

(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  
2014 年 1 月 16 日(16.01.2014)



(10) 国際公開番号  
**WO 2014/010417 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*B01J 20/30* (2006.01) *B01J 20/04* (2006.01)  
*B01J 20/02* (2006.01) *G21F 9/12* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/067498
- (22) 国際出願日: 2013 年 6 月 26 日(26.06.2013)
- (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 2012-154518 2012 年 7 月 10 日(10.07.2012) JP
- (71) 出願人: 東亜合成株式会社(TOAGOSEI CO., LTD.)  
[JP/JP]; 〒1058419 東京都港区西新橋一丁目 1 4  
番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 平岡 秀樹(HIRAOKA Hideki); 〒4550026  
愛知県名古屋市港区昭和町 8 番地 東亜合成株  
式会社内 Aichi (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,  
IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,  
LT, 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, 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, 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:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING CESIUM ADSORBENT, AND CESIUM ADSORBENT

(54) 発明の名称: セシウム吸着材の製造方法およびセシウム吸着材

(57) Abstract: [Problem] To provide a method for manufacturing a cesium adsorbent with no ferrocyanide precipitate even when a cesium adsorbent containing a ferrocyanide having high cesium adsorbing performance contacts contaminated salt-containing water having a low cesium-ion concentration. [Solution] A method for manufacturing a cesium adsorbent characterized in causing a solid containing a poorly water-soluble ferrocyanide metal compound to first be contacted by a processing fluid containing an inorganic polymer flocculant, then by an alkali solution having a pH of 7-10, and/or by a processing fluid containing a surfactant.

(57) 要約: 【課題】高いセシウム吸着性能を有するフェロシアン化合物を含有するセシウム吸着材を、塩分を含みかつセシウムイオン濃度が低い汚染水と接触した場合でも、フェロシアン化合物の溶出が少ないセシウム吸着材の製造方法を提供することを目的とする。【解決手段】水難溶性フェロシアン化金属化合物を含有する固体に、無機高分子系凝集剤を含む処理液を接触させた後、さらに、pHが7～10のアルカリ溶液を接触させる、および／または界面活性剤を含む処理液を接触させることを特徴とするセシウム吸着材の製造方法。



WO 2014/010417 A1

## 明 細 書

### 発明の名称：セシウム吸着材の製造方法およびセシウム吸着材 技術分野

[0001] 本発明はセシウム吸着材の製造方法およびセシウム吸着材に関する。さらに詳しくは、セシウム吸着能が高く、シアン化合物の溶出量が少ない吸着材であり、セシウム以外の陽イオンを多量に含有し、かつセシウム濃度が低い廃液からも、効率的にセシウムを除去することができるセシウム吸着材の製造方法に関するものである。

### 背景技術

[0002] 使用済み核燃料の再処理施設のような原子力利用に関連した施設から発生する廃液から、放射性セシウムの回収および除去について様々な方法が検討されている。放射性セシウムは、ウラン235等の核分裂反応によって生成するが、半減期が長く、かつ溶出しやすいアルカリ金属であるため、原子力施設の各種処理液に含まれている。セシウムを含む廃液中に他の陽イオンが共存しない場合は特定のゼオライトを用いることでセシウムを吸着除去することが知られている。

しかしながら、放射性セシウムを含む廃液や処理水が、海水やため池などに流出した場合には、共存する多量なナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属およびカルシウムなどのアルカリ土類金属が含まれる。このような場合ゼオライトでは、高い選択率でセシウムを吸着除去することができないため、効率的に放射性セシウムを取り除く方法が切望されている。

[0003] 海水のように他の金属イオンが多く共存する液体から、放射性セシウムを取り除くための手段として、水難溶性フェロシアン化金属化合物がセシウム吸着能力に優れることは、よく知られている。しかしながら、一般的に水難溶性フェロシアン化金属化合物は微粉末で一次粒子径が50 nmから100 nm程度であるため、そのまま吸着材として使用すると水に分散するため、全量回収するのは困難であり、ろ過材として吸着塔などに用いることは難し

い。そのため、多孔質の構造をした物質などに水難溶性フェロシアン化金属化合物を担持させて使用することが検討されている。

[0004] 例えば、特許文献1には、水難溶性フェロシアン化金属化合物を活性炭の細孔内に沈着させた可燃性セシウム吸着材を使用することが記載されている。

また、特許文献2には、セシウムの吸着能が高く、多孔性担体の細孔内に銅塩系水難溶性ヘキサシアノ鉄(ⅠⅠ)酸塩(別名：フェロシアン化銅)を担持したセシウム吸着材について記載されている。

しかしながら、特許文献1においては、活性炭の細孔内に沈着する水難溶性フェロシアン化金属化合物の割合が少ないため、活性炭の単位体積あたりのフェロシアン化金属化合物の担持量が少なく、そのためフェロシアン化金属化合物が担持された活性炭は、放射性廃棄物が少量であれば有用であるが、特に多量のセシウム含有水に含まれるセシウムを吸着処理する場合には、フェロシアン化金属化合物が担持された活性炭も多量に必要となり、放射性廃棄物の量が増えるという問題がある。

同じように、特許文献2におけるフェロシアン化銅(別名：ヘキサシアノ鉄(ⅠⅠ)酸銅)担持多孔性樹脂においても、多孔性樹脂に担持するフェロシアン化銅の割合が少なく、放射性廃棄物が少量であれば有用であるが、特に多量の処理液についてセシウムを吸着処理する場合には、上記と同様な理由で放射性廃棄物が増える問題がある。

[0005] これに対し、本発明者らは金属酸化物をバインダーとして水難溶性フェロシアン化金属化合物を顆粒状に固め、ろ過材として用いることができるセシウム吸着材を提案している。特許文献1や特許文献2の方法で得られるセシウム吸着材は、水難溶性フェロシアン化金属化合物の含有量が吸着材全重量に対し、数%から多くても20%程度にとどまるのに対し、この方法では吸着材全体に対する水難溶性フェロシアン化金属化合物の割合を50%以上にすることが容易にでき、吸着容量を大幅に高めることが可能である。

[0006] 一方、本発明者らが水難溶性フェロシアン化金属を用いたセシウム吸着に

関する実験を行ったところ、特許文献 1 および特許文献 2 に記載された方法のように多孔質の基材に水難溶性フェロシアン化金属化合物を担持する方法や、本発明者らによる水難溶性フェロシアン化金属化合物をバインダーで固める方法のいずれの場合においても、これらをセシウムを除去する工程に使用すると、セシウム除去後の水にフェロシアン化物イオンが溶出してくることが判った。さらに詳細に調べると、海水など塩分を含む水溶液からセシウムを吸着除去する場合、さらにはセシウムイオン濃度が低い水溶液からセシウムを吸着除去すると、フェロシアン化物イオンがより多く溶出しやすくなるということを見出した。また従来から知られているように pH が高い液の中では水難溶性フェロシアン化金属が分解しやすく、その結果フェロシアン化物イオンが多く溶出する。

[0007] フェロシアン化物イオンは配位子としてシアン化物イオンを含んでおり、フェロシアン化物イオンが環境中で分解して有毒な遊離シアンが発生する恐れがあり、排出濃度を下げなければならない。たとえば日本国の水質汚濁防止法において、排水基準を定める省令第 1 条別表第 1 に記載の有害物質の基準の内、シアンに関する排水基準値は全シアン量として  $1 \text{ mg/L}$  であり、この値を超える排水を環境中に排出することはできない。この全シアンには錯体ではないそれ自体が猛毒であるシアン化物イオンのみならず、フェロシアン化物やその中心金属である鉄が酸化したフェリシアン化物に配位子として存在するシアンも対象となるので、セシウムを吸着除去した後の水は全シアン濃度を基準値未満とする必要がある。

[0008] 水難溶性フェロシアン化金属化合物を安定化する方法として、特許文献 3 においてはフェロシアン化鉄系顔料である紺青を含有する粉末にクエン酸やリンゴ酸などの  $\alpha$ -オキシカルボン酸を吸着させることで、紺青の退色を抑制できることが記載されている。

しかし、本発明者らが水難溶性フェロシアン化金属化合物の一種で青色顔料として製造されている紺青を使用して作成したセシウム吸着材に、これらの  $\alpha$ -オキシカルボン酸を吸着処理して実験してみたところ、フェロシアン

化物溶出抑制には期待した効果がなかった。このことから、この方法は着色用の顔料として塗布された後の青色の退色防止には有効であっても、海水のように多くのアルカリ金属イオンなどが存在する環境では有効ではないと言える。

- [0009] 国立大学法人東京工業大学の竹下らはセシウム入りの水にフェロシアン化鉄を分散した後に、凝集沈殿剤を加えてセシウムを吸着したフェロシアン化鉄を凝集沈殿させてから沈殿物を取り除くことでセシウムを除去する方法を報告している（例えば非特許文献1）。この場合、凝集沈殿剤はポリ塩化アルミニウムを使用することも可能であるが、一般に広く知られている凝集沈殿剤として利用したに過ぎない。また、フェロシアン化鉄をセシウムを含む水に入れてセシウムを吸着させた後に凝集沈殿剤が加えられるので、本発明のような効果を期待することはできない。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0010] 特許文献1：特開平2-207839号公報  
特許文献2：特開平11-76807号公報  
特許文献3：特開2004-91645号公報

### 非特許文献

- [0011] 非特許文献1：竹下 健二，尾形 剛志，日本イオン交換学会誌 Vol. 23  
(1) p1-5 (2012)

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0012] 本発明は、上記の状況を鑑み、水難溶性フェロシアン化金属化合物を含むセシウム吸着材をセシウムの除去に使用する際に、フェロシアン化物イオンの溶出を極めて少なくすることができる、セシウム吸着材の製造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

[0013] 本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、水難溶性フェロシアン化金属化合物を含有した固体にポリ塩化アルミニウムなどの無機系高分子凝集剤を含む処理液に接触させた後、さらに弱アルカリ性溶液に接触させる処理、または水難溶性フェロシアン化金属化合物を含有した固体に界面活性剤を含む溶液に接触させることにより、フェロシアン化物イオンの溶出を抑制できること、さらにこれらの処理方法を組み合わせることによってさらに高い効果が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0014] すなわち、請求項 1 に記載のセシウム吸着材の製造方法は、水難溶性フェロシアン化金属化合物を含有する固体に、無機系高分子凝集剤を含む処理液を接触させた後、さらに、pH が 7 ～ 10 のアルカリ溶液を接触させることを特徴とするものである。

[0015] 請求項 2 に記載のセシウム吸着材の製造方法は、水難溶性フェロシアン化金属化合物を含有する固体に、界面活性剤を含む処理液を接触させることを特徴とするものである。

[0016] 請求項 3 に記載のセシウム吸着材の製造方法は、水難溶性フェロシアン化金属化合物を含有する固体に、下記（１）および（２）の処理を行なうことを特徴とするものである。

（１）無機系高分子凝集剤を含む処理液に接触させた後、さらに、pH が 7 ～ 10 のアルカリ溶液を接触させる。

（２）界面活性剤を含む処理液に接触させる。

[0017] 請求項 4 に記載のセシウム吸着材の製造方法は、無機系高分子凝集剤が pH 7 以上の水溶液中において直ちに沈殿を生じる性質と、水溶性フェロシアン化物の水溶液に添加した時に直ちに沈殿を生じる性質を併せ持つものであることを特徴とする、請求項 1 または請求項 3 のいずれかに記載のセシウム吸着材の製造方法である。

[0018] 請求項 5 に記載のセシウム吸着材の製造方法は、無機系高分子凝集剤がポリ塩化アルミニウム、ポリ硫酸鉄、ポリシリカ鉄の内、少なくとも 1 種類からなることを特徴とする請求項 1、請求項 3 または請求項 4 のいずれかに記

載のセシウム吸着材の製造方法である。

[0019] 請求項 6 に記載のセシウム吸着材の製造方法は、水難溶性フェロシアン化金属化合物を含有する固体が、水難溶性のフェロシアン化金属と金属酸化物から構成されることを特徴とする、請求項 1 ～請求項 5 のいずれかに記載のセシウム吸着材の製造方法である。

[0020] 請求項 7 に記載のセシウム吸着材の製造方法は、水難溶性フェロシアン化金属化合物を含有する固体が、水難溶性フェロシアン化金属化合物と金属酸化物から構成され、少なくとも下記（３）、（４）、（５）のいずれかの方法で複合化させることを特徴とする、請求項 1 ～請求項 6 のいずれかに記載のセシウム吸着材の製造方法である。

（３）水難溶性フェロシアン化金属化合物に粒子状金属酸化物および溶剤を混合、または水難溶性フェロシアン化金属化合物に粒子状金属酸化物の分散液を混合した後、分散媒を揮発除去する水難溶性フェロシアン化金属化合物と金属酸化物を複合化する方法。

（４）水難溶性フェロシアン化金属化合物と酸性触媒溶液を混合し、さらにこの混合液にケイ酸ソーダを混合してゲル化させ、乾燥することで水難溶性フェロシアン化金属化合物と金属酸化物を複合化する方法。

（５）多孔質の金属酸化物固体の細孔内部で、水溶性フェロシアン化物と遷移金属塩を反応させ、水難溶性フェロシアン化金属化合物を析出担持させる水難溶性フェロシアン化金属化合物と金属酸化物を複合化する方法。

[0021] 請求項 8 に記載のセシウム吸着材の製造方法は、請求項 7 の方法で水難溶性フェロシアン化金属化合物と金属酸化物を複合化した後、さらに下記（６）の方法により架橋硬化させたものであることを特徴とする請求項 1 ～請求項 7 のいずれかに記載のセシウム吸着材の製造方法である。

（６）水難溶性フェロシアン化金属化合物と金属酸化物を複合化した固体に、金属アルコキシドもしくはその溶液を混合し、金属アルコキシドを縮合させて架橋硬化させる方法。

[0022] 請求項 9 に記載のセシウム吸着材の製造方法は、フェロシアン化金属化合

物が、フェロシアン化第二鉄、フェロシアン化第二鉄アンモニウム、フェロシアン化第二鉄ナトリウムおよびフェロシアン化第二鉄カリウムのいずれかである請求項 1 ～請求項 8 のいずれかに記載のセシウム吸着材の製造方法である。

[0023] 請求項 10 に記載のセシウム吸着材の製造方法は、金属酸化物がコロイダルシリカであることを特徴とする請求項 1 ～請求項 9 のいずれかに記載のセシウム吸着材の製造方法である

[0024] 請求項 11 の発明は、請求項 1 ～請求項 10 のいずれかに記載の製造方法で得られるセシウム吸着材である。

### 発明の効果

[0025] 本発明の製造方法で得られるセシウム吸着材は、セシウム吸着性能に優れており、簡便な方法でセシウムを除去処理することが可能である。さらにセシウムを含有する汚染水が海水のように pH が高く、かつ、アルカリ金属、アルカリ土類金属などの陽イオンを多量に含んでいても、フェロシアン化物イオンの溶出を抑制でき、単位体積あたり多くの汚染水を処理できるため、セシウム吸着によって発生する放射性廃棄物を少なくすることができる。

### 図面の簡単な説明

[0026] [図1]実施例 17 および比較例 1 におけるセシウム吸着試験液中のフェロシアン化物イオン濃度を示す。

[図2]比較例 1 における初期セシウム濃度と鉄検出濃度の関係を示す。

### 発明を実施するための形態

[0027] 本発明における水難溶性フェロシアン化金属化合物は、水に難溶なものであれば特に限定なく使用できる。例えば、一般式  $M [Fe(CN)_6]$  (M は金属成分などを示し、フェロシアン化物イオンは 4 価の陰イオンであるので M とフェロシアン化物イオンの価数が同じになる比率で M の数が決まる。M は 1 個または複数の陽イオンからなる。M が複数の陽イオンである場合は同じ陽イオン 2 個以上であってもよいし 2 種類以上の陽イオンであってもよい。) で表されるフェロシアン酸の金属塩である。

具体的にはフェロシアン化鉄、フェロシアン化鉄カリウム、フェロシアン化鉄ナトリウム、フェロシアン化鉄アンモニウム、フェロシアン化銅、フェロシアン化銅カリウム、フェロシアン化銅ナトリウム、フェロシアン化銅アンモニウム、フェロシアン化コバルト、フェロシアン化コバルトカリウム、フェロシアン化コバルトナトリウム、フェロシアン化コバルトアンモニウム、フェロシアン化ニッケル、フェロシアン化ニッケルカリウム、フェロシアン化ニッケルナトリウム、フェロシアン化ニッケルアンモニウム、フェロシアン化亜鉛、フェロシアン化亜鉛カリウム、フェロシアン化亜鉛ナトリウムおよびフェロシアン化亜鉛アンモニウムなどが例示される。

これらの中でも、組成式  $\text{Fe}(\text{I I I})_4 [\text{Fe}(\text{I I})(\text{CN})_6]_3$  で表されるフェロシアン化第二鉄および組成式  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{I I I}) [\text{Fe}(\text{I I})(\text{CN})_6]$  で表されるフェロシアン化第二鉄アンモニウムが入手容易な点から、特に好ましく使用できる。さらに、 $\text{MNi} [\text{Fe}(\text{I I})(\text{CN})_6]$  (Mは陽イオンを示す) で表されるフェロシアン化ニッケル類および  $\text{MCo} [\text{Fe}(\text{I I})(\text{CN})_6]$  (Mは陽イオンを示す) で表されるフェロシアン化コバルト類は、フェロシアン化鉄類よりもセシウムを選択的に吸着する能力が高い点で好ましい。

[0028] これらの化合物において錯体の対イオンとして存在する陽イオンが2種類以上存在する場合、陽イオンと、陰イオン錯体であるフェロシアン化物イオンは陽イオンと陰イオンのそれぞれの価数が同じになるような比率で存在すればよい。実際に製造すると2種類以上の陽イオンの存在比率は一定ではなく、さまざまな比率で生成することが知られている。例えば前述のフェロシアン化ニッケルカリウムは代表的には  $\text{K}_2\text{Ni} [\text{Fe}(\text{I I})(\text{CN})_6]$  で表されるが、カリウムとニッケルの比率は厳密に2:1である必要はなく、 $\text{K}_{(4-2m)}\text{Ni}_m [\text{Fe}(\text{I I})(\text{CN})_6]$  で構造を表記した場合、mが1以上2以下で表すことができる。mが1より小さければ、一部が水溶性のフェロシアン化カリウムとして存在することを意味するので、このような化合物が混入していても水に難溶性の成分としてはmが1以上2以下を満たしていることは

言うまでもない。

[0029] 本発明におけるセシウム吸着材は、水難溶性フェロシアン化金属化合物を含有しており、微粉末の水難溶性フェロシアン化金属化合物をバインダーと共に固め顆粒状に成形した形態、多孔質の担体の細孔内で水溶性フェロシアン化物と遷移金属塩を反応させて水難溶性フェロシアン化金属化合物を析出させた形態、多孔質の担体の孔内部および繊維布などのシート状多孔質体にフェロシアン化金属化合物を付着させた形態など固体状態のものをを用いることができる。

このような水難溶性フェロシアン化金属化合物を含み、顆粒状、シート状などの形態を有する固体に下記（１）または（２）の処理方法のいずれか、または両方の処理方法を行なうことで、優れたセシウム吸着材を得ることができる。

（１）無機系高分子凝集剤を含む処理液に接触させた後、さらに、pHが7～10のアルカリ性処理剤に接触させる。

（２）界面活性剤を含む処理液に接触させる。

[0030] 本発明において水難溶性フェロシアン化金属化合物をバインダーによって固め、顆粒状に成形したものをを用いる場合、そのバインダーとしては、高分子などの有機物を使うことも可能であるが、金属酸化物、ガラス、粘土などの微粒子状の無機物を使うと多孔質で水の浸透性に優れる成形物ができやすく、吸着性能が優れるため好ましい。これらの無機バインダーは、水などの溶媒などに分散させた状態として水難溶性フェロシアン化金属化合物の微粉末と共に混練し、これを型などに流し込み、必要に応じて加熱して水などの溶媒を揮発除去することで、成形することが可能である。しかし水などの溶媒を除去しただけでは成形物の強度が低く、耐水性も低いため、成形物がこすれあったり、水に浸されたりすることで形状が崩れて微粉が発生しやすい。そのため、金属アルコキシドによってこれらの粒子同士を化学的に結合させて一体化することで補強することが好ましい。

前記無機バインダーは、通常500～1000℃以上の高温で焼結あるいは

は溶融して一体化することで強固な結着力を発生する材料ではあるが、フェロシアン化物はそれ以下の温度で分解するため、このような焼結工程を適応することができない。金属アルコキシドはこれらの無機粒子表面に存在するOH基との間で縮合反応によって共有結合を形成することができるので、水難溶性フェロシアン化金属化合物が分解するより低い温度で化学結合を形成させ、強固な成形体とするものである。

[0031] 前記微粒子状の無機バインダーは、特に限定なく使用できるが、粒子径が1～100nmである金属酸化物が、フェロシアン化金属化合物との結合性に優れているので好ましい。

また、表面に水酸基（ヒドロキシ基）を有するものが、加熱などによる脱水反応による架橋硬化あるいは金属アルコキシドによる縮合反応による架橋が期待できることから好ましい。具体的にはチタノール基、アルミナール基、シラノール基を有す金属酸化物、あるいはチタニア、アルミナ、シリカ、ジルコニアから成る微粒子で表面に水酸基（ヒドロキシ基）を有する金属酸化物が使用できる。

特に、水を分散媒として、水中に分散されたコロイド状のものが、分散し易く取扱いが容易であることから好ましい。

かかる金属酸化物の中でもコロイダルシリカが最も典型的であり、かつ放射性セシウムを吸着した除去剤のガラス固化による廃棄物の処分が行いやすいことから好ましい。

[0032] また、金属酸化物を微粒子の状態で用いる場合は、水などの溶媒を使用し、水難溶性フェロシアン化金属化合物と混合することが好ましい。

[0033] 本発明において、好ましく使用される金属酸化物としては、粒子径が5～30nmである無水珪酸（シリカ微粒子）が、水または有機溶剤中にコロイド状に分散されたコロイダルシリカが挙げられ、水分散型の方が好ましい。水分散型のコロイダルシリカの場合、シリカ微粒子の表面に多数の水酸基が存在するため、同様に親水性である水難溶性フェロシアン化金属化合物と混ざりやすく強固な成形体を得られる。

さらに、水分散型コロイダルシリカとしては、酸性水溶液分散型と塩基性水溶液分散型に分かれ、いずれも使用できるが、フェロシアン化金属化合物はpHが10を超える塩基性雰囲気やpH1以下の酸性雰囲気により分解しやすいため、pHが2から9の範囲のものを使用するのが好ましい。なお、好ましいpH範囲を外れているものでも、酸あるいは塩基を添加してpHを好ましい範囲に調整することで使用することができる。

[0034] 具体的なコロイダルシリカとして、市販品をそのまま使用することも可能であり、例えば、酸性水溶液中に分散させた市販品として、日産化学工業株式会社製のスノーテックスO（商品名）、日揮触媒化成株式会社製のカタロイドSN（商品名）、また、塩基性水溶液中で分散させた市販品として、日産化学工業株式会社製のスノーテックスC（商品名）、スノーテックス30（商品名）およびスノーテックス40（商品名）、日揮触媒化成株式会社製のカタロイドS30（商品名）およびカタロイドS40（商品名）が挙げられる。

さらに有機溶媒に分散させた市販品として、日産化学工業株式会社製のMA-ST（商品名）、IPA-ST（商品名）、NBA-ST（商品名）など、また、触媒化成工業株式会社製のOSCAL1132（商品名）、OSCAL1232（商品名）などが挙げられる。

[0035] 本発明において、水難溶性フェロシアン化金属化合物と金属酸化物を混合する方法については、特に限定がなく公知の混合方法が利用できる。出来る限り均一に混合することが望ましいので、成形する前に予めニーダーなどの混練機を用いて混合することが好ましい。

具体例とすれば、水難溶性フェロシアン化金属化合物と金属酸化物微粒子および／または金属酸化物分散液と必要に応じて水または有機溶剤を混合させて得られた混合物から水、または有機溶剤を揮発除去させる方法が例示される。

ここで得られる混合物は、水難溶性フェロシアン化金属化合物と金属酸化物の一方または両方が水に対して再度分散あるいは溶解しないため、多量の

処理廃液に対して型崩れなどの破壊が起こらない。

[0036] また、多孔質担体の孔内で水溶性フェロシアン化物と遷移金属塩を反応させて水難溶性フェロシアン化金属化合物を析出させる形態や多孔質の担体の孔内部へ水難溶性フェロシアン化金属化合物微粒子を付着させる形態とする場合、例えば、特許文献1、特許文献2にその方法が開示されている。これらの方法において使用できる多孔質担体としては、シリカゲル、多孔質アルミナ、多孔質ガラスなどがある。

[0037] 水難溶性フェロシアン化金属化合物微粒子を金属酸化物をバインダーとして成形する方法としては、上記の方法以外に、シリカゲルの製造方法として一般に知られている方法が使用できる。すなわち、ケイ酸ソーダを含有する液に硫酸などの触媒を加えることでシリカゲルを析出する方法である。この場合、ケイ酸ソーダのpHが高いため、触媒溶液側に水難溶性フェロシアン化金属化合物微粒子を分散混合しておき、ケイ酸ソーダと混合すると、製造中に水難溶性フェロシアン化金属化合物が分解しにくい。

[0038] さらに、布などのシート状多孔質体にフェロシアン化物を担持する場合は、前記多孔質担体へ担持する場合と同様に、水難溶性フェロシアン化金属化合物の分散液に布を浸してから乾燥する方法や、フェロシアン化カリウムなどの水溶液に浸してから、遷移金属塩のアルコール水溶液に浸して析出させる方法を用いることができる。

この場合、使用できるシート状多孔質は、木綿布などの親水性を有するものがその化学構造中にフェロシアン化金属化合物と親和性が高い極性基を多く有しており好ましい。また、疎水性の素材の場合は、オゾン処理、大気中でのプラズマ処理、大気中での紫外線処理、大気中でのコロナ放電処理などで表面を親水化して使用することができる。

[0039] 本発明におけるセシウム吸着材は、水難溶性フェロシアン化金属化合物をバインダーなどにより成形した後、引き続いて補強のための処理を行なうことが好ましい。

[0040] 前記補強のための処理を行なうため、水難溶性フェロシアン化金属化合物

を金属酸化物などにより固体状に成形した後に、アルコキシシランで硬化する方法が挙げられる。

この方法は、水中での吸着材の強度が高く、セシウム吸着に関する有効成分である水難溶性フェロシアン化金属化合物の含有量を高めることができ、少ない吸着材量で多量のセシウムを吸着することができるという観点で最も好ましい。

セシウム吸着性能を上げるために、セシウム吸着材中のフェロシアン化金属化合物の割合は50～95質量%であることが好ましく、さらに好ましくは60～85質量%である。

一方、金属酸化物には、微粒子状の水難溶性フェロシアン化金属化合物のバインダーとして働き、セシウムを含む水にセシウム吸着材を浸漬した際の保形性を向上させる効果があるため、セシウム吸着材中の金属酸化物は5～50質量%であることが好ましく、さらに好ましくは15～40質量%である。

[0041] 前記固体状に成形する工程では、成形加工時の流動性を調整する目的などのため、他の成分を加えることもできる。例えば、ガラス、シリカ、アルミナ、各種粘土鉱物および流動改質剤、発泡剤、消泡剤、分散剤などが例示される。

[0042] 本発明におけるセシウム吸着材は、前記のように水難溶性フェロシアン化金属化合物をバインダーで固めたり、多孔質担体や布などの多孔質シートに担持したりして固体状に成形したものをを用いる。

水難溶性フェロシアン化金属化合物を合成すると、一次粒子の大きさが数十nmから数百nmの微粒子として生成する。このような微粒子が一旦水に分散すると分離回収することが極めて困難になるため、水と吸着材の分離を容易にする必要がある。水と吸着材を簡単な方法で分別するための方法としてはろ過塔による分離方法が知られている。このためろ過塔に充填するのに適した形状に成形することで、水に溶け込んだ放射性セシウムの吸着除去が容易になる。

[0043] ろ過塔は飲料水の製造など液体に含まれる不純物を取り除く手段として広く使われており、内部に砂、活性炭やイオン交換樹脂を充填したものなどが一般的に知られている。内部に充填する充填材としては表面積が大きく不純物を多く吸着できること、液を流す時の抵抗が低いこと、充填材自体による汚染がないことなどが求められる。水難溶性フェロシアン化金属化合物は先に述べたように、大きさが非常に小さい微粒子として製造され、結晶サイズをろ過材として適する大きさにまで大きくする方法は知られていない。このため、そのままろ過塔に充填すると通液抵抗が大きくなりすぎて好ましくなく、微粒子の漏洩も起こりやすいため、バインダーで固めるなどの方法で成形する必要がある。布などのシート状に成形したものは細かく折りたたんで充填することができる。

本発明において水難溶性フェロシアン化金属化合物をバインダー固めて製造した場合や、多孔質粒子に水難溶性フェロシアン化金属化合物を担持して製造する吸着材をろ過塔に充填する場合、その粒子サイズは平均粒子径で0.1 mmから5 mm程度の大きさのものが好ましく使用できる。

粒子サイズは吸着塔の長さや流す液の流量、断面積、セシウムによって汚染された水に含まれるセシウム濃度、共存物質の影響など様々な要因を考慮して設計されるので、ここに示した粒子径に限定されるものではない。

[0044] 本発明のセシウム吸着材の形状は、必要に応じて円柱状、パイプ状、球状またはハニカムの形状に成形しても良く、一定の形状ではなく砂のような無定形でもよい。

[0045] 本発明において水難溶性フェロシアン化金属化合物をバインダーで固めて成形したものを用いる場合、水難溶性フェロシアン化金属化合物とバインダーを混合して成形した後、通風乾燥などの方法で加熱する。加熱条件は前記フェロシアン化金属化合物の分解温度以下であれば特に限定されないが、十分加熱するために、例えば、120℃から150℃の温度で2時間から3時間加熱することが好ましい。

前記バインダーとしてコロイダルシリカを用いた場合、120℃～150

℃で加熱したものは、水や金属アルコキシドのアルコール溶液に入れてもほとんど崩壊せず、形状を維持できる。一方、100℃で3時間加熱した場合は、水や金属アルコキシドのアルコール溶液に浸すと、例えば直径が3 mm程度の大きさの粒が、後述する金属アルコキシドによる架橋工程において、金属アルコキシドのアルコール溶液に浸すと数個に崩壊するが、130℃で2時間乾燥したものは水や金属アルコキシドのアルコール溶液に浸しても崩壊しなかった。

なお、崩壊した粒であっても、金属アルコキシドで架橋することで補強され耐水性が向上するので、崩壊後の大きさによってはろ過材として使用することは可能であるが、加熱温度が低すぎると、成形した粒のサイズをコントロールしにくくなる問題が生じるので好ましくない。

また、水難溶性フェロシアン化金属化合物とバインダーを混合する際に、水や有機溶媒を用いてペースト状に練ったものを型などに流しいれた後の乾燥工程において、最初から高い温度で加熱すると吸着材内部に気泡が多数発生して吸着材がもろくなるなどの不具合が生じやすいため、溶媒が水の場合、最初に100℃より低い温度で加熱してから更に高温にするなど、溶媒の沸点より低い温度で一旦溶媒の大部分を除去しておくことが好ましい。

[0046] 本発明において水難溶性フェロシアン化金属化合物をバインダーで固めて成形する場合や、シリカゲルのような多孔質担体に水難溶性フェロシアン化金属化合物を担持したものを 사용하는場合は、成形品または多孔質担体の硬度や強度を上げるため、成形品または多孔質担体を金属アルコキシド溶液に浸漬させた後にろ過し、再び加熱することが好ましい。

金属アルコキシドは加水分解と縮合により互いに結合して金属酸化物になることもでき、シラノール基などの水酸基と金属アルコキシドの間でも縮合反応が起こり、化学的に結合することができるため、金属酸化物粒子同士を結合する働きがあると推察する。またシリカゲルのような多孔質担体でも金属アルコキシドが内部に浸透してから架橋反応するので顕著な補強効果が得られる。

なお、金属アルコキシド溶液への浸漬方法、ろ過方法および乾燥条件について特に限定なく、公知の方法が適用できる。

[0047] 前記金属アルコキシドとしては、S i、A l、Z rおよびT iから選ばれた金属の低級アルコキシドが挙げられる。低級アルコキシドとしては、メトキシド、エトキシド、プロポキシド、ブトキシドならびにこれらの異性体であるイソプロポキシド、s e c -ブトキシド、t -ブトキシドなどが挙げられ、これらの1種あるいは2種以上を使用できる。

金属アルコキシドの具体例としては、シリコンテトラエトキシド（エチルシリケート）、シリコンテトラメトキシド（メチルシリケート）、シリコンテトラブトキシド（ブチルシリケート）、プロピルシリケート、アルミニウムトリイソプロポキシド、ジルコニウムテトラブトキシド、チタニウムテトライソプロポキシド等が挙げられる。これらの中でもシリコンテトラメトキシドおよびシリコンテトラメトキシドが好ましい。

これらの金属アルコキシドは部分加水分解物を使用すると、短時間で反応が終了し好ましい。そのような部分加水分解物はテトラメトキシシランの部分加水分解物（商品名メチルシリケート5 1、コルコート株式会社製）、テトラエトキシシランの部分加水分解物（商品名エチルシリケート4 0、コルコート株式会社製）などが例示できる。

また、金属アルコキシドと併用してメチルアルコールなどのアルコール類やアセトンなどの水溶性溶媒を使用すると、加水分解反応に必要な水を溶かすことができるため好ましい。

[0048] さらに必要に応じて、アルコキシシラン溶液に硬化触媒および加水分解に必要な水を添加することができる。かかる硬化触媒としては、塩酸、硫酸、りん酸などの無機酸、水酸化ナトリウムなどの無機塩基、アンモニア、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイドなどが使用できる。

酸や塩基を触媒として用いると金属アルコキシドの反応が促進され、より低温で架橋反応を起こさせることができるが、その一方で、水難溶性フェロシアン化物が分解しやすくなり、フェロシアン化物イオンの溶出量が増えて

しまうので、フェロシアン化物イオンの溶出を抑制するためには、触媒として酸や塩基を添加しないか、できるだけ少ない添加量とするかわりに、加熱温度を高めにしたたり、加熱時間を長めに設定したりして縮合反応を行うのが好ましい。

[0049] 前記加熱条件は前記フェロシアン化金属化合物の分解温度以下であれば特に限定されないが、十分加熱するために、例えば、100～150℃で2時間～3時間加熱することが好ましい。その際フェロシアン化物が酸化されないように不活性ガス雰囲気中で加熱してもよい。

[0050] 本発明は、水難溶性フェロシアン化金属化合物などをろ過塔などの簡便な装置に適用するために顆粒などに成形した材料を、処理液で処理することによって、セシウム吸着性能を維持したままフェロシアン化物の溶出を抑制する方法を提供するものである。その一つの方法として、無機系高分子凝集剤を含む処理液に接触させた後、さらにpH7～10のアルカリ溶液を接触させる方法がある。

[0051] 水難溶性フェロシアン化金属化合物を含むセシウム吸着材を前記無機系高分子凝集剤を含む液により、本発明の方法で予め処理しておくこと、セシウムの吸着に使用中に溶出するフェロシアン化物イオンを減らすことができる。このような効果を得ることができるものは、凝集剤として知られている化合物の内、pHが7以上の水溶液において直ちに沈殿を発生する性質と、水溶性フェロシアン化物の水溶液に加えると直ちに沈殿を発生する性質を併せ持つ無機系高分子凝集剤が好ましい。

[0052] 前記性質を示す無機系高分子凝集剤はポリ塩化アルミニウム、ポリ硫酸鉄、ポリシリカ鉄などがある。

[0053] 前記ポリ塩化アルミニウムは、化学式 $[Al_2(OH)_nCl_{6-n}]_m$ で表され、 $n$ は1以上5以下、 $m$ は通常10以下の化合物である。通常水溶液または粉末の形態で使用し、工業製品として流通しているポリ塩化アルミニウムは、主に浮遊物質を含む水などに添加して浮遊物質を凝集沈殿させて分離し排水を浄化するための薬剤として広く使用されている。

[0054] 前記排水の浄化に用いられるポリ塩化アルミニウム水溶液は、例えば、日本工業規格 J I S K 1 4 7 5 - 1 9 9 6 に規定されているように、酸化アルミニウム含有率で換算された数値として 1 0 ~ 1 1 質量%のものが使用されている。

本発明において、水難溶性フェロシアン化金属化合物と金属酸化物からなる顆粒状などに成形した材料を、ポリ塩化アルミニウムで処理する場合は、酸化アルミニウム含有量換算で 1 0 質量%程度のものをそのまま使用すると、セシウム吸着速度やセシウム吸着量が低下するため、水で希釈して使用するのが好ましく、具体的には酸化アルミニウム含有率として 0. 1 ~ 5 質量%で用いると、セシウム吸着速度や吸着量の低下が少なく好ましい。さらに、酸化アルミニウム含有率として 0. 2 ~ 1 質量%に水で希釈すると、セシウム吸着速度や吸着量の低下が少なくなり、かつフェロシアン化物イオン溶出抑制効果も高いので、この範囲に希釈して用いることがより好ましい。

[0055] ポリ硫酸鉄は  $[F e_2 (O H)_n (S O_4)_{3-n/2}]_m$  で表され、 $n$  は 1 より大きく 2 以下、 $m$  は通常 1 0 程度の化合物である。通常水溶液の形態で使用し、ポリ塩化アルミニウムと同様、主に浮遊物質を含む水などに添加して浮遊物質を凝集沈殿させて分離し排水を浄化するための薬剤として広く使用されている。

[0056] ポリシリカ鉄は重合ケイ酸に塩化第二鉄などを加えて第二鉄イオンを共存させたもので、平均分子量約 5 0 万程度のものが水溶液として、ポリ塩化アルミニウムと同様凝集沈殿用薬剤として流通している。

[0057] 本発明において、水難溶性フェロシアン化金属化合物と金属酸化物からなる顆粒などに成形した固体をポリ塩化アルミニウムなどの本発明で使用できる無機系高分子凝集剤を含む処理液に接触させた後、 $p H$  7 ~ 1 0 のアルカリ溶液に接触させる工程が必要である。その理由は、この工程がない場合はフェロシアン化物イオンの溶出を抑制することが困難で、場合によっては増加することがあるためである。

また、どのようなメカニズムでフェロシアン化物イオンの溶出が抑制され

るかは定かではないが、本発明で使用する無機系高分子凝集剤は酸性領域では水に可溶であるのに対し、中性からアルカリ性では水に不溶となる性質があるため、無機系高分子凝集剤を含む処理液を、成形した固体にしみ込ませてからpHを上げることで、セシウム吸着材内部にフェロシアン化物イオン溶出抑制効果のある無機高分子凝集剤をより多くとどまらせることができる効果があると思われる。

[0058] また、本発明で使用する無機系高分子凝集剤は、前記のとおり、フェロシアン化カリウム（別名：黄血塩）のような水溶性フェロシアン化物を溶かした水に添加すると直ちに沈殿が発生する。他に無機系凝集剤として知られている塩化アルミニウムや硫酸アルミニウム（別名：硫酸ばんど）は、高pHで沈殿が発生するが、水溶性フェロシアン化物水溶液に加えた場合は、直ちに沈殿が発生する性質は示さず、一晩放置後により沈殿が発生する程度であった。これらは無機系の凝集剤としてよく知られているものであるが、重合して高分子量化したものではない。また、有機系高分子凝集剤はいずれの場合も沈殿を発生しない。

[0059] これらの結果から、水難溶性フェロシアン化物を用いたセシウム吸着材を本発明の製造工程で処理すると、無機系高分子凝集剤が吸着材内部で固体化して取り込まれ、固定されると考えられる。このためセシウム吸着材内で水難溶性フェロシアン化物が分解しても、発生するフェロシアン化物イオンが無機系高分子凝集剤に取り込まれて吸着材の外に溶出することを妨げるものと類推できる。

[0060] 水難溶性フェロシアン化金属化合物と金属酸化物からなる顆粒などに成形した固体を本発明で用いる無機系高分子凝集剤を含む処理液に接触させる方法は、必要量の無機系高分子凝集剤水溶液とこの固体を混合するだけでもよいが、より均一で高い効果を得るためには、この固体を過剰の無機系高分子凝集剤水溶液に浸漬し、しばらく放置した後に、ろ過によって余剰の無機系高分子凝集剤水溶液を排出する方法が好ましい。浸漬する際は攪拌してもよい。

[0061] 用いる無機系高分子凝集剤水溶液は、市販の原液をそのまま用いてもよいが、水で希釈して用いる方がよい。濃度が濃すぎると水難溶性フェロシアン化金属化合物と金属酸化物からなる固体内部に無機系高分子凝集剤が入りすぎて、内部の細孔を塞いでしまい、セシウム吸着速度や吸着容量が下がり、薄すぎるとフェロシアン化物イオン溶出抑制効果が弱くなる。

[0062] ポリ塩化アルミニウムの場合、日本国内では $Al_2O_3$ 含有量として10～11質量%の水溶液が主に流通している。ポリ硫酸第二鉄は鉄含有量で11質量%の水溶液が同様に流通している。ポリシリカ鉄の場合は、シリカ／鉄比が約0.25で鉄濃度が6～6.3質量%の水溶液（商品名PSI-025）やシリカ／鉄比が0.5で鉄濃度が2.5～2.7質量%の水溶液（商品名PSI-050）が流通している。いずれの場合も水で5倍～100倍、好ましくは10～30倍に希釈して用いるのがよい。

[0063] 水難溶性フェロシアン化金属化合物と金属酸化物からなる固体を無機系高分子凝集剤水溶液を含む処理液に接触させる場合、その接触時間は10分から120分程度が好ましく、より好ましくは30分から60分である。10分未満の接触でも効果が見られるが顕著ではなく、120分以上接触させても効果は変わらない。

また、無機系高分子凝集剤を含む処理液の温度は40℃以下が好ましく、より好ましくは30℃以下である。50℃以上で加温しながら処理すると、フェロシアン化物イオン溶出量が増加してしまうため好ましくない。

[0064] 本発明において無機系高分子凝集剤を含む処理液への接触に引き続いて行う塩基処理には、pH7～10のアルカリ溶液を使用する必要がある。その理由はpHが10を超えると、水難溶性フェロシアン化金属が分解され、フェロシアン化物イオンとして溶出しやすくなるためである。pH7～9のアルカリ溶液がフェロシアン化物の溶出が少なくなるので好ましい。

[0065] 前記アルカリは特に限定されないが、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、アンモニア、有機アミン類、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムおよび炭酸水素カリウムなどを用いることができる。この中

でも、炭酸水素ナトリウムは特に厳密に濃度調整をすることなく水溶液の pH を 8 ～ 9 にすることができるため、特に好ましい。また、カルシウム塩、マグネシウム塩などのアルカリ土類金属の塩はアルカリ性を示すが、本発明者らが検討したところ、アルカリ土類金属イオンが存在すると水難溶性フェロシアン化金属が分解しやすい傾向があることが判っているため、アルカリ金属化合物または有機塩基を用いるのが好ましい。

[0066] 本発明における、もう一つの方法として、界面活性剤を含む処理液への接触処理を行なう方法がある。

[0067] 界面活性剤は、1 分子中に親水性部位と疎水性部位を有しており、洗浄剤、乳化剤、濡れ剤、消泡剤など様々な用途で使用されている。本発明で使用可能な界面活性剤は、特に限定しないが、洗浄剤に用いるような種類を用いると、処理工程で泡が発生しやすく非常に取り扱いにくい欠点がある。

泡が発生しにくい界面活性剤としては消泡剤や濡れ剤の用途で流通しているものが好ましく、例えば、エアプロダクツジャパン製のダイノール（商品名）、サーフィノール（商品名）、エンバイロジェム（商品名）、日信化学工業株式会社製オルフィン（商品名）などのアセチレンジオール骨格もしくはその誘導体もしくはその配合物が好ましく使用できる。

[0068] 水難溶性フェロシアン化金属化合物を含有する顆粒等の固体を界面活性剤を含む処理液に接触させる場合、その接触方法は、例えば、界面活性剤を水や溶剤に溶解もしくは分散させた液に水難溶性フェロシアン化金属化合物を含有する固体を浸してから不要な界面活性剤溶液もしくは分散液をろ過によって取り除き、最後に乾燥する方法、あるいは水難溶性フェロシアン化金属化合物を含有する固体を界面活性剤の溶液もしくは分散液で洗浄してから乾燥するという簡単な方法で行うことができる。

また、界面活性剤水溶液または分散液の温度は、無機系高分子凝集剤による処理方法で用いる処理液のような限定はなく、残存アルコキシシランを加水分解する工程で好ましく適応される 50 ～ 60℃ 程度の温度でも効果が得られる。

[0069] 本発明は、水難溶性フェロシアン化金属化合物を含む固体をろ過塔などの簡便な装置に適用するために成形した材料を、上記処理剤で処理することによって、セシウム吸着性能を維持したままフェロシアン化物イオンの溶出を抑制する方法を提供するものである。

その方法として、前記無機系高分子凝集剤を含む処理液による処理と弱アルカリ溶液による処理を併用する第一の方法と、界面活性剤を含む処理液による処理を行なう第二の方法を見出したが、これらの二つの方法を組み合わせると、さらにフェロシアン化物イオン溶出抑制効果が高くなるため好ましい方法である。

[0070] 前記第一の方法と第二の方法は、どちらを先に行ってもそれぞれ単独の場合より高い効果が得られるが、第一の方法を先に行なった後に第二の方法を行なった方が高い相乗効果が得られ好ましい。

[0071] 本発明はセシウム吸着性能を維持したままフェロシアン化物の溶出を抑制する、セシウム吸着材の製造方法を提供するものである。

[0072] 前記フェロシアン化物イオン溶出防止処理されたセシウム吸着材は、そのまま吸着塔に充填でき、セシウム吸着材を充填した吸着塔に、セシウムを含有する汚染水を供給してセシウム吸着材と接触させることにより、汚染水からセシウムが除去処理される。

セシウム吸着材と汚染水を接触させる条件には特に限定はないが、汚染水中のセシウム濃度に応じて、吸着材の充填量、汚染水流量など条件を適宜選定することができる。

## 実施例

[0073] 以下、実施例および比較例によってこの発明をさらに具体的に説明する。

### <造粒例 1>

フェロシアン化第二鉄アンモニウム（大日精化工業株式会社製商品名：MILORIBLUE 905）800gとコロイダルシリカ分散液（日産化学工業株式会社製商品名：スノーテックスO）1000g（固形分として200g）を卓上ニーダーで混合して、10分間混練りした。

上記混練りして得られた混合物をステンレス製トレイに流し入れて厚さが約5 mmになるように塗り伸ばした。これを通風乾燥機で70℃にて1時間加熱し、続いて130℃にて3時間加熱すると乾燥した配合物の塊が得られた。これを破砕機で破砕し、孔径1 mmの篩を通過する細粒と孔径2 mmを通過しない大粒子を除去し、粒子サイズが約1～2 mmの造粒物（顆粒）を得た。

メチルシリケート（コルコート株式会社製商品名：メチルシリケート51）500 gとメタノール500 gからなる溶液に水96 gを加えて攪拌し、この溶液に得られた造粒物を浸漬して2時間放置した後、ろ過により余分な溶液を取り除き、造粒物に溶液が含浸されたものを、再び通風乾燥機で120℃にて3時間加熱した。得られたものを造粒物1とする。

[0074] <造粒例2>

メチルシリケート（コルコート株式会社製商品名：メチルシリケート51）500 gとメタノール125 gからなる溶液に水96 gを加えて攪拌したものを使用すること以外は造粒例1と同様にして造粒物2を得た。この場合、水が完全には溶解しないが、この混合液に得られた造粒物を浸漬して2時間放置した後、ろ過により余分な溶液を取り除き、造粒物に溶液が含浸されたものを、再び通風乾燥機で120℃にて3時間加熱して造粒物2を得た。

[0075] <造粒例3>

フェロシアン化第二鉄アンモニウムの代わりにフェロシアン化鉄（米国Alfa Aeser社製、化学式  $\text{Fe}(\text{III})_4[\text{Fe}(\text{II})(\text{CN})_6]_3$ ）を用いたこと以外は造粒例1と同様にして得られた造粒物を造粒物3とする。

[0076] <造粒例4>

無水塩化鉄（III）81.1 g（0.5 mol）を取り、水を加えながら溶解し、全体を1000 mlとした。これとは別の容器にフェロシアン化カリウム三水和物（別名：ヘキサシアノ鉄（II）酸カリウム三水和物、和光純薬工業株式会社製）211.2 g（0.5 mol）に水を加えながら溶解

し、全体を1000mlとした。調製した塩化鉄水溶液を攪拌しながらフェロシアン化カリウム水溶液を少しずつ加えていくと紺色の沈澱が発生し、全量を混ぜ合わせた後、さらに5時間攪拌した。この液中に分散した生成物を遠心分離機により沈殿させ、上澄みを廃棄した。沈殿が残った容器に超純水1500mlを加えて攪拌し、更に遠心分離して上澄みを廃棄する工程を10回繰り返した後に沈殿を蒸発皿に取り出し、50℃で一晩真空乾燥してから乳鉢ですりつぶし、紺色の粉末71gを得た。この粉末のX線回折(XRD)パターンはFCC構造を支持するものであった。蛍光X線で分析すると鉄とカリウムの比率が2.00:1.04であったことから、この化合物は $\text{KFe(III)[Fe(II)(CN)}_6\text{]}_3$ の構造で表されるフェロシアン化第二鉄カリウムである。

フェロシアン化第二鉄アンモニウムの代わりに上記フェロシアン化第二鉄カリウムを用いた以外は造粒例1と同様にして得られた造粒物を造粒物4とする。

[0077] <造粒例5>

硫酸ニッケル六水和物131.4g(0.5mol)を取り、水を加えながら溶解し、全体を1000mlとした。これとは別の容器にフェロシアン化カリウム三水和物(別名:ヘキサシアノ鉄(II)酸カリウム三水和物、和光純薬工業株式会社製)211.2g(0.5mol)に水を加えながら溶解し、全体を1000mlとした。調製した硫酸ニッケル水溶液を攪拌しながらフェロシアン化カリウム水溶液を少しずつ加えていくと緑色の沈澱が発生し、全量を混ぜ合わせた後、さらに5時間攪拌した。この液中に分散した生成物を遠心分離機により沈殿させ、上澄みを廃棄した。沈殿が残った容器に超純水1500mlを加えて攪拌し、更に遠心分離して上澄みを廃棄する工程を10回繰り返した後に沈殿を蒸発皿に取り出して、50℃で一晩真空乾燥してから乳鉢ですりつぶし、緑色の粉末を得た。この粉末のX線回折(XRD)パターンはFCC構造を支持するものであった。蛍光X線で分析するとニッケルと鉄とカリウムの比率が0.95:1.00:1.92であっ

たことから、この化合物は $K_2Ni[Fe(II)(CN)_6]$ の構造で表されるフェロシアン化ニッケルカリウムである。

フェロシアン化第二鉄アンモニウムの代わりに上記フェロシアン化ニッケルカリウムを用いた以外は造粒例1と同様にして得られた造粒物を造粒物5とする。

[0078] <造粒例6>

塩化コバルト六水和物119.0g(0.5mol)を取り、水を加えながら溶解し、全体を1000mlとした。これとは別の容器にフェロシアン化カリウム三水和物(別名:ヘキサシアノ鉄(II)酸カリウム三水和物、和光純薬工業株式会社製)211.2g(0.5mol)に水を加えながら溶解し、全体を1000mlとした。調製した塩化鉄水溶液を攪拌しながらフェロシアン化カリウム水溶液を少しずつ加えていくと茶色の沈殿が発生し、全量を混ぜ合わせた後、さらに5時間攪拌した。この液中に分散した生成物を遠心分離機により沈殿させ、上澄みを廃棄した。沈殿が残った容器に超純水1500mlを加えて攪拌し、更に遠心分離して上澄みを廃棄する工程を10回繰り返した後に沈殿を蒸発皿に取り出して、50℃で一晩真空乾燥してから乳鉢ですりつぶし、緑色の粉末を得た。この粉末のX線回折(XRD)パターンはFCC構造を支持するものであった。蛍光X線で分析するとコバルトと鉄とカリウムの比率が1.04:1.00:1.95であったことから、この化合物は $K_2Co[Fe(II)(CN)_6]$ の構造で表されるフェロシアン化コバルトカリウムである。

フェロシアン化第二鉄アンモニウムの代わりに上記フェロシアン化コバルトカリウムを用いた以外は造粒例1と同様にして得られた造粒物を造粒物6とする。

[0079] <実施例1>

50gの造粒物1と60gの水をポリエチレン製ボトルに入れ、60℃に保持したオーブン内で2時間放置し、残存するアルコキシ基の加水分解を行った。

次にボトル内の造粒物を１００メッシュのポリプロピレン製ネット上にとりだし、ネットで包んだ造粒物を水道水に浸して数回振とうして水から取り出す方法を３回繰り返して洗浄した。洗浄直後の造粒物をポリエチレン製ボトルに入れ、ここに市販のポリ塩化アルミニウム水溶液（酸化アルミニウム含有率として１０質量％を含むもの）を水で１０倍に希釈した液６０ｇを加え、室温で１時間放置した。

次に、ボトル内の造粒物を１００メッシュのポリプロピレン製ネット上にとりだし、ネットで包んだ造粒物を２５℃におけるｐＨが８．５の１質量％の炭酸水素ナトリウム水溶液に浸漬し１時間保持した。浸漬終了後、炭酸水素ナトリウム水溶液からネットごと取り出し、水道水に浸して水中で数回ネットを上下させた後に水から取り出す方法を３回繰り返して洗浄した。最後にこの造粒物をガラス製ビーカーに入れて１２０℃で２時間乾燥してセシウム吸着材を得た。この吸着材を用いた、セシウムを０．０１ｐｐｍ含有する人工海水で実施したセシウム吸着試験の結果、２４時間浸漬後のセシウム除去率は９０％以上であった。

一方、試験後の水に含まれる鉄の濃度は０．５５ｐｐｍであり、後述の比較例１，２，３に比べて鉄の溶出量は約半分に減少した。このことから、ポリ塩化アルミニウム水溶液による処理と炭酸水素ナトリウム水溶液の処理を組み合わせた結果、鉄の検出量が大幅に抑制できることが判った。

フェロシアン化鉄が分解した場合は鉄（Ⅲ）イオンとしての溶出と鉄（Ⅰ）を含有するフェロシアンイオンとしての溶出する２種類のイオンが発生するので、この結果は、鉄を含有する錯イオンであるフェロシアンイオンの溶出も抑制できたことを示す。

[0080] ＜実施例２，３，４＞

市販のポリ塩化アルミニウム水溶液（酸化アルミニウム含有率として１０質量％を含むもの）の水による希釈倍率を、実施例２では２０倍、実施例３では５０倍、実施例４では１００倍にした以外は実施例１と同様にしてセシウム吸着材を得た。これらの吸着材についてそれぞれ実施例１と同様のセシ

ウム吸着試験を実施した結果、24時間浸漬後のセシウム除去率は全て90%以上であった。

試験後の水に含まれる鉄の濃度は実施例2で0.59 ppm、実施例3で0.64 ppm、実施例4で0.74 ppmであり、比較例1, 2, 3に比べて鉄の検出量減少効果が認められた。希釈倍率に関しては希釈するほど効果が小さくなり100倍より高い希釈倍率、言い換えれば酸化アルミニウム含有率換算で0.1%未満まで希釈する場合は効果が極めて小さくなることがわかった。

[0081] <実施例5, 6>

市販のポリ塩化アルミニウム水溶液（酸化アルミニウム含有率として10質量%を含むもの）の水による希釈倍率が10倍で、この液へ造粒物を浸漬する時間を実施例5では3分、実施例6では30分にした以外は実施例1と同様にセシウム吸着材を得た。これらの吸着材についてそれぞれ実施例1と同様のセシウム吸着試験を実施した結果、24時間浸漬後のセシウム除去率は全て90%以上であった。

試験後の水に含まれる鉄の濃度は実施例5で0.95 ppmであり、実施例6で0.71 ppmであり、比較例1, 2, 3に比べて鉄の溶出量減少効果が認められた。顕著な効果を得るためには浸漬時間に関しては30分以上、さらに効果を得るためには60分以上の浸漬が必要であることがわかった。

[0082] <実施例7, 8, 9>

ポリ塩化アルミニウム水溶液へ造粒物を浸漬した後で、1質量%炭酸水素ナトリウム水溶液へ浸漬する時間を実施例7では3分、実施例8では30分、実施例9では120分とし、それ以外は実施例1と同様にセシウム吸着材を得た。これらの吸着材についてそれぞれ実施例1と同様のセシウム吸着試験を実施した結果、24時間浸漬後のセシウム除去率は全て90%以上であった。

試験後の水に含まれる鉄の濃度は実施例7で1.0 ppm、実施例8で0

． 80 p p m、実施例 9 で 0. 54 p p m であった。これらの結果から、ポリ塩化アルミニウム水溶液で処理をした後に重曹水溶液に浸漬するときの浸漬時間は 30 分くらいから効果が表れ、60 分ではさらに高い効果が得られるが、60 分と 120 分の浸漬の結果はあまり変わらないので、最大の効果を得るためには 60 分程度の浸漬が適していることが判った。

[0083] ＜実施例 10＞

ポリ塩化アルミニウム水溶液へ造粒物を浸漬した後、1 質量%炭酸水素ナトリウム水溶液へ 60 分浸漬する工程との間に、造粒物を 100 メッシュのポリプロピレン製ネットで包んだ状態で水道水に浸して水中で数回ネットを上下させた後に水から取り出す方法を 3 回繰り返して洗浄する工程を入れ、それ以外の条件は実施例 1 と同様としてセシウム吸着材を得た。

この吸着材について実施例 1 と同様のセシウム吸着試験を実施した結果、24 時間浸漬後のセシウム除去率は 90 % 以上であった。試験後の水に含まれる鉄の濃度は 0. 54 p p m であった。この結果は 1 質量%炭酸水素ナトリウム水溶液に浸漬する前に水洗浄を行わなかった、実施例 1 の結果と同等であった。実施例 1 などポリ塩化アルミニウム水溶液による処理の後に水で洗浄しない場合は、1 質量%炭酸水素ナトリウムによる処理の工程で p H が上昇することによって処理液中にポリ塩化アルミニウムの白い析出物が多数発生するが、実施例 10 ではそのような析出物は発生しなかった。このことから、本発明で得られる効果は、ポリ塩化アルミニウムの析出物が造粒物とは別に存在することで発生するものではなく、造粒物の内部などに強く吸着されたポリ塩化アルミニウムによって発生するものと考えられる。

[0084] ＜実施例 11, 12, 13, 14＞

50 g の造粒物 1 と 60 g の水をポリエチレン製ボトルに入れ、60℃に保持したオーブン内で 2 時間放置した。次にボトル内の造粒物を 100 メッシュのポリプロピレン製ネット上にとりだし、ネットで包んだ造粒物を水道水に浸して数回上下させて水から取り出す方法を 3 回繰り返して洗浄した。洗浄直後の造粒物をネットで包んだままポリエチレン製ボトルに入れ、ここ

に市販の下記に示す界面活性剤類を水で希釈した液60gを加え、室温で60分放置後、ボトル内の造粒物をネットごと取り出して、水道水に浸して数回水中で数回ネットを上下させた後に水から取り出す方法を3回繰り返して洗浄した。最後にこの造粒物をガラス製ビーカーに入れて120℃で2時間乾燥してセシウム吸着材とした。

各実施例で使用した界面活性剤とそれを水に分散または溶解したときの濃度を以下に示す。

実施例11では濡れ剤用途で販売されている2, 5, 8, 11-テトラメチルー6-ドデシン-5, 8-ジオールのポリエトキシレート（エアープロダクツジャパン株式会社製、商品名ダイノール604）を濃度0.1質量%になるよう水で希釈して用いた。

実施例12では乳化剤用途で販売されているアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム（花王株式会社製、商品名ペレックスSS）を濃度0.1質量%になるよう水で希釈して用いた。

実施例13では消泡剤用途で販売されているアセチレンジオール系化合物（エアープロダクツジャパン株式会社製、商品名エンバイロジェムADO1）を濃度0.1質量%になるよう水で希釈して用いた。

実施例14では濡れ剤用途で販売されているアセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物、プロピレングリコール、ノニオン性界面活性剤を配合した（日信化学工業株式会社製、商品名オルフィンEXP. 4123）を濃度1質量%になるよう水で希釈して用いた。

[0085] これらの吸着材についてそれぞれ実施例1と同様にセシウム吸着試験を実施した結果、24時間浸漬後のセシウム除去率は全て90%以上であった。試験後の水に含まれる鉄の濃度は実施例11で0.67ppm、実施例12で0.70ppm、実施例13で0.64ppm、実施例14で0.44ppmであった。

これらの結果から、界面活性剤水溶液または水分散液で処理をすることもフェロシアン化物イオンの溶出を抑制する効果があることが判った。この内

、実施例 1 1、1 3、1 4 で用いた消泡剤や濡れ剤用途で使われる界面活性剤は、工程中に水溶液が泡立ちにくいため、洗浄しやすかった。実施例 1 2 で使用したアニオン性界面活性剤は泡が発生しやすかった。特に、実施例 1 4 で用いた界面活性剤は水に溶けやすいため濃度 1 質量%でも水に溶かすことができ、フェロシアン化物溶出抑制効果が高かった。

[0086] <実施例 1 5>

5 0 g の造粒物 1 と 6 0 g の水をポリエチレン製ボトルに入れ、6 0℃に保持したオープン内で 2 時間放置した。次にボトル内の造粒物を 1 0 0 メッシュのポリプロピレン製ネット上にとりだし、ネットで包んだ造粒物を水道水に浸して数回上下させて水から取り出す方法を 3 回繰り返して洗浄した。次に、水洗浄した直後の造粒物をネットで包んだままの状態を実施例 1 3 と同じ界面活性剤水分散液に浸してネットを数回上下してからネットごと引き上げ、界面活性剤液で処理した後に水道水で洗浄する工程以降は実施例 1 3 と同様にしてセシウム吸着材とした。

この吸着材について実施例 1 と同様のセシウム吸着試験を実施した結果、2 4 時間浸漬後のセシウム除去率は 9 0 % 以上であった。試験後の水に含まれる鉄の濃度は 0. 6 6 p p m であり実施例 1 3 と同等であった。これらの結果から、界面活性剤による処理は液に浸して濯ぐ程度の時間で充分であることが判った。

[0087] <実施例 1 6>

5 0 g の造粒物 1 と実施例 1 3 と同じ界面活性剤水分散液 6 0 g をポリエチレン製ボトルに入れ、6 0℃に保持したオープン内で 2 時間放置した。次にボトル内の造粒物を 1 0 0 メッシュのポリプロピレン製ネット上にとりだし、ネットで包んだ造粒物を水道水に浸して数回上下させて水から取り出す方法を 3 回繰り返して洗浄した。最後にこの造粒物をガラス製ビーカーに入れて 1 2 0℃で 2 時間乾燥してセシウム吸着材とした。

この吸着材について実施例 1 と同様のセシウム吸着試験を実施した結果、2 4 時間浸漬後のセシウム除去率はいずれも 9 0 % 以上であった。試験後の

水に含まれる鉄の濃度は0.67 ppmであった。この結果から、界面活性剤により処理をする工程は60℃の水に造粒物1を浸漬して残留するアルコキシランを加水分解する工程と同時に行うことができることが判った。

[0088] <実施例17, 18, 19>

実施例17から19ではポリ塩化アルミニウムに次いで炭酸水素ナトリウム水溶液で処理をする方法と、界面活性剤で処理をする方法の組み合わせを検討した。

実施例17では、実施例1と同様の工程でポリ塩化アルミニウム水溶液とそれに次いで炭酸水素ナトリウム水溶液による処理工程を行ない、3回の水洗浄工程の内、1回目の洗浄液を実施例13で用いた界面活性剤水分散液として、最後に120℃で2時間乾燥してセシウム吸着材とした。

実施例18では界面活性剤分散液で処理する工程までを実施例13と同じ工程とし、次いでこの造粒物を乾燥する前に、ポリ塩化アルミニウム水溶液に浸し、その後乾燥するまでの工程を実施例1と同様に行ないセシウム吸着材とした。

実施例19では実施例18の工程で造粒物1を処理し、炭酸水素ナトリウム水溶液に浸漬した後で、水で3回洗浄する工程の内、1回目の洗浄液を実施例13で用いた界面活性剤水分散液として、最後に120℃で2時間乾燥してセシウム吸着材とした。

これらの吸着材についてそれぞれ実施例1と同様のセシウム吸着試験を実施した結果、24時間浸漬後のセシウム除去率は全て90%以上であった。試験後の水に含まれる鉄の濃度は実施例17で0.39 ppm、実施例18で0.51 ppm、実施例19で0.34 ppmであった。これらの結果から、ポリ塩化アルミニウム水溶液による処理と界面活性剤による処理を組み合わせるときには、ポリ塩化アルミニウム水溶液と炭酸水素ナトリウム水溶液による処理を実施してから界面活性剤による処理を行うのが最も高い相乗効果が得られることが判った。

また、水酸化ナトリウムと塩酸を用いて、pHを4から9に調整したセシ

ウム濃度 0.01 ppm の人工海水を用い、実施例 17 と比較例 1 のセシウム吸着試験を行ない、24 時間後に試験液に溶出してくるフェロシアン化物イオンの定量を行った結果を図 1 にまとめた。これによると、本発明の工程で処理を行なった実施例 17 では処理を行っていない比較例 1 に比べてフェロシアン化物イオンの溶出量が少なく、また比較例 1 では pH が高いとフェロシアン化物がより多く溶出する傾向があるのに対し、実施例 17 では pH が高いところでやや濃度が高まるが、比較例 1 と比べると濃度の増加は極めて少なく、本発明の処理方法は広い pH 範囲で効果が得られることが判った。

[0089] <実施例 20>

使用する造粒物 1 を造粒物 2 にした以外は実施例 1 と同じ方法でセシウム吸着材を得た。この吸着材について実施例 1 と同様のセシウム吸着試験を実施した結果、24 時間浸漬後のセシウム除去率は 90% 以上であった。試験後の水に含まれる鉄の濃度は 0.09 ppm と低く、造粒物 1 に比べてメチルシリケートの濃度を高めることによって鉄の溶出量を押さえた造粒物 2 を用いてもなお、鉄の溶出抑制効果を高めることが示された。

[0090] <実施例 21>

使用する造粒物 1 を造粒物 2 にした以外は実施例 17 と同じ方法でセシウム吸着材を得た。この吸着材について実施例 1 と同様のセシウム吸着試験を実施した結果、24 時間浸漬後のセシウム除去率は 90% 以上であった。試験後の水に含まれる鉄の濃度は 0.06 ppm と低く、造粒物 2 を用いたことで鉄が溶出しにくくなった場合でも、ポリ塩化アルミニウムと炭酸水素ナトリウムによる処理と界面活性剤による処理の相乗効果を認めることができた。

また、実施例 21 で得られたセシウム吸着材 50 g を内径 3 cm の通液実験用のガラス製カラムに充填し、セシウム濃度 0.01 ppm または 10 ppm に調整した人工海水をカラムの上部から 6.7 ml/min (space velocity = 8) で流し、吸着材層を通過してカラム下部から流れ

出た水を分析して得られたセシウム除去率と鉄濃度を比較例 7 の結果と合わせて表 1 および表 2 にまとめた。

セシウム濃度が 10 ppm の場合は実施例 21、比較例 7 のいずれも鉄濃度が低いまま推移し、検出された鉄の全量がフェロシアン化物イオンに含まれると仮定しても、シアンの量は実施例、比較例共に日本の水質汚濁防止法で定めたシアンの排水濃度基準値である 1 mg/L（約 1 ppm）を下回っている。

一方、セシウム濃度 0.01 ppm の人工海水で評価を行ったところ、通液時間の経過とともに鉄の検出値が上昇する傾向が見られ、比較例 7 では 24 時間後には鉄濃度が 0.41 ppm（全てフェロシアン化物と仮定するとシアン濃度として約 1.23 ppm）となり、上記排水基準値を超えるのに対し、実施例 20 では 48 時間後においても 0.19 ppm（同約 0.57 ppm）となり排水基準値を超えていない。また、セシウム吸着性能に関して、試験液のセシウム濃度が 0.01 ppm の場合は測定限界が 0.001 ppm であるために全て吸着率 90% 以上となるが、セシウム濃度 10 ppm の液で比較すると本発明の方法を実施したことによるセシウム除去率は実施例、比較例とも同等であり、本発明の方法によってセシウム吸着性能が低下しないことが判る。

[0091] [表1]

表1 通液によるセシウム吸着試験においてカラム通過液中のセシウム除去率(%)

| 通液時間 | 実施例21      |       | 比較例7       |       |
|------|------------|-------|------------|-------|
|      | 試験液のセシウム濃度 |       | 試験液のセシウム濃度 |       |
|      | 0.01ppm    | 10ppm | 0.01ppm    | 10ppm |
| 1時間  | >90        | >99   | >90        | >99   |
| 24時間 | >90        | 80    | >90        | 83    |
| 48時間 | >90        | 62    | >90        | 61    |

[0092]

[表2]

表2 通液によるセシウム吸着試験においてカラム通過液中の鉄濃度(ppm)

| 通液時間 | 実施例21      |       | 比較例7       |       |
|------|------------|-------|------------|-------|
|      | 試験液のセシウム濃度 |       | 試験液のセシウム濃度 |       |
|      | 0.01ppm    | 10ppm | 0.01ppm    | 10ppm |
| 1時間  | 0.066      | 0.073 | 0.16       | 0.066 |
| 24時間 | 0.065      | 0.081 | 0.41       | 0.091 |
| 48時間 | 0.19       | 0.036 | 2.5        | 0.064 |

## [0093] &lt;実施例22, 23, 24, 25&gt;

使用する造粒物を実施例22では造粒物3、実施例23では造粒物4、実施例24では造粒物5、実施例25では造粒物6とした以外は実施例1と同じ方法でセシウム吸着材を得た。これらの吸着材についてそれぞれ実施例1と同様のセシウム吸着試験を実施した結果、24時間浸漬後のセシウム除去率はいずれも90%以上であった。試験後の水に含まれる鉄の濃度は実施例22で0.33ppm、実施例23で0.51ppm、実施例24で0.32ppm、実施例25で0.28ppmであり、それぞれの実施例に対応するフェロシアン化物を使用した比較例8, 9, 10, 11に比べて鉄の検出濃度が小さかった。

## [0094] &lt;実施例26&gt;

4Nの硫酸20リットルに試薬のフェロシアン化第二鉄(ACROS社製試薬)216gを分散させ、ケイ酸ソーダ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 比3.3)シリカ濃度18質量%の水溶液20リットルを加えて混合し反応させることでシリカヒドロゾルを生成させ、次いで、これを1時間放置することによりゲル化したシリカヒドロゲルとした。これを水洗し硫酸ナトリウムを除去した後、これに28質量%アンモニア水を加えてpH8.0とし、引き続き80℃で12時間保って熟成を行った。さらに通風乾燥機で120℃、12時間乾燥を行ってから、これを破砕機で破砕し、孔径1mmの篩を通過する細粒と孔径2mmを通過しない大粒子を除去し、粒子サイズが約1~2mmの造粒物を得た。

これを30℃、湿度95%の空気を24時間通気した後に、メチルシリケ

ート（コルコート株式会社製商品名：メチルシリケート51）500gとメタノール500gからなる溶液に水96gからなる溶液に得られた造粒物を浸漬して2時間放置した。続いてろ過により余分な溶液を取り除き、造粒物に溶液が含浸されたものを、再び通風乾燥機で120℃にて3時間加熱し、シリケートで処理した造粒物を得た。このシリケート処理した造粒物を造粒物1の代わりに用いたこと以外は実施例1と同様にして、60℃の温水処理とポリ塩化アルミニウムと炭酸水素ナトリウム水溶液による処理を行いセシウム吸着材とした。

この吸着材についてそれぞれ実施例1と同様のセシウム吸着試験を実施した結果、24時間浸漬後のセシウム除去率は90%以上であった。試験後の水に含まれる鉄の濃度は0.38ppmであった。本発明による処理を行っていない比較例12と比べて鉄濃度が低く、フェロシアン化物溶出量が減少することが判った。

[0095] <実施例27>

この実施例では、前記特許文献2である特開平11-76807号公報に記載の方法に従ってシリカゲルへ水難溶性フェロシアン化金属化合物を担持し、本発明の方法でフェロシアン化物溶出抑制処理を行なった。

約2～3mm径の不定形粒子状の乾燥シリカゲル（愛知珪曹工業株式会社製シリカゲルID型：細孔容積0.95ml）200gを三角フラスコに秤取したのち、振り混ぜながらヘキサシアノ鉄（ⅠⅠ）酸カリウム水溶液（濃度22.7室量%）を滴下し、全体がわずかに湿り気を帯びる状態にした。

次いで、エタノール2000mlを添加し、振り混ぜたのち、エタノール中に析出するヘキサシアノ鉄（ⅠⅠ）酸カリウムの分散液をデカンテーションにより分離する処理を2回繰り返した。除去した分散液を蒸留することにより過剰のヘキサシアノ鉄（ⅠⅠ）酸カリウム（3.3g）を回収し、用いた量から除去された量を差し引いた量を担持されたヘキサシアノ鉄（ⅠⅠ）酸カリウムの量とした。

分散液を除去した残留部分は、エタノールを減圧下で完全に留去して、ヘ

キサシアノ鉄（ⅠⅠ）酸カリウムを担持したシリカゲルとの複合物を得た。

次に、担持されたヘキサシアノ鉄（ⅠⅠ）酸カリウムに対して8.0倍モルの塩化銅（ⅠⅠ）を含むエタノール溶液2000mlを添加し、常温で24時間攪拌して反応させた。速やかに反応が進み、ヘキサシアノ鉄（ⅠⅠ）酸カリウムを担持したことで淡黄色であったシリカゲルはただちに暗赤紫色に呈色した。反応後、シリカゲルの部分をろ別したのち、60℃で6時間加熱処理して熟成した。

放冷後、デカンテーションにより水で10回水洗し、常温で風乾して、ヘキサシアノ鉄（ⅠⅠ）酸銅カリウムを担持したもの240g（乾燥重量換算）を得た。この水洗工程中に、処理剤がおよそ0.1～1mmくらいの大きさに崩壊し、ふるい分けによる分級は行わなかった。次にメチルシリケート（コルコート株式会社製商品名：メチルシリケート51）100gとメタノール100gからなる溶液に水19.2gを加えて攪拌した溶液に、得られたヘキサシアノ鉄（ⅠⅠ）酸銅カリウム担持物を浸漬して2時間放置した後、ろ過により余分な溶液を取り除いた。続いてこれを通風乾燥機で120℃にて3時間加熱し、シリケートで処理したヘキサシアノ鉄（ⅠⅠ）酸銅カリウム担持したセシウム吸着材を得た。このシリケート処理したセシウム吸着材を造粒物1の代わりに用いたこと以外は実施例1と同様にしてポリ塩化アルミニウムと炭酸水素ナトリウム水溶液による処理を行いセシウム吸着材とした。

この吸着材についてそれぞれ実施例1と同様のセシウム吸着試験を実施した結果、24時間浸漬後のセシウム除去率は90%以上であった。試験後の水に含まれる鉄の濃度は1.4ppmであった。

[0096] <実施例28, 29>

50gの造粒物1と60gの水をポリエチレン製ボトルに入れ、実施例1と同様の方法で残存するアルコキシ基の加水分解を行なった。

次にボトル内の造粒物を100メッシュのポリプロピレン製ネット上にとりだし、ネットで包んだ造粒物を水道水に浸して数回振とうして水から取り

出す方法を3回繰り返して洗浄した。洗浄直後の造粒物をポリエチレン製ボトルに入れ、ここに実施例28では市販のポリ硫酸第二鉄（全鉄含有率として11質量%を含むもの）を水で10倍に希釈した液60gを加え、実施例29では市販のポリシリカ鉄（鉄含有量5質量%、液比重（20℃）1.14、寿美工業株式会社製商品名PSI-025）を水で10倍に希釈した液60gを加えそれぞれ室温で1時間放置した。

次に、ボトル内の造粒物をそれぞれ100メッシュのポリプロピレン製ネット上にとりだし、ネットで包んだ造粒物を25℃におけるpHが8.5の1質量%の炭酸水素ナトリウム水溶液に浸漬し1時間保持した。浸漬終了後、炭酸水素ナトリウム水溶液からネットごと取り出し、水道水に浸して水中で数回ネットを上下させた後に水から取り出す方法を3回繰り返して洗浄した。最後にこれらの造粒物をガラス製ビーカーに入れて120℃で2時間乾燥してセシウム吸着材を得た。これら吸着材を用いた、セシウムを0.01ppm含有する人工海水で実施したセシウム吸着試験の結果、24時間浸漬後のセシウム除去率は90%以上であった。

一方、試験後の水に含まれる鉄の濃度は実施例28で2.7ppmであり、実施例29で2.7ppmといずれも多かったが、ポリ硫酸鉄とポリシリカ鉄は凝集剤に鉄イオンを多く含むため、鉄だけの定量結果ではフェロシアン化物の溶出が減ったかどうかわからないため、フェロシアン化物イオンを定量して実施例1、比較例1と比較したところ、表3に示すように実施例1で用いたポリ塩化アルミニウムと同様の効果が得られることが判った。このことから、ポリ硫酸第二鉄、ポリシリカ鉄のいずれも炭酸水素ナトリウム水溶液の処理を組み合わせた結果、シアン化合物の検出量が大幅に抑制できることが判った。

[0097]

[表3]

表3

|       | 鉄濃度(ppm) | フェロシアン化物イオンの濃度(ppm) |
|-------|----------|---------------------|
| 実施例1  | 0.55     | 1.1                 |
| 実施例28 | 2.7      | 1.1                 |
| 実施例29 | 2.7      | 1.0                 |
| 比較例1  | 1.1      | 2.7                 |

## [0098] &lt;比較例1&gt;

50gの造粒物1と60gの水をポリエチレン製ボトルに入れ、60℃に保持したオープン内で2時間放置した。次にボトル内の造粒物を100メッシュのポリプロピレン製ネット上にとりだし、ネットで包んだ造粒物を水道水に浸して数回振とうして水から取り出す方法を3回繰り返して洗浄した。最後にこの造粒物をガラス製ビーカーに入れて120℃で2時間乾燥してセシウム吸着材とした。

この吸着材について実施例1と同様のセシウム吸着試験を実施した結果、24時間浸漬後のセシウム除去率は90%以上であった。試験後の水に含まれる鉄の濃度は1.1ppmであった。

また、実施例17で説明したように水酸化ナトリウムと塩酸を用いて、pHを4から9に調整したセシウム濃度0.01ppmの人工海水からのセシウム吸着試験を行ない、24時間後に試験液に溶出してくるフェロシアン化物イオンの定量を行ったところ、図1に示すようにpHが高くなるほど吸着試験中にフェロシアン化物が多く溶出し、実施例17に比べてpHの影響が大きいことが判った。

さらに、セシウム濃度とフェロシアン化物イオン溶出量の関係を調べるため、海水と純水に塩化セシウムを溶解し、セシウム濃度の異なる試験液を作成し、比較例1で得たセシウム吸着材を使って24時間のセシウム吸着試験

を実施した。セシウム除去率は全て90%以上と高かったが、試験液に溶出した鉄の定量値は図2に示すように、海水中の方が高く、吸着試験前の試験液のセシウムイオンが低いほど多く溶出されることが判った。なお、図2では横軸を対数としているためプロットしていないが、海水中のセシウム濃度が0 ppmの場合は24時間後の鉄濃度が1.1 ppmであった。

このように、水難溶性フェロシアン化金属化合物を用いたセシウム吸着材は、海水のように塩が共存する場合でもセシウムを選択的に吸着する能力には優れるが、セシウム吸着除去の対象となる汚染水の状態によってはフェロシアン化物の溶出量が増すことが判った。すなわち、塩が共存する場合、pHが高い場合、セシウム濃度が低い場合にフェロシアン化物の溶出が多くなる場合があることが判った。

[0099] <比較例2>

50gの造粒物1と60gの水をポリエチレン製ボトルに入れ、60℃に保持したオーブン内で2時間放置した。次にボトル内の造粒物を100メッシュのポリプロピレン製ネット上にとりだし、ネットで包んだ造粒物を水道水に浸して数回振とうして水から取り出す方法を3回繰り返して洗浄した。洗浄直後の造粒物をポリエチレン製ボトルに入れ、ここに市販のポリ塩化アルミニウム水溶液（酸化アルミニウム含有率として10質量%を含むもの）を水で10倍に希釈した液60gを加え、室温で1時間放置後、ボトル内の造粒物を100メッシュのポリプロピレン製ネット上にとりだし、ネットで包んだ造粒物を水道水に浸して数回振とうして水から取り出す方法を3回繰り返して洗浄した。最後にこの造粒物をガラス製ビーカーに入れて120℃で2時間乾燥してセシウム吸着材とした。

この吸着材について実施例1と同様のセシウム吸着試験を実施した結果、24時間浸漬後のセシウム除去率は90%以上であった。試験後の水に含まれる鉄の濃度は1.1 ppmであった。

この結果からセシウム吸着材からのフェロシアン化物イオン溶出を抑制するためにポリ塩化アルミニウム水溶液に浸漬する方法を用いる場合は、水難

溶性のフェロシアン化金属化合物の造粒物をポリ塩化アルミニウム水溶液に浸漬した後で炭酸水素ナトリウム水溶液のような弱アルカリによる中和工程が必須であることが判った。

[0100] <比較例 3>

50 g の造粒物 1 と 60 g の水をポリエチレン製ボトルに入れ、60℃に保持したオーブン内で2時間放置した。次にボトル内の造粒物を100メッシュのポリプロピレン製ネット上にとりだし、ネットで包んだ造粒物を水道水に浸して数回振とうして水から取り出す方法を3回繰り返して洗浄した。洗浄直後の造粒物をポリエチレン製ボトルに入れ、ここに1質量%炭酸水素ナトリウム水溶液60 gを加え、室温で1時間放置後、ボトル内の造粒物を100メッシュのポリプロピレン製ネット上にとりだし、ネットで包んだ造粒物を水道水に浸して数回振とうして水から取り出す方法を3回繰り返して洗浄した。最後にこの造粒物をガラス製ビーカーに入れて120℃で2時間乾燥してセシウム吸着材とした。

この吸着材について実施例1と同様のセシウム吸着試験を実施した結果、24時間浸漬後のセシウム除去率は90%以上であった。試験後の水に含まれる鉄の濃度は0.97 ppmであり比較例1の結果と大きな差はなかった。この結果からセシウム吸着材からのフェロシアン化物イオン溶出を抑制するためには弱アルカリ水溶液による洗浄のみではほとんど効果がないと言える。

[0101] <比較例 4, 5>

50 g の造粒物 1 と 60 g の水をポリエチレン製ボトルに入れ、60℃に保持したオーブン内で2時間放置した。次にボトル内の造粒物を100メッシュのポリプロピレン製ネット上にとりだし、ネットで包んだ造粒物を水道水に浸して数回振とうして水から取り出す方法を3回繰り返して洗浄した。洗浄直後の造粒物をポリエチレン製ボトルに入れ、ここに前記特許文献3において紺青（フェロシアン化鉄）の退色抑制に効果があると記載されている $\alpha$ -オキシカルボン酸として、比較例4ではリンゴ酸、比較例5ではクエン

酸のそれぞれ5質量%水溶液60gを加え、室温で1時間放置後、ボトル内の造粒物を100メッシュのポリプロピレン製ネット上にとりだし、ネットで包んだ造粒物を水道水に浸して数回振とうして水から取り出す方法を3回繰り返して洗浄した。最後にこの造粒物をガラス製ビーカーに入れて120℃で2時間乾燥してセシウム吸着材とした。

これらの吸着材について実施例1と同様のセシウム吸着試験を実施した結果、24時間浸漬後のセシウム除去率はいずれも90%以上であった。試験後の水に含まれる鉄の濃度は比較例4の場合が0.94ppmであり、比較例1の結果に比べてわずかに低い濃度であったが大きな差はなかった。比較例5の場合は1.3ppmであった。これらの結果からセシウム吸着材からのフェロシアン化物イオン溶出を抑制するためには $\alpha$ -オキシカルボン酸による処理はほとんど効果がないと言える。

[0102] <比較例6>

ポリ塩化アルミニウム水溶液の代わりに、ポリ塩化アルミニウムと同様に水中の浮遊物の凝結剤として用いられるアルミニウム塩である、硫酸アルミニウムの3質量%水溶液を用いた以外は実施例1と同様にしてセシウム吸着材を得た。この吸着材について実施例1と同様のセシウム吸着試験を実施した結果、24時間浸漬後のセシウム除去率は90%以上であった。試験後の水に含まれる鉄の濃度は1.8ppmであり、ポリ塩化アルミニウムと同様アルミニウム塩であっても硫酸アルミニウムにはフェロシアン化物イオン溶出抑制効果がないと言える。

[0103] <比較例7>

使用する造粒物1を造粒物2とした以外は比較例1と同じ方法でセシウム吸着材を得た。この吸着材についてそれぞれ実施例1と同様のセシウム吸着試験を実施した結果、24時間浸漬後のセシウム除去率は90%以上であった。試験後の水に含まれる鉄の濃度は0.22ppmであり、実施例20, 21に比べてフェロシアン化物溶出量が多いことが示された。

また、このセシウム吸着材50gを内径3cmの通液実験用のガラス製力

ラムに充填し、セシウム濃度 0.01 ppm または 10 ppm に調整した人工海水をカラムの上部から 6.7 ml/min (space velocity = 8) で流し、吸着材層を通過してカラム下部から流れ出た水を分析して得られたセシウム除去率と鉄濃度を、実施例 21 の結果と合わせて表 1、表 2 にまとめた。造粒物 2 を作る時にシリケート濃度が高い液を用いたことで、初期の鉄濃度は低いものの、通液時間と共に鉄濃度が高くなりやすいことが判る。

[0104] <比較例 8, 9, 10, 11>

使用する造粒物 1 を比較例 8 では造粒物 3、比較例 9 では造粒物 4、比較例 10 では造粒物 5、比較例 11 では造粒物 6 にした以外は、比較例 1 と同じ方法でセシウム吸着材を得た。これらの吸着材についてそれぞれ実施例 1 と同様のセシウム吸着試験を実施した結果、24 時間浸漬後のセシウム除去率はいずれも 90% 以上であった。試験後の水に含まれる鉄の濃度は比較例 8 で 0.53 ppm、比較例 9 で 0.95 ppm、比較例 10 で 0.80 ppm、比較例 11 で 0.52 ppm であった。実施例 22～25 においてそれぞれ同じフェロシアン化物を使用したものと比較すると、鉄の濃度が高かった。

[0105] <比較例 12>

4 N の硫酸 20 リットルに試薬のフェロシアン化第二鉄 (ACROS 社製試薬) 216 g を分散させ、ケイ酸ソーダ ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  比 3.3) シリカ濃度 18 質量%の水溶液 20 リットルを加えて混合し反応させることでシリカヒドロゾルを生成させ、次いで、これを 1 時間放置することによりゲル化したシリカヒドロゲルとした。これを水洗し硫酸ナトリウムを除去した後、これに 28 質量%アンモニア水を加えて pH 8.0 とし、引き続き 80℃ で 12 時間保って熟成を行った。さらに通風乾燥機で 120℃、12 時間乾燥を行ってから、これを破砕機で破砕し、孔径 1 mm の篩を通過する細粒と孔径 2 mm を通過しない大粒子を除去し、粒子サイズが約 1～2 mm の造粒物を得た。

これを30℃、湿度95%の空気を24時間通気した後に、メチルシリケート（コルコート株式会社製商品名：メチルシリケート51）500gとメタノール500gからなる溶液に水96gを加えて攪拌し、この溶液に得られた造粒物を浸漬して2時間放置した後、ろ過により余分な溶液を取り除き、造粒物に溶液が含浸されたものを、再び通風乾燥機で120℃にて3時間加熱し、シリケートで処理した吸着剤を得た。

この吸着材について実施例1と同様のセシウム吸着試験を実施した結果、24時間浸漬後のセシウム除去率は90%以上であった。試験後の水に含まれる鉄の濃度は2.3ppmであり、本発明の処理工程を実施した実施例26に比べて鉄の濃度が高かった。

[0106] <比較例13>

実施例27においてシリカゲルにヘキサシアノ鉄(Ⅰ)酸銅カリウムを担持しメチルシリケート液で処理した後、120℃にて3時間加熱しメチルシリケートを縮合させるところまでを同様に行なって得たものを、プラスチック製ボトルに入れ、水を水面が担持物よりも上になるまで加えて、60℃に保持したオーブン内で2時間放置し、残存するアルコキシ基の加水分解を行なった。次にボトル内の造粒物を100メッシュのポリプロピレン製ネット上にとりだし、ネットで包んだ造粒物を水道水に浸して数回振とうして水から取り出す方法を3回繰り返して洗浄した。最後に120℃で2時間乾燥して比較用セシウム吸着材を得た。

この吸着材についてそれぞれ実施例1と同様のセシウム吸着試験を実施した結果、24時間浸漬後のセシウム除去率は90%以上であった。試験後の水に含まれる鉄の濃度は2.6ppmであり、実施例27に比べて鉄の溶出量が多いことからフェロシアン化物イオンの溶出が多いことが判った。

[0107] <比較例14>

ポリ塩化アルミニウム水溶液の代わりに、塩化アルミニウム（多木化学株式会社製TKフロック、 $Al_2O_3$ として約9%の水溶液）を水で10倍に希釈して用いたこと以外は実施例1と同様にしてセシウム吸着材を得た。この吸

着材について実施例 1 と同様のセシウム吸着試験を実施した結果、24 時間浸漬後のセシウム除去率は 90 % 以上であった。試験後の水に含まれる鉄の濃度は 2.3 ppm であり、無機成分であるが高分子量化していない凝集剤にはフェロシアン化物イオン溶出抑制効果がないことがわかった。

[0108] <比較例 15>

ポリ塩化アルミニウム水溶液の代わりに、有機系高分子凝集剤（MT アクアポリマー株式会社製、商品名アコフロック 110L）を水で 0.01 質量 % に希釈して用いたこと以外は実施例 1 と同様にしてセシウム吸着材を得た。この吸着材について実施例 1 と同様のセシウム吸着試験を実施した結果、24 時間浸漬後のセシウム除去率は 90 % 以上であった。試験後の水に含まれる鉄の濃度は 2.1 ppm であり、有機高分子凝集剤にはフェロシアン化物イオン溶出抑制効果がないことがわかった。

[0109] <各種凝集剤のアルカリ水溶液およびフェロシアン化カリウム水溶液に対する挙動>

実施例および比較例で用いた凝集剤ポリ塩化アルミニウム（ $Al_2O_3$ として約 10 質量 % の水溶液）、ポリ硫酸鉄（全鉄含有量 10 質量 %）、ポリシリカ鉄（寿美工業株式会社製 PSI-025）、硫酸アルミニウム（ $Al_2O_3$ として約 8.1 質量 % の水溶液）、塩化アルミニウム（多木化学株式会社製 TK フロック  $Al_2O_3$ として約 9 質量 % の水溶液）、有機系高分子凝集剤（MT アクアポリマー株式会社製、商品名アコフロック 110L を水で 0.5 質量 % に希釈）をガラス瓶に入れた 1 質量 % 炭酸水素ナトリウム（重曹）水溶液 4 ml および同じくガラス瓶に入れた 500 ppm フェロシアン化カリウム水溶液 4 ml にそれぞれスポイトを用いて 3 滴ずつ加えた。加えた直後に容器を攪拌して静置したところ、沈殿が発生するものと発生しないものが見られた。これを表 4 にまとめた。これによると、重曹水溶液中でもフェロシアン化カリウム水溶液中でも添加後ただちに沈殿を生じる性質を示す凝集剤を本発明の工程に適用するとフェロシアン化鉄溶出抑制効果があるようである。硫酸アルミニウムと塩化アルミニウムは長時間放置することで、フェロシ

アン化カリウム水溶液から沈殿が発生するが、沈殿の発生が遅いためにフェロシアン化物イオンの溶出を抑制できないものと考えられる。

[0110] [表4]

表4 重曹およびフェロシアン化カリウム水溶液に凝集剤を添加混合した時の沈殿の発生状況

|                     | 凝集剤         | 1重量%重曹水溶液 | 500ppmフェロシアン化カリウム水溶液  |
|---------------------|-------------|-----------|-----------------------|
| シアン化合物溶出抑制に効果がある凝集剤 | ポリ塩化アルミニウム  | 半透明の沈殿生成  | 半透明の沈殿が生成             |
|                     | ポリ硫酸鉄       | 茶褐色の沈殿生成  | 濃紺色の沈殿が生成             |
|                     | ポリシリカ鉄      | 茶褐色の沈殿生成  | 濃紺色の沈殿が生成             |
| シアン化合物溶出抑制に効果がない凝集剤 | 硫酸アルミニウム    | 白色の沈殿生成   | 沈殿の発生なし <sup>1)</sup> |
|                     | 塩化アルミニウム    | 半透明の沈殿生成  | 沈殿の発生なし <sup>1)</sup> |
|                     | アコフロックA110L | 沈殿の発生なし   | 沈殿の発生なし               |

1) 硫酸アルミニウムと塩化アルミニウムをフェロシアン化カリウム水溶液に添加した場合は翌日には沈殿が形成する。

[0111] <評価方法>

セシウムを含む人工海水の調整

予め塩化セシウムをCs濃度が0.01ppmまたは10ppmとなる様に人工海水の素（日本製薬株式会社製商品名：ダイゴ人工海水SP）と超純水装置（アドバンテック東洋株式会社製商品名：RFU554CA）を用いて得られた超純水を用いて調整し、模擬セシウム汚染海水を調整した。

[0112] <一定量のセシウム入り海水に吸着材を浸漬する評価方法>

各実施例および比較例で作製したセシウム吸着材0.625gと上記模擬汚染水50mlを、100mlのポリエチレン製容器に入れて、振とう機（ヤマト科学株式会社製商品名：WATER BATH INCUBATOR MODEL BT-3）で、室温25℃にて24時間振とうさせた後、孔径0.45μmのメンブランフィルターでろ過し、以下に示す方法でセシウムと鉄の濃度を定量した。

[0113] <カラムに充填した吸着材に液を通す評価方法>

セシウム吸着材50gを内径3cmの通液実験用のガラス製カラムに充填し、セシウム濃度0.01ppmまたは10ppmに調整した人工海水をカラムの上部から6.7ml/min（space velocity=8/h）で流し、吸着材層を通過してカラム下部から流れ出た水を以下に示す方法

でセシウムと鉄の濃度を定量した。

[0114] <セシウムの定量方法>

上記ろ過により得られた、ろ液 1 g に硝酸 1 m l を加えた後に、超純水により 1 0 0 倍に薄め、さらにその希釈液 2 g に硝酸 0. 2 m l 加えた後に超純水にて 1 0 倍に薄めて分析液を得た。

分析液を I C P 質量分析装置（アジレント・テクノロジー株式会社製商品名 A g i l e n t 7 5 0 0 c s）を使用して、予め調整した模擬汚染水を C s 濃度標準液として検量線を求め、試料の C s 濃度を定量した。

[0115] <鉄の定量方法>

上記ろ過により得られた、ろ液 4 g に硝酸 1 m l を加えた後に、超純水により 2 0 g とし分析液を得た。

分析液を I C P 発光分析装置（スペクトロ社製、商品名 C I R O S - 1 2 0）を使用して、1 0 0 p p m 鉄標準液（和光純薬株式会社製）を超純水で希釈して予め調整した 0、0. 1、0. 5、1 p p m 濃度標準液として検量線を求め、試料の鉄濃度を定量した。

[0116] <フェロシアン化物イオン濃度の定量方法>

硫酸第一鉄七水和物 3 g を 1 0 0 m l メスフラスコに加え、水 8 0 m l を加えた後に硫酸 1 m l を加えて均一に溶解した後に、純水を加えて全体を 1 0 0 m l にし、硫酸第一鉄水溶液を作成した。セシウム吸着試験後の水 2 g と先に作成した硫酸第一鉄水溶液 0. 5 m l を 2 0 m l メスフラスコに入れて、純水で全体を 2 0 m l に調整した。3 0 分後、U V - V I S 分光光度計（日本分光株式会社製 V - 5 5 0）を用いて波長 7 2 0 n m の吸光度を測定し、予めフェロシアン化カリウム水溶液を用いて作成した検量線との比較でフェロシアン化物イオン濃度を定量した。なおこの方法は、下記非特許文献 2 に基づき比色法による定量方法であるが、下記非特許文献 3 によれば、錯体の中心金属が酸化したフェリシアン化物イオンでもフェロシアン化物イオンの場合と同様の吸光度を示すため、両者の区別がつかないことが報告されている。

非特許文献２は、平成１４年７月１２日付食発第０７１２００１号食品保健部長通知における別添試験法である。

非特許文献３は、毛利、西岡、山下、野崎、塚本、香川県環境保健研究センター所報第２号ｐ７２－７４（２００３）である。

## 請求の範囲

- [請求項1] 水難溶性フェロシアン化金属化合物を含有する固体に、無機系高分子凝集剤を含む処理液を接触させた後、さらに、pHが7～10のアルカリ溶液を接触させることを特徴とするセシウム吸着材の製造方法。
- [請求項2] 水難溶性フェロシアン化金属化合物を含有する固体に、界面活性剤を含む処理液を接触させることを特徴とするセシウム吸着材の製造方法。
- [請求項3] 水難溶性フェロシアン化金属化合物を含有する固体に、下記（1）および（2）の処理を行なうことを特徴とするセシウム吸着材の製造方法。
- （1）無機系高分子凝集剤を含む処理液を接触させた後、さらに、pHが7～10のアルカリ溶液を接触させる。
- （2）界面活性剤を含む処理液を接触させる。
- [請求項4] 無機系高分子凝集剤がpH7以上の水溶液中において直ちに沈殿を生じる性質と、水溶性フェロシアン化物の水溶液に添加した時に直ちに沈殿を生じる性質を併せ持つものであることを特徴とする、請求項1または請求項3のいずれかに記載のセシウム吸着材の製造方法。
- [請求項5] 無機系高分子凝集剤がポリ塩化アルミニウム、ポリ硫酸鉄、ポリシリカ鉄の内、少なくとも1種類からなることを特徴とする請求項1、請求項3または請求項4のいずれかに記載のセシウム吸着材の製造方法。
- [請求項6] 水難溶性フェロシアン化金属化合物を含有する固体が、水難溶性フェロシアン化金属と金属酸化物から構成されることを特徴とする、請求項1～請求項5のいずれかに記載のセシウム吸着材の製造方法。
- [請求項7] 水難溶性フェロシアン化金属化合物を含有する固体が、水難溶性フェロシアン化金属化合物と金属酸化物から構成され、少なくとも下記（3）、（4）、（5）のいずれかの方法で複合化させることを特徴

とする、請求項 1 ～請求項 6 のいずれかに記載のセシウム吸着材の製造方法。

(3) 水難溶性フェロシアン化金属化合物に粒子状金属酸化物および溶剤を混合、または水難溶性フェロシアン化金属化合物に粒子状金属酸化物の分散液を混合した後、分散媒を揮発除去する水難溶性フェロシアン化金属化合物と金属酸化物を複合化する工程。

(4) 水難溶性フェロシアン化金属化合物と酸性触媒溶液を混合し、さらにこの混合液とケイ酸ソーダを混合してゲル化させ、乾燥することで水難溶性フェロシアン化金属化合物と金属酸化物を複合化する方法。

(5) 多孔質の金属酸化物固体の細孔内部で水溶性フェロシアン化物と遷移金属塩を反応させ、水難溶性フェロシアン化金属化合物を析出担持させる水難溶性フェロシアン化金属化合物と金属酸化物を複合化する方法。

[請求項 8]      請求項 7 の方法で水難溶性フェロシアン化金属化合物と金属酸化物を複合化した後、さらに下記 (6) の方法により架橋硬化させたものであることを特徴とする請求項 1 ～請求項 7 のいずれかに記載のセシウム吸着材の製造方法。

(6) 水難溶性フェロシアン化金属化合物と金属酸化物を複合化した固体に金属アルコキシドもしくはその溶液を混合し、金属アルコキシドを縮合させて架橋硬化させる工程。

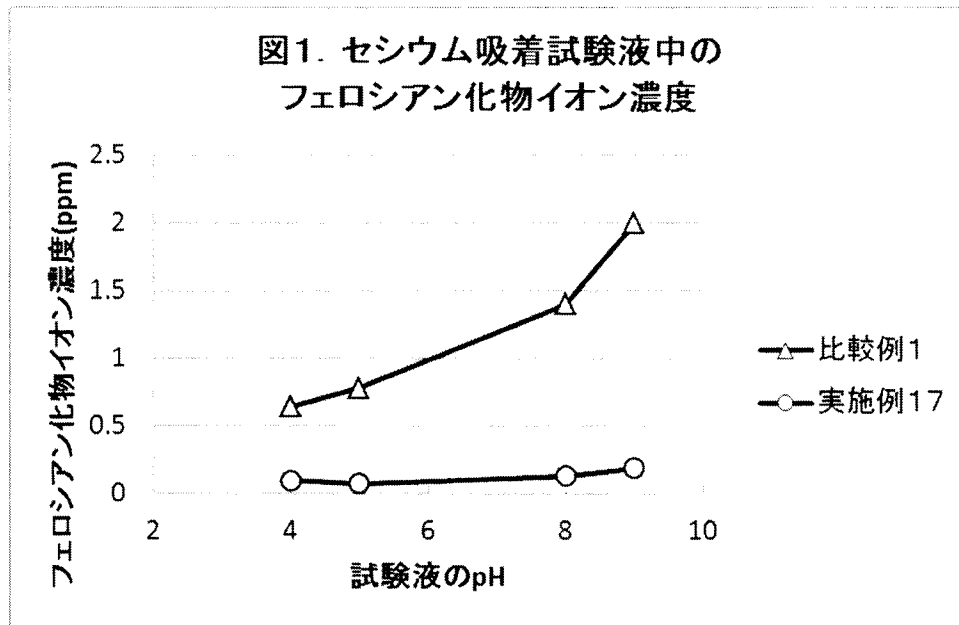
[請求項 9]      フェロシアン化金属化合物が、フェロシアン化第二鉄、フェロシアン化第二鉄アンモニウム、フェロシアン化第二鉄ナトリウムおよびフェロシアン化第二鉄カリウムのいずれかである請求項 1 ～請求項 8 のいずれかに記載のセシウム吸着材の製造方法。

[請求項 10]      金属酸化物がコロイダルシリカであることを特徴とする請求項 1 ～請求項 9 のいずれかに記載のセシウム吸着材の製造方法。

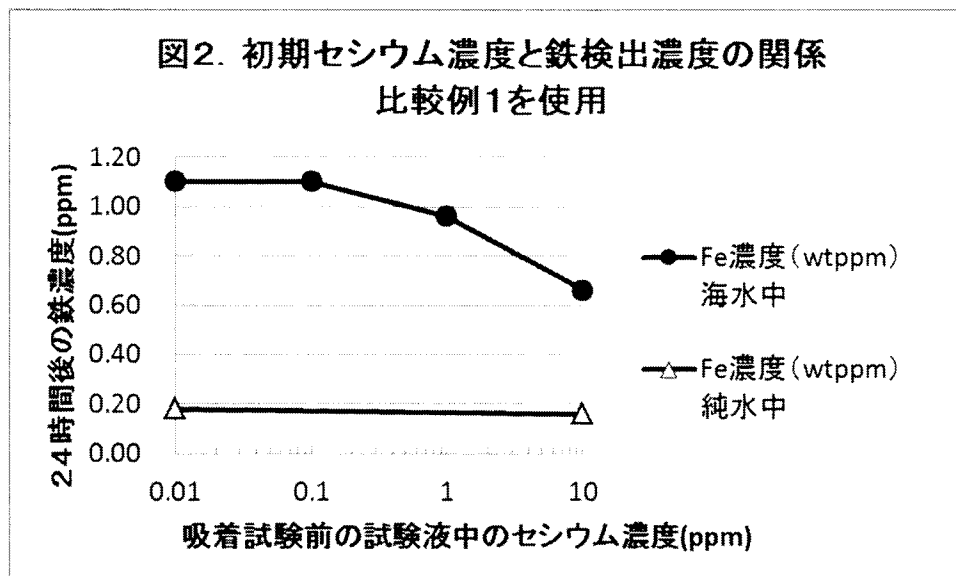
[請求項 11]      請求項 1 ～請求項 10 のいずれかに記載の製造方法で得られるセシ

ウム吸着材。

[図1]



[図2]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/067498

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J20/30(2006.01)i, B01J20/02(2006.01)i, B01J20/04(2006.01)i, G21F9/12(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)

B01J20/30, B01J20/02, B01J20/04, G21F9/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2013 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2013 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2013 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                              | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP 62-266499 A (Nippon Atomic Industry Group Co., Ltd.),<br>19 November 1987 (19.11.1987),<br>claims; examples<br>(Family: none)                                                | 1-11                  |
| Y         | JP 62-43519 B2 (Hitachi, Ltd.),<br>14 September 1987 (14.09.1987),<br>claims; column 3, line 25 to column 4, line 24<br>& US 4448711 A                                          | 1-11                  |
| Y         | JP 5-317697 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology),<br>03 December 1993 (03.12.1993),<br>claims; paragraph [0014]<br>& EP 475635 A1 & DE 69105884 T2 | 1-11                  |



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

"I" 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  
05 September, 2013 (05.09.13)

Date of mailing of the international search report  
17 September, 2013 (17.09.13)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/067498

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                        | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP 59-174556 A (Mizusawa Industrial Chemicals, Ltd.),<br>03 October 1984 (03.10.1984),<br>claims; page 2, lower right column, line 19 to<br>page 3, lower left column, line 2; examples<br>(Family: none) | 1-11                  |
| P,X       | JP 2012-251987 A (Dainichiseika Color &<br>Chemicals Mfg. Co., Ltd.),<br>20 December 2012 (20.12.2012),<br>claims; paragraphs [0012] to [0015]<br>(Family: none)                                          | 2, 9, 11              |
| A         | JP 4-361198 A (Power Reactor and Nuclear Fuel<br>Development Corp.),<br>14 December 1992 (14.12.1992),<br>entire text; all drawings<br>(Family: none)                                                     | 1-11                  |
| A         | JP 2001-514060 A (Minnesota Mining and<br>Manufacturing Co.),<br>11 September 2001 (11.09.2001),<br>entire text<br>& JP 2001-514060 A & EP 1012115 A1<br>& WO 1999/010278 A1 & AU 4164397 A               | 1-11                  |
| A         | JP 4932054 B1 (The Jikei University),<br>16 May 2012 (16.05.2012),<br>entire text; all drawings<br>& WO 2012/147266 A & TW 201248650 A                                                                    | 1-11                  |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/067498

## Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The special technical feature of the invention of claim 1 is "to bring a solid that contains a poorly water-soluble metal ferrocyanide compound into contact with a treatment liquid that contains an inorganic polymer flocculant and then into contact with an alkaline solution having a pH of 7-10".

Meanwhile, the special technical feature of the invention of claim 2 is "to bring a solid that contains a poorly water-soluble metal ferrocyanide compound into contact with a treatment liquid that contains a surfactant".

Consequently, the above-said inventions have no same or corresponding special technical feature, and therefore, these inventions do not comply with the requirement of unity of invention.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

### Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））  
 Int.Cl. B01J20/30(2006.01)i, B01J20/02(2006.01)i, B01J20/04(2006.01)i, G21F9/12(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（I P C））  
 Int.Cl. B01J20/30, B01J20/02, B01J20/04, G21F9/12

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 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年  
 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 1 3 年  
 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 3 年  
 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 3 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）

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| Y               | JP 62-266499 A（日本原子力事業株式会社）1987. 11. 19,<br>特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）                           | 1-11           |
| Y               | JP 62-43519 B2（株式会社日立製作所）1987. 09. 14,<br>特許請求の範囲、第3欄25行～第4欄24行 & US 4448711 A             | 1-11           |
| Y               | JP 5-317697 A（工業技術院長）1993. 12. 03, 特許請求の範囲、<br>[ O O 1 4 ] & EP 475635 A1 & DE 69105884 T2 | 1-11           |

☒ 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<br>0 5 . 0 9 . 2 0 1 3                                          | 国際調査報告の発送日<br>1 7 . 0 9 . 2 0 1 3                      |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁（I S A / J P）<br>郵便番号100-8915<br>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）<br>池田 周士郎<br>電話番号 03-3581-1101 内線 3468 |

4 Q 3 9 0 9

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                      |                |
|-----------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| Y                     | JP 59-174556 A (水沢化学工業株式会社) 1984. 10. 03,<br>特許請求の範囲、第 2 頁右下欄 1 9 行～第 3 頁左下欄 2 行、実施例<br>(ファミリーなし)                                                    | 1-11           |
| P, X                  | JP 2012-251987 A (大日精化工業株式会社) 2012. 12. 20,<br>特許請求の範囲、[ 0 0 1 2 ]- [ 0 0 1 5 ] (ファミリーなし)                                                            | 2, 9, 11       |
| A                     | JP 4-361198 A (動力炉・核燃料開発事業団) 1992. 12. 14,<br>全文、全図 (ファミリーなし)                                                                                        | 1-11           |
| A                     | JP 2001-514060 A (ミネソタ マイニング アンド マニュファク<br>チャリング カンパニー) 2001. 09. 11,<br>全文 & JP 2001-514060 A & EP 1012115 A1 & WO 1999/010278 A1 &<br>AU 4164397 A | 1-11           |
| A                     | JP 4932054 B1 (学校法人慈恵大学) 2012. 05. 16,<br>全文、全図 & WO 2012/147266 A & TW 201248650 A                                                                  | 1-11           |

## 第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。  
つまり、
2. ☐ 請求項 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明の特別な技術的特徴は「水難溶性フェロシアン化金属化合物を含有する固体に、無機系高分子凝集剤を含む処理液を接触させた後、さらに、pHが7～10のアルカリ溶液を接触させること」である。一方、請求項2に係る発明の特別な技術的特徴は「水難溶性フェロシアン化金属化合物を含有する固体に、界面活性剤を含む処理液を接触させること」である。よって、これらの発明は、同一の又は対応する特別な技術的特徴を有していないから、発明の単一性の要件を満たさない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。