

(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
2017年8月31日(31.08.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/146130 A1

- (51) 国際特許分類:
G21F 9/12 (2006.01) C01B 39/18 (2006.01)
B01J 20/18 (2006.01) C01B 39/22 (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01) G21F 9/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/006750
- (22) 国際出願日: 2017年2月23日(23.02.2017)
- (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 2016-035352 2016年2月26日(26.02.2016) 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番1号 Tokyo (JP). 東ソー株式会社(TOSOH CORPORATION) [JP/JP]; 〒7468501 山口県周南市開成町4560番地 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者: 佐久間 貴志(SAKUMA, Takashi); 〒1448510 東京都大田区羽田旭町1番1号 株式会社荏原製作所内 Tokyo (JP). 小松 誠(KO-MATSU, Makoto); 〒1448510 東京都大田区羽田旭町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番1号 株式会社荏原製作所内 Tokyo (JP). 徳永 敬助(TOKUNAGA, Keisuke); 〒7468501 山口県周南市開成町4560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4560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206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, 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:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))



WO 2017/146130 A1

(54) Title: METHOD FOR PROCESSING RADIOACTIVE IODINE-CONTAINING FLUID

(54) 発明の名称: 放射性ヨウ素含有流体の処理方法

(57) Abstract: A method for processing a radioactive iodine-containing fluid, in which a fluid containing radioactive iodine is passed through an iodine adsorbent comprising a silver-containing binderless zeolite molded body having a silver content of 50 wt. % or less to cause the iodine adsorbent to adsorb the radioactive iodine.

(57) 要約: 放射性ヨウ素を含む流体を、銀含有量が50wt%以下である銀含有バインダレスゼオライト成形体からなるヨウ素吸着剤に通過させ、当該ヨウ素吸着剤に放射性ヨウ素を吸着させる、放射性ヨウ素含有流体の処理方法。

明 細 書

発明の名称：放射性ヨウ素含有流体の処理方法

技術分野

[0001] 本発明は、放射性ヨウ素を含む放射性流体の処理方法に関し、特に原子力発電プラントにて冷却水として使用される海水などに由来する夾雑イオンを含む放射性流体から放射性ヨウ素を除去する放射性流体の処理方法に関する。

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、放射性ヨウ素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（以下「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。放射性物質のうち放射性ヨウ素は主にヨウ化物イオンあるいはヨウ素酸イオンの形態で汚染水中に存在しているものが大半を占めている。そして放射性ヨウ素を選択的に吸着・除去可能な物質として、銀担持活性炭、銀担持無機物などがある。たとえばアルプスでは、銀担持活性炭である吸着剤が使用され、放射性ヨウ素が除去されている。

[0003] ヨウ素吸着剤としては、アルミナやゼオライトを担体として銀又はパラジウムを担持してなるヨウ素イオン捕捉剤（特許文献1及び2）、高分子基材に放射線グラフト重合により成長させた側鎖に銀を担持させてなるヨウ素除去フィルタ（特許文献3）、イオン交換サイトを銀で置換することにより水

素分子のサイズに適合した微細孔を有し、X型ゼオライト粉末を造粒してなる、蒸気からヨウ素を吸着する放射性ヨウ素吸着剤（特許文献4）などが提案されている。また、銀で置換されたX型ゼオライト及びA型ゼオライトの両者を含むモレキュラーシーブ顆粒を用いて蒸気からヨウ素を除去する方法（特許文献5）なども提案されている。

[0004] しかし、従来の銀担持活性炭、銀担持無機物などは銀粒子を物理的に添着させているため、多量の銀粒子を担持させることができない。また、高分子基材のフィルタは、容積当たりの銀担持量が少なく、大量の放射性廃液を処理するには大量のフィルタが必要となる。さらに、従来のゼオライト成形体は、基材となるゼオライトが全重量の10～30wt%のバインダを含むため、銀担持量に限界があった。また、特許文献4に開示されている放射性ヨウ素吸着剤及び特許文献5に開示されているモレキュラーシーブ顆粒は、製造時に銀が凝集して分散されていないため、ヨウ素の吸着に寄与しない銀クラスターを多く含む。

[0005] ヨウ素吸着特性は銀担持量に依存するため、蒸気又は気体中のヨウ素を吸着する場合と異なり、大量の廃液を処理するには大量のヨウ素吸着剤が必要となり、破過した吸着剤が二次廃棄物として大量に発生するという新たな問題がある。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2013-104727号公報
特許文献2：特開2012-233749号公報
特許文献3：特許第3647667号公報
特許文献4：特許第5504368号公報
特許文献5：米国特許第4913850号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、二次廃棄物の発生量を削減できる放射性廃液処理方法を提供することにある。特に、ヨウ化物イオンの他に共存イオンとして高濃度の塩化物イオン、セシウムイオン、ストロンチウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、ナトリウムイオンを含む大量の放射性廃液から放射性ヨウ素を効率よく吸着除去する方法を提供することにある。

[0008] また本発明は、放射性廃液のみならず、放射性ヨウ素を含む気体から放射性ヨウ素を効率よく吸着除去する方法をも提供することを目的とする。

[0009] したがって、本発明は、放射性廃液や放射性気体を含む放射性流体から放射性ヨウ素を効率よく吸着除去する方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明は、単位体積当たりのヨウ素吸着性能が高いヨウ素吸着剤を用いて、ヨウ化物イオンの他に共存イオンとして高濃度の塩化物イオン、セシウムイオン、ストロンチウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、ナトリウムイオンを含む大量の放射性流体を処理する方法を提供する。本発明の具体的態様は以下のとおりである。

[1] 放射性ヨウ素を含む流体を、銀含有量が50wt%以下である銀含有バイングレスゼオライト成形体からなるヨウ素吸着剤に通過させ、当該ヨウ素吸着剤に放射性ヨウ素を吸着させる、放射性ヨウ素含有流体の処理方法。

[2] 前記ヨウ素吸着剤は、銀イオンを5wt%以上含有する銀含有ゼオライト成形体からなる、[1]に記載の放射性ヨウ素含有流体の処理方法。

[3] 前記ヨウ素吸着剤を構成するバイングレスゼオライト成形体は、バイングレスA型ゼオライト成形体又はバイングレスX型ゼオライト成形体である、[1]又は[2]に記載の放射性ヨウ素含有流体の処理方法。

[4] 前記放射性ヨウ素を含む流体は液体であり、前記ヨウ素吸着剤は、 $30\mu\text{m}$ ～ $1500\mu\text{m}$ の範囲の粒径を有する粒子状である、[1]～[3]のいずれか1に記載の放射性ヨウ素含有流体の処理方法。

[5] 前記放射性ヨウ素を含む流体は気体であり、前記ヨウ素吸着剤は、 $800\mu\text{m}$ ～ $2000\mu\text{m}$ の範囲の粒径を有する粒子状である、[1]～[3]

] のいずれか 1 に記載の放射性ヨウ素含有流体の処理方法。

発明の効果

[0011] 本発明のヨウ素吸着剤は、銀含有量が大きく、銀を凝集することなく均一に分散させた状態で担持させた銀含有バインダレスゼオライト成形体からなり、単位体積当たりのヨウ素吸着性能が高く、放射性廃液や気体などの流体に含まれる放射性ヨウ素を安価に吸着除去することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]実施例 1 で調製した銀含有 A 型ゼオライト成形体の倍率 10,000 倍の SEM 画像である。

[図2]実施例 1 で調製した銀含有 A 型ゼオライト成形体の倍率 2,000 倍の SEM 画像である。

[図3]実施例 1 の吸着剤を用いたヨウ素吸着挙動を示すグラフである。

[図4]実施例 2 で調製した銀含有 X 型ゼオライト成形体の倍率 10,000 倍の SEM 画像である。

[図5]実施例 2 で調製した銀含有 X 型ゼオライト成形体の倍率 2,000 倍の SEM 画像である。

[図6]実施例 2 の吸着剤を用いたヨウ素吸着挙動を示すグラフである。

[図7]実施例 3 の吸着剤を用いたヨウ素吸着挙動を示すグラフである。

[図8]実施例 4 の吸着剤を用いたヨウ素吸着挙動を示すグラフである。

[図9]実施例 1、実施例 2 及び比較例 1 のゼオライト成形体の XRD 回折図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、添付図面を参照しながら本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0014] 本発明の流体処理方法において用いるヨウ素吸着剤は、銀含有量が 50 wt % 以下である銀含有バインダレスゼオライト成形体である。バインダレスゼオライト成形体とは、バインダを使用せずに、ゼオライト微粒子とゼオライト粉末とを一定の形状に固化したものである。本発明において用いること

ができるバインダレスゼオライト成形体は、後述するゼオライト純度が90%以上、好ましくは95%以上、より好ましくは97%以上である。

[0015] 銀含有ゼオライト成形体の、アルミニウム (Al) 2 mol に対するケイ素 (Si) 1 mol の比 (以下、「Si/Al₂モル比」という。) は2.0以上3.0以下である。これにより、銀イオンの配位点であるAlのサイト数が適度に存在し、銀が高分散される。Si/Al₂モル比は、2.2以上であることが好ましく、更に好ましくは2.4以上、また更に好ましくは2.6以上である。これにより銀の凝集がより抑制される。また、Si/Al₂モル比は、3.0以下である。これによりAlのサイト数がより多くなり、銀がより高分散される。

[0016] 銀含有ゼオライト成形体は、アルカリ金属を含むことが好ましい。アルカリ金属とイオン交換することにより、銀イオンがより均一に分散する。ここで、アルカリ金属とは、リチウム (Li)、ナトリウム (Na)、カリウム (K)、ルビジウム (Rb) 及びセシウム (Cs) からなる群の少なくとも1種である。銀含有ゼオライト成形体は好ましくはNaを含む。

[0017] 銀含有ゼオライト成形体の、Alに対する、アルカリ金属と銀の合計のモル比 (以下、「(アルカリ金属+Ag)/Alモル比」という。) は0.9以上1.1以下である。

[0018] 銀含有ゼオライト成形体のSiO₂、Al₂O₃、Ag₂O、及びアルカリ金属酸化物の総量は90重量%以上であり、好ましくは95重量%以上、更に好ましくは97重量%以上、より好ましくは98重量%以上である。これにより、銀が凝集しやすいゼオライト以外の成分が少なく、銀が高分散したゼオライト成形体となる。ここで、銀含有ゼオライト成形体におけるAg、及びアルカリ金属は酸化物換算で表され、例えば、900℃で加熱した状態における重量比として表すことができる。

[0019] 銀含有ゼオライト成形体の結晶構造は、好ましくはA型、又はFAU型の少なくともいずれかであり、更に好ましくはFAU型ゼオライトである。FAU型ゼオライトの細孔径は8 Å以上、15 Å以下のような大孔径であるた

め、銀の凝集がより抑制される。FAU型ゼオライトして、X型ゼオライト、Y型ゼオライトを挙げることができる。銀含有ゼオライト成形体の結晶構造は、粉末X線回折測定により確認できる。

[0020] 銀含有ゼオライト成形体は、ゼオライト粉末だけでなく、無機バインダからゼオライトに転換されたゼオライトも含む。すなわち、後述するゼオライト微粒子を含む。

[0021] ゼオライト粉末は、後述するゼオライト微粒子よりも平均粒子径が大きければよい。ゼオライト粉末の平均粒子径は、好ましくは $2\ \mu\text{m}$ 以上 $8\ \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $3\ \mu\text{m}$ 以上 $6\ \mu\text{m}$ 以下である。これにより、銀含有ゼオライト成形体の強度が向上する。

[0022] ここで、ゼオライト粉末の平均粒子径は、測定倍率が1, 500倍~3, 000倍の走査型電子顕微鏡観察図において確認できる独立した粒子を無作為に30個以上抽出し、その平均径より求めることができる。

[0023] 銀含有ゼオライト成形体は、銀担持前のゼオライト純度が90%以上であり、好ましくは95%以上、更に好ましくは97%以上である。ここで、ゼオライト純度は、一般的な水分吸着量測定により算出することができる。すなわち、ゼオライト粉末100g当たりの水分吸着量に対する、銀を担持する前のゼオライト成形体100g当たりの水分吸着量の比により、以下の式(1)を用いてゼオライト成分比を算出することができる。

[0024] [数1]

$$\text{ゼオライト純度} = \frac{\text{銀担持前のゼオライト成形体の水分吸着量}}{\text{ゼオライト粉末の水分吸着量}} \times 100 \quad (1)$$

[0025] 例えば、X型ゼオライト粉末を含む成形体のゼオライト純度は以下の式(2)から算出できる。

[0026] [数2]

$$\text{ゼオライト純度} = \frac{\text{銀担持前のX型ゼオライト成形体の水分吸着量}}{\text{X型ゼオライト粉末の水分吸着量}} \times 100 \quad (2)$$

[0027] 90%以上の高いゼオライト純度を有するゼオライト成形体（以下、「バインドレス成形体」ともいう。）は、成形体中の無機バインドをゼオライトに転換することにより得られる。すなわち、銀含有ゼオライト成形体は、ゼオライトに転換された無機バインドを含有する。通常、無機バインドをゼオライトに転換すると、後述するゼオライト微粒子となり、ゼオライト粉末の表面に存在する。ゼオライト微粒子はゼオライト粉末同士を結合するバインドとして機能するため、銀含有ゼオライト成形体の機械強度は高くなる。つまり、ゼオライト微粒子を含まない、ゼオライト純度90%未満の成形体（以下、「バインド成形体」ともいう。）の強度は実質的に低くなる。通常ゼオライト成形体は、ゼオライト粉末と無機バインドの混合物を成形することで得られるが、ゼオライト粉末を90重量%以上混合した物では、成形に必要な可塑性を得ることができず、一定の形状を有する成形体にすることが極めて困難になる。したがって、銀含有ゼオライト成形体はゼオライト粉末とゼオライト微粒子を含むことが好ましい。

[0028] ゼオライト微粒子の平均粒子径は、好ましくは0.2 μm 以上1.5 μm 以下である。

[0029] ここで、ゼオライト微粒子の平均粒子径は、測定倍率が10,000倍～15,000倍の走査型電子顕微鏡観察図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 μm 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。

[0030] 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図から確認することができる。すなわち、ゼオライト粉末がゼオライト微粉末を表面に有することは走査型電子顕微鏡観察図により定性的に確認できる。

[0031] 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、銀含有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（D50）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。

[0032] 尚、このような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。前記ゼオライト純度を満たさず、不純物、例えば無機バイндаを多く含む場合、無機バイнда由来の回折ピークが観察される。

[0033] 銀含有ゼオライト成形体において、ゼオライト微粒子はバイндаとしても作用する。そのため、銀含有ゼオライト成形体は機械強度に優れる。銀含有ゼオライト成形体の耐圧強度は、例えば、直径1.5mm、平均長さ5mmの円柱状の成形体において、通常、15N以上であり、好ましくは30N以上、更に好ましくは40N以上である。

[0034] 銀含有ゼオライト成形体は、成形体の全重量中0wt%よりも多く、好ましくは5wt%以上、より好ましくは8wt%以上、更に好ましくは11wt%以上、特に好ましくは16wt%以上であり、50wt%以下、好ましくは46wt%以下、更に好ましくは36wt%未満、また更に好ましくは35.5wt%以下、より好ましくは35wt%以下、さらに好ましくは32wt%以下、また更に好ましくは30wt%以下、特に好ましくは25wt%以下、より好ましくは20wt%以下の銀を含む。銀としては、分散状態として存在する銀イオン、凝集状態として存在する銀クラスター及び金属銀の形態を取り得るが、銀イオンは高いヨウ素吸着性能を示し、銀クラスター及び金属銀のヨウ素吸着性能は低い。銀含有ゼオライト成形体中の銀含有量が36wt%以上では、銀の凝集が顕著になり、凝集状態の銀クラスター及び金属銀が多くなる。金属銀は、ゼオライトの細孔を閉塞するだけでなく、ゼオライト成形体から脱離し易く、ゼオライト成形体の単位銀量当たりのヨウ素吸着性能が低くなる。さらに、銀の含有量が多くなると製造コストが

高くなるため、廃液処理のランニングコストが高くなり実用的ではない。

[0035] ヨウ素吸着剤としての銀含有ゼオライト成形体は、分散状態としての銀イオンの含有量が多く、凝集状態としての銀クラスター及び金属銀の含有量は少ないことが好ましい。銀含有ゼオライト成形体中の銀イオンの含有量としては、5 wt %以上、好ましくは8 wt %以上、さらに好ましくは11 wt %以上である。多量の銀イオンを含むほどヨウ素吸着性能は高くなるが、費用対効果の観点から36 wt %未満、好ましくは30 wt %以下、更に好ましくは26 wt %以下、また更に好ましくは19 wt %以下、特に好ましくは14 wt %以下の含有量であることが望ましい。一方、銀クラスター及び金属銀は少ないことが好ましく、銀含有ゼオライト成形体中銀全量の70 wt %以下、好ましくは50 wt %以下、更に好ましくは45 wt %以下、より好ましくは43 wt %以下、特に好ましくは34 wt %以下であることが望ましい。また、銀含有ゼオライト成形体中の銀クラスター含有量としては、好ましくは22 wt %以下、更に好ましくは12 wt %以下、また更に好ましくは11 wt %以下、より好ましくは8.5 wt %以下、特に好ましくは7 wt %以下であり、銀含有ゼオライト成形体中の金属銀含有量としては、好ましくは2.5 wt %以下、更に好ましくは1.4 wt %以下、また更に好ましくは1.1 wt %、より好ましくは1.0 wt %以下、特に好ましくは0.8 wt %以下であることが望ましい。

[0036] 銀含有ゼオライト成形体中の各種銀の含有量は、UV-VIS（可視・紫外分光法）測定により求めることができる。波形分離後のUV-VISパターンにおける波長210 nm以上240 nm以下にピークトップを有するピークを銀イオンの特定ピークとして、波長240 nm超350 nm以下にピークトップを有するピークを銀クラスターの特定ピークとして、波長350 nmよりも大きく700 nm以下にピークトップを有するピークを金属銀の特定ピークとして、各ピークのピーク面積から銀イオン、クラスター銀及び金属銀の比率を算出し、銀含有ゼオライト成形体中の総銀含有量に各銀種の比率を掛け合わせることで算出することができる。

- [0037] ヨウ素吸着剤としての銀含有ゼオライト成形体は、 $560\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $600\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $700\text{ m}^2/\text{g}$ 以上で、 $900\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは $850\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $750\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のBET比表面積を有する多孔体であることが好ましい。BET比表面積を $560\text{ m}^2/\text{g}$ 以上とすることで、銀の凝集が抑制され、活性の高い銀イオンの比率が高くなる。
- [0038] 銀含有ゼオライト成形体の形状は、好ましくは円板状、円柱状、中空状、多面体状、球状、略球状、三つ葉状及び塊状からなる群の少なくとも1種であり、更に好ましくは円柱状、球状、三つ葉状からなる群の少なくとも1種であり、特に好ましくは円柱状である。
- [0039] 銀含有ゼオライト成形体は、 $30\text{ }\mu\text{m}\sim 1500\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $300\text{ }\mu\text{m}\sim 800\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $300\text{ }\mu\text{m}\sim 600\text{ }\mu\text{m}$ の範囲の粒径を有する粒子状である。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 1.5 mm 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、粉末状の吸着材では、放射性ヨウ素含有廃液を処理する時に粉塵が舞うなど作業性が悪いため、所定粒径に成形することが好ましい。
- [0040] 銀含有ゼオライト成形体は、バイングレスゼオライト成形体を硝酸銀水溶液に浸漬し、イオン交換処理を行った後、純水で洗浄し乾燥して、製造することができる。銀含有ゼオライト成形体の銀含有量は、硝酸銀水溶液の濃度を調節することで制御することができる。 $50\text{ wt}\%$ 以下の銀含有量の銀含有ゼオライト成形体を得るには、任意の濃度の硝酸銀水溶液を用いてよいが、イオン交換効率及び製造コストの観点から、好ましくは硝酸銀換算で $0.1\text{ wt}\%$ 以上 $30\text{ wt}\%$ 以下の硝酸銀水溶液を用いる。硝酸銀水溶液を用いることによって、銀イオンの比率が高く、銀クラスター及び金属銀の比率を低くすることができる。
- [0041] 効率よくゼオライト成形体へ銀を担持させるため、バイングレスゼオライト成形体に対する硝酸銀水溶液の重量比は3以上10以下とすることが好ま

しい。

実施例

[0042] 以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。しかしながら、本発明は実施例に限定されるものではない。

[0043] <水分吸着量の測定>

前処理として、ゼオライト粉末、またはゼオライト成形体（以下、単に「試料」ともいう。）を大気中110℃で乾燥し、水分を十分に除去した。前処理後の試料をデシケーター内に静置し、温度25℃、相対湿度80%の条件下で16時間以上放置し、水分を飽和吸着させる水和処理を行った。水和処理後の試料重量（X1）を測定した。更に、水和処理後の試料に対して大気中、900℃の条件下で、1時間熱処理し、水分を十分に除去した。熱処理後の試料重量（X2）を測定した。X1及びX2の値を用いて以下の式（3）により試料100g当たりの水分吸着量（以下、「g/100g-剤」とする。）を求めた。

[0044] [数3]

$$\text{水分吸着量 (g/100g-剤)} = (X1 - X2) / X2 \times 100 \quad (3)$$

式（3）により得られた水分吸着量を式（1）に代入してゼオライト純度を算出した。

[0045] <BET比表面積>

一般的なBET比表面積測定装置（装置名：BELSORP 28SA、日本ベル社製）を用い、BET比表面積を測定した。吸着温度は液体窒素温度（-196℃）として吸着等温線を測定した。得られた吸着等温線における相対圧力0～0.1に相当する範囲の窒素吸着容量から、BET比表面積を計算した。

[0046] 測定試料は、凝集径0.5mm～1mmに粉碎して整粒した後、350℃で2時間、真空下で加熱することで前処理をした。

[0047] <銀担持量、組成の測定>

成形体試料を酸に溶解し測定溶液とした。測定溶液中の金属イオン濃度を ICP法により測定した。測定には、一般的な ICP-AES（装置名：OPTIMA 3000 DV、PERKIN-ELMER 社製）を使用した。

[0048] 測定試料のケイ素、アルミニウム、アルカリ金属、及び銀のそれぞれの濃度を求めた。得られたケイ素、アルミニウム、アルカリ金属、銀の含有量を測定し、試料中の Si / Al₂ モル比、Na / Al モル比、Ag / Al モル比を求めた。また、ケイ素、アルミニウム、アルカリ金属、銀を酸化物換算し、その合計量から SiO₂、Al₂O₃、Na₂O、Ag₂O の総量（重量%）を求め、また、銀の濃度から銀担持量を求めた。

[0049] <銀種の割合>

成形体中の銀の状態（銀種）は紫外可視光測定により測定した。すなわち、積分球付属装置（装置名：ISR-3100、島津製作所社製）を試料室に取り付けた自記分光光度計（装置名：UV-3100、島津製作所社製）を用い、以下の条件で紫外可視吸光測定を行った。

[0050] [表1]

測定条件	: 拡散反射法
スキャンスピード	: 200 nm/min
スリット幅	: 5.0 nm
ベースライン補正	: 硫酸バリウム粉末
測定波長範囲	: 210 ~ 700 nm

[0051] 得られた UV-VIS パターンを波形分離した。波形分離後の UV-VIS パターンにおいて、波長 210 nm 以上 240 nm 以下にピークトップを有するピークを銀イオンのピーク、波長 240 nm 超 350 nm 以下にピークトップを有するピークを銀クラスターのピーク、及び、波長 350 nm 超 700 nm 以下にピークトップを有するピークを金属銀とした。得られた各ピークのピーク面積から銀イオン (Ag_(ion))、銀クラスター (Ag_(cluster))、及び、金属銀 (Ag_(metal)) に含まれる銀の割合を求めた。

[0052] <銀種の含有量>

ICP測定により得られた銀担持量、及び、UV-VIS測定により得られた各銀種の割合から、測定試料中の各銀種の含有量を求めた。

[0053] <粒子径>

10,000倍の測定倍率で観察した走査型電子顕微鏡観察図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 μm 以下の粒子を無作為に30個抽出し、その大きさを計測し、その平均径を求め、ゼオライト微粒子の平均粒子径とした。

[0054] また、2,000倍の測定倍率で観察した走査型電子顕微鏡観察図において確認できる独立した粒子を無作為に30個抽出し、その大きさを計測し、その平均径を求め、ゼオライト粉末の平均粒子径とした。

[0055] <粒度分布測定>

成形体5gを乳鉢にて10分間粉砕した後、目開き200 μm の篩を通した。篩を通過した粉砕後の試料0.5gを純水50mlに添加してスラリーとした後、ホモジナイザーにて2分間超音波分散を行った。その後、そのスラリー溶液の粒度分布をマイクロトラック（日機装社製）にて測定した。

[0056] <模擬汚染水の調製>

以下の手順にて、福島第一原発の汚染水を模擬した非放射性ヨウ素を含む模擬汚染水を調製した。

[0057] まず、ダイヤソルト株式会社の並塩を用いて塩分濃度が0.3%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、ストロンチウム濃度が10mg/Lとなるように塩化ストロンチウムを、マグネシウム濃度が400mg/Lとなるように塩化マグネシウムを、カルシウム濃度が400mg/Lとなるように塩化カルシウムをそれぞれ添加した。そして、ヨウ素濃度が1mg/Lとなる分量のヨウ化ナトリウムを添加して、ヨウ化物イオンの他に共存イオンとして高濃度の塩化物イオン、セシウムイオン、ストロンチウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、ナトリウムイオンを含む模擬汚染水を調製した。

[0058] [実施例1]

＜銀含有ゼオライト成形体の調製＞

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45wt%であった。この混合物を押出成形して、複数の直径1.5mm、長さ1mm～5mmの円柱状のゼオライト成形体を得た。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、6wt%のNaOH水溶液を235mL/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、80℃で5時間行った。得られたA型ゼオライト成形体のSi/Al₂モル比は2.5であった。得られた成形体のゼオライト純度は98.1wt%であり、バイングレス成形体であることを確認した。また、XRD測定によりA型ゼオライト以外の他のゼオライト構造を含まないことを確認した（図9）。

[0059] 次に、この円柱状のバイングレス成形体（複数）40gを硝酸銀水溶液（15.1wt%）に浸漬し、攪拌しながら50℃で4時間のイオン交換処理を行った。硝酸銀水溶液の液面近傍を100rpmの速度で攪拌したが、イオン交換処理中に成形体の流動は確認されなかった。

[0060] イオン交換処理後、十分な純水で洗浄し、90℃で12時間乾燥して銀含有量が30wt%（銀イオン9.9wt%）のバイングレスA型ゼオライト成形体を得た。このバイングレスA型ゼオライト成形体を破碎分級して、300～600μmに整粒した。この銀含有バイングレスA型ゼオライト成形体のSEM観察画像を図1及び2に示す。銀含有バイングレスA型ゼオライト成形体の表面に、A型ゼオライト微粒子が存在すること、当該A型ゼオライト微粒子の平均粒子径は0.39μmであること、図2より銀含有バイングレスA型ゼオライト成形体中のゼオライト粉末の平均粒子径は4.2μmであること、を確認した。また、A型ゼオライト以外の不純物は確認されなかった。Si/Al₂モル比は2.5、Na/Alモル比は0.42、Ag/

Alモル比は0.58、(アルカリ金属+Ag)/Alモル比は1.0、Ag担持量は30wt%、SiO₂、Al₂O₃、Na₂O、Ag₂Oの総量は99wt%である。銀イオン、銀クラスター及び金属銀の存在比を表2に示す。

[0061] 同様にして、硝酸銀30.7gを純水142gに溶解した硝酸銀水溶液(17.7wt%)を用いて銀含有量35wt%(銀イオン11.9wt%)のバインダレスA型ゼオライト成形体を得た。当該ゼオライト成形体において、A型ゼオライト以外の不純物は確認されなかった。Si/Al₂モル比は2.5、Na/Alモル比は0.29、Ag/Alモル比は0.71、(アルカリ金属+Ag)/Alモル比は1.0、Ag担持量は35wt%、SiO₂、Al₂O₃、Na₂O、Ag₂Oの総量は99wt%である。銀イオン、銀クラスター及び金属銀の存在比を表3に示す。

[0062] 対照として、市販のバインダA型ゼオライト成形体を硝酸銀水溶液に浸漬して同様にイオン交換処理及び洗浄・乾燥・粉砕・分級を行い、銀含有量36wt%のバインダA型ゼオライト成形体を得た。硝酸銀水溶液としては、硝酸銀40.0gを純水142gに溶解した硝酸銀水溶液(22.0wt%)を用いた。

[0063] [表2]

表2 銀含有量30wt%バインダレスA型ゼオライトの存在比率

Ag (ion)		Ag (clus)		Ag (metal)	
割合 (%)	重量 (wt%)	割合 (%)	重量 (wt%)	割合 (%)	重量 (wt%)
33	9.9	61	18.3	6	1.8

[0064] [表3]

表3 銀含有量35wt%バインダレスA型ゼオライトの存在比率

Ag (ion)		Ag (clus)		Ag (metal)	
割合 (%)	重量 (wt%)	割合 (%)	重量 (wt%)	割合 (%)	重量 (wt%)
34	11.9	60	21.0	6	2.1

[0065] <ヨウ素吸着性能の比較>

粒径300～600 μ mの銀含有ゼオライト成形体を内径16mmのガラスカラムに10cmの層高となるように充填した。このガラスカラムに模擬汚染水を67mL/minの流量で通水し、カラム出口水を定期的に採取してヨウ素濃度を測定した。ヨウ素の定量分析は、ICP-MS (Agilent 7700x) を用いて行った。ヨウ素の除去性能を図3に示す。図3において、横軸は吸着剤の体積に対して何倍量の模擬汚染水を通水したのかを示すB.V.であり、縦軸はカラム出口のヨウ素濃度をカラム入口のヨウ素濃度で除した値である。図3から、バインダA型銀含有ゼオライト成形体と比較して、バインダレスA型銀含有ゼオライト成形体は銀含有量が少なくてもヨウ素吸着性能が高いことがわかる。すなわち、本発明の銀含有ゼオライト成形体からなるヨウ素吸着剤は、単位体積当たりのヨウ素吸着能が高いことが確認できた。

[0066] また、ヨウ化物イオンの他に共存イオンとして高濃度の塩化物イオン、セシウムイオン、ストロンチウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、ナトリウムイオンを含む模擬汚染水から、良好なヨウ素吸着性能を示すことが確認できた。

[0067] [実施例2]

<銀含有ゼオライト成形体の調製>

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45wt%であった。この混合物を押出成形して、直径1.5mm、長さ1～5m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、8.1wt%のNaOH及び1wt%のSiO₂を含む水溶液を235mL/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。得られた

X型ゼオライト成形体のSi/AI₂モル比は2.8であった。得られた成形体のゼオライト純度は97.7%でありバイングレス成形体であることを確認した。また、XRD測定によりX型ゼオライト以外の他のゼオライト構造を含まないことを確認した(図9)。

[0068] 次に、この円柱状の成形体(複数)40gを8.9wt%の硝酸銀水溶液(硝酸銀14.0gを純水142gに溶解させた)に浸漬し、攪拌しながら50℃で4時間のイオン交換処理を行った。硝酸銀水溶液の液面近傍を100rpmの速度で攪拌したが、イオン交換処理中に成形体の流動は確認されなかった。

[0069] イオン交換処理後、十分な純水で洗浄し、90℃で12時間乾燥して銀含有バイングレスX型ゼオライト成形体を得た。この銀含有バイングレスX型ゼオライト成形体のSEM観察画像を図4及び5に示す。銀含有バイングレスX型ゼオライト成形体の表面に、X型ゼオライト微粒子が存在すること、当該X型ゼオライト微粒子の平均粒子径は0.64μmであること、図5より銀含有バイングレスX型ゼオライト成形体中のゼオライト粉末の平均粒子径は4.4μmであること、を確認した。また、X型ゼオライト以外の不純物は確認されなかった。BET比表面積は725m²/g、Si/AI₂モル比は2.8、Na/AIモル比は0.66、Ag/AIモル比は0.34、(アルカリ金属+Ag)/AIモル比は1.0、Ag担持量は18wt%、SiO₂、Al₂O₃、Na₂O、Ag₂Oの総量は98wt%である。銀イオン、銀クラスター及び金属銀の存在比を表4に示す。

[0070] [表4]

表4 銀含有量18wt%バイングレスX型ゼオライトの存在比率

Ag (ion)		Ag (clus)		Ag (metal)	
割合 (%)	重量 (wt%)	割合 (%)	重量 (wt%)	割合 (%)	重量 (wt%)
67	12.1	30	5.4	3	0.5

[0071] 銀含有バイングレスX型ゼオライト成形体を乳鉢で凝集径0.1μm~1

5 μm に粉碎して、体積分布粒子径を測定したところ、粒子径分布はモノモーダルであり、体積平均粒子径（D50）は3.7 μm であった。SEM画像及び体積分布粒子径の測定により、本実施例の銀含有バイングレスX型ゼオライト成形体においては、ゼオライト粗粒子の表面にゼオライト微粒子が一体化して存在していることが確認できた。

[0072] <ヨウ素吸着性能の比較>

調製した粒径300 μm ～600 μm の銀含有バイングレスX型ゼオライト成形体を用いて、実施例1と同様にしてヨウ素吸着性能を測定し、ヨウ素吸着性能を図3と同様の図6に示す。

[0073] 対照として、市販のバイングX型ゼオライト成形体を室温の純水で洗浄した後、循環流通を行わずに、硝酸銀水溶液に浸漬して同様にイオン交換処理及び洗浄・乾燥・粉碎・分級を行い、銀含有量36 wt %のバイングX型ゼオライト成形体を得た。硝酸銀水溶液としては、硝酸銀40.0 gを純水142 gに溶解した硝酸銀水溶液（22.0 wt %）を用いた。当該ゼオライト成形体のSi/AI₂モル比は3.3であった。

[0074] 図6から、バイングX型銀含有ゼオライト成形体と比較して、バイングレスX型銀含有ゼオライト成形体は銀含有量が少なくてもヨウ素吸着性能が高いことがわかる。すなわち、本発明の銀含有ゼオライト成形体からなるヨウ素吸着剤は、単位体積当たりのヨウ素吸着能が高いことが確認できた。

[0075] [実施例3]

<銀含有ゼオライト成形体の調製>

硝酸銀47.7 gを純水142 gに溶解させた硝酸銀水溶液（25.1 wt %）を用いた以外は実施例1と同様にして、銀含有量45 wt %の銀含有バイングレスA型ゼオライト成形体を調製した。銀含有量が30 wt %、35 wt %の銀含有バイングレスA型ゼオライト成形体は、実施例1で調製したものをを用いた。

[0076] <ヨウ素吸着性能の比較>

実施例1と同様にして、銀含有量が30 wt %、35 wt %及び45 wt

％の銀含有バイングレスA型ゼオライト成形体（粒径300μm～600μm）を用いて、実施例1と同様にしてヨウ素吸着性能を測定し、ヨウ素吸着性能を図3と同様の図7に示す。

[0077] 図7から、銀含有量が増えるに従い、ヨウ素吸着性能が向上することが確認できた。

[0078] [実施例4]

＜銀含有ゼオライト成形体の調製＞

硝酸銀7.0gを純水142gに溶解させた硝酸銀水溶液（4.7wt％）を用いた以外は実施例2と同様にして、銀含有量9wt％の銀含有バイングレスX型ゼオライト成形体を調製した。また、硝酸銀29.9gを純水142gに溶解させた硝酸銀水溶液（17.4wt％）を用いた以外は実施例2と同様にして、銀含有量34wt％の銀含有バイングレスX型ゼオライト成形体を調製した。BET比表面積は570m²/g、Si/Al₂モル比は2.8、Na/Alモル比は0.27、Ag/Alモル比は0.73、（アルカリ金属+Ag）/Alモル比は1.0、Ag担持量は34wt％、SiO₂、Al₂O₃、Na₂O及びAg₂Oの総量は99wt％である。銀イオン、銀クラスター及び金属銀の存在比を表5に示す。

[0079] [表5]

表5 銀含有量34wt％バイングレスX型ゼオライトの存在比率

Ag (ion)		Ag (clus)		Ag (metal)	
割合 (%)	重量 (wt%)	割合 (%)	重量 (wt%)	割合 (%)	重量 (wt%)
75	25.5	23	7.8	2	0.7

[0080] また、硝酸銀43.3gを純水142gに溶解させた硝酸銀水溶液（23.4wt％）を用いた以外は実施例2と同様にして、銀含有量42wt％の銀含有バイングレスX型ゼオライト成形体を調製した。銀含有量が18wt％の銀含有バイングレスX型ゼオライト成形体は、実施例2で調製したものをを用いた。

[0081] <ヨウ素吸着性能の比較>

実施例1と同様にして、銀含有量が9wt%、18wt%、34wt%及び42wt%の銀含有バインダレスX型ゼオライト成形体（粒径300 μ m～600 μ m）を用いて、実施例1と同様にしてヨウ素吸着性能を測定し、ヨウ素吸着性能を図3と同様の図8に示す。

[0082] 図8から、銀含有量が増えるに従い、ヨウ素吸着性能が向上することが確認できた。

[0083] [比較例1]

市販のX型ゼオライト粉末（F-9、東ソー株式会社製）を実施例2と同様に焼成して成形体を得た。この成形体を室温の純水で洗浄し、洗浄後、NaOHを6重量%含む水溶液を235mL/分の流速で、40 $^{\circ}$ Cで1時間、その後、80 $^{\circ}$ Cで5時間循環流通させ、カオリン粘土をA型ゼオライトに転換したこと以外は実施例2と同様な方法でゼオライト成形体を得た。

[0084] XRD回折の解析結果から、X型ゼオライトとA型ゼオライトが含まれることが確認された（図9）。また、このX型ゼオライトとA型ゼオライトが含まれるゼオライト成形体の水分吸着量は33.4（g/100g-剤）であり、実施例2の結果からX型ゼオライト成形体の水分吸着量は34.2（g/100g-剤）であり、実施例1の結果からA型ゼオライト成形体の水分吸着量は26.5（g/100g-剤）であったことから、本ゼオライト成形体はX型ゼオライト成形体を89.6%、A型ゼオライト成形体を10.4%（の比率で）含む成形体であることが確認された。

[0085] 17.4重量%の硝酸銀水溶液を用いたこと以外は実施例1及び2と同様にして銀のイオン交換処理を行い、銀含有量34wt%の銀含有バインダゼオライト成形体を調製した。（アルカリ金属+Ag）/Alモル比は1.0、Ag担持量は34wt%、SiO₂、Al₂O₃、Na₂O及びAg₂Oの総量は99wt%である。銀イオン、銀クラスター及び金属銀の存在比を表6に示す。

[0086]

[表6]

表6 銀含有量3.4wt%バインダレスX-A混合型ゼオライトの存在比率

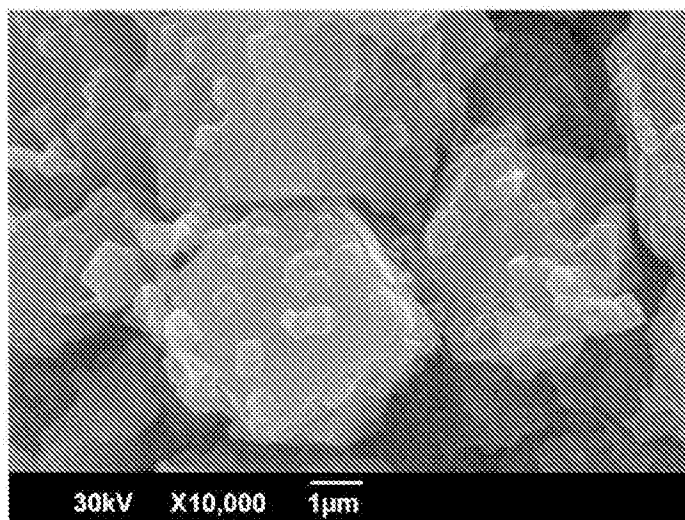
Ag _(ion)		Ag _(clus)		Ag _(metal)	
割合 (%)	重量 (wt%)	割合 (%)	重量 (wt%)	割合 (%)	重量 (wt%)
1.9	65.0	7.4	25.2	7	2.4

[0087] 実施例1のバインダレスA型ゼオライト成形体、実施例2及び3のバインダレスX型ゼオライト成形体と比較して、銀イオンの比率が低く、銀クラスター及び金属銀の比率が高く、特に銀クラスターの比率が極めて高く、分散性に劣る。異なるゼオライト種が混在する場合には、銀との交換が生じやすいゼオライト種が優先して銀を吸着するために、銀の凝集が進行しやすいと考えられる。

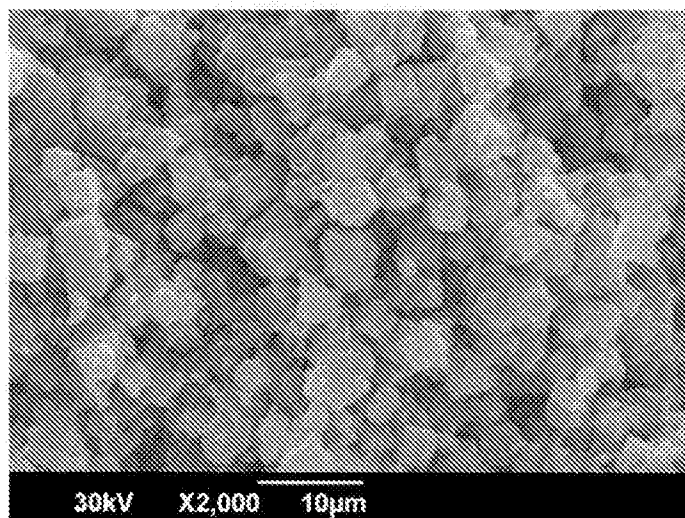
請求の範囲

- [請求項1] 放射性ヨウ素を含む流体を、銀含有量が50wt%以下である銀含有バイングレスゼオライト成形体からなるヨウ素吸着剤に通過させ、当該ヨウ素吸着剤に放射性ヨウ素を吸着させる、放射性ヨウ素含有流体の処理方法。
- [請求項2] 前記ヨウ素吸着剤は、銀イオンを5wt%以上含有する銀含有ゼオライト成形体からなる、請求項1に記載の放射性ヨウ素含有流体の処理方法。
- [請求項3] 前記ヨウ素吸着剤を構成するバイングレスゼオライト成形体は、バイングレスA型ゼオライト成形体又はバイングレスX型ゼオライト成形体である、請求項1又は2に記載の放射性ヨウ素含有流体の処理方法。
- [請求項4] 前記放射性ヨウ素を含む流体は液体であり、前記ヨウ素吸着剤は、30 μm ～1500 μm の範囲の粒径を有する粒子状である、請求項1～3のいずれか1に記載の放射性ヨウ素含有流体の処理方法。
- [請求項5] 前記放射性ヨウ素を含む流体は気体であり、前記ヨウ素吸着剤は、800 μm ～2000 μm の範囲の粒径を有する粒子状である、請求項1～3のいずれか1に記載の放射性ヨウ素含有流体の処理方法。

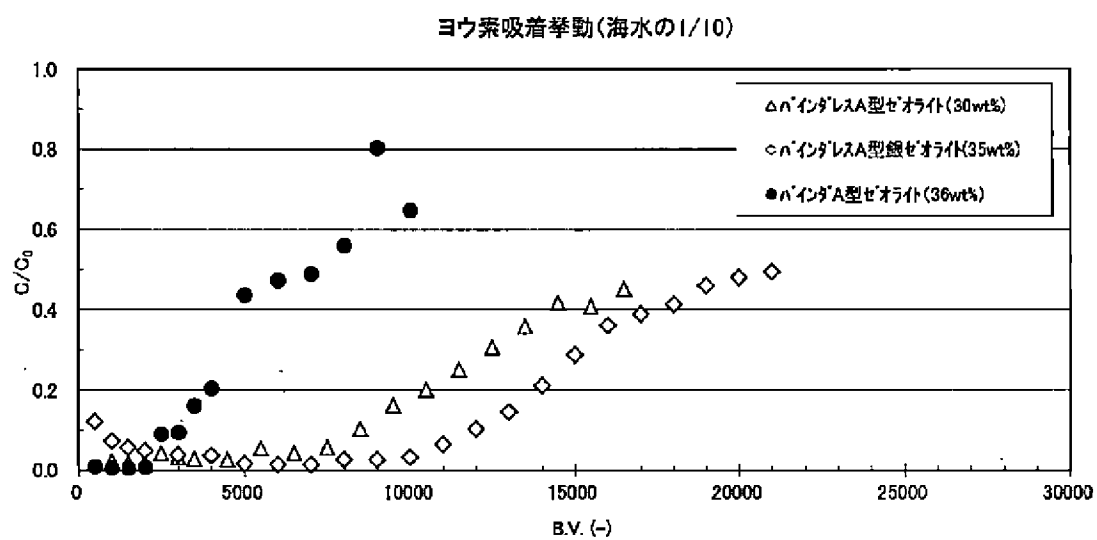
[図1]



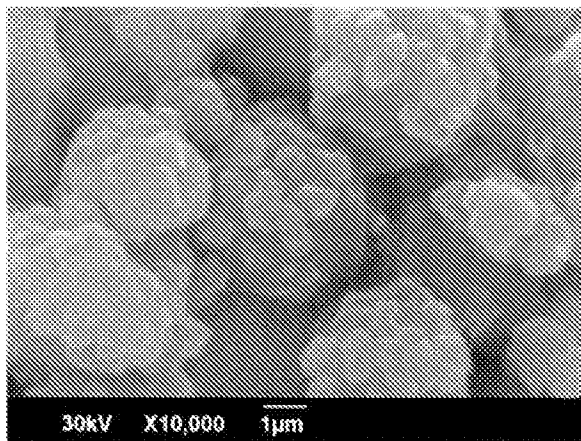
[図2]



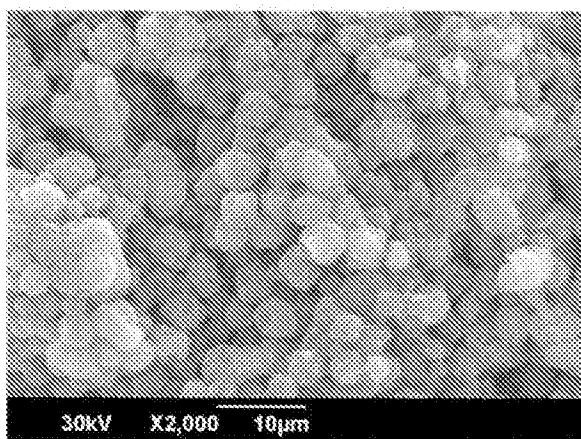
[図3]



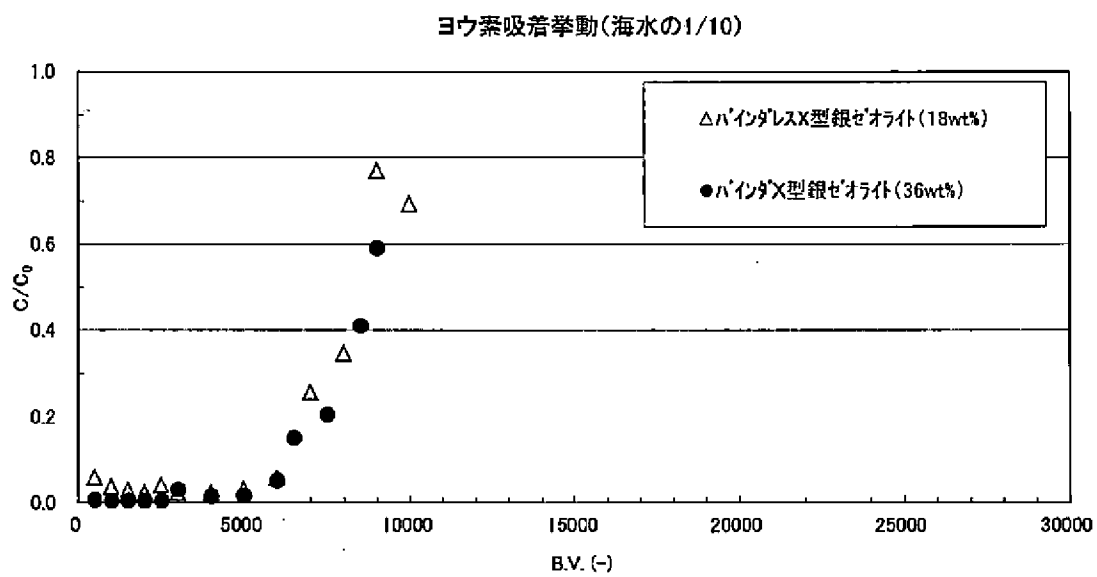
[図4]



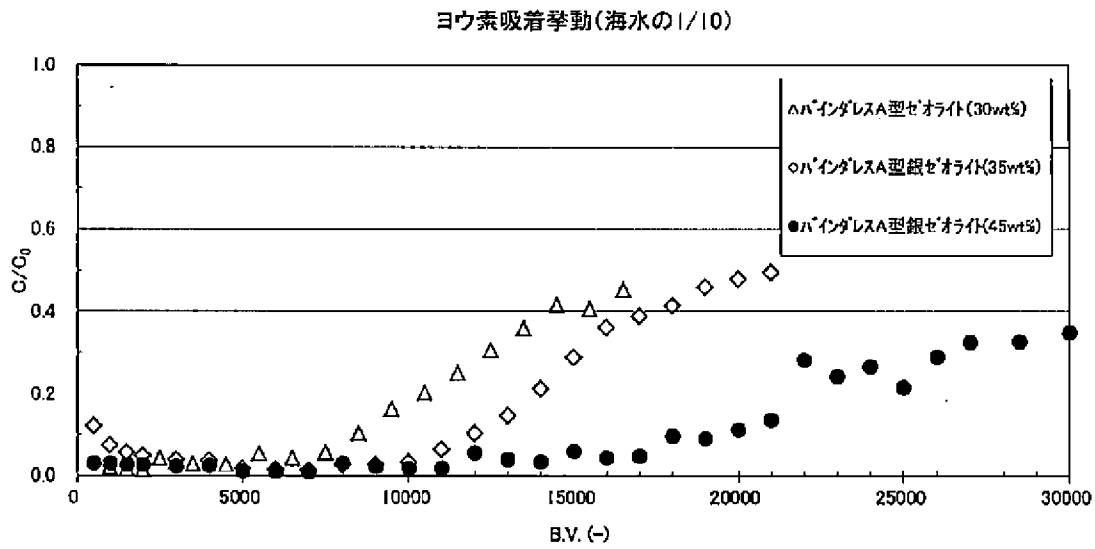
[図5]



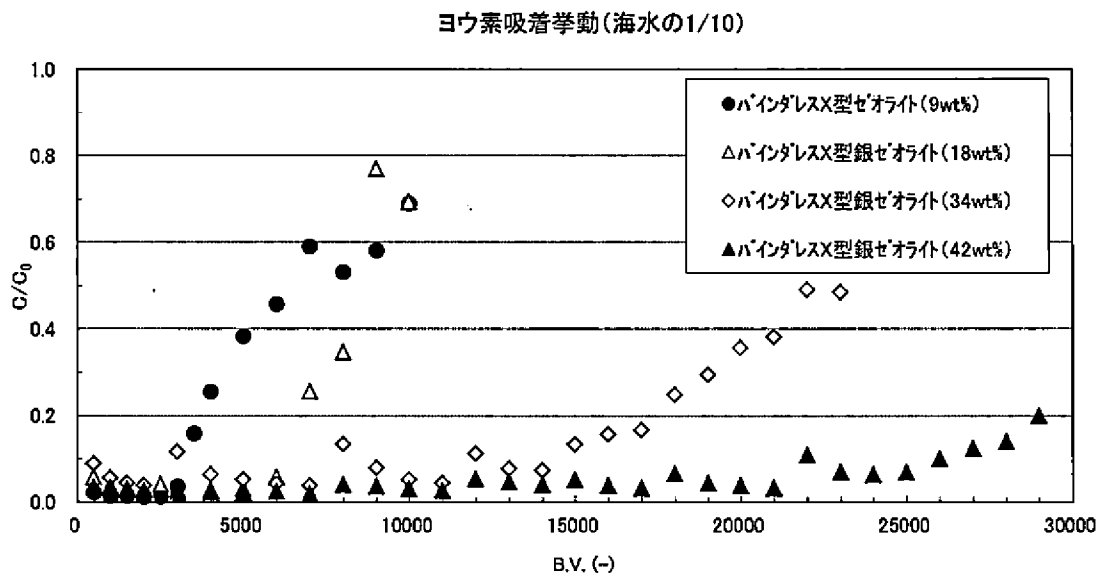
[図6]



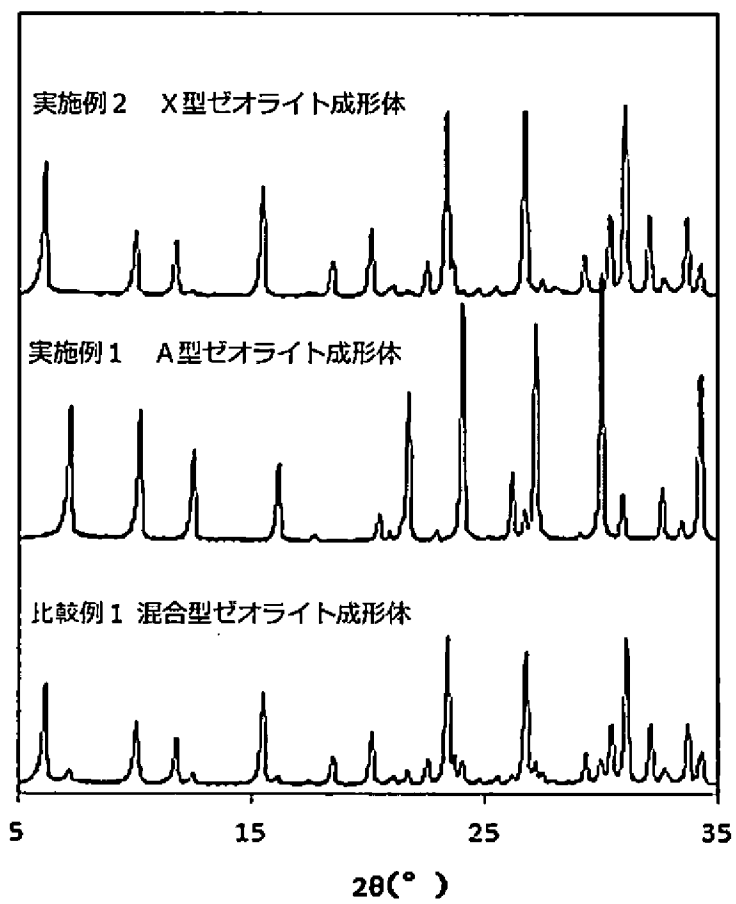
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/006750

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G21F9/12(2006.01)i, B01J20/18(2006.01)i, B01J20/28(2006.01)i, C01B39/18(2006.01)i, C01B39/22(2006.01)i, G21F9/02(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)
G21F9/12, B01J20/00-20/34, C01B33/20-39/54, G21F9/02, G21C9/00

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (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	US 4913850 A (Bayer AG), 03 April 1990 (03.04.1990), column 2, line 59 to column 6, line 30 & EP 0332964 A2 & DE 3808742 A1	1-3, 5 4
Y	JP 2013-104727 A (Hitachi-GE Nuclear Energy, Ltd.), 30 May 2013 (30.05.2013), paragraphs [0017], [0024], [0029] to [0033] (Family: none)	4

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 08 May 2017 (08.05.17)	Date of mailing of the international search report 23 May 2017 (23.05.17)
-------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------

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/JP2017/006750

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015-81841 A (Rasa Industries, Ltd.), 27 April 2015 (27.04.2015), entire text; all drawings & US 2016/0247588 A1 entire text; all drawings & WO 2015/059994 A1 & EP 3062314 A1 & CN 105814643 A & KR 10-2016-0060731 A	1-5
A	JP 6-214095 A (Hitachi, Ltd.), 05 August 1994 (05.08.1994), entire text; all drawings & EP 0608057 A1	1-5
A	US 5075084 A (Bayer AG), 24 December 1991 (24.12.1991), entire text & EP 0379895 A1 & DE 3901784 A1	1-5
A	JP 60-225638 A (Nippon Atomic Industry Group Co., Ltd.), 09 November 1985 (09.11.1985), entire text & US 4735786 A entire text & EP 0175435 A1	1-5
A	JP 6-183725 A (Tosoh Corp.), 05 July 1994 (05.07.1994), entire text (Family: none)	1-5

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, B01J20/18(2006.01)i, B01J20/28(2006.01)i, C01B39/18(2006.01)i, C01B39/22(2006.01)i, G21F9/02(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, B01J20/00-20/34, C01B33/20-39/54, G21F9/02, G21C9/00

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)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (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	US 4913850 A (Bayer Aktiengesellschaft) 1990.04.03, 第2欄第59行-第6欄第30行 & EP 0332964 A2 & DE 3808742 A1	1-3, 5 4
Y	JP 2013-104727 A (日立GEニュークリア・エナジー株式会社) 2013.05.30, 段落[0017], 段落[0024], 段落[0029]-[0033] (ファミリーなし)	4
A	JP 2015-81841 A (ラサ工業株式会社) 2015.04.27, 全文, 全図	1-5

☑ 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

08.05.2017

国際調査報告の発送日

23.05.2017

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)

藤原 伸二

2G

9013

電話番号 03-3581-1101 内線 3224

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
	& US 2016/0247588 A1, 全文, 全図 & WO 2015/059994 A1 & EP 3062314 A1 & CN 105814643 A & KR 10-2016-0060731 A	
A	JP 6-214095 A (株式会社日立製作所) 1994. 08. 05, 全文, 全図 & EP 0608057 A1	1-5
A	US 5075084 A (Bayer Aktiengesellschaft) 1991. 12. 24, 全文 & EP 0379895 A1 & DE 3901784 A1	1-5
A	JP 60-225638 A (日本原子力事業株式会社) 1985. 11. 09, 全文 & US 4735786 A, 全文 & EP 0175435 A1	1-5
A	JP 6-183725 A (東ソー株式会社) 1994. 07. 05, 全文 (ファミリーなし)	1-5