

(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4月12日(12.04.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/066632 A1

- (51) 国際特許分類:
G21F 9/12 (2006.01) *B01J 20/18* (2006.01)
B01D 15/00 (2006.01) *C02F 1/28* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/036222
- (22) 国際出願日: 2017年10月5日(05.10.2017)
- (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 2016-198063 2016年10月6日(06.10.2016) JP
- (71) 出願人: 株式会社荏原製作所 (EBARA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1448510 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 佐久間 貴志 (SAKUMA, Takashi); 〒1448510 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社荏原製作所内 Tokyo (JP). 小松 誠 (KOMATSU, Makoto); 〒1448510 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社荏原製作所内 Tokyo (JP). 出水 丈志 (IZUMI, Takeshi); 〒1448510 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社荏原製作所内 Tokyo (JP). 清水 要樹 (SHIMIZU, Youju); 〒7468501 山口県周南市開成町 4 5 6 0 番地 東ソー株式会社 南陽事業所内 Yamaguchi (JP). 平野 茂 (HIRANO, Shigeru); 〒7468501 山口県周南市開成町 4 5 6 0 番地 東ソー株式会社 南陽事業所内 Yamaguchi (JP).
- (74) 代理人: 小野 新次郎, 外 (ONO, Shinjiro et al.); 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目 2

番 1 号 新大手町ビル 2 0 6 区 ユアサハラ法律特許事務所 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, 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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR TREATING RADIOACTIVE LIQUID WASTE CONTAINING RADIOACTIVE STRONTIUM

(54) 発明の名称: 放射性ストロンチウムを含有する放射性廃液の処理方法

(57) Abstract: Provided is a method for treating radioactive strontium which makes it possible to achieve a high strontium adsorption ability, reduce adsorbent replacement frequency and reduce the amount of secondary waste which is generated, and suppress treatment costs. This method for treating radioactive liquid waste containing radioactive strontium involves a step in which radioactive strontium is adsorbed by an adsorbent, by passing radioactive liquid waste containing radioactive strontium through the adsorbent, which contains binderless zeolite particles having an average particle diameter in the range of 250-1,000 μ m, at a linear velocity (LV) of 1-40m/h, inclusive, and a space velocity (SV) of 200h⁻¹ or less.

(57) 要約: ストロンチウム吸着能が高く、吸着材の交換頻度及び二次廃棄物の発生量を低減し、処理費用を抑制することができる、放射性ストロンチウムの処理方法を提供する。平均粒径250～1,000 μ mの範囲のバインダレスゼオライト粒子を含む吸着材に対して、放射性ストロンチウムを含有する放射性廃液を通水線流速(LV)1m/h以上40m/h以下、空間速度(SV)200h⁻¹以下で通水して、当該吸着材に放射性ストロンチウムを吸着させることを含む、放射性ストロンチウムを含有する放射性廃液の処理方法。



WO 2018/066632 A1

明 細 書

発明の名称：

放射性ストロンチウムを含有する放射性廃液の処理方法

技術分野

[0001] 本発明は、原子力発電プラント内で発生する海水などの夾雑イオンを含む廃液中に含まれている放射性ストロンチウムを除去する放射性廃液の除染処理方法に関する。

背景技術

[0002] 2011年3月11日の東日本大震災により福島第一原子力発電所で発生した事故により、放射性ストロンチウムを含む放射性廃液が大量に発生している。この放射性廃液には、原子炉圧力容器や格納容器、使用済み燃料プールに注水される冷却水に起因して発生する汚染水や、トレンチ内に滞留しているトレンチ水、原子炉建屋周辺のサブドレンと呼ばれる井戸より汲み上げられるサブドレン水、地下水、海水などがある（本明細書において「放射性廃液」と称す。）。これらの放射性廃液は、サリー（SARRY, Simplified Active Water Retrieve and Recovery System（単純型汚染水処理システム）セシウム除去装置）やアルプス（ALPS、多核種除去装置）などと呼ばれる処理設備にて放射性物質が除去され、処理された水はタンクに回収されている。

[0003] 放射性ストロンチウムを選択的に吸着・除去可能な物質として、チタン酸塩、チタンケイ酸塩、及びA型又はX型のゼオライトなどがある。たとえばアルプス（多核種除去装置）では、チタン酸塩である吸着剤を使用して放射性ストロンチウムを除去している。

[0004] ストロンチウムイオンの選択的除去方法として、ストロンチウムイオンを含む水溶液を一般式 $AM_2B_3O_{10}$ （Aは水素又は RNH_3 （Rは水素又は炭素数1～10のアルキル基）、Mはアルカリ土類金属、Bは遷移金属をそれぞれ表す）で示されるペロブスカイト型化合物と接触させる方法（特許文献1）、放射性ストロンチウムを含む廃液をアルカリ性に調整した状態で、炭酸

カルシウムを活性炭に担持させた固体吸着剤に通液させて、放射性ストロンチウムを吸着した固体吸着剤を廃液中で沈殿分離又はろ過分離する方法（特許文献2）がある。また、ストロンチウムを選択的に除去する吸着剤として、繊維状結晶質チタニヤ水和物 $TiO_2 \cdot mH_2O$ ($m = 0 \sim 3$)（特許文献3）が提案されている。

[0005] また、チタンケイ酸塩化合物に0.5モル/L以上2.0モル/Lの範囲内の水酸化ナトリウム濃度を有する水酸化ナトリウム水溶液を接触させて表面処理することにより得られる改質CSTが、セシウムの除去効率99%以上及びストロンチウムの除去効率95%以上を達成すること（特許文献4）が報告されている。

[0006] ゼオライトには、ゼオライトの全質量に対して10～30wt%の粘土鉱物などのバインダを含む一般的なゼオライトと、ゼオライト純分の高いバインダレスゼオライトとがある。バインダにはストロンチウム吸着能がないため、バインダを多く含むゼオライトはストロンチウムの吸着能が低く、またゼオライト部にバインダが点在しているため、ストロンチウム吸着効率が低い。このため、ゼオライトを吸着剤として用いると、吸着剤の交換頻度が高く、使用済みゼオライトの二次廃棄物が大量に発生し、吸着剤の交換費用、二次廃棄物の保管・処理費用が増大するという問題がある。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2005-230664号公報

特許文献2：特開2002-267796号公報

特許文献3：特公昭62-1293号公報

特許文献4：特許5285183号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、ストロンチウム吸着能が高く、吸着材の交換頻度及び二次廃棄

物の発生量を低減し、処理費用を抑制することができる、放射性ストロンチウムの処理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

- [0009] 本発明によれば、平均粒径 $250\sim1,000\mu\text{m}$ の範囲のバインダレスゼオライト粒子を含む吸着材に対して、放射性ストロンチウムを含有する放射性廃液を通水線流速(LV) 1m/h 以上 40m/h 以下、空間速度(SV) 200h^{-1} 以下で通水して、当該吸着材に放射性ストロンチウムを吸着させることを含む、放射性ストロンチウムを含有する放射性廃液の処理方法が提供される。
- [0010] 前記吸着材は、 10cm 以上 300cm 以下の層高となるように吸着塔に充填されていることが好ましい。
- [0011] 前記バインダレスゼオライト粒子は、A型又はX型のバインダレスゼオライト粒子であることが好ましい。
- [0012] 前記放射性廃液は、Naイオン、Caイオン及びMgイオンから選ばれる一種以上を含む廃液であることが好ましい。

発明の効果

- [0013] 本発明によれば、原子力発電プラント内で発生する海水などの夾雑イオンを含む廃液中に含まれている放射性ストロンチウムを選択的に吸着することができるため、吸着材の交換頻度及び二次廃棄物の発生量を低減し、処理費用を抑制することができる。

発明を実施するための形態

- [0014] 本発明の放射性ストロンチウムを含有する放射性廃液の処理方法は、平均粒径 $250\sim1,000\mu\text{m}$ の範囲のバインダレスゼオライト粒子を含む吸着材に対して、放射性ストロンチウムを含有する放射性廃液を通水線流速(LV) 1m/h 以上 40m/h 以下、空間速度(SV) 200h^{-1} 以下で通水して、当該吸着材に放射性ストロンチウムを吸着させることを含む。
- [0015] バインダレスゼオライトは、結合剤として機能するカオリン粘土をゼオライトに転化させた、90%以上の高いゼオライト純度を有する合成ゼオライ

トである。カオリン粘土を転化させたゼオライト微粒子は、ゼオライト粉末の表面に存在し、ゼオライト粉末同士を結合する結合剤として機能する。ゼオライト粉末の平均粒子径は、好ましくは $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $8\text{ }\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $6\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。ゼオライト微粒子の平均粒子径は、好ましくは $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。ゼオライト粉末の平均粒子径は、測定倍率が $1,500$ 倍 $\sim 3,000$ 倍の走査型電子顕微鏡観察において確認できる粒子を無作為に 30 個以上抽出し、その平均粒子径より求めることができる。また、ゼオライト微粒子の平均粒子径は、測定倍率が $10,000$ 倍 $\sim 15,000$ 倍の走査型電子顕微鏡観察において確認できる独立した最小単位の粒子であって粒子径が $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下のものを無作為に 30 個以上抽出し、その平均径より求めることができる。ゼオライト粉末が表面にゼオライト微粒子を有することは、走査型電子顕微鏡観察により確認することができる。また、ゼオライト粉末が表面にゼオライト微粒子を有することは、体積分布粒子径からも確認することができる。すなわち、ゼオライト成形体を粉砕した状態で測定した体積分布粒子径において、モノモーダルな粒子径分布ピークを有し、なおかつ、体積平均粒子径(D_{50})がゼオライト粉末と同程度であること、すなわち、ゼオライト微粒子の平均粒子径に対応する粒子径分布ピークがないことにより、ゼオライト粉末とゼオライト微粒子とが一体化しており、ゼオライト粉末が表面にゼオライト微粒子を有することを確認できる。さらに、ゼオライト純度の高いゼオライト成形体であることは、XRDによっても確認することができる。すなわち、得られるXRDパターンにおいて、ゼオライト構造に起因する回折ピークのみが確認される。一方、不純物、例えば無機バインダを多く含む場合、無機バインダ由来の回折ピークが観察される。

[0016] バインダレスゼオライトは、例えばA型又はX型の合成ゼオライト粉末、カオリン型粘土、カルボキシメチルセルロースを含む混合物を押し出して成形、及び $550\sim 650^{\circ}\text{C}$ の温度で焼成し、カオリン型粘土をメタカオリン型粘土に変化させた後、水酸化ナトリウム水溶液又はシリカ成分を含む水酸

化ナトリウム水溶液中でメタカオリン型粘土をゼオライトに転化させることで製造することができる。

[0017] 平均粒径 $250\sim1,000\mu\text{m}$ の範囲のバイングレスゼオライト粒子は、上記の製法で得られるバイングレスゼオライトの焼成体を粉砕して、篩分けすることにより調製することができる。本発明の処理方法において用いることができるバイングレスゼオライト粒子は、平均粒径が $250\sim1,000\mu\text{m}$ の範囲、好ましくは $250\sim800\mu\text{m}$ の範囲、最も好ましくは $300\sim600\mu\text{m}$ の範囲にある粒子である。市販されている一般的な吸着材（例えばゼオライト系吸着材は粒径 1.5mm 程度のペレットである）と比較して微細な粒子状であり、吸着速度が高い。一方、 $250\mu\text{m}$ 未満の微粉末状の吸着材では、放射性ストロンチウム含有廃液を処理する時に粉塵が舞うなど作業性が悪い。

[0018] 本発明の処理方法において、前記吸着材を 10cm 以上 300cm 以下の層高、好ましくは 20cm 以上 250cm 以下、より好ましくは 50cm 以上 200cm 以下の層高となるように吸着塔に充填することが好ましい。層高 10cm 未満では、吸着材を吸着塔に充填する際に吸着材層を均一に充填することができず、通水時のショートパスを引き起こし、結果として処理水質が悪化する。層高が高い程、適切な通水差圧が実現でき、処理水質が安定化し、処理水の総量も多くなるため好ましいが、通水差圧を小さくするため層高 300cm 以下とすることが好ましい。

[0019] 前記吸着材を充填した吸着塔に対して、放射性ストロンチウムを含有する放射性廃液を通水線流速（ LV ） 1m/h 以上 40m/h 以下、好ましくは 2m/h 以上 30m/h 以下、より好ましくは 10m/h 以上 20m/h 以下、空間速度（ SV ） 200h^{-1} 以下、好ましくは 100h^{-1} 以下、より好ましくは 50h^{-1} 以下、好ましくは 5h^{-1} 以上、より好ましくは 10h^{-1} 以上で通水する。通水線流速が 40m/h を越えると通水差圧が大きくなり、 1m/h 未満では処理水量が少ないため、いずれも実用的ではない。空間速度（ SV ）は一般的な廃液処理で用いられる 20h^{-1} 以下、特に 10h^{-1} 程

度でも本発明の吸着材の効果を得ることができるが、通常の吸着材を用いる廃液処理では20を越える大きな空間速度（SV）では安定した処理水質を実現できず、除去効果を得る事ができない。本発明においては、吸着塔を大型化せずに通水線流速及び空間速度を大きくすることができる。

[0020] なお、通水線流速とは、吸着塔に通水する水量（ m^3/h ）を吸着塔の断面積（ m^2 ）で除した値である。空間速度とは、吸着塔に通水する水量（ m^3/h ）を吸着塔に充填した吸着材の体積（ m^3 ）で除した値である。

[0021] 本発明の処理方法は、Naイオン、Caイオン及び／又はMgイオンなどの夾雑イオン種を含む廃液の除染に適する。

実施例

[0022] 以下、実施例及び比較例により、本発明を更に具体的に説明する。

[0023] [模擬汚染海水1の調製]

大阪薬研株式会社の人工海水製造用薬品であるマリンアートSF-1（塩化ナトリウム：22.1g/L、塩化マグネシウム六水和物：9.9g/L、塩化カルシウム二水和物：1.5g/L、無水硫酸ナトリウム：3.9g/L、塩化カリウム：0.61g/L、炭酸水素ナトリウム：0.19g/L、臭化カリウム：96mg/L、ホウ砂：78mg/L、無水塩化ストロンチウム：13mg/L、フッ化ナトリウム：3mg/L、塩化リチウム：1mg/L、ヨウ化カリウム：81 μg /L、塩化マンガン四水和物：0.6 μg /L、塩化コバルト六水和物：2 μg /L、塩化アルミニウム六水和物：8 μg /L、塩化第二鉄六水和物：5 μg /L、タングステン酸ナトリウム二水和物：2 μg /L、モリブデン酸アンモニウム四水和物：18 μg /L）を用いて、塩分濃度が3.0wt%になるように水溶液を作成した。そこに、セシウム濃度が1mg/Lとなるように塩化セシウムを添加し、セシウム濃度1.0mg/Lの模擬汚染海水1を調製した。

[0024] [模擬汚染海水2の調製]

大阪薬研株式会社の人工海水製造用薬品であるマリンアートSF-1を用いて、塩分濃度が0.17wt%になるように水溶液を作成した。そこに、

セシウム濃度が 1 mg/L となるように塩化セシウムを添加し、セシウム濃度 1.0 mg/L の模擬汚染海水 2 を調製した。模擬汚染海水 2 は、模擬汚染海水 1 の各種夾雑イオンの濃度を 22 倍に希釈したものである。

[0025] [模擬汚染海水 3 の調製]

ダイヤソルト株式会社の並塩 (NaCl : 95 wt % 以上) を用いて塩分濃度が 1.5 wt % になるように水溶液を作成した。そこに、セシウム濃度が 1 mg/L となるように塩化セシウムを、ストロンチウム濃度が 10 mg/L となるように塩化ストロンチウムを添加し、セシウム濃度 1.0 mg/L 、ストロンチウム濃度 10 mg/L の模擬汚染海水 3 を調製した。

[0026] [模擬汚染海水 4 の調製]

ダイヤソルト株式会社の並塩を用いて塩分濃度が 0.15 wt % になるように水溶液を作成した。そこに、セシウム濃度が 1 mg/L となるように塩化セシウムを、ストロンチウム濃度が 10 mg/L となるように塩化ストロンチウムを添加し、セシウム濃度 1.0 mg/L 、ストロンチウム濃度 10 mg/L の模擬汚染海水 4 を調製した。模擬汚染海水 4 は、模擬汚染海水 3 の各種夾雑イオンの濃度を 10 倍に希釈したものである。

[0027] [バインダレス A 型ゼオライトの調製]

市販の A 型ゼオライト粉末 (A-4、東ソー株式会社製) 100 重量部に対し、カオリン粘土 20 重量部、カルボキシメチルセルロース 3 重量部を、水を添加しながら混練して混合物を得た。得られた混合物の含水量は 45 wt % であった。この混合物を押出成形して、複数の直径 1.5 mm 、長さの $1 \sim 5 \text{ mm}$ の円柱状のゼオライト成形体を得た。この成形体を 100°C で一晚乾燥した後、空気流通下 600°C で 3 時間焼成した。焼成後の成形体を室温の純水で洗浄した後、6 wt % の NaOH 水溶液を 235 mL/分 の流速で循環流通させ、カオリン粘土をゼオライトに転換させた。循環流通は、 40°C で 1 時間行った後、 80°C で 5 時間行った。このものを純水で洗浄し、 100°C で乾燥した後に、 500°C で 1 時間、焼成活性化した。焼成した成形体を破碎、 $300 \sim 600 \mu\text{m}$ に分級してバインダレス A 型ゼオライトを

調製した。

[0028] [バイングレスX型ゼオライトの調製]

市販のX型ゼオライト粉末（F-9、東ソー株式会社製）100重量部に対し、カオリン粘土20重量部、カルボキシメチルセルロース3重量部を、水を添加しながら混練して混合物を得た。得られた混合物の含水量は45 wt %であった。この混合物を押出成形して、直径1.5 mm、長さの1~5 mmの円柱状の成形体を複数得た。この成形体を100℃で一晩乾燥した後、空気流通下600℃で3時間焼成した。焼成後の成形体を室温の純水で洗浄した後、8.1 wt %のNaOH及び1 wt %のSiO₂を含む水溶液を235 mL/分の流速で循環流通させ、カオリン粘土をゼオライトに転換させた。循環流通は、40℃で1時間行った後、90℃で7時間行った。このものを純水で洗浄し、100℃で乾燥した後に、500℃で1時間、焼成活性化した。焼成した成形体を破碎、300~600 μmに分級してバイングレスX型ゼオライトを調製した。

[0029] [実施例1]

調製した粒径300~600 μmのバイングレスA型ゼオライト20 mlを吸着材として内径16 mmのガラスカラムに10 cmの層高となるように充填し、模擬汚染海水1を流量6.5 ml/min（通水線流速LV=2 m/h、空間速度SV=20 h⁻¹）にて下降流で通水し、カラム出口水を定期的に採取して、ICP-MSにてストロンチウム濃度を測定した。カラム出口水中ストロンチウム濃度を模擬汚染海水1の初期ストロンチウム濃度で除した値が0.9となる時点をストロンチウム除染完了時とした。通水直後から除染完了時までのカラム出口水中ストロンチウム濃度の合計を吸着材量で除して、吸着材1 ml当たりのストロンチウム総吸着量（mg/ml）を算出した。結果を表1に示す。

[0030] 模擬汚染海水1の初期ストロンチウム濃度は6.42 mg/Lであった。

[0031] [実施例2]

吸着材を調製した粒径300~600 μmのバイングレスX型ゼオライト

に代えた以外は実施例 1 と同様にして、吸着材 1 m l 当たりのストロンチウム総吸着量 (m g / m l) を算出した。結果を表 1 に示す。

[0032] 模擬汚染海水 1 の初期ストロンチウム濃度は 5. 4 7 m g / L であった。

[0033] [実施例 3]

通水する模擬汚染海水 1 を模擬汚染海水 2 に代えた以外は実施例 1 と同様にして、吸着材 1 m l 当たりのストロンチウム総吸着量 (m g / m l) を算出した。結果を表 1 に示す。

[0034] 模擬汚染海水 2 の初期ストロンチウム濃度は 0. 3 2 m g / L であった。

[0035] [実施例 4]

通水する模擬汚染海水 1 を模擬汚染海水 2 に代えた以外は実施例 2 と同様にして、吸着材 1 m l 当たりのストロンチウム総吸着量 (m g / m l) を算出した。結果を表 1 に示す。

[0036] 模擬汚染海水 2 の初期ストロンチウム濃度は 0. 2 8 m g / L であった。

[0037] [実施例 5]

調製した粒径 3 0 0 ~ 6 0 0 μ m のバインダレス A 型ゼオライト 2 0 m l を吸着材として内径 1 6 m m のガラスカラムに 1 0 c m の層高となるように充填し、模擬汚染海水 3 を流量 6 6. 5 m l / m i n (通水線流速 L V = 2 0 m / h、空間速度 S V = 2 0 0 h⁻¹) にて下降流で通水し、実施例 1 と同様にして、吸着材 1 m l 当たりのストロンチウム総吸着量 (m g / m l) を算出した。結果を表 1 に示す。

[0038] 模擬汚染海水 3 の初期ストロンチウム濃度は 9. 6 1 m g / L であった。

[0039] [実施例 6]

通水する模擬汚染海水 3 を模擬汚染海水 4 に代えた以外は実施例 5 と同様にして、吸着材 1 m l 当たりのストロンチウム総吸着量 (m g / m l) を算出した。結果を表 1 に示す。

[0040] 模擬汚染海水 4 の初期ストロンチウム濃度は 9. 8 5 m g / L であった。

[0041] [比較例 1]

市販のバインダ A 型ゼオライト (和光純薬製、モレキュラシーブス 4 A)

を粉碎して、粒径300～600 μ mの吸着材に代えた以外は実施例1と同様に、吸着材1m³当たりのストロンチウム総吸着量（mg/m³）を算出した。結果を表1に示す。

[0042] 模擬汚染海水1の初期ストロンチウム濃度は6.42mg/Lであった。

[0043] [比較例2]

市販のバインダX型ゼオライト（和光純薬製、モレキュラシーブス13X）を粉碎して、粒径300～600 μ mの吸着材に代えた以外は実施例1と同様に、吸着材1m³当たりのストロンチウム総吸着量（mg/m³）を算出した。結果を表1に示す。

[0044] 模擬汚染海水1の初期ストロンチウム濃度は6.36mg/Lであった。

[0045] [比較例3]

市販のバインダA型ゼオライト（和光純薬製、モレキュラシーブス4A）を粉碎して、粒径300～600 μ mの吸着材に代えた以外は実施例2と同様に、吸着材1m³当たりのストロンチウム総吸着量（mg/m³）を算出した。結果を表1に示す。

[0046] 模擬汚染海水2の初期ストロンチウム濃度は0.28mg/Lであった。

[0047] [比較例4]

市販のバインダA型ゼオライト（和光純薬製、モレキュラシーブス13X）を粉碎して、粒径300～600 μ mの吸着材に代えた以外は実施例2と同様に、吸着材1m³当たりのストロンチウム総吸着量（mg/m³）を算出した。結果を表1に示す。

[0048] 模擬汚染海水2の初期ストロンチウム濃度は0.34mg/Lであった。

[0049] [比較例5]

市販のイミノジ酢酸型キレート樹脂（三菱化学製、CR11）のストロンチウム選択吸着材に代えた以外は実施例1と同様に、吸着材1m³当たりのストロンチウム総吸着量（mg/m³）を算出した。結果を表1に示す。

[0050] 模擬汚染海水1の初期ストロンチウム濃度は6.79mg/Lであった。

[0051] [比較例 6]

市販のアミノリン酸型キレート樹脂（ムロマチケミカル製、ムロマックス MS-5612）のアルカリ土類金属選択吸着材に代えた以外は実施例 1 と同様に、吸着材 1 ml 当たりのストロンチウム総吸着量（mg/ml）を算出した。結果を表 1 に示す。

[0052] 模擬汚染海水 1 の初期ストロンチウム濃度は 6.79 mg/L であった。

[0053] [比較例 7]

市販の顆粒状チタン酸ナトリウム（フォータム社製、Sr-treat）のストロンチウム選択吸着材に代えた以外は実施例 5 と同様に、吸着材 1 ml 当たりのストロンチウム総吸着量（mg/ml）を算出した。結果を表 1 に示す。

[0054] 模擬汚染海水 3 の初期ストロンチウム濃度は 9.60 mg/L であった。

[0055] [比較例 8]

市販の顆粒状チタン酸ナトリウム（フォータム社製、Sr-treat）のストロンチウム選択吸着材に代えた以外は実施例 6 と同様に、吸着材 1 ml 当たりのストロンチウム総吸着量（mg/ml）を算出した。結果を表 1 に示す。

[0056] 模擬汚染海水 4 の初期ストロンチウム濃度は 9.85 mg/L であった。

[0057]

[表1]

	模擬汚 染海水	通水線流速(LV)	吸着材	Sr 総吸着量／吸着 材(mg/ml) ()*1
		空間速度 (SV)		
実施例 1	1	LV=2m/h SV=20h ⁻¹	バインダレス A型ゼオライト	1.64 (114.6%)
比較例 1			バインダ A型ゼオライト(4A)	1.43 (100%)
実施例 2	1		バインダレス X型ゼオライト	0.97 (127.0%)
比較例 2			バインダ X型ゼオライト(13X)	0.74 (100%)
実施例 3	2		バインダレス A型ゼオライト	1.12 (117.8%)
比較例 3			バインダ A型ゼオライト(4A)	0.95 (100%)
実施例 4	2		バインダレス X型ゼオライト	0.40 (111.1%)
比較例 4			バインダ A型ゼオライト(13X)	0.36 (100%)
比較例 5	1		イミノジ酢酸型キレート樹脂 (CR11)	0.22
比較例 6	1		アミノリン酸型キレート樹脂 (XMS-5612)	0.78
実施例 5	3	LV=20m/h SV=200 h ⁻¹	バインダレス A型ゼオライト	9.00 (187.5%)
比較例 7			顆粒状チタン酸 Na(Sr-treat)	4.80 (100%)
実施例 6	4		バインダレス A型ゼオライト	21.2 (333.3%)
比較例 8			顆粒状チタン酸 Na(Sr-treat)	6.36 (100%)

*1：各比較例の吸着材 1 m l 当たりのストロンチウム総吸着量を 100%とした場合に、対応する各実施例の吸着材 1 m l 当たりのストロンチウム総吸着量の割合

請求の範囲

- [請求項1] 平均粒径 $250 \sim 1,000 \mu\text{m}$ の範囲のバインダレスゼオライト粒子を含む吸着材に対して、放射性ストロンチウムを含有する放射性廃液を通水線流速 (LV) 1 m/h 以上 40 m/h 以下、空間速度 (SV) 200 h^{-1} 以下で通水して、当該吸着材に放射性ストロンチウムを吸着させることを含む、放射性ストロンチウムを含有する放射性廃液の処理方法。
- [請求項2] 前記吸着材は、 10 cm 以上 300 cm 以下の層高となるように吸着塔に充填されている、請求項1に記載の処理方法。
- [請求項3] 前記バインダレスゼオライト粒子は、A型又はX型のバインダレスゼオライト粒子である、請求項1又は2に記載の処理方法。
- [請求項4] 前記放射性廃液は、Naイオン、Caイオン及びMgイオンから選ばれる一種以上を含む廃液である、請求項1～3のいずれか1に記載の処理方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/036222

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. G21F9/12 (2006.01) i, B01D15/00 (2006.01) i, B01J20/18 (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. G21F9/12, B01D15/00, B01J20/18, 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	1971-2017
Registered utility model specifications of Japan	1996-2017
Published registered utility model specifications of Japan	1994-2017

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.
X	JP 2015-147174 A (TOSOH CORP.) 20 August 2015, paragraphs	1-2, 4
Y	[0001], [0033]-[0034], [0054]-[0061], [0068]-[0074] (Family: none)	3
Y	JP 2002-68732 A (TOSOH CORP.) 08 March 2002, paragraphs	3
	[0001], [0013]-[0016], [0031]-[0032] (Family: none)	

☐ 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
12 December 2017 (12.12.2017)

Date of mailing of the international search report
26 December 2017 (26.12.2017)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G21F9/12(2006.01)i, B01D15/00(2006.01)i, B01J20/18(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. G21F9/12, B01D15/00, B01J20/18, 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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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 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	JP 2015-147174 A（東ソー株式会社）2015.08.20, 段落[0001], [0033]-[0034], [0054]-[0061], [0068]-[0074] （ファミリーなし）	1-2, 4 3
Y	JP 2002-68732 A（東ソー株式会社）2002.03.08, 段落[0001], [0013]-[0016], [0031]-[0032] （ファミリーなし）	3

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

12.12.2017

国際調査報告の発送日

26.12.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

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）

右田 純生

2G

8355

電話番号 03-3581-1101 内線 3224