報

特許文献3：特開２０１４－２３７５５２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ところで、ゼオライトは、イオン交換特性や吸着特性をはじめとする化学特性を有しており、パーライトのろ過機能とゼオライトの化学特性とを両立したものが求められている。しかしながら、特許文献１に記載のように、パーライトの他にゼオライトを混ぜて、ろ過助剤として使用した場合、ゼオライトが含まれることによりパーライトのろ過機能が大きく低下してしまうことがあった。

[0007] 一方、特許文献２に記載の人工ゼオライトは、パーライトの一部をゼオライト化したときに十分なろ過機能が得られる場合があるが、製造時においてパーライトとアルカリ金属水酸化物とを含む混合物を高温に加熱する必要があり、製造コストが増加する問題があった。

[0008] また、特許文献３に記載されたゼオライト構造物の製造方法においては、ゼオライト構造物は生成できるものの、特許文献３に記載された反応条件が厳しいため、無機ガラスであるパーライトがほぼゼオライトに変化してしまうので、パーライトのろ過機能が得られない可能性があるという問題があった。

[0009] 本発明は、上記に鑑みてなされたものであって、その目的は、パーライトのろ過機能とゼオライトの化学特性とを両立することができるパーライトおよびその製造方法、ならびに水処理方法および水処理材を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 上述した課題を解決し、上記目的を達成するために、本発明の一態様に係るパーライトは、ゼオライトが形成された構造を有するパーライトであって、前記パーライトと前記ゼオライトとの間で、前記パーライトの非晶質構造から前記ゼオライトの結晶構造へ連続的に変化している部分を有することを特徴とする。

[0011] 本発明の一態様に係るパーライトは、ゼオライトが形成された構造を有するパーライトであって、前記パーライトの粉末に対して超音波を所定時間以上照射した後における前記パーライトの粉末の粒径分布の少なくとも一つのピークとなる粒径が、前記超音波を照射する前の前記パーライトの粉末における粒径分布の少なくとも一つのピークとなる粒径とそれぞれ略等しいことを特徴とする。

[0012] 本発明の一態様に係るパーライトは、上記の発明において、前記パーライトの粉末に対して前記超音波を第１所定時間照射させた後における粒径分布の少なくとも一つのピークと、前記パーライトの粉末に対して前記超音波を前記第１所定時間より長い第２所定時間以上照射させた後における粒径分布の少なくとも一つのピークとが、それぞれ略等しいことを特徴とする。

[0013] 本発明の一態様に係るパーライトの製造方法は、アルミニウム塩が溶解されたアルカリ金属水酸化物の水溶液に、パーライトを投入して混合させる調製工程と、前記調製工程で得られた溶液を加熱する加熱工程と、を含むことを特徴とする。

[0014] 本発明の一態様に係るパーライトの製造方法は、前記アルカリ金属水酸化物の水溶液の濃度が、０．３ｍｏｌ／Ｌ以上１．０ｍｏｌ／Ｌ以下であることを特徴とする。

[0015] 本発明の一態様に係る水処理方法は、上記の発明によるパーライトを用いて、水溶液中のＡｌ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｃｄ、Ｐｂ、Ｃｓ、およびＳｒからなる群から選ばれた少なくとも１種類の元素を吸着処理することを特徴とする。

[0016] 本発明の一態様に係る水処理材は、上記の発明によるパーライトを含む水処理材であって、水溶液中のＡｌ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｃｄ、Ｐｂ、Ｃｓ、およびＳｒからなる群から選ばれた少なくとも１種類の元素を吸着可能に構成されていることを特徴とする。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、パーライトのろ過機能とゼオライトの化学特性とを両立

させることが可能になる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]図１は、本発明の実施形態に係る表面修飾パーライトの製造方法のフロー図である。

[図2]図２は、実施例１のＸＲＤ測定の実験結果を示す図である。

[図3A]図３Ａは、製造例２の供試体のＳＥＭ画像の例を示す図である。

[図3B]図３Ｂは、製造例３の供試体のＳＥＭ画像の例を示す図である。

[図3C]図３Ｃは、製造例３の供試体のＳＥＭ画像の例を示す図である。

[図4]図４は、実施例２のＸＲＤ測定の実験結果を示す図である。

[図5]図５は、実施例３のＸＲＤ測定の実験結果を示す図である。

[図6]図６は、実施例４のＸＲＤ測定の実験結果を示す図である。

[図7]図７は、実施例５のＸＲＤ測定の実験結果を示す図である。

[図8]図８は、実施例６で用いた表面修飾パーライトにおいて実験前の状態を示すＳＥＭ画像である。

[図9]図９は、実施例６において、実験後の表面修飾パーライトの状態を示すＳＥＭ画像である。

[図10A]図１０Ａは、実施例６のＡｌに対する実験結果を示す図である。

[図10B]図１０Ｂは、実施例６のＣｒに対する実験結果を示す図である。

[図10C]図１０Ｃは、実施例６のＣｕに対する実験結果を示す図である。

[図10D]図１０Ｄは、実施例６のＣｄに対する実験結果を示す図である。

[図10E]図１０Ｅは、実施例６のＰｂに対する実験結果を示す図である。

[図11A]図１１Ａは、実施例６のＡｌに対する実験結果を示す図である。

[図11B]図１１Ｂは、実施例６のＣｒに対する実験結果を示す図である。

[図11C]図１１Ｃは、実施例６のＣｕに対する実験結果を示す図である。

[図11D]図１１Ｄは、実施例６のＣｄに対する実験結果を示す図である。

[図11E]図１１Ｅは、実施例６のＰｂに対する実験結果を示す図である。

[図12]図１２は、実施例７の実験結果を示す図である。

[図13]図１３は、実施例８における表面修飾パーライトの粉末に対して、超

音波の照射前後における粒径分布を示すグラフである。

[図14]図１４は、パーライトを含まずゼオライトから構成される粉末に対して、超音波の照射前後における粒径分布を測定したグラフである。

[図15]図１５は、実施例８による表面修飾パーライトと比較する比較例として、パーライトの粉末とゼオライトの粉末とを単に混合させた混合粉末に対して、超音波の照射前後における粒径分布を測定したグラフである。

[図16A]図１６Ａは、実施例８において製造された表面修飾パーライトのＴＥＭ画像の例を示す図である。

[図16B]図１６Ｂは、図１６Ａの囲み部Ｂにおける電子線回折像の例を示す図である。

[図16C]図１６Ｃは、図１６Ａの囲み部Ｃにおける電子線回折像の例を示す図である。

[図17]図１７は、炭素支持膜に形成された表面修飾パーライトを示すＴＥＭ画像の例を示す図である。

[図18]図１８は、生成された表面修飾パーライトにおける、水酸化ナトリウムの濃度ごとに、２０００倍、５０００倍、および１５０００倍に拡大したＳＥＭ画像の例を示す図である。

[図19]図１９は、循環吸着によるＣｓの吸着試験の方法を説明するためのブロック図である。

[図20A]図２０Ａは、非放射性Ｃｓの循環吸着試験において、Ｃｓ溶液を１Ｌ分循環させた場合の実験結果を示す図である。

[図20B]図２０Ｂは、非放射性Ｃｓの循環吸着試験において、Ｃｓ溶液を２Ｌ分循環させた場合の実験結果を示す図である。

[図20C]図２０Ｃは、非放射性Ｃｓの循環吸着試験において、Ｃｓ溶液を３Ｌ分循環させた場合の実験結果を示す図である。

[図21A]図２１Ａは、非放射性Ｃｓの静置吸着試験において０時間静置した後の実験結果を示す図である。

[図21B]図２１Ｂは、非放射性Ｃｓの静置吸着試験において１時間静置した後

の実験結果を示す図である。

[図21C]図２１Ｃは、非放射性Ｃｓの静置吸着試験において２４時間静置した後の実験結果を示す図である。

[図22]図２２は、放射性Ｃｓの循環吸着試験の実験結果を示す図である。

[図23A]図２３Ａは、放射性Ｃｓの静置吸着試験において０時間静置した後の実験結果を示す図である。

[図23B]図２３Ｂは、放射性Ｃｓの静置吸着試験において１時間静置した後の実験結果を示す図である。

[図23C]図２３Ｃは、放射性Ｃｓの静置吸着試験において２４時間静置した後の実験結果を示す図である。

発明を実施するための形態

[0019] 以下に、本発明に係るパーライトおよびその製造方法、ならびに水処理方法および水処理材について説明する。なお、以下の実施形態により本発明が限定されるものではない。また、各図面において、同一または対応する要素には適宜同一の符号を付し、重複した説明を適宜省略する。

[0020] 本発明の実施形態に係るパーライトは、ゼオライトが形成された構造を有するパーライトであって、パーライトとゼオライトとの間で、パーライトの非晶質構造からゼオライトの結晶構造へ連続的に変化している部分を有するパーライトである。本明細書において、このような構造を有するパーライトを、表面修飾パーライトと言う。

[0021] 表面修飾パーライトは、例えば、構成元素の成分として、Ｓｉ、ＡｌＫ、Ｎａ、Ｆｅ、Ｃａ、Ｏなどを含んでいる。ここで、本実施形態に係る表面修飾パーライトにおいて、ＳｉとＡｌのモル比Ｓｉ／Ａｌが４．３以下とされている。ＳｉとＡｌのモル比Ｓｉ／Ａｌは、好ましくは、１．７９以上３．７５以下である。このモル比Ｓｉ／Ａｌは、蛍光Ｘ線分析装置を用いて表面修飾パーライトに対して半定量分析を行い、測定された重量からＡｌとＳｉとのモル比を算出することによって求めることができる。

[0022] パーライトは、真珠岩を原料として、粉砕および加熱処理によって発泡さ

せた粉体であり、その化学組成はケイ酸アルミニウムが主成分の非晶質な構造を有する。このパーライトは、多孔質で軽量であり、断熱性・耐火性・耐薬品性に優れている。例えば、表面修飾パーライトにおいて、パーライトの粒径は、例えば５μｍ以上５０００μｍ以下とされている。表面修飾パーライトをろ過助剤として用いる場合は、パーライトの平均粒径が、１００μｍ以下であることが好ましい。

[0023] ゼオライトは、アルミノケイ酸塩であり、イオン交換特性や吸着特性などを有する。このゼオライトは、例えば、ＬＴＡ型のゼオライトやＦＡＵ型のゼオライトがある。

[0024] 次に、本実施形態に係る表面修飾パーライトの製造方法について図１を参照して説明する。図１は、本発明の実施形態に係る表面修飾パーライトの製造方法のフロー図である。この表面修飾パーライトの製造方法は、例えば、調製工程Ｓ１と、撹拌工程Ｓ２と、熟成工程Ｓ３と、加熱工程Ｓ４と、吸引ろ過工程Ｓ５と、乾燥・粉砕工程Ｓ６と、を備えている。

[0025] まず、調製工程Ｓ１が行われる。調製工程Ｓ１では、パーライトと、アルミニウム塩とを準備し、これらをアルカリ金属水酸化物の水溶液に加える。パーライトは例えば、質量％で、SiO_2：７５．０％、Al_2O_3：１４．０％、Fe_2O_3：０．９％、ＣａＯ：０．１％、K_2O：４．２％、Na_2O：３．５％、および残部からなる成分組成を有するものを使用する。

[0026] アルミニウム塩は、例えば、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カリウム、硫酸アルミニウムなどであり、本実施形態ではアルミニウム塩として、アルミン酸ナトリウムを用いる。アルカリ金属水酸化物は、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどである。本実施形態では、アルカリ金属水酸化物として、水酸化ナトリウムを用いる。

[0027] 本実施形態では、調製工程Ｓ１において、アルミニウム塩としてのアルミン酸ナトリウムが溶解された、アルカリ金属水酸化物の水溶液としての水酸化ナトリウム水溶液に、パーライトを加える。ここで、水酸化ナトリウム水溶液の濃度は、０．１ｍｏｌ／Ｌ以上１．０ｍｏｌ／Ｌ以下、好適には０．

３ｍｏｌ／Ｌ以上、または０．８ｍｏｌ／Ｌ以下に設定される。また、パーライトと、アルミン酸ナトリウムとを、例えばＳｉとＡｌとのモル比Ｓｉ／Ａｌが２．５未満となるように設定する。好ましいＳｉ／Ａｌの範囲は、０．５以上２．０以下であり、より好ましくは、０．５以上１．５以下である。なお、Ｓｉ／Ａｌは、パーライト中のＳｉのモル量と、パーライト中のＡｌのモル量およびアルミン酸ナトリウム中のＡｌのモル量を足し合わせたものと、の比を算出したものである。

[0028] 次に、撹拌工程Ｓ２において、アルミニウム塩が溶解されたアルカリ金属水酸化物の水溶液にパーライトが投入された溶液を撹拌混合させる。続いて、熟成工程Ｓ３において、撹拌後の溶液を２４時間保持する。

[0029] 次に、加熱工程Ｓ４において、加熱を行う。ここで、必要に応じて加圧を行っても良い。本実施形態では、加圧することなく常圧において１００℃以下に加熱する。すなわち、本実施形態においては、オートクレーブを使用せずに表面修飾パーライトの製造を行う。この加熱工程Ｓ４において、パーライトの表面にゼオライトが形成される。加熱温度について好ましくは、８０℃以下である。加熱温度の下限は特に限定されないが、例えば３０℃以上が好ましい。加熱温度のより好ましい範囲は、４５℃以上７５℃以下である。

[0030] 次に、吸引ろ過工程Ｓ５において、加熱工程Ｓ４を行った後の溶液に対して、吸引ろ過を行う。これにより溶液をろ過し、溶液中の固体と液体とを分離する。次に、乾燥・粉砕工程Ｓ６において、吸引ろ過工程Ｓ５で分離された固体を乾燥させた後に、粉砕を行う。このようにして、本実施形態に係る表面修飾パーライトが製造される。

[0031] 以上のような構成とされた本実施形態に係る表面修飾パーライトの製造方法においては、パーライトとアルミニウム塩とを、アルカリ金属水酸化物の水溶液に加える調製工程と、調製工程で得られた溶液を加熱する加熱工程とを備えている。そして、この加熱工程においてパーライトの表面にゼオライトを合成し、パーライトの表面を修飾することができる。この表面修飾パーライトは、パーライトの表面がゼオライトに置換されることにより形成され

ており、ろ過機能としてのパーライトの特性と、吸着や陽イオン交換特性としてのゼオライトの特性とを併せ持つ。また、この特性は、パーライトの粒径およびゼオライトの形成量を調整することで、制御することができる。

[0032] また、パーライトとアルミニウム塩とをアルカリ金属水酸化物の水溶液に加える構成とされているので、加熱工程においてより低温でゼオライトを合成することができる。すなわち、本実施形態に係る表面修飾パーライトの製造方法においては、アルミニウム塩を加えずに、パーライトをアルカリ金属水酸化物の水溶液に加え、水熱合成する場合と比較して、より低温の加熱によってゼオライトを合成することができる。したがって、製造時の加熱を低温化することによって製造コストを低減することが可能となる。

[0033] また、本実施形態では、アルミニウム塩としてアルミン酸ナトリウムを用い、アルカリ金属水酸化物として水酸化ナトリウムを用いているので、ゼオライトを効率良く合成できるとともに、加熱工程における加熱温度もより低温化することが可能である。

[0034] 例えば、本実施形態に係る表面修飾パーライトの製造方法においては、上述のような構成とされているため、加熱工程において溶液の温度を１００℃以下に加熱することでパーライトの表面にゼオライトを合成できる。また、本実施形態に係る表面修飾パーライトの製造方法においては、オートクレーブのような装置を必要とせず、常圧でパーライトの表面にゼオライトを合成できる。また、本実施形態の表面修飾パーライトの製造方法においては、８０℃未満のような低温の加熱でも上述の表面修飾パーライトを製造可能である。

[0035] ここで、本実施形態に係る表面修飾パーライトの製造方法により製造される表面修飾パーライトは、水処理材としての例えばろ過助剤として好適に使用することができる。このろ過助剤は、ろ過機能と、吸着や陽イオン交換特性の機能とを併せ持っており、例えば、被ろ過水の陽イオンを吸着しながらろ過する、いわゆる水処理を行うことが可能である。ろ過方法は、例えば前述のろ過助剤を被ろ過水に混合し、ろ材を通じて該被ろ過水をろ過するもの

である。

[0036] なお、上記の実施形態により本発明が限定されるものではない。上述した各構成要素を適宜組み合わせて構成したものも本発明に含まれる。また、さらなる効果や変形例は、当業者によって容易に導き出すことができる。よって、本発明のより広範な態様は、上記の実施形態に限定されるものではなく、様々な変更が可能である。

[0037] （実施例１）

次に、本発明の実施例について説明する。まず、実施例１について説明する。表１に示す質量のパーライト（ロカヘルプ４３９：三井金属鉱業株式会社製）およびアルミン酸ナトリウムを、１ｍｏｌ／Ｌの水酸化ナトリウム水溶液１５ｍｌに加え、撹拌した。なお、表中のＳｉ／ＡｌはＳｉ／Ａｌと同じ意味を有する。次に、撹拌後の溶液を２４時間熟成させた後に、５５℃に加熱して７２時間保持した。次に、この溶液を吸引ろ過により、液体と固体とを分離する。そして、得られた固体を乾燥、粉砕し、製造例１～４の供試体を作製した。

[0038] [表1]

（表1）

	パーライト	アルミン酸ナトリウム	Si/Al	加熱温度
製造例1	ロカヘルプ439 0.7g	0.21g	2.0	55℃
製造例2	ロカヘルプ439 0.7g	0.538g	1.5	55℃
製造例3	ロカヘルプ439 0.7g	0.94g	1.0	55℃
製造例4	ロカヘルプ439 0.7g	1.275g	0.5	55℃

[0039] 上述のようにして得た製造例１～４の供試体に対して、ＸＲＤ（X-Ray Diffraction）による結晶構造解析と、ＳＥＭ（Scanning Electron Microscope）を用いて組織観察を行った。ＸＲＤによる結晶構造解析の結果を図２に示す。また、ＳＥＭによる組織観察の結果の例を図３Ａ～Ｃに示す。

[0040] 図２に示すように、ＸＲＤによる結晶構造解析の結果から製造例１～４の供試体では、ＬＴＡ型のゼオライトが形成されていることが確認された。また、製造例１（Ｓｉ／ＡｌがＯのＬＴＡ型ゼオライト）では、Ｘ線の回折強度が低く、製造例２～４に比べてゼオライトの合成量が低いことが確認された。なお、製造例１のＸ線回折結果では、非晶質によるブロードなピークの影響が大きくなっている。

[0041] また、ＳＥＭ観察の結果から、製造例１～４の供試体では、パーライトの表面に微細なゼオライトが形成されていることが確認された。図３Ａは、製造例２の供試体の２０００倍のＳＥＭ画像、図３Ｂは、製造例３の供試体の２０００倍のＳＥＭ画像、図３Ｃは、製造例３の供試体の１５０００倍のＳＥＭ画像である。また、ＳＥＭ観察の結果からも、製造例１の供試体は、製造例２～４の供試体と比較して、ゼオライトの合成量が少ないことも確認された。以上のことから、Ｓｉ／Ａｌが２．０以下ではゼオライトを確実に合成することができ、Ｓｉ／Ａｌが１．５以下では、よりゼオライトを効率的に合成することができることが確認された。なお、ＳＥＭによる組織観察において、ＥＤＸ（Energy Dispersive X-Ray spectrometry）装置を用いて組成分析を行うことで、パーライトとゼオライトとを見分けることもできる。

[0042]（実施例２）

次に、本発明の実施例２について説明する。実施例２では、Ｓｉ／Ａｌおよび加熱温度の条件を表２に示す条件に変えたこと以外は、実施例１で説明した方法と同様にして、製造例５～８の供試体を作製した（表２参照）。具体的には、加熱温度を７５℃に設定した。このようにして作製した製造例５～８の供試体に対して、実施例１と同様に、ＸＲＤによる結晶構造解析と、ＳＥＭによる組織観察を行った。ＸＲＤによる結晶構造解析の結果を図４に示す。なお、図４では、製造例７の実験結果の記載を省略している。

[0043]

[表2]

(表2)

	パーライト	アルミン酸ナトリウム	Si/Al	加熱温度
製造例5	ロカヘルプ439 0.7g	0.225g	2.5	75℃
製造例6	ロカヘルプ439 0.7g	0.54g	1.5	75℃
製造例7	ロカヘルプ439 0.7g	0.94g	1.0	75℃
製造例8	ロカヘルプ439 0.7g	2.15g	0.5	75℃

[0044] ＸＲＤによる結晶構造解析の結果から製造例５～８の供試体は、ゼオライトが形成されていることが確認された。また、５５℃で合成した場合よりもＸ線の回折強度が高く、ゼオライトの結晶性が高くなることも確認された。また、製造例５の供試体では、ＬＴＡ型およびＦＡＵ型のゼオライトが確認された。一方、製造例６～８の供試体では、ＬＴＡ型のゼオライトが確認された。また、ＳＥＭ観察の結果から、５５℃で作製した場合と比較して、パーライトが少なくなり、ゼオライトが増加することが確認された。Ｓｉ／ＡｌがＲ．５の条件で作製された製造例５の供試体では、パーライトの量が特に少ないことが確認された。

[0045] （実施例３）

次に、本発明の実施例３について説明する。実施例３では、加熱温度の条件を４５℃に変えたこと以外は、実施例１で説明した方法と同様にして、製造例９～１２の供試体を作製した（表３参照）。これら製造例９～１２の供試体に対して、実施例１と同様に、ＸＲＤによる結晶構造解析と、ＳＥＭによる組織観察を行った。ＸＲＤによる結晶構造解析の結果を図５に示す。

[0046]

[表3]

(表3)

	パーライト	アルミン酸ナトリウム	Si/Al	加熱温度
製造例9	ロカヘルプ439 0.7g	0.33g	2.0	45℃
製造例10	ロカヘルプ439 0.7g	0.54g	1.5	45℃
製造例11	ロカヘルプ439 0.7g	0.94g	1.0	45℃
製造例12	ロカヘルプ439 0.7g	2.15g	0.5	45℃

[0047] 図５に示すように、ＸＲＤによる結晶構造解析の結果から、製造例９～１２の供試体では、ＬＴＡ型のゼオライトが形成されていることが確認された。なお、４５℃の合成条件では、ＦＡＵ型のゼオライトは確認されなかった。また、ＳＥＭ観察の結果からも、パーライトの表面に微細なゼオライトが合成されていることが確認された。

[0048] 以上の実施例１～３の結果から、加熱温度４５℃～７５℃の範囲では、ゼオライトの形成量および、パーライトとゼオライトの割合のバランスから、Ｓｉ／ＡｌがＯ．５以上１．５以下の範囲に設定することが好ましい。

[0049] （実施例４）

次に、本発明の実施例４について説明する。実施例４では、表面修飾パーライトを作製する際においてオートクレーブが必要か否かについて調べた。製造例１３は、オートクレーブ容器を用いて、表４に示すＳｉ／Ａｌとなるようにし、その他は実施例１で説明した方法と同様にして表面修飾パーライトの供試体を作製した。製造例１４は、オートクレーブ容器を使用せず、セラミックス容器に溶液を入れて、表４に示すＳｉ／Ａｌとなるようにし、その他は実施例１で説明した方法と同様にして表面修飾パーライトの供試体を作製した。製造例１５は、１Ｌの樹脂容器に７００ｍｌの溶液となるように、表４に示すロカヘルプ４３９とアルミン酸ナトリウムとを水酸化ナトリウムに加え、その他は実施例１で説明した方法と同様にして表面修飾パーライ

トの供試体を作製した。

[0050] [表4]

(表4)

	パーライト ロカヘルプ439	アルミン酸ナトリウム	Si/Al	加熱温度
製造例13	0.7g	1.2745g	0.8	55℃
製造例14	0.7g	1.2745g	0.8	55℃
製造例15	32.667g	59.4774g	0.8	55℃

[0051] これら製造例１３～１５の供試体に対して、実施例１と同様に、ＸＲＤによる結晶構造解析と、ＳＥＭによる組織観察を行った。ＸＲＤによる結晶構造解析の結果を図６に示す。図６に示すように、製造例１３～１５の供試体において、ＬＴＡ型のゼオライトが形成されていることが確認された。また、ＳＥＭ観察の結果からも、パーライトの表面にゼオライトが形成されていることを確認した。この結果から、オートクレーブを使用しなくても、本製造例の表面修飾パーライトを製造できることが確認された。

[0052] （実施例５）

次に、本発明の実施例５について説明する。実施例５で、パーライトからゼオライトへの転化率と時間との関係を調べた。表５に示す条件で、製造例１６～２０の供試体を作製した。加熱時間は、２４ｈ～１２０ｈの範囲に設定した。

[0053]

[表5]

(表5)

	パーライト ロカヘルプ439	アルミン酸ナトリウム	Si/Al	加熱温度	加熱時間
製造例16	0.7g	1.2745g	0.8	55℃	24h
製造例17	0.7g	1.2745g	0.8	55℃	48h
製造例18	0.7g	1.2745g	0.8	55℃	72h
製造例19	0.7g	1.2745g	0.8	55℃	96h
製造例20	0.7g	1.2745g	0.8	55℃	120h

[0054] 作製した供試体について、ＸＲＤによる結晶構造解析と、ＳＥＭによる組織観察を行った。また、蛍光Ｘ線分析により、表面修飾パーライト中におけるSiO_2とAl_2O_3のｍａｓｓ％の割合を求め、さらにＳｉとＡｌのモル比Ｓｉ／Ａｌを算出した。この評価結果を、表６に示す。また、ＸＲＤによる結晶構造解析の結果を図７に示す。

[0055] [表6]

(表6)

	加熱温度×加熱時間						
	未処理	55℃×24h	55℃×48h	55℃×72h	55℃×96h	55℃×120h	
SiO_2	75.1	71.7	62.4	61.2	55.9	55.7	mass%
Al_2O_3	14.3	16.2	22.2	22.9	25.2	26.4	mass%
Si/Al	4.45	3.75	2.38	2.27	1.95	1.79	モル比

[0056] 図７に示すように、加熱時間の増加とともに、ＬＴＡ型のゼオライトのピークが高くなることが確認された。また、蛍光Ｘ線分析により得られたＳｉ／Ａｌの結果より、Ｓｉ／Ａｌが４．４５以下１．７９以上の範囲で組成が

変化することを確認できた。

[0057]（実施例６）

次に、本発明の実施例６について説明する。実施例６では、表面修飾パーライトのイオン吸着試験を行った。イオン吸着試験は、Ｃｄ、Ｃｕ、Ｐｂ、Ｚｎ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ａｌ、Ｃｒ、Ｃｓ、およびＳｒの標準溶液（２０ｍｌ、１０ｐｐｍ）の溶液を用意し、吸着剤として表７～表１８に示すものを溶液に対して１ｗｔ％加え、１～１２時間浸漬させた。その後、ろ過を行い、ろ液を回収し、ＩＣＰ（Inductively Coupled Plasma）測定を行った。

[0058] なお、吸着剤として、具体的には以下のものを使用した。

試薬ＬＴＡ型ゼオライト：ゼオラムＡ－４、粉末（東ソー株式会社製、市販品）

試薬ＦＡＵ型ゼオライト：ＨＳＺ－３００（３２０ＮＡＡ）（東ソー株式会社製、市販品）

表面修飾パーライト（ＬＴＡ型）として、実施例６では、製造例４で作製したものを使用した。また、図８に吸着試験前の表面修飾パーライトのＳＥＭ画像を示す。

[0059] 測定結果を表７～表１８に示す。なお、表７はＣｄイオン、表８はＣｕイオン、表９はＰｂイオン、表１０はＺｎイオン、表１１はＭｎイオン、表１２はＦｅイオン、表１３はＣｏイオン、表１４はＮｉイオン、表１５はＡｌイオン、表１６はＣｒイオン、表１７はＣｓイオン、および表１８はＳｒイオンにおけるそれぞれの測定結果を示す。また、図９に吸着試験後の表面修飾パーライトのＳＥＭ観察結果を示す。

[0060]

[表7]

(表7)
Cdイオン交換試験

吸着剤	処理時間			
	0h	1h	6h	12h
試薬LTA型ゼオライト	10.7 ppm	0 ppm	0 ppm	0 ppm
試薬FAU型ゼオライト		0 ppm	0 ppm	0 ppm
表面修飾パーライト(LTA型)		0 ppm	0 ppm	0 ppm

[0061] [表8]

(表8)
Cuイオン交換試験

吸着剤	処理時間			
	0h	1h	6h	12h
試薬LTA型ゼオライト	10.0 ppm	0 ppm	0 ppm	0 ppm
試薬FAU型ゼオライト		0 ppm	0 ppm	0 ppm
表面修飾パーライト(LTA型)		0 ppm	0 ppm	0 ppm

[0062] [表9]

(表9)
Pbイオン交換試験

吸着剤	処理時間			
	0h	1h	6h	12h
試薬LTA型ゼオライト	10.0 ppm	0 ppm	0 ppm	0 ppm
試薬FAU型ゼオライト		0 ppm	0 ppm	0 ppm
表面修飾パーライト(LTA型)		0 ppm	0 ppm	0 ppm

[0063]

[表10]

(表10)
Znイオン交換試験

吸着剤	処理時間			
	0h	1h	6h	12h
試薬LTA型ゼオライト	10.0 ppm	0 ppm	0 ppm	0 ppm
試薬FAU型ゼオライト		0 ppm	0 ppm	0 ppm
表面修飾パーライト(LTA型)		0 ppm	0 ppm	0 ppm

[0064] [表11]

(表11)
Mnイオン交換試験

吸着剤	処理時間			
	0h	1h	6h	12h
試薬LTA型ゼオライト	10.0 ppm	0 ppm	0 ppm	0 ppm
試薬FAU型ゼオライト		0 ppm	0 ppm	0 ppm
表面修飾パーライト(LTA型)		0 ppm	0 ppm	0 ppm

[0065] [表12]

(表12)
Feイオン交換試験

吸着剤	処理時間			
	0h	1h	6h	12h
試薬LTA型ゼオライト	10.0 ppm	0 ppm	0 ppm	0 ppm
試薬FAU型ゼオライト		0 ppm	0 ppm	0 ppm
表面修飾パーライト(LTA型)		0 ppm	0 ppm	0 ppm

[0066]

[表13]

(表13)
Coイオン交換試験

吸着剤	処理時間			
	0h	1h	6h	12h
試薬LTA型ゼオライト	10.0 ppm	0 ppm	0 ppm	0 ppm
試薬FAU型ゼオライト		0 ppm	0 ppm	0 ppm
表面修飾パーライト(LTA型)		0 ppm	0 ppm	0 ppm

[0067] [表14]

(表14)
Niイオン交換試験

吸着剤	処理時間			
	0h	1h	6h	12h
試薬LTA型ゼオライト	10.0 ppm	0 ppm	0 ppm	0 ppm
試薬FAU型ゼオライト		0 ppm	0 ppm	0 ppm
表面修飾パーライト(LTA型)		0 ppm	0 ppm	0 ppm

[0068] [表15]

(表15)
Alイオン交換試験

吸着剤	処理時間			
	0h	1h	6h	12h
試薬LTA型ゼオライト	10.0 ppm	0 ppm	0 ppm	0 ppm
試薬FAU型ゼオライト		0 ppm	0 ppm	0 ppm
表面修飾パーライト(LTA型)		0 ppm	0 ppm	0 ppm

[0069]

[表16]

(表16)
Crイオン交換試験

吸着剤	処理時間			
	0h	1h	6h	12h
試薬LTA型ゼオライト	10.0 ppm	0 ppm	0 ppm	0 ppm
試薬FAU型ゼオライト		0 ppm	0 ppm	0 ppm
表面修飾パーライト(LTA型)		0 ppm	0 ppm	0 ppm

[0070] [表17]

(表17)
Csイオン交換試験

吸着剤	処理時間			
	0h	1h	6h	12h
試薬LTA型ゼオライト	10.0 ppm	0 ppm	0 ppm	0 ppm
試薬FAU型ゼオライト		0 ppm	0 ppm	0 ppm
表面修飾パーライト(LTA型)		0 ppm	0 ppm	0 ppm

[0071] [表18]

(表18)
Srイオン交換試験

吸着剤	処理時間			
	0h	1h	6h	12h
試薬LTA型ゼオライト	10.0 ppm	0 ppm	0 ppm	0 ppm
試薬FAU型ゼオライト		0 ppm	0 ppm	0 ppm
表面修飾パーライト(LTA型)		0 ppm	0 ppm	0 ppm

[0072] 表７～表１８に示すように、Ｃｄ、Ｃｕ、Ｐｂ、Ｚｎ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ａｌ、Ｃｒ、Ｃｓ、およびＳｒのイオンに対して、吸着特性が良好

であることが確認された。また、本発明の表面修飾パーライトは、市販品のものと同様に吸着特性を有することが確認された。また、図８および図９に示す吸着試験前後のＳＥＭ画像から、吸着前後で表面修飾パーライトに変化がないことが確認された。

[0073] 実施例６では、さらに、各種イオン（Ａｌ、Ｃｒ、Ｃｕ、Ｃｄ、Ｐｂ）を含有した鉱山排水を使用して、吸着試験を行った。吸着時間を１０分と３０分の２条件で行い、吸着剤と鉱山排水との割合が、１０ｍｇ：１０ｍｌとなるようにして実験を行った。図１０Ａ～図１０Ｅに、吸着時間１０分の時の実験結果、図１１Ａ～図１１Ｅに、吸着時間３０分の時の実験結果を示す。なお、図１０Ａ～図１０Ｅおよび図１１Ａ～図１１Ｅは、それぞれ各種イオン（Ａｌ、Ｃｒ、Ｃｕ、Ｃｄ、Ｐｂ）に対する吸着試験に対応している。

[0074] 図１０Ａ～図１０Ｅおよび図１１Ａ～図１１Ｅに示す鉱山排水を使用した実験結果より、本発明に係る表面修飾パーライトが、各種元素を吸着処理できることを確認した。また、処理時間１０分と３０分では大きな差がなく、１０分でも十分に吸着できることを確認した。

[0075] すなわち、本発明の表面修飾パーライトは、水処理材として、水溶液中のＡｌ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｃｄ、Ｐｂ、Ｃｓ、およびＳｒからなる群から選ばれた少なくとも１種類の元素を吸着可能に構成される。

[0076]（実施例７）

次に、本発明の実施例７について説明する。実施例７では、表面修飾パーライトのケーキ比抵抗を測定した。まずケーキ比抵抗の測定方法について以下に説明する。

[0077] まず、洗ビンに蒸留水を採り、温水器で予め３０℃に加温しておく。次に、ビーカーをろ過器内にセットする。次に、ろ紙（Ｎｏ．２）をろ過器にクリップで固定する。二方コックを閉じて真空ポンプを起動し、負圧を２００ｍｍＨｇに調整する。次に、サンプル２ｇを３００ｍｌビーカーに量る。３０℃に加温した蒸留水１００ｍｌを加えて撹拌し、ろ過器内に流し込む。こ

のとき、ビーカー内に付着したサンプルは洗ビンで流し込む。次に、二方コックを不落、この時負圧を２００ｍｍＨｇになるようにする。ろ過器内の液面と形成されたケーキ面の差が５ｍｍ程度になったらろ過器内側に付着したサンプルを洗ビンにて洗い落とす。この操作を２回行った後、再び液面とケーキ面の差が５ｍｍ程度になったら、静かにケーキ面を荒らさないように蒸留水（３０℃に加温）２５０ｍｌをろ過器内に流し込む。ろ過器内にセットした３００ｍｌビーカーに溜まったろ過液が２００ｍｌより３００ｍｌ間を通過する１００ｍｌのろ過時間θを測定する。ろ過終了後、二方コックを閉じ、ろ過器からケーキを取り出し、ケーキの厚さｈｃｍを測定する。そして、以下の式により、ケーキ比抵抗ａを算出する。

ｋ（ろ過速度）＝（√（１００／θ／１．５６））^{2}×１．１２８

ａ（ケーキ比抵抗）＝１／（ｋ×γ）

ここで、γ（ケーキ嵩密度）は、ろ過前の助剤（表面修飾パーライト）の嵩密度である。

[0078] 実施例７では、表面修飾パーライトとして、実施例５で作製した供試体を使用して、上記した方法によりケーキ比抵抗（平均比抵抗）ａを測定する実験を行った。なお、ここでは、負圧（圧力）を変動させて実験データを取得した。また、比較のため、表面修飾をしていないロカヘルプ４３９のケーキ比抵抗を測定する実験も行った。この実験の結果を図１２に示す。

[0079] 図１２に示すように、本実施例で作製した表面修飾パーライトは、ろ過機能を有していることが確認された。また、加熱時間によってゼオライトの形成量は増加しているが、ろ過機能には大きな差は見られないことが分かった。初期のパーライトの粒径を制御することでろ過特性を制御し、ゼオライトの合成量を制御することで吸着特性を制御することができる。

[0080]（実施例８）

次に、本発明の実施例８について説明する。実施例８においては、上述した実施例１による表面修飾パーライトの製造方法に基づいて製造された製造例３の表面修飾パーライトの粉末に対して、超音波の照射前後における粒径

分布を測定した。図１３は、超音波の照射前後における粒径分布を測定したグラフである。ここで、粒径分布の測定装置としては、レーザー回折・散乱式粒子径分布測定装置である「マイクロトラックＭＴ３０００ＥＸＩＩ」（マイクロトラック・ベル株式会社製）を用い、粒径分布の測定は、粒径分布の測定装置に付属した超音波装置を作動させながら行った。

[0081] 図１３に示すように、実施例８による表面修飾パーライトにおいて、表面修飾パーライトの粉末に対して超音波を照射する前（０［ｓ］：一点鎖線）では、粒径分布のピークが約２０μｍ程度の粒径で１つ存在することが分かる。ここで、実施例８による表面修飾パーライトにおいては、２０μｍ程度の粒径が全体量の約５．２％存在している（以下、頻度が約５．２％である等という）。なお、この実施例８において用いたパーライトの粒径分布は、ゼオライトを含まない状態において、図１３に示す超音波を照射する前の粒径分布と略等しい粒径分布を有していた。

[0082] また、図１３から、表面修飾パーライトにおいて、第１所定時間としての６０秒間（１分間）超音波を照射した後（６０［ｓ］：破線）においても、粒径分布のピークが、２０μｍ程度の粒径で１つ存在していることが分かる。すなわち、超音波を照射する前と超音波を６０秒間照射した後とにおいて、粒径分布のピークとなる粒径が略等しいことが分かる。なお、６０秒間の超音波の照射後においては、約２０μｍの粒径の頻度は約５．０％である。さらに、表面修飾パーライトにおいて、第１所定時間よりも長い第２所定時間としての３００秒（５分間）超音波を照射した後（３００［ｓ］：実線）における粒径分布も同様に、粒径分布のピークが２０μｍ程度の粒径で１つ存在していることが分かる。

[0083] すなわち、図１３から、表面修飾パーライトにおいては、超音波の照射前、超音波を６０秒間照射した後、および超音波を３００秒間照射した後において、粒径分布のピークとなる粒径が互いに略等しいことが分かる。これは、表面修飾パーライトは、パーライトとゼオライトとが分離することなく存在していることに起因すると考えられる。すなわち、パーライトとゼオライ

トとの間で、パーライトの非晶質構造からゼオライトの結晶構造へ連続的に変化している部分を有することによって、ゼオライトとパーライトとが結晶構造として結合されているためであると考えられる。

[0084] そこで、実施例８による表面修飾パーライトと比較するために、ゼオライトとパーライトとを単に混合させた状態の混合粉末に対して、超音波の照射前後の粒径分布を測定した。図１４は、パーライトを含まずゼオライトから構成される粉末に対して、超音波の照射前後における粒径分布を測定したグラフである。図１５は、実施例８による表面修飾パーライトと比較する比較例として、パーライトの粉末とゼオライトの粉末とを単に混合させた混合粉末に対して、超音波の照射前後における粒径分布を測定したグラフである。なお、パーライトおよびゼオライトは、表面修飾パーライトの製造に用いた材料と同様の材料を用いる。

[0085] 図１４に示すように、ゼオライトの粉末に対して超音波を照射する前（０［ｓ］：一点鎖線）においては、１～２μｍ程度および２０μｍ程度の２つの粒径において、粒径分布のピークが存在することが分かる。このゼオライトの粉末においては、１～２μｍ程度の粒径の頻度が約２．５％、約２０μｍ程度の粒径の頻度が約６．５％であることが分かる。

[0086] また、ゼオライトの粉末に対して超音波を６０秒間（１分間）照射した後（６０［ｓ］：破線）においても、約１～２μｍ程度および約２０μｍ程度の２つの粒径において、粒径分布のピークが存在する。そして、これらの２つの粒径分布のピークが、超音波の照射前の２つの粒径分布のピーク（図１４中、一点鎖線）と、それぞれ略等しいことが分かる。なお、６０秒間の超音波の照射後において、約１～２μｍの粒径の頻度が約２．５％、約２０μｍの粒径の頻度が約６．０％である。さらに、ゼオライトの粉末に対して超音波を３００秒（５分間）照射した後（３００［ｓ］：実線）における粒径分布においても同様に、約１～２μｍ程度で頻度が約３．０％、および約２０μｍ程度で頻度が約４．５％の２つの粒径分布のピークが存在することが分かる。すなわち、ゼオライトのみから構成された粉末においては、粒径分

布の２つのピークとなる粒径が、超音波の照射前後において、それぞれ略等しいことが分かる。

[0087] そして、パーライトの粉末と、図１４に示す粒径分布を有するゼオライトの粉末とを単に混合させた混合粉末の場合、図１５に示す粒径分布が得られる。すなわち、図１５に示すように、混合粉末に対して、超音波を照射する前（０［ｓ］：一点鎖線）においては、パーライトの粒径分布に起因して、約２０μｍ程度の粒径において１つのピークが存在することが分かる。この混合粉末においては、２０μｍ程度の粒径の頻度が約５．７％であることが分かる。

[0088] そして、混合粉末に対して超音波を６０秒間（１分間）照射した後（６０［ｓ］：破線）においては、粒径分布のピークが、５μｍ程度の粒径でさらに現れることが分かる。なお、超音波の照射前と同様に、粒径分布のピークが２０μｍ程度の粒径においても存在している。さらに、混合粉末に対して超音波を３００秒（５分間）照射した後（３００［ｓ］：実線）における粒径分布においては、粒径分布のピークは、約１μｍで頻度が約２．３％、および約２０μｍで頻度が約４．８％の２つ現れることが分かる。すなわち、混合粉末に対する超音波の照射時間を長くするに従って、図１４に示すゼオライトの粉末の粒径分布に近づいていくことが分かる。これは、混合粉末に対する超音波の照射を継続することによって、ゼオライトとパーライトとが分離されることに起因すると考えられる。

[0089] 以上から、パーライトとゼオライトとを混合させた混合粉末では、パーライトの表面にゼオライトが付着するのみで、超音波を照射することで容易に分離してしまい、表面修飾パーライトが得られないことが確認された。すなわち、図１３～図１５から、表面修飾パーライトは、ゼオライトとパーライトとを単に混合させた混合粉末とは異なり、パーライトにゼオライトが結合された構造を有することが確認された。

[0090] 一方、上述した実施形態による表面修飾パーライトの製造方法によって得られるゼオライト粒子は、後述するように、パーライト粒子よりも小さく、

パーライト粒子の表面部分に生成している（図１６、図１８参照）。このゼオライト粒子は、パーライト粒子の表面部分と連続的に変化している部分を有することによって、パーライト粒子がゼオライト粒子と強固に結合することが可能となり、超音波等を照射してもパーライト粒子から容易に分離しない。そのため、超音波を付加しながら行う粒度分布測定においても、ゼオライト粒子に依拠する微粒子部分の粒度ピークが、パーライト粒子に依拠する粒度ピークから分離しないことが分かる。これにより、パーライト粒子自身が保有するろ過助剤としての性能を長期間維持することも可能になると考えられる。

[0091] その上で、本発明者は、実施例８による表面修飾パーライトの粉末に対して、ナノスケール部位での構造解析を目的として、透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ：Transmission Electron Microscope）を用いた制限視野電子回折（ＳＡＥＤ：Selected Area Electron Diffraction）法による解析を行った。ここで、解析を行う表面修飾パーライトの試料としては、微量の試料粉末をエタノール中で超音波分散させた後、非晶質の炭素支持膜上に滴下させて乾燥させたものを用いた。なお、ゼオライトの結晶は、電子線に対して耐性が低く容易に非晶質化するため、観察には、低電子線量観察手法を用いた。また、ＴＥＭ観察装置としては、ＦＥＩ社製ＴＩＴＡＮ（登録商標）を用い、加速電圧を３００ｋＶとして、収差補正器を調整して球面収差係数を±１０μｍ以内にした。図１６Ａは、実施例８において製造された表面修飾パーライトのＴＥＭ画像の例を示す図であり、図１６Ｂおよび図１６Ｃはそれぞれ、図１６Ａの囲み部Ｂ，Ｃにおける電子線回折像の例を示す図である。図１７は、炭素支持膜に形成された表面修飾パーライトを示すＴＥＭ画像の例を示す図である。

[0092] 上述したＴＥＭを用いた解析の結果、図１６Ａに示すように、不定形の材料の表面に直方体状の部位が形成されていることが確認された。直方体状の部位は、ゼオライト（ＬＴＡ型ゼオライト）の特徴となる部位である。そこで、本発明者は、制限視野絞りによって、直方体状の部位部分（囲み部Ｂ）

および不定形の部位部分（囲み部Ｃ）をそれぞれ選択し、電子回折パターンを取得して、これらの部分の構造を確認した。その結果、図１６Ｂに示すように、直方体状の部位部分においては結晶構造が存在し、その結晶の周期は立方晶のＬＴＡ構造に帰属していることが確認された。また、図１６Ｃに示すように、不定形の部位部分における電子回折パターンは、非晶質に特有の、回折ピークのないハローパターンになっていることが確認された。なお、上述したように、観察には低電子線量観察手法を用い、極めて低いドーズ量での解析を行っている。これにより、図１６Ｃに示すＴＥＭ画像は、不定形の部位部分が電子線の照射による損傷で非晶質化されたのではなく、不定形の材料そのものが本来非晶質であり、不定形の部位がパーライトであることを示している。以上から、ＴＥＭを用いた観察によって、不定形の非晶質部分上に、直方体状でＬＴＡ構造のＬＴＡ型のゼオライトが形成されていることが確認された。

[0093] また、本発明者は、炭素支持膜上に形成された表面修飾パーライトにおいて、パーライトとゼオライトとの間の結晶構造を観察した。その結果を図１７に示す。図１７からは、囲み部分内において、炭素支持膜上のパーライトからゼオライトに向かって、濃淡が淡い部分から濃い部分に変化していることが分かる。これは、炭素支持膜上の表面修飾パーライトの結晶構造が、非晶質構造のパーライトから結晶構造のゼオライトに連続的に変化している部分を有することを示している。すなわち、図１７中の囲み部内において、パーライトにおける非晶質構造が、囲み部内の矢印方向に向かって徐々に結晶構造に変化して、最終的にゼオライトの結晶構造となっていることが確認できる。これにより、表面修飾パーライトにおいて、パーライトの非晶質構造からゼオライトの結晶構造に連続的に変化し、この連続的に変化した部分（図１７中、囲み部分）において、パーライトとゼオライトとが化学的に強固に結合されていることが確認された。

[0094] パーライトとゼオライトとが化学的に強固に結合されていることにより、上述したように、表面修飾パーライトに超音波を所定時間以上照射した場合

であっても、表面修飾パーライトからゼオライトが分離することがない。そのため、図１３に示すように、パーライトの粉末に対して超音波を所定時間以上照射した後の粒径分布のピークとなる粒径は、超音波を照射する前から移動することなく、パーライトの粉末における粒径分布のピークとなる粒径と略等しくなる。なお、表面修飾パーライトを構成するパーライトの粒径分布のピークが複数存在する場合においても、表面修飾パーライトの粒径分布におけるそれぞれのピークとなる粒径は、超音波を所定時間以上照射した後であっても、ほとんど移動することがない。すなわち、表面修飾パーライトに対して、超音波を所定時間以上照射した場合であっても、粒径分布がピークとなるそれぞれの粒径は、それぞれ超音波の照射前後において略等しくなる。

[0095]（実施例９）

次に、本発明の実施例９について説明する。図１８は、生成された表面修飾パーライトにおける、水酸化ナトリウムの濃度ごとに、２０００倍、５０００倍、および１５０００倍に拡大したＳＥＭ画像の例を示す図である。

[0096] すなわち、本発明者は、上述した表面修飾パーライトの製造方法において用いるアルカリ金属水酸化物の水溶液としてのＮａＯＨ水溶液の濃度を、０．３ｍｏｌ／Ｌから１．０ｍｏｌ／Ｌの範囲で変化させて、得られた表面修飾パーライトのＳＥＭ画像を解析した。なお、表面修飾パーライトの合成条件は、実施例１の製造例３と同様である。その結果、図１８に示すように、ＮａＯＨ水溶液の濃度が、０．３ｍｏｌ／Ｌ以上１．０ｍｏｌ／Ｌ以下であれば、不定形の部位であるパーライトの表面に直方体状の部位であるゼオライトの結晶が形成されることが確認された。また、ＮａＯＨ水溶液の濃度が低下するほど、パーライト（不定形の部位）の表面に形成されるゼオライトの結晶（直方体状の部位）の大きさが小さくなって、結晶性が低下し、生成数も低減することが確認された。ゼオライトの結晶性および生成数を考慮すると、ＮａＯＨ水溶液の濃度は、０．３ｍｏｌ／Ｌ以上が好ましく、０．５ｍｏｌ／Ｌより大きいのがより好ましく、または０．８ｍｏｌ／Ｌ以下が好

ましい。

[0097] （実施例１０）

次に、本発明の実施例１０について説明する。図１９は、循環吸着によるセシウム（Ｃｓ）の吸着試験の方法を説明するためのブロック図である。図１９に示すように、吸着試験を行う試験装置１は、容器１０と、チューブポンプ２０と、吸着カラム３０とを備える。容器１０は、セシウム（Ｃｓ）溶液１１を貯留可能に構成されている。チューブポンプ２０は、従来公知のチューブポンプである。すなわち、チューブポンプ２０は、弾性チューブが押し潰されてチューブ内部の液体が押し出されるとともに、復元力によって元の形状に戻る際に液体を吸引する動作を連続的に行うことによって、吸引および吐出を行うポンプである。

[0098] 吸着カラム３０は、カラムケース３１内に、下層から順に、ガラス繊維ろ紙３２、吸着剤３３、およびガラスビーズ３４が積層されて構成されている。ここで、ガラスビーズ３４は、吸着剤３３による吸着対象物質の吸着に寄与するものではなく、設けないことも可能である。この実施例１０においてガラスビーズ３４は、吸着剤３３の安定性を考慮して設けられている。ここで、吸着剤３３の質量としては１ｇとした。カラムケース３１の上部から、Ｃｓ溶液を流入可能に構成されているとともに、カラムケース３１の下部から吸着後のＣｓ溶液を流出可能に構成されている。

[0099] 試験装置１において、容器１０からチューブポンプ２０によって吸引されたＣｓ溶液１１は、吸着カラム３０に供給される。吸着カラム３０内における吸着剤３３によって、Ｃｓ溶液中のＣｓの一部が吸着される。Ｃｓの一部が吸着されたＣｓ溶液は吸着カラム３０から容器１０に戻される。以上によって、試験装置１によってＣｓ溶液が循環されて吸着カラム３０を通過する。以下、試験装置１による吸着試験を、循環吸着試験という。

[0100] 本発明者は、Ｃｓ溶液として非放射性のセシウムを含む非放射性Ｃｓ溶液に対して、吸着カラム３０内の吸着剤３３を種々の材料に変えて吸着実験を行った。非放射性Ｃｓ溶液の濃度は０．１２８ｇ／１００ｍｌ＝１０００ｐ

ｐｍ、溶液量は１００ｍｌとする。また、吸着剤３３としては、本発明による表面修飾パーライト、従来のパーライトであるロカヘルプ４３９、およびゼオライト試薬である試薬ＬＴＡ型ゼオライト（ゼオラムＡ－４、東ソー株式会社製）をそれぞれ１ｇの量で用いた。また、測定装置としては、液体クロマトグラフィを用いた。

[0101] 図２０Ａ、図２０Ｂ、および図２０Ｃはそれぞれ、Ｃｓ溶液を１Ｌ分、２Ｌ分、および３Ｌ分循環させた場合の実験結果である。ここで、循環吸着試験において、溶液を１Ｌ分循環させるとは、容量が１００ｍｌの溶液を吸着カラム３０に１０回通過させることを意味する。実施例１０による循環吸着試験において、溶液を１Ｌ分循環させるのに要する時間は、吸着剤３３が表面修飾パーライトの場合に約１３分間、パーライトの場合に約１５分、ゼオライト試薬の場合に約１８分であった。

[0102] 図２０Ａに示すように、非放射性Ｃｓ溶液を１Ｌ分循環させた後のＣｓ濃度は、吸着剤３３が表面修飾パーライトの場合に２０７ｐｐｍ、パーライトの場合に９８６ｐｐｍ、ゼオライト試薬の場合に５２ｐｐｍになることが分かった。なお、未処理とは、非放射性Ｃｓ溶液に対して循環吸着試験を行っていない場合を意味する。同様に、図２０Ｂに示すように、非放射性Ｃｓ溶液を２Ｌ分循環させた後のＣｓ濃度は、吸着剤３３が表面修飾パーライトの場合に２４２ｐｐｍ、パーライトの場合に９７７ｐｐｍ、ゼオライト試薬の場合に９８ｐｐｍになることが分かった。さらに、図２０Ｃに示すように、非放射性Ｃｓ溶液を３Ｌ分循環させた後のＣｓ濃度は、吸着剤３３が表面修飾パーライトの場合に２４１ｐｐｍ、パーライトの場合に９８３ｐｐｍ、ゼオライト試薬の場合に５８ｐｐｍになることが分かった。

[0103] 図２０Ａ～２０Ｃに示すように、吸着カラム３０における吸着剤３３として、本発明による表面修飾パーライトを用いた場合においても、吸着対象物質を吸着できることが確認された。すなわち、上述した実施例６における溶液への吸着剤の添加、および溶液のろ過処理という回収方法以外にも、吸着カラム３０を用いた回収方法も可能であることが確認された。さらに、本発

明者が循環吸着試験における吸着カラム３０内の目詰まりを確認したところ、ろ過助剤の効果によって目詰まりが生じにくく、安定した吸着処理が可能であることが確認された。また、図２０Ａ～２０Ｃに示す実験結果においては、本発明による表面修飾パーライトの吸着能が、ゼオライト試薬に比して劣る結果となっている。これは、上述した循環吸着試験において用いたゼオライト試薬に対して、本発明による表面修飾パーライトに析出しているゼオライトの量が少ないことが原因である。

[0104] なお、本発明者の知見によれば、吸着試験に用いたゼオライトのＬＴＡ型に帰属するピークの強度は、ゼオライト試薬の約１／２である。これにより、ＬＴＡ型ゼオライトの析出量は、ゼオライト試薬の析出量の約１／２となるので、上述した実施例１０における循環吸着試験の実験結果において、本発明による表面修飾パーライトの吸着能が、ゼオライト試薬に比して劣る結果として現れている。また、本発明者の知見によれば、パーライトの表面に析出させるゼオライトの量については、合成を行う際の各種条件の設定によって変化させることが可能である。そのため、パーライトの表面に析出させるゼオライトの量は、浄化する対象の物質（浄化対象物質）や、液体の粘性などの特性に応じて調整することが可能である。

[0105] さらに、吸着対象物質を含む溶液に吸着剤を添加した後に、ろ過処理を行った回収する回収方法の場合、工業的な実用化を考慮すると、シックナーやろ過器などが必要となり大型の設備が必要になる。さらに、実際に工業的に実用化する場合、吸着剤の量を増加させる必要が生じる。この場合、吸着剤の量の増加に伴ってろ過性能の差が大きくなり、ろ過が困難になったり、ポンプの電力の消費量が増加したり、大型シックナーが必要になったりする。これに対し、吸着対象物質を除去する装置として、吸着カラム３０を備えた吸着装置とした場合、シックナーやろ過器などが不要になるため、吸着やろ過のための大型の設備が不要になるという効果を奏することができる。

[0106] （実施例１１）

次に、本発明の実施例１１について説明する。実施例１１においては、非

放射性Ｃｓ溶液を静置させて吸着試験を行う。すなわち、非放射性Ｃｓ溶液に吸着剤を添加した後、シリンジを用いて上澄み溶液を回収液として回収する。その後、得られた回収溶液をメンブレンフィルターによってろ過処理することにより、吸着対象物質が除去されたろ液を得る。以下、この回収方法による吸着試験を、静置吸着試験という。

[0107] 本発明者は、Ｃｓ溶液として非放射性のセシウムを含む非放射性Ｃｓ溶液に対して、吸着剤を種々の材料に変えて静置吸着実験を行った。なお、非放射性Ｃｓ溶液の濃度は、実施例１０と同様に、０．１２８ｇ／１００ｍｌ＝１０００ｐｐｍとする。吸着剤としては、本発明による表面修飾パーライト、従来のパーライトであるロカヘルプ４３９、およびゼオライト試薬である試薬ＬＴＡ型ゼオライト（ゼオラムＡ－４、東ソー株式会社製）をそれぞれ１ｇの量で用いた。

[0108] 図２１Ａ、図２１Ｂ、および図２１Ｃはそれぞれ、Ｃｓ溶液に吸着剤を添加した後に、０時間静置、１時間静置、および２４時間静置させた場合の実験結果である。なお、静置吸着試験において０時間静置させる場合とは、非放射性Ｃｓ溶液に吸着剤を添加した直後に、回収液をろ過処理することを意味する。

[0109] 図２１Ａに示すように、非放射性Ｃｓ溶液に吸着剤を添加して０時間静置させた後のＣｓ濃度は、吸着剤が表面修飾パーライトの場合に２５２ｐｐｍ、パーライトの場合に１０００ｐｐｍ、ゼオライト試薬の場合に６８ｐｐｍになることが分かった。同様に、図２１Ｂに示すように、非放射性Ｃｓ溶液に吸着剤を添加して１時間静置させた後のＣｓ濃度は、吸着剤が表面修飾パーライトの場合に２５７ｐｐｍ、パーライトの場合に１０００ｐｐｍ、ゼオライト試薬の場合に７０ｐｐｍになることが分かった。さらに、図２１Ｃに示すように、非放射性Ｃｓ溶液に吸着剤を添加して２４時間静置させた後のＣｓ濃度は、吸着剤が表面修飾パーライトの場合に２６１ｐｐｍ、パーライトの場合に１０００ｐｐｍ、ゼオライト試薬の場合に７２ｐｐｍになることが分かった。

[0110] （実施例１２）

次に、本発明の実施例１２について説明する。実施例１２において使用する試験装置として、実施例１０における試験装置１を用いる。実施例１２においては、Ｃｓ溶液として放射性Ｃｓ溶液を用い、吸着カラム３０内の吸着剤３３を種々の材料に変えて吸着実験を行った。放射性Ｃｓ溶液中のＣｓの量は６００Ｂｑ／ｋｇ、溶液量は１００ｍｌとする。また、吸着剤３３としては、実施例１０におけると同様に、本発明による表面修飾パーライト、従来のパーライトであるロカヘルプ４３９、およびゼオライト試薬である試薬ＬＴＡ型ゼオライト（ゼオラムＡ－４、東ソー株式会社製）をそれぞれ１ｇの量で用いた。また、測定装置としては、ゲルマニウム半導体検出器を用いた。

[0111] 図２２は、Ｃｓ溶液を１Ｌ分循環させた場合の実験結果である。実施例１２による循環吸着試験において、Ｃｓ溶液を１Ｌ分循環させるのに要する時間は、実施例１０と同様、吸着剤３３が表面修飾パーライトの場合に約１３分間、パーライトの場合に約１５分、ゼオライト試薬の場合に約１８分であった。

[0112] 図２２に示すように、放射性Ｃｓ溶液を１Ｌ分循環させた後の放射能量は、吸着剤３３が表面修飾パーライトの場合に３．７Ｂｑ／ｋｇ、パーライトの場合に８１Ｂｑ／ｋｇ、ゼオライト試薬の場合に２Ｂｑ／ｋｇになることが分かった。なお、未処理とは、放射性Ｃｓ溶液に対して循環吸着試験を行っていない場合を意味する。この場合、放射能量は、６００Ｂｑ／ｋｇである。

[0113] 図２２に示すように、吸着カラム３０における吸着剤３３として、本発明による表面修飾パーライトを用いた場合においても、吸着対象物質を吸着できることが確認された。さらに、放射性Ｃｓの含有濃度は、実施例１０において用いた非放射性Ｃｓ溶液の濃度に比して極めて低く、いわゆる極希薄系である。このような極希薄系の溶液においても本発明による表面修飾パーライトによる吸着が可能となる。さらに、実施例１０と同様の効果を得ること

ができる。すなわち、本発明による表面修飾パーライトを用いれば、溶液への吸着剤の添加、および溶液のろ過処理という回収方法以外にも、吸着カラム３０を用いた回収方法も可能であることが確認された。

[0114] （実施例１３）

次に、本発明の実施例１３について説明する。実施例１３においては、実施例１１と同様にして、放射性Ｃｓ溶液を静置させて吸着試験を行う。すなわち、放射性Ｃｓ溶液に吸着剤を添加した後、シリンジを用いて上澄み溶液を回収液として回収する。その後、得られた回収溶液をメンブレンフィルターによってろ過処理することにより、吸着対象物質が除去されたろ液を得る。

[0115] 本発明者は、放射性Ｃｓ溶液に対して吸着剤を種々の材料に変えて静置吸着実験を行った。なお、放射性Ｃｓ溶液中の放射能量は、実施例１２と同様に６００Ｂｑ／ｋｇとする。吸着剤としては、本発明による表面修飾パーライト、従来のパーライトであるロカヘルプ４３９、およびゼオライト試薬である試薬ＬＴＡ型ゼオライト（ゼオラムＡ－４、東ソー株式会社製）をそれぞれ１ｇの量で用いた。

[0116] 図２３Ａ、図２３Ｂ、および図２３Ｃはそれぞれ、放射性Ｃｓ溶液に吸着剤を添加した後に、０時間静置、１時間静置、および２４時間静置させた場合の実験結果である。図２３Ａに示すように、放射性Ｃｓ溶液に吸着剤を添加して０時間静置させた後の放射能量は、吸着剤が表面修飾パーライトの場合に８．８Ｂｑ／ｋｇ、パーライトの場合に１７Ｂｑ／ｋｇ、ゼオライト試薬の場合に２Ｂｑ／ｋｇになることが分かった。同様に、図２３Ｂに示すように、放射性Ｃｓ溶液に吸着剤を添加して１時間静置させた後の放射能量は、吸着剤が表面修飾パーライトの場合に９．１Ｂｑ／ｋｇ、パーライトの場合に１０Ｂｑ／ｋｇ、ゼオライト試薬の場合に３．５Ｂｑ／ｋｇになることが分かった。未処理の場合には、６００Ｂｑ／ｋｇである。さらに、図２３Ｃに示すように、放射性Ｃｓ溶液に吸着剤を添加して２４時間静置させた後の放射能量は、吸着剤が表面修飾パーライトの場合に１２Ｂｑ／ｋｇ、パー

ライトの場合に３６Ｂｑ／ｋｇ、ゼオライト試薬の場合に４Ｂｑ／ｋｇになることが分かった。なお、未処理の場合においても、２４時間静置させた後に５９０Ｂｑ／ｋｇまで低減していることが確認された。

[0117] 以上、本発明の実施形態について具体的に説明したが、本発明は、上述した実施形態に限定されるものではなく、本発明の技術的思想に基づく各種の変形が可能である。例えば、上述の実施形態において挙げた数値はあくまでも例に過ぎず、必要に応じてこれと異なる数値を用いても良い。また、上述の実施形態により本発明が限定されるものではない。上述した各構成要素を適宜組み合わせて構成したものも本発明に含まれる。また、さらなる効果や変形例は、当業者によって容易に導き出すことができる。

産業上の利用可能性

[0118] 以上のように、本発明に係るパーライトおよびその製造方法、ならびに水処理方法および水処理材は、排水等から浄水を得るためのろ過に好適に用いられる。

符号の説明

[0119] １　試験装置

１０　容器

１１　Ｃｓ溶液

２０　チューブポンプ

３０　吸着カラム

３１　カラムケース

３２　ガラス繊維ろ紙

３３　吸着剤

３４　ガラスビーズ

請求の範囲

[請求項1] ゼオライトが形成された構造を有するパーライトであって、

前記パーライトと前記ゼオライトとの間で、前記パーライトの非晶質構造から前記ゼオライトの結晶構造へ連続的に変化している部分を有する

ことを特徴とするパーライト。

[請求項2] ゼオライトが形成された構造を有するパーライトであって、

前記パーライトの粉末に対して超音波を所定時間以上照射した後における前記パーライトの粉末の粒径分布の少なくとも一つのピークとなる粒径が、前記超音波を照射する前の前記パーライトの粉末における粒径分布の少なくとも一つのピークとなる粒径とそれぞれ略等しい

ことを特徴とするパーライト。

[請求項3] 前記パーライトの粉末に対して前記超音波を第１所定時間照射させた後における粒径分布の少なくとも一つのピークと、前記パーライトの粉末に対して前記超音波を前記第１所定時間より長い第２所定時間以上照射させた後における粒径分布の少なくとも一つのピークとが、それぞれ略等しいことを特徴とする請求項２に記載のパーライト。

[請求項4] アルミニウム塩が溶解されたアルカリ金属水酸化物の水溶液に、パーライトを投入して混合させる調製工程と、

前記調製工程で得られた溶液を加熱する加熱工程と、

を含むことを特徴とするパーライトの製造方法。

[請求項5] 前記アルカリ金属水酸化物の水溶液の濃度が、０．３ｍｏｌ／Ｌ以上１．０ｍｏｌ／Ｌ以下であることを特徴とする請求項４に記載のパーライトの製造方法。

[請求項6] 請求項１～３のいずれか１項に記載のパーライトを用いて、

水溶液中のＡｌ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｃｄ、Ｐｂ、Ｃｓ、およびＳｒからなる群から選ばれた少なくとも１種類の元素を吸着処理する

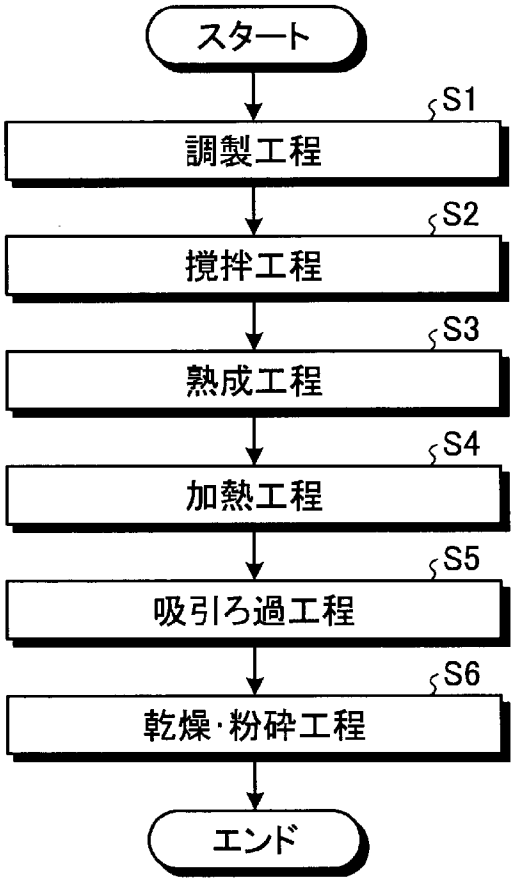
ことを特徴とする水処理方法。

[請求項7] 請求項１～３のいずれか１項に記載のパーライトを含む水処理材であって、

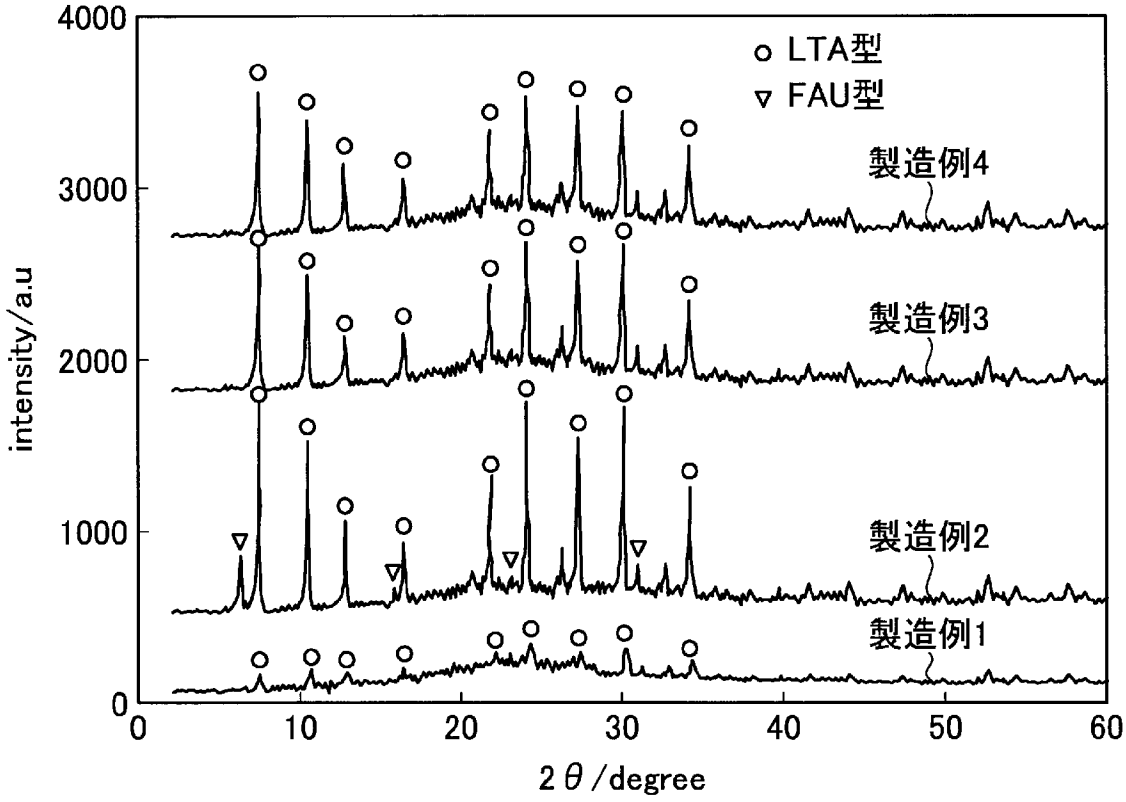
水溶液中のＡｌ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｃｄ、Ｐｂ、Ｃｓ、およびＳｒからなる群から選ばれた少なくとも１種類の元素を吸着可能に構成されている

ことを特徴とする水処理材。

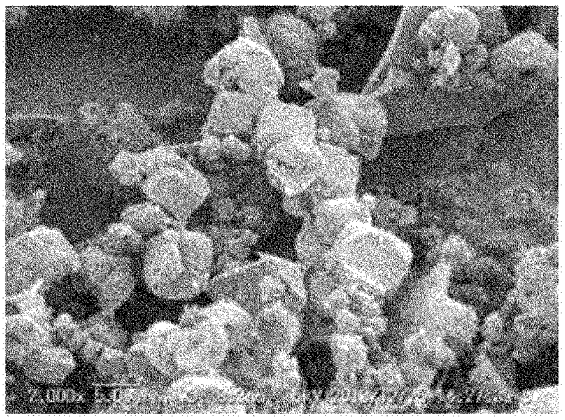
[図1]



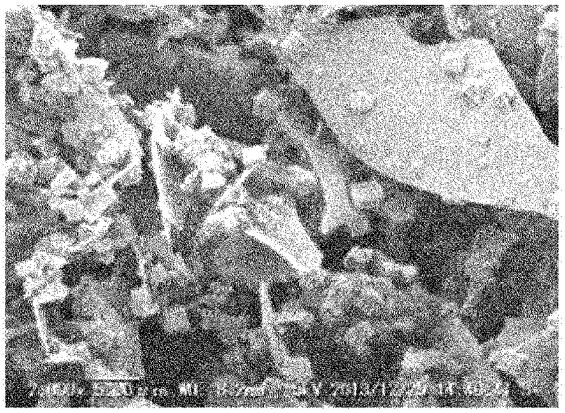
[図2]


4000
3000
2000
1000
0
intensity/a.u
0
10
20
30
40
50
60
2θ/degree
○ LTA型
▽ FAU型
製造例4
製造例3
製造例2
製造例1

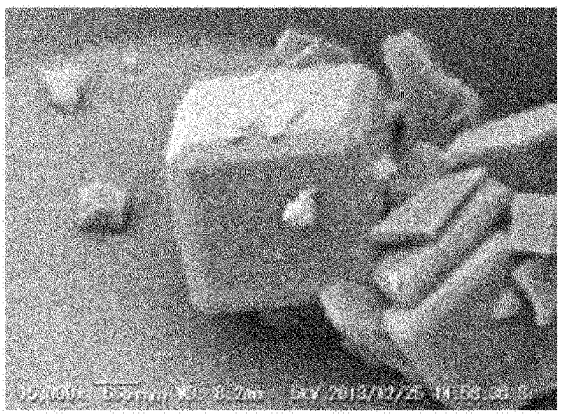
[図3A]



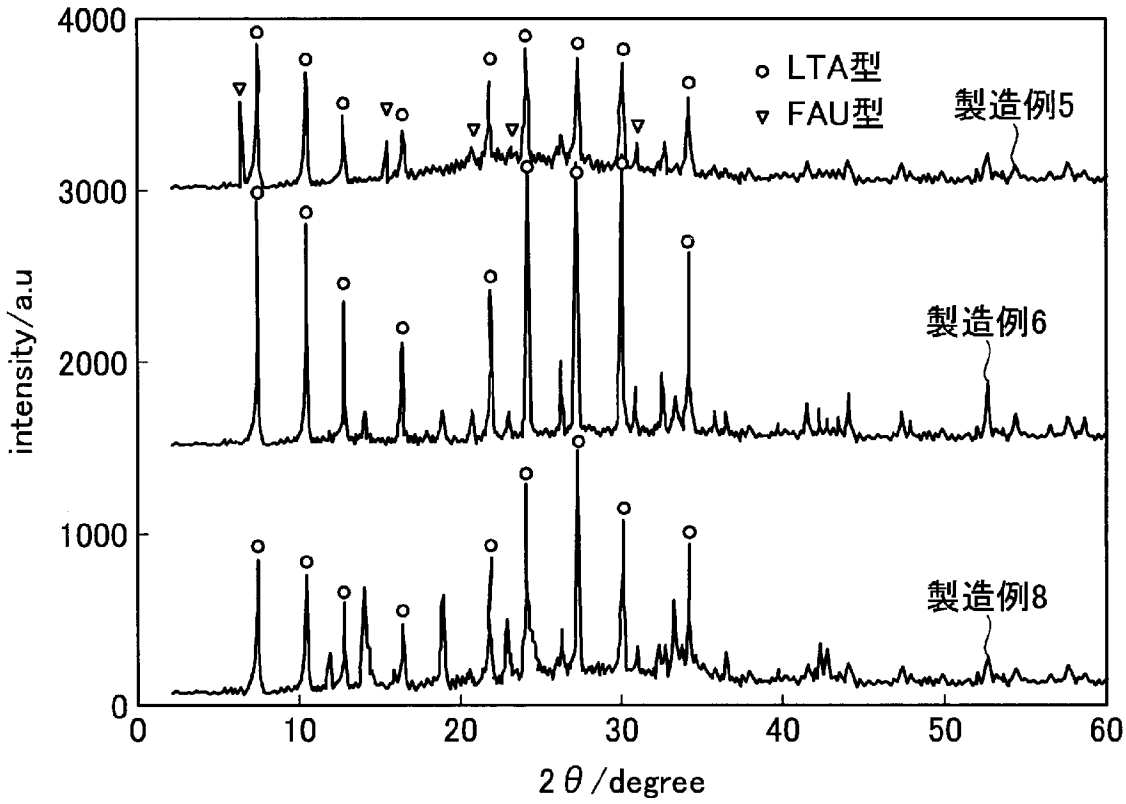
[図3B]



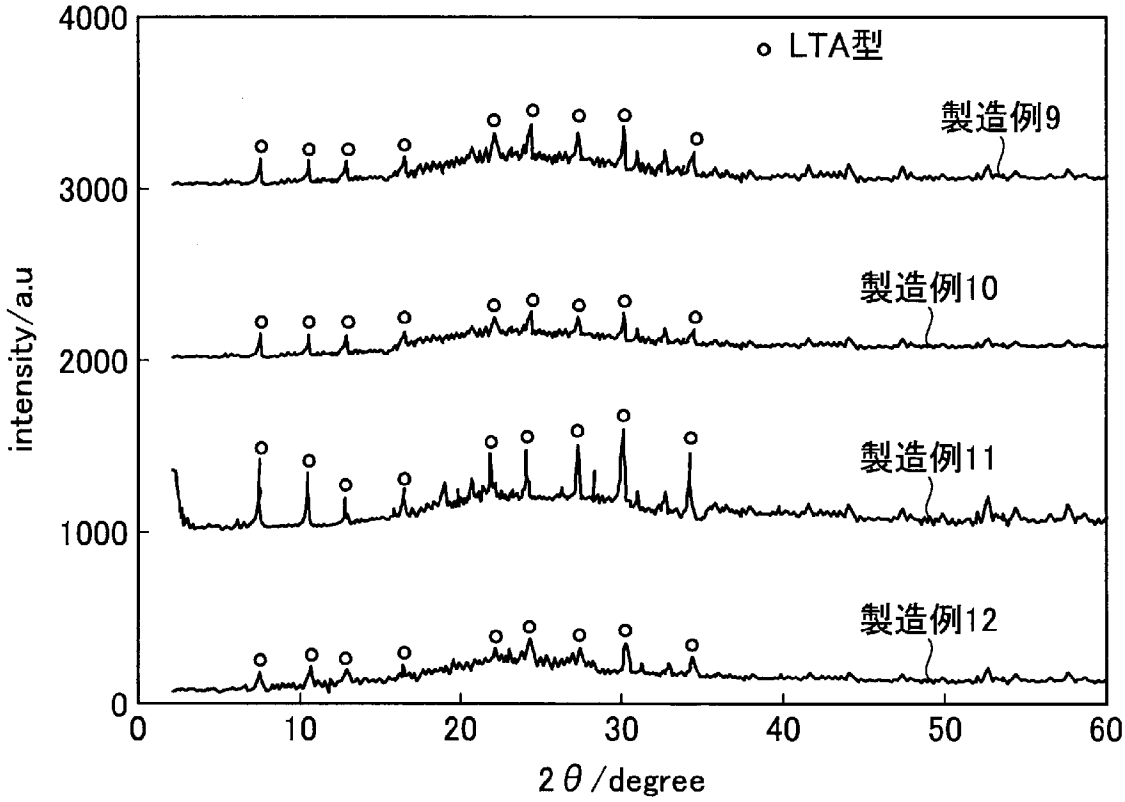
[図3C]



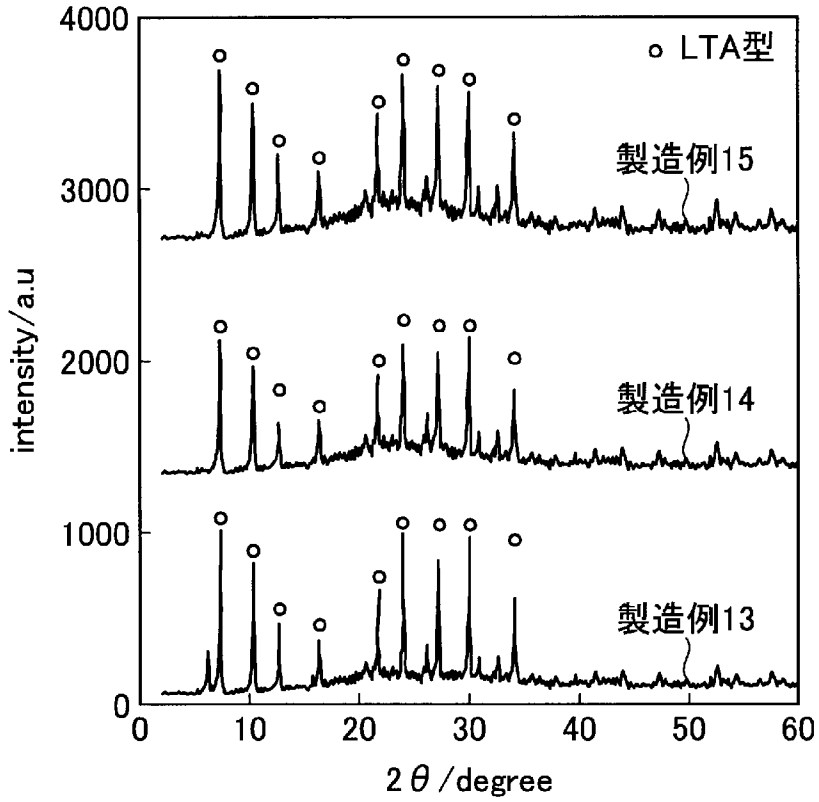
[図4]


4000
3000
2000
1000
0
intensity/a.u
0
10
20
30
40
50
60
2θ/degree
LTA型
FAU型
製造例5
製造例6
製造例8

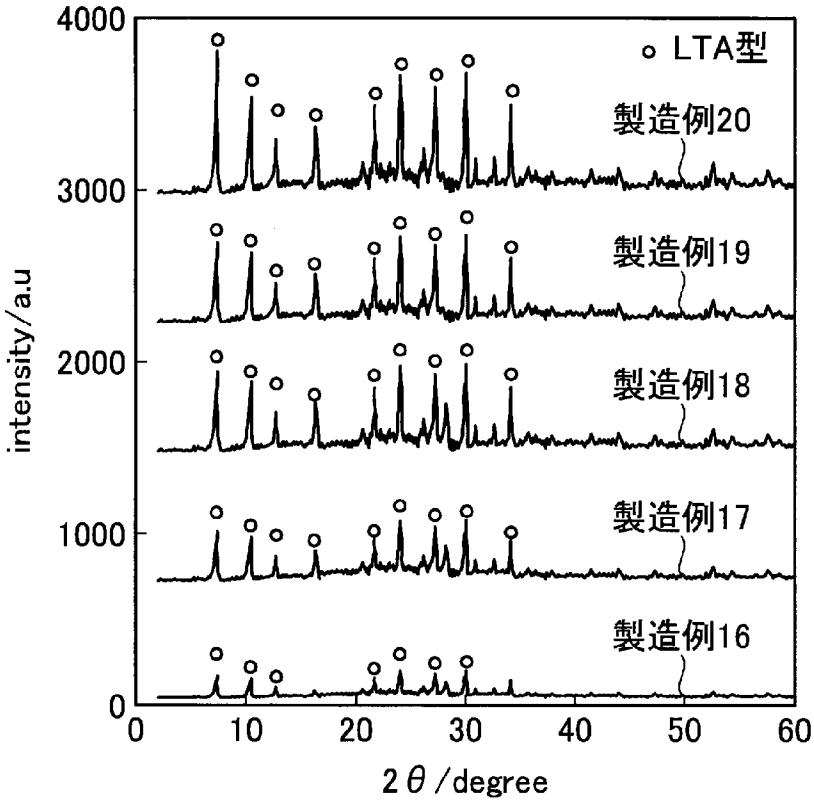
[図5]


4000
3000
2000
1000
0
intensity/a.u
0
10
20
30
40
50
60
2θ/degree
LTA型
製造例9
製造例10
製造例11
製造例12

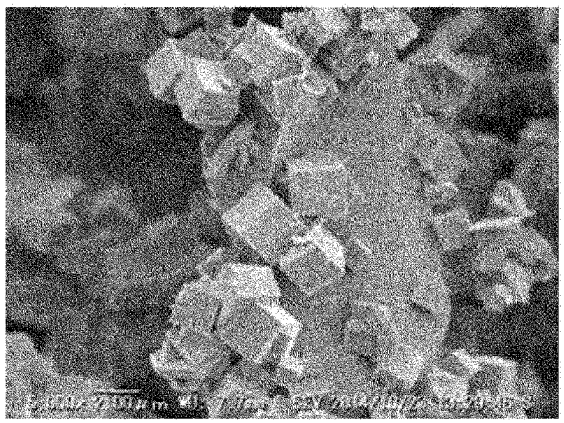
[図6]


4000
3000
2000
1000
0
intensity/a.u
0
10
20
30
40
50
60
2θ/degree
LTA型
製造例15
製造例14
製造例13

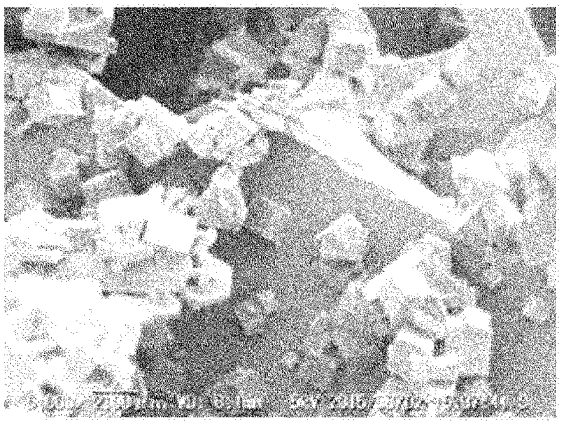
[図7]


4000
3000
2000
1000
0
intensity/a.u
0
10
20
30
40
50
60
2θ/degree
LTA型
製造例20
製造例19
製造例18
製造例17
製造例16

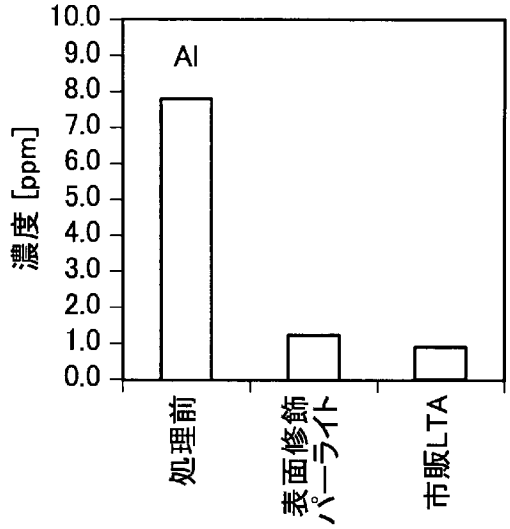
[図8]



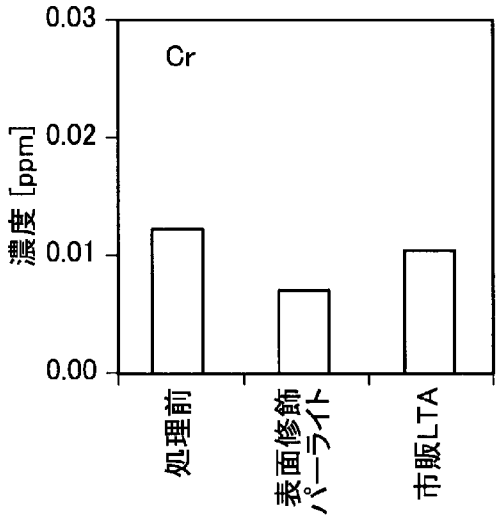
[図9]



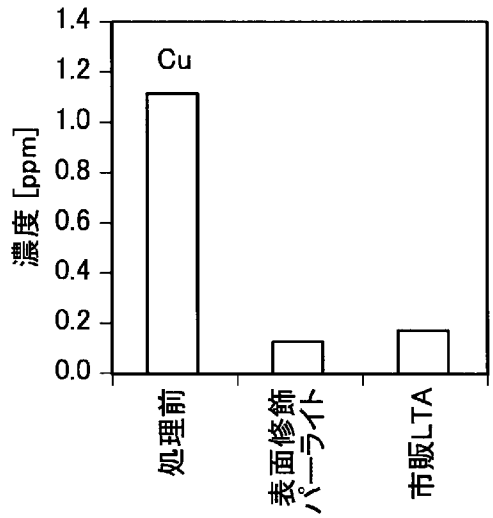
[図10A]



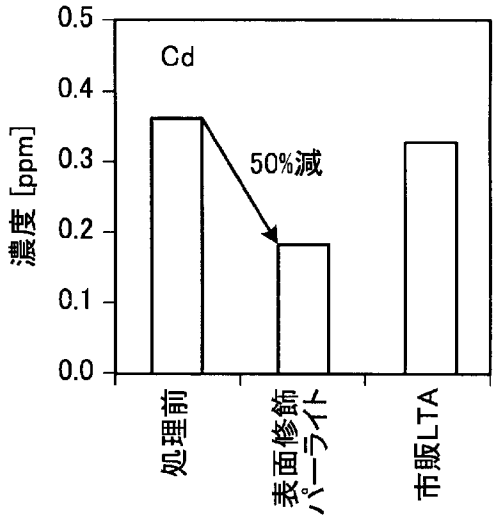
[図10B]



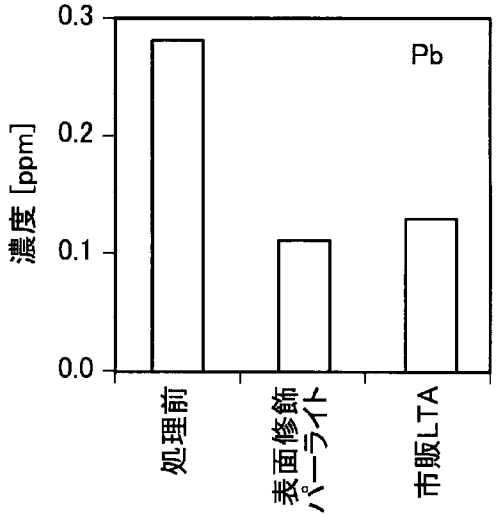
[図10C]



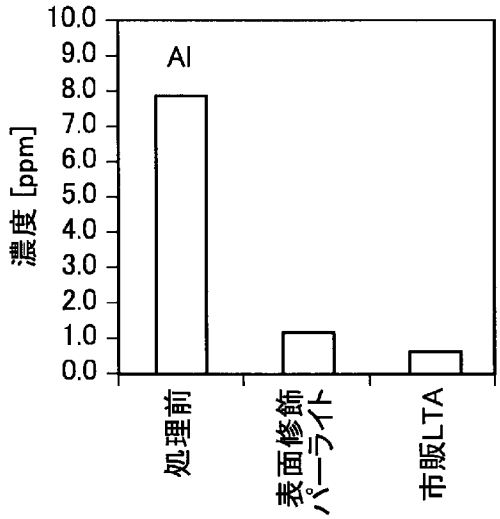
[図10D]


Cd
50%減
濃度 [ppm]
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
処理前
表面修飾パーライト
市販LTA

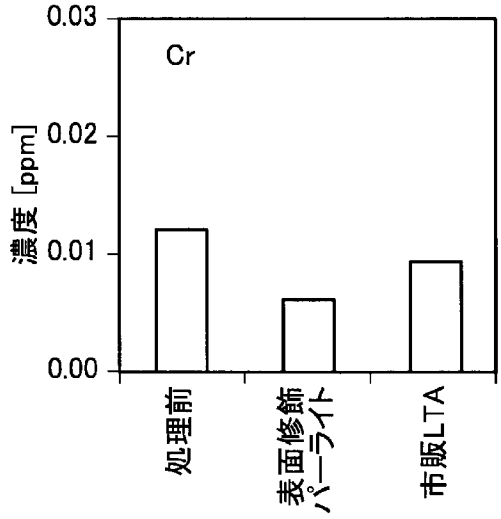
[図10E]


Pb
濃度 [ppm]
0.3
0.2
0.1
0.0
処理前
表面修飾パーライト
市販LTA

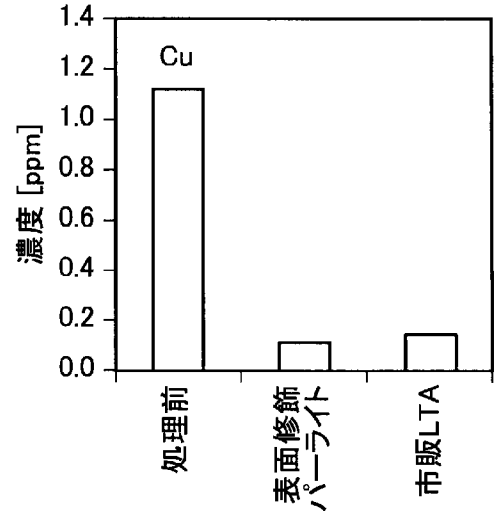
[図11A]



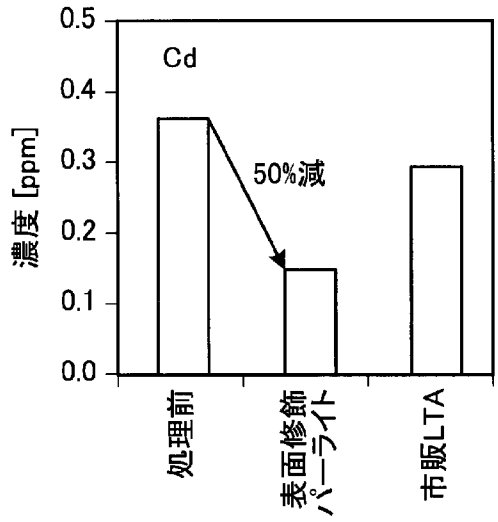
[図11B]



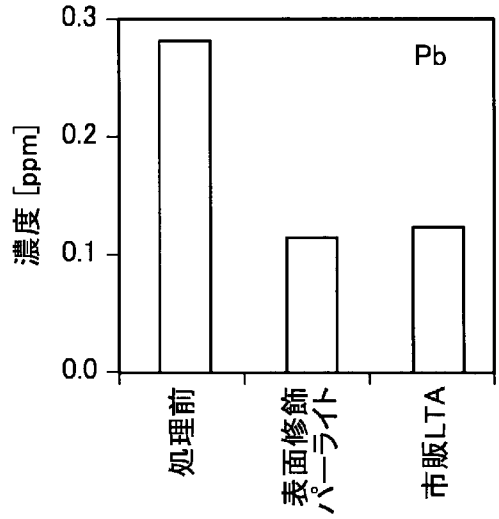
[図11C]



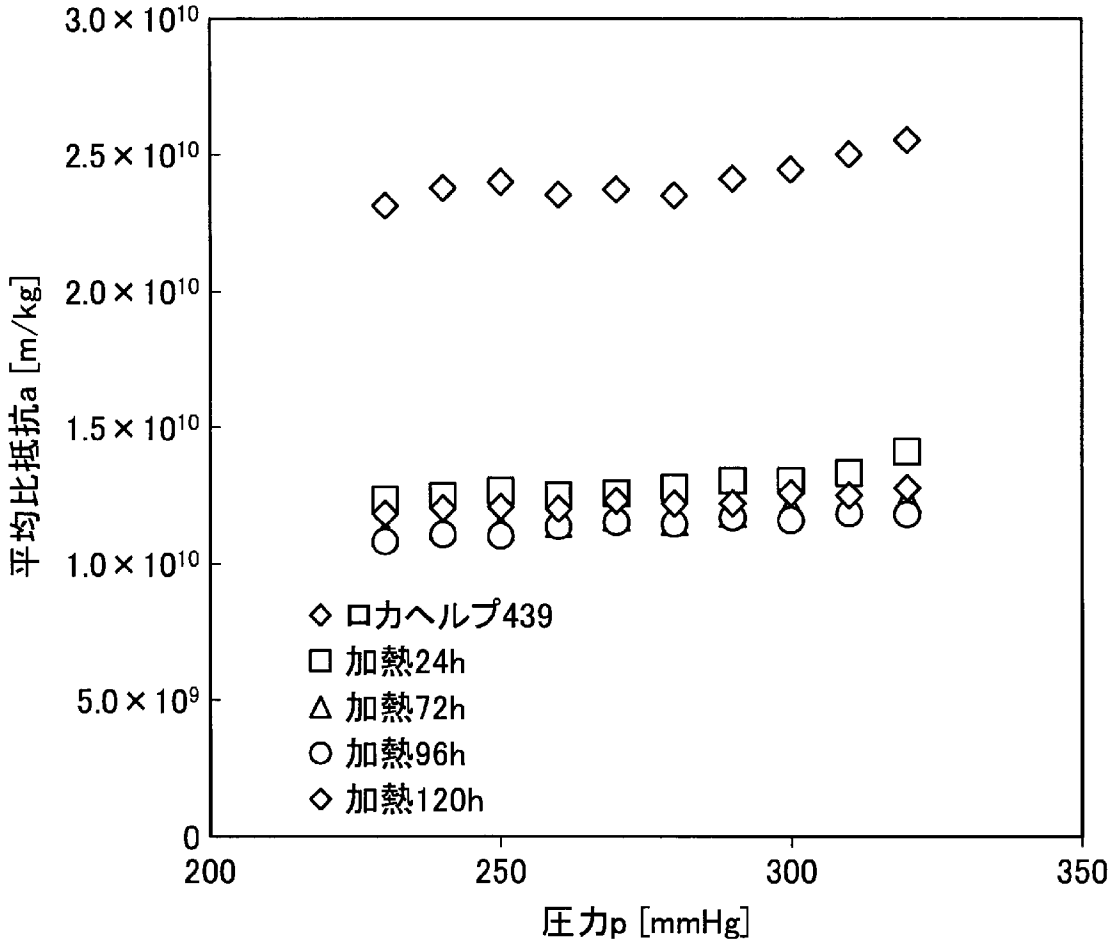
[図11D]


Cd
50%減
濃度 [ppm]
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
処理前
表面修飾パーライト
市販LTA

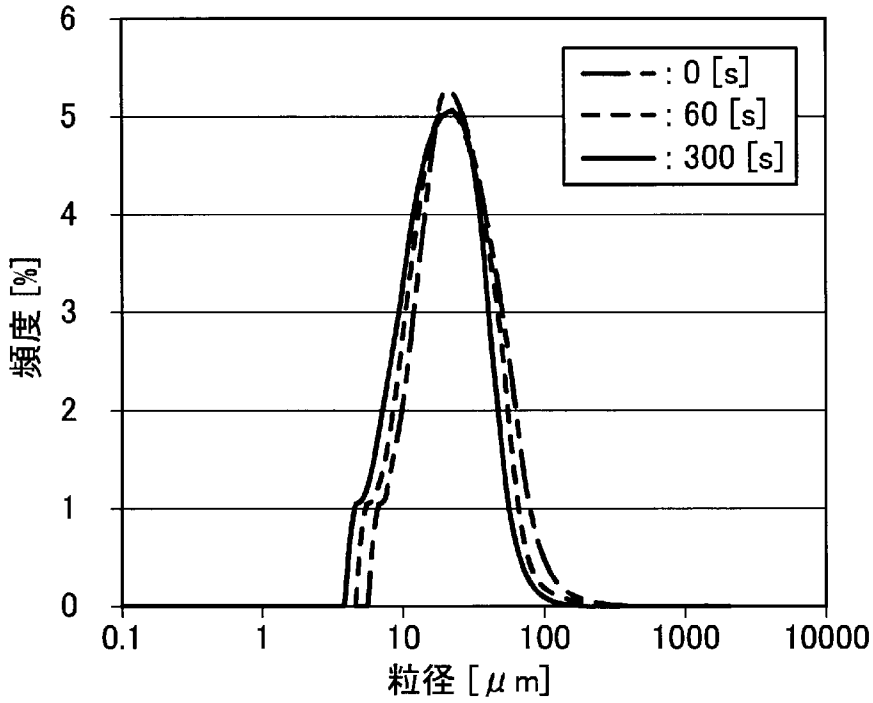
[図11E]


Pb
濃度 [ppm]
0.3
0.2
0.1
0.0
処理前
表面修飾パーライト
市販LTA

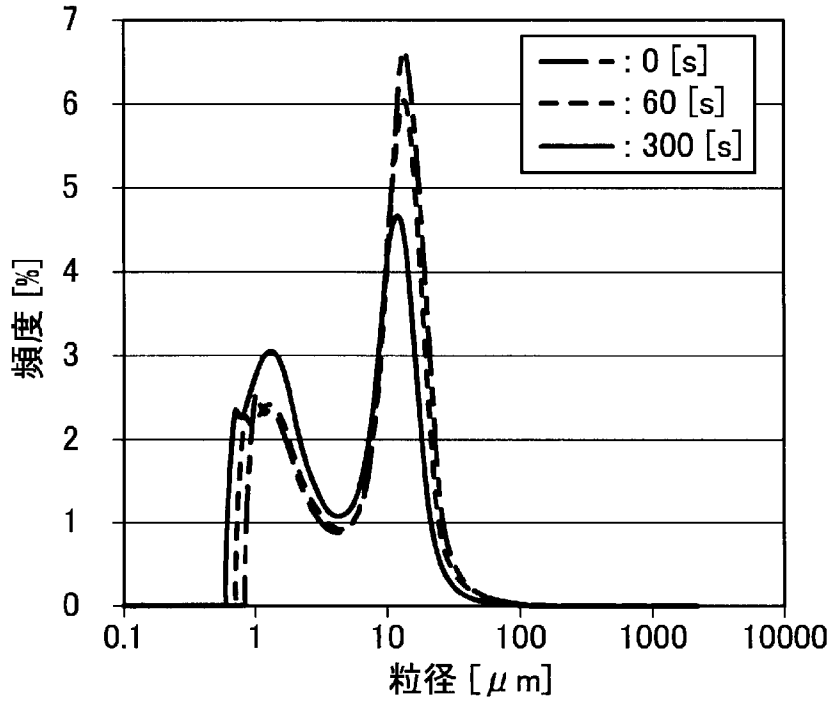
[図12]


3.0×10^10
2.5×10^10
2.0×10^10
1.5×10^10
1.0×10^10
5.0×10^9
0
200
250
300
350
平均比抵抗a [m/kg]
圧力p [mmHg]
◇ ロカヘルプ439
□ 加熱24h
△ 加熱72h
○ 加熱96h
◇ 加熱120h

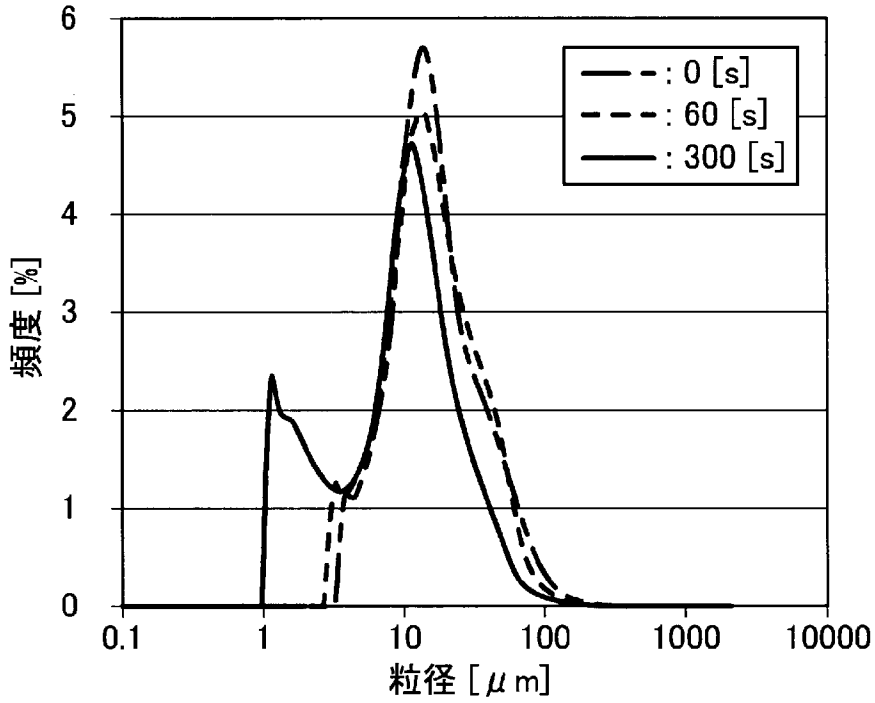
[図13]


6
5
4
3
2
1
0
頻度 [%]
0.1
1
10
100
1000
10000
粒径 [μm]
: 0 [s]
: 60 [s]
: 300 [s]

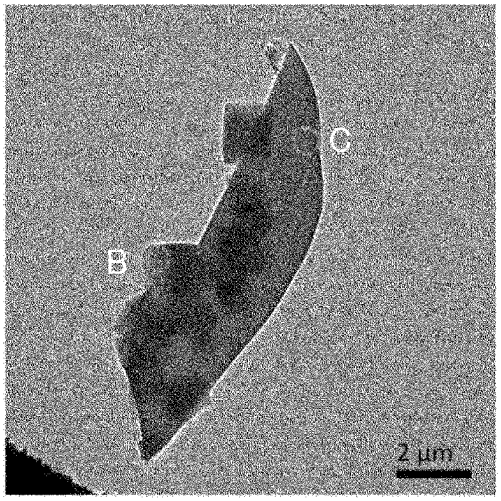
[図14]


7
6
5
4
3
2
1
0
頻度 [%]
0.1
1
10
100
1000
10000
粒径 [μm]
: 0 [s]
: 60 [s]
: 300 [s]

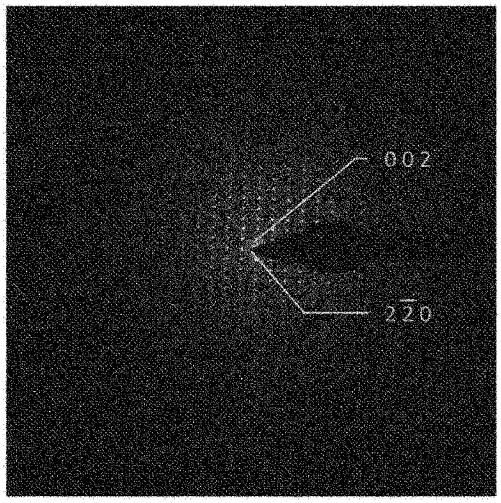
[図15]



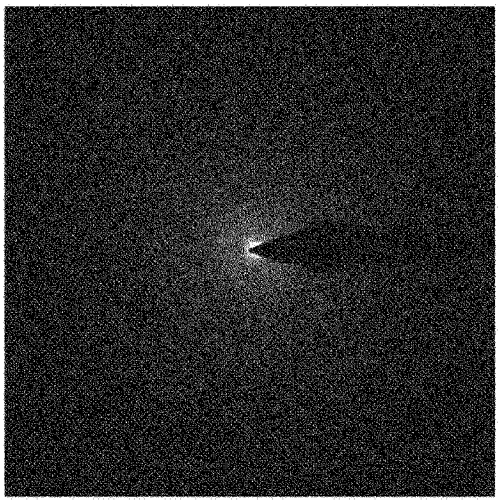
[図16A]



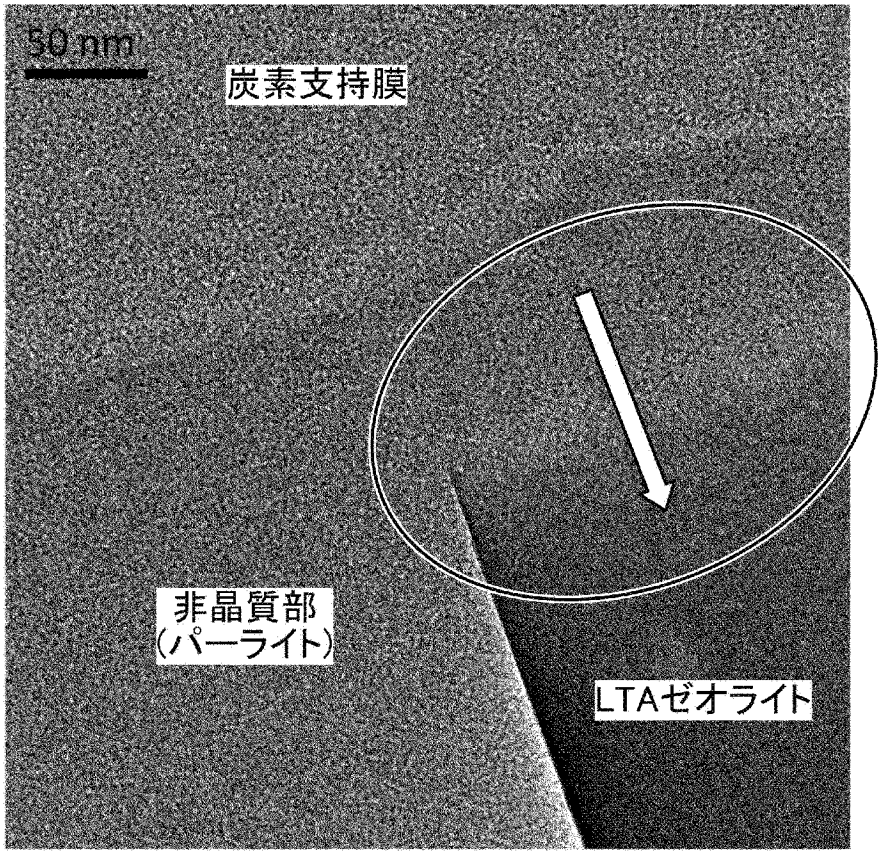
[図16B]



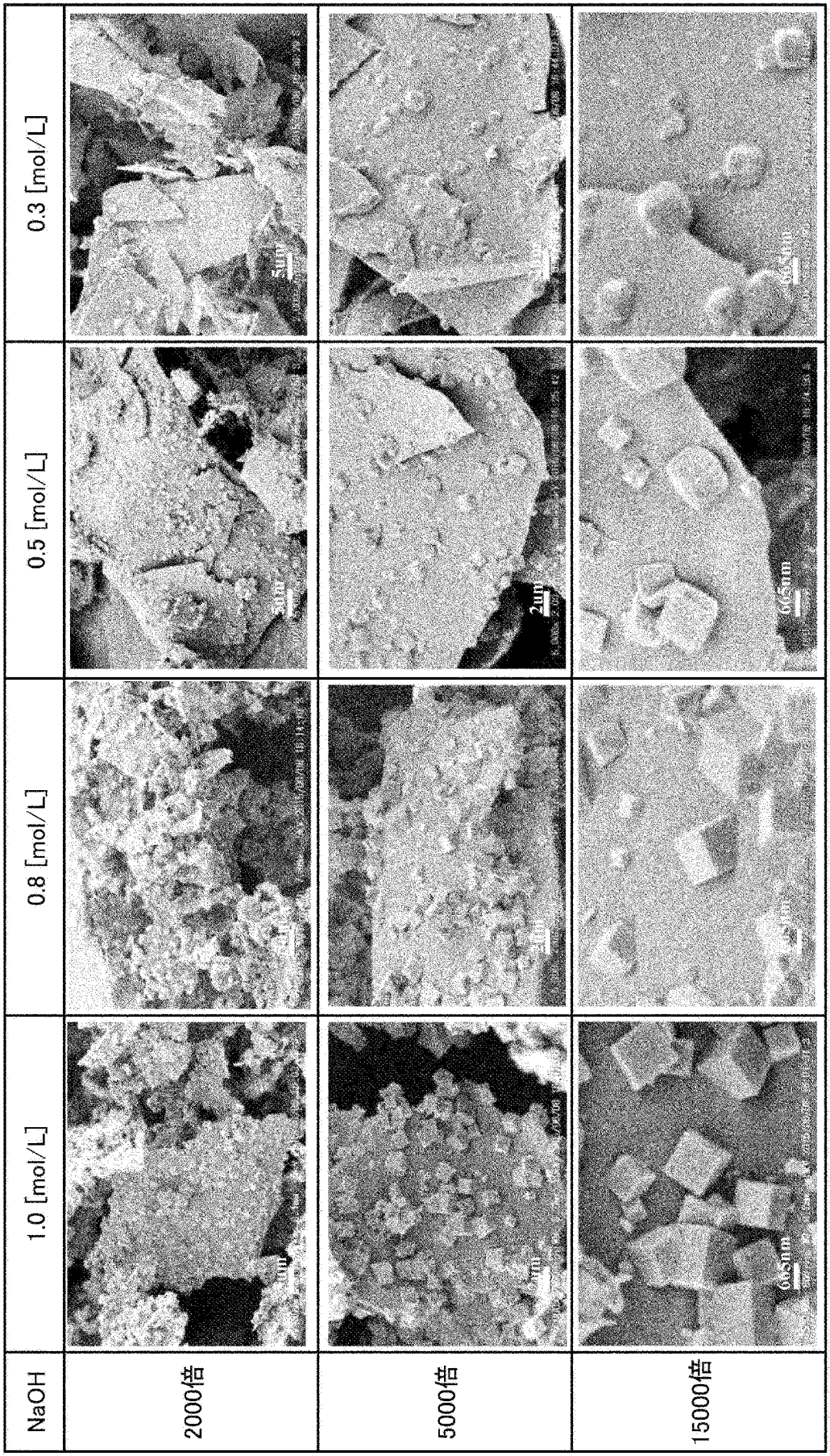
[図16C]



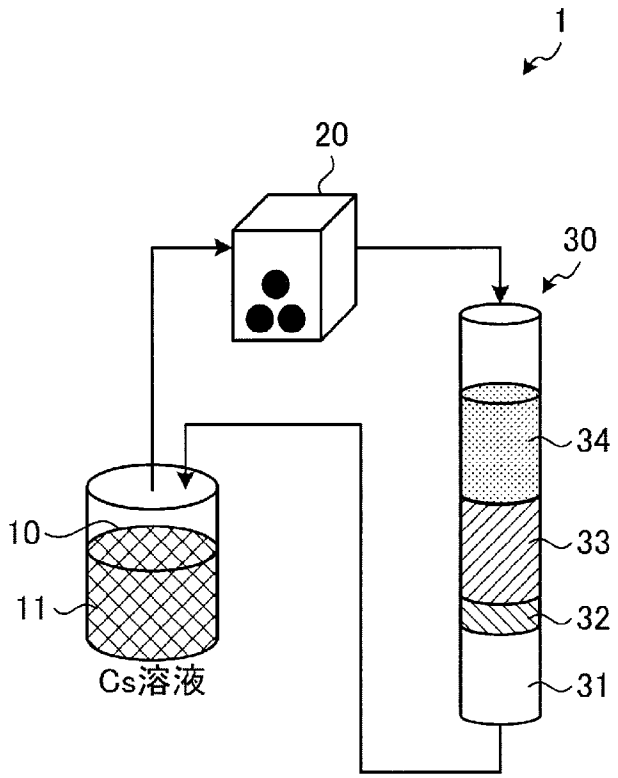
[図17]



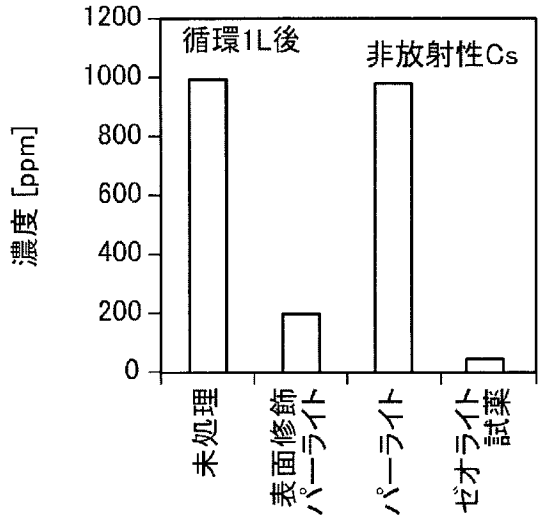
[図18]



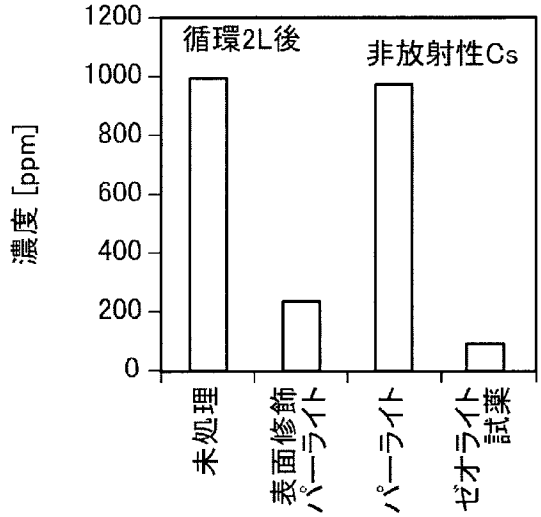
[図19]



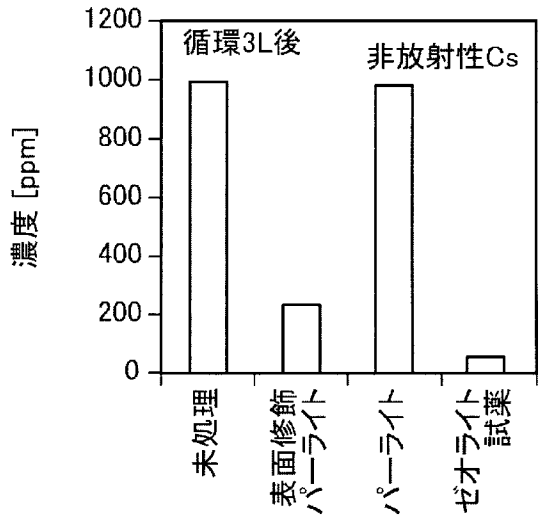
[図20A]



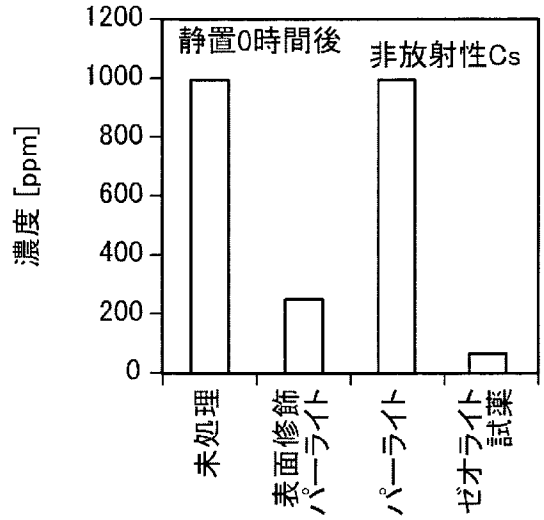
[図20B]



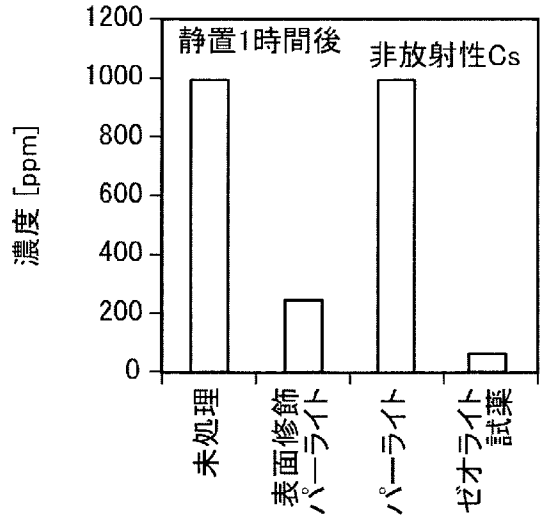
[図20C]



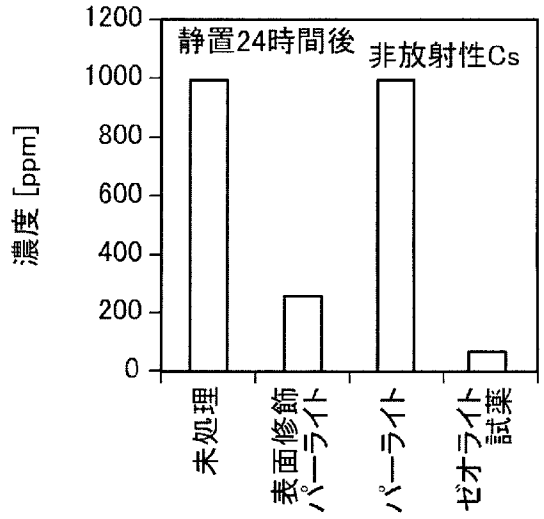
[図21A]



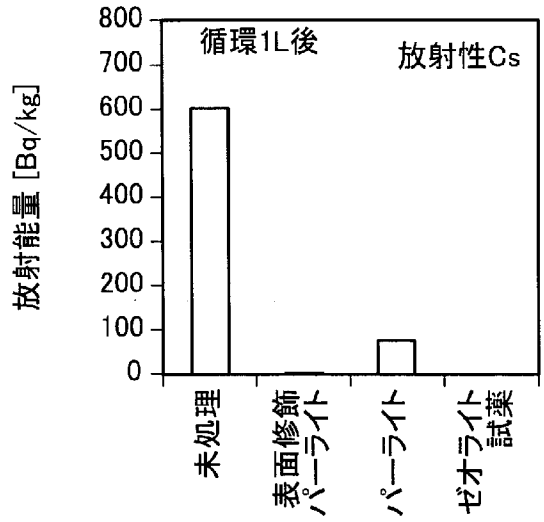
[図21B]



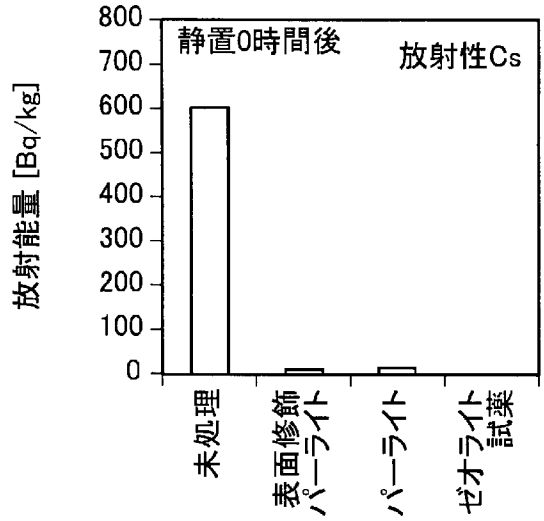
[図21C]



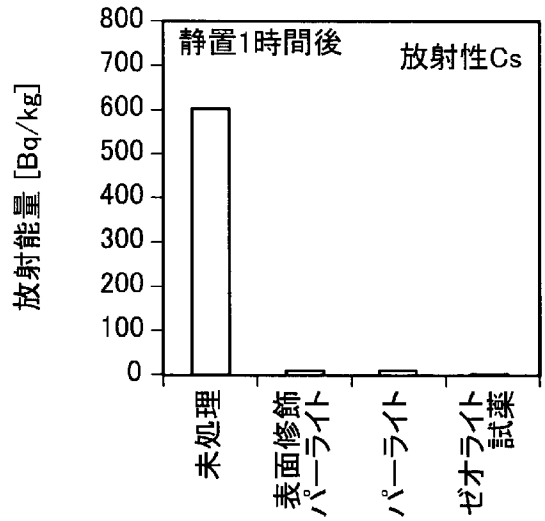
[図22]


循環1L後
放射性Cs
放射能量 [Bq/kg]
800
700
600
500
400
300
200
100
0
未処理
表面修飾パーライト
パーライト
ゼオライト試薬

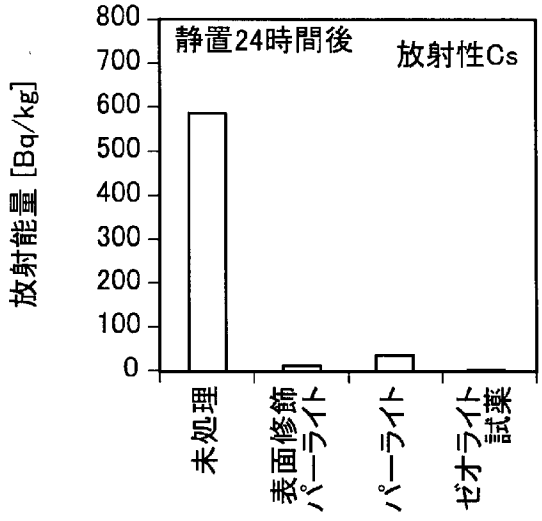
[図23A]



[図23B]



[図23C]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/046539

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C01B33/26(2006.01)i, B01J20/12(2006.01)i, B01J20/30(2006.01)i, C01B39/02(2006.01)i, C02F1/28(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl. C01B33/26, B01J20/12, B01J20/30, C01B39/02, C02F1/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018
Registered utility model specifications of Japan 1996-2018
Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/REGISTRY(STN), JSTPlus(JDreamIII), JST7580(JDreamIII), JSTChina(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	笠井 誠 ほか, ゼオライト表面修飾パーライトの合成と重金属除去, 粉体粉末冶金協会講演概要集 平成27年度秋季大会, 20 November 2015, p. 40, entire text (KASAI, Makoto et al), non-official translation (Synthesis of modified pearlite on zeolite surface and heavy metal removal, Lecture Abstracts of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, Autumn Conference 2015)	1-7 4-7
X Y	笠井 誠 ほか, パーライトを用いたゼオライトの合成と重金属吸着能の評価, 公益社団法人日本セラミックス協会 第28回秋季シンポジウム講演予稿集, 01 September 2015, 2R20, entire text (KASAI, Makoto et al, The Ceramic Society of Japan), non-official translation (Evaluation of synthesis of zeolite using perlite and heavy metal adsorption capacity, Proceedings of the 28th Autumn Symposium Lecture)	1-7 4-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
13 March 2018	27 March 2018
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/046539

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	KROL, M. et al., Low-temperature synthesis of zeolite from perlite waste-part II: characteristics of the products, Materials Science-Poland, 2014, vol. 32, no. 4, pp. 526-532, particularly, 2.Experimental, 3.Results and discussion	1-3 4-7
X Y	PICHOR, W. et al., Synthesis of the zeolites on the lightweight aluminosilicate fillers, Materials Research Bulletin, 31 August 2013, vol. 49, pp. 210-215, particularly, 1.Introduction, 2.Experimental, 3.Results and discussion	1-3 4-7
X Y	JP 2001-278620 A (TAIHEIYO CEMENT CORPORATION) 10 October 2001, claims, paragraph [0020] (Family: none)	1-3 4-7
Y	JP 2014-237552 A (NAGASAKI KOGYO KK) 18 December 2014, paragraph [0046] & JP 5439621 B1	6, 7

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０４６５３９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01B33/26(2006.01)i, B01J20/12(2006.01)i, B01J20/30(2006.01)i, C01B39/02(2006.01)i, C02F1/28(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01B33/26, B01J20/12, B01J20/30, C01B39/02, C02F1/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN), JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	笠井　誠　ほか，ゼオライト表面修飾パーライトの合成と重金属除去，粉体粉末冶金協会講演概要集　平成２７年度秋季大会，2015.11.20，第４０頁，全文	1-7 4-7
X Y	笠井　誠　ほか，パーライトを用いたゼオライトの合成と重金属吸着能の評価，公益社団法人日本セラミックス協会　第２８回秋季シンポジウム講演予稿集，2015.09.01，２Ｒ２０，全文	1-7 4-7

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１３．０３．２０１８	２７．０３．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｇ　４０３５
小野　久子
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	KROL, M. et al., Low-temperature synthesis of zeolite from perlite waste - Part II: characteristics of the products, Materials Science-Poland, 2014, Vol.32, No.4, p.526-532, 特に 2.Experimental, 3.Results and discussion	1-3 4-7
X Y	PICHOR, W. et al., Synthesis of the zeolites on the lightweight aluminosilicate fillers, Materials Research Bulletin, 2013.08.31, Vol.49, p.210-215, 特に 1.Introduction, 2.Experimental, 3.Results and discussion	1-3 4-7
X Y	JP 2001-278620 A (太平洋セメント株式会社) 2001.10.10, 特許請求の範囲、［００２０］（ファミリーなし）	1-3 4-7
Y	JP 2014-237552 A (長崎工業株式会社) 2014.12.18, ［００４６］ & JP 5439621 B1	6,7