

(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 2018/066634 A1

(51) 国際特許分類:

G21F 9/12 (2006.01) B01J 20/28 (2006.01)
B01D 15/04 (2006.01) C02F 1/28 (2006.01)
B01J 20/18 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/036224

(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 2016-198064 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). 船越 肇 (FUNAKOSHI,

Hajime); 〒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,

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

(54) 発明の名称: 放射性セシ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 cesium which makes it possible to achieve a high cesium 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 cesium involves a step in which radioactive cesium is adsorbed by an adsorbent, by passing radioactive liquid waste containing radioactive cesium through the adsorbent, which contains synthetic mordenite particles having an average particle diameter in the range of 30-1,500 μ m, exhibiting a BET specific surface area of 250m²/g or more, and containing one or more types selected from the group consisting of Na, K, Mg and Ca as exchangeable cations, at a linear velocity (LV) of 1-40m/h, inclusive, and a space velocity (SV) of 200h⁻¹ or less.

(57) 要約: セシウム吸着能が高く、吸着剤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、放射性セシウムの処理方法を提供する。平均粒径30～1,500 μ mの範囲であって、BET比表面積が250m²/g以上であり、交換可能なカチオンとしてNa、K、MgおよびCaからなる群から選択されるいずれか一種以上を含む合成モルデナイト粒子を含む吸着剤に対して、放射性セシ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、当該吸着剤に放射性セシウムを吸着させることを含む、放射性セシウムを含有する放射性廃液の処理方法。

DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：放射性セシ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セシウムを除去する、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」はこれらを制限無く含むものとして使用する。）。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] 放射性セシウムを選択的に吸着・除去可能な物質として、モルデナイト、結晶性シリコンチタネート、及びプルシアンブルーなどのフェロシアン化物などがある。たとえばアルプス（多核種除去装置）では、フェロシアン化物である吸着剤を使用して放射性セシウムを除去している。

[0004] 酸化チタンを含む天然又は合成モルデナイトにセシウムを吸着させる方法（特許文献1）、不溶性フェロシアン化合物にセシウムを吸着させた後にモルデナイトと混合する方法（特許文献2）、平均粒径 $5.0\mu\text{m}$ の天然モルデナイト微粒子にセシウムを吸着させる方法（特許文献3）が提案されている。一方で、モルデナイトのセシウム吸着能は、共存する Na^+ イオンや K^+

イオンによって阻害されることが知られている（特許文献4）。福島第一原子力発電所の事故当時、原子炉冷却のために海水注入が行われたことにより、放射性廃液には高濃度の海水成分（ Na^+ 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Cl^- 、及び SO_4^{2-} 等）が含まれており、学会有志チームが実施した各種吸着剤によるセシウム等の吸着分離試験の結果でもモルデナイトは NaCl 濃度が高くなるとセシウム吸着能が急激に低下すること、特にセシウム濃度が高いほどセシウム吸着能の低下が著しいことが報告されている（非特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2013-246139号公報
特許文献2：特表2013-157585号公報
特許文献3：特開2012-247405号公報
特許文献4：特開2015-004655号公報

非特許文献

- [0006] 非特許文献1：JAEA-Research-2011-037「無機吸着剤による塩化ナトリウム水溶液中のCs吸着特性」

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 本発明は、セシウム吸着能が高く、吸着剤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、放射性セシ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

- [0008] 本発明の具体的実施態様は以下のとおりである。

[1] 平均粒径30～1,500 μm の範囲であって、BET比表面積が250 m^2/g 以上であり、交換可能なカチオンとして Na 、 K 、 Mg および Ca からなる群から選択されるいずれか一種以上を含む合成モルデナイト粒子を含む吸着剤に対して、放射性セシ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、当該吸着剤に放射性セシウムを吸着させることを含む、放射性セシウムを含有する放射性廃液の処理方法。

[2] 前記吸着剤は、前記合成モルデナイト粒子を70 wt %以上含む、[1]に記載の処理方法。

[3] 前記合成モルデナイト粒子は、モルデナイト以外の結晶相を含まない、[1]又は[2]に記載の処理方法。

[4] 前記合成モルデナイト粒子は、SiO₂/Al₂O₃比=10~20の合成ゼオライトである、[1]~[3]のいずれか1に記載の処理方法。

[5] 前記合成モルデナイト粒子は、交換可能なカチオンとしてNaを含んでいる、[1]~[4]のいずれか1に記載の処理方法。

[6] 前記吸着剤は、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、[1]~[5]のいずれか1に記載の処理方法。

[7] 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、[1]~[6]のいずれか1に記載の処理方法。

発明の効果

[0009] 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セシウムを選択的に吸着することができるため、吸着剤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。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]合成モルデナイト系吸着剤1のXRDスペクトルである。

[図2]合成モルデナイト系吸着剤2のXRDスペクトルである。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明の放射性セシウムを含有する放射性廃液の処理方法は、平均粒径30~1,500 µmの範囲の合成モルデナイト粒子を含む吸着剤に対して、放射性セシウムを含有する放射性廃液を通水線流速(LV) 1 m/h以上4

0 m/h 以下、空間速度 (SV) 200 h^{-1} 以下で通水して、当該吸着剤に放射性セシウムを吸着させることを含む。

[0012] 本発明の処理方法で用いる合成モルデナイト粒子は、BET比表面積が $250\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。 $250\text{ m}^2/\text{g}$ 未満では、セシウム吸着性能が低くなる。モルデナイトの純度が高く、セシウム吸着に有利となるため、 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましい。

[0013] 本発明の処理方法で用いる合成モルデナイト粒子は、交換可能なカチオンとして Na、K、Mg および Ca からなる群から選択されるいずれか一種以上を含む。モルデナイト型ゼオライトの交換カチオンは種々選択できるが、上記のカチオンは自然界にも多く存在し、例えば海水中にも存在している。海水からセシウムを吸着させる時には、これらのカチオンとセシウムが直接交換するため吸着効率が低い。一方で、プロトン型のモルデナイト型ゼオライト粒子では、海水中に多量に存在する Na、K、Mg、Ca などと、モルデナイト中のプロトンが交換して、その後セシウムと交換するため吸着効率が悪くなる。

[0014] 本発明の処理方法で用いる合成モルデナイト粒子を含む吸着剤は、合成モルデナイト粒子を 70 wt % 以上、好ましくは 75 wt % 以上、より好ましくは 80 wt % 以上含み、残りはバインダー成分である。バインダーとしては粘土、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニアなどが挙げられるが、粘土が好ましい。

[0015] 合成モルデナイト粒子は、セシウムの吸着選択性をより高くするため、モルデナイト以外の結晶相を含まないことが好ましい。モルデナイト以外の結晶相を含まないことは XRD 分析により確認することができる。

[0016] 合成モルデナイト粒子は、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比 = 10 ~ 20 の合成ゼオライトであることが望ましい。

[0017] 合成モルデナイト粒子は、シリカ源、アルミニウム源、水酸化ナトリウム、必要に応じてアミン類に代表される有機鉱化剤などを原料として添加して合成することができる。シリカ源としては、オルトケイ酸テトラエチル、ヒ

ユームドシリカ、沈降法シリカ、ケイ酸ナトリウムなどが使用できる。アルミニウム源としては、アルミン酸ナトリウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウムなどが使用できる。また、無定形アルミノシリケートもシリカ源及びアルミニウム源として使用できる。有機鋳化剤は水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化ベンジルトリメチルアンモニウムを使用してもよい。

[0018] 反応混合物は以下の範囲で調整できる。

$$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ モル比} = 10 \sim 20$$

$$\text{OH} / \text{SiO}_2 \text{ モル比} = 0.1 \sim 0.5$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2 \text{ モル比} = 5 \sim 30$$

[0019] 上記の反応混合物をオートクレーブ内にて、攪拌下で温度 $100 \sim 200^\circ\text{C}$ 、時間 $12 \sim 60$ 時間の条件でモルデナイト型ゼオライトを結晶化できる。結晶化が終了したモルデナイト型ゼオライトは、余剰のアルカリ分を水洗した後に乾燥する。乾燥は $100 \sim 250^\circ\text{C}$ で行うことができる。

[0020] 得られたモルデナイト型ゼオライト粉末とバインダー成分、有機系添加剤、水を含む混合物を成形し、及び $400 \sim 650^\circ\text{C}$ の温度で焼成することで成形体を調製することができる。バインダー成分としては、シリカ、アルミナ、粘土、ジルコニア、チタニアなどが使用できる。粘土としては、カオリン粘土、アタパルジャイト粘土、ベントナイト、スメクタイト、雲母などが使用できる。有機添加剤は成形性を改善するために添加させるものであり、カルボキシメチルセルロースなどを使用することができる。成形体の形状は球状、円柱状などでもよい。成形された成形体は、焼成に先立ち、 $100 \sim 250^\circ\text{C}$ で乾燥してもよい。焼成温度はバインダーが焼結できる温度であればよく、 $400 \sim 650^\circ\text{C}$ の範囲であればよい。平均粒径 $30 \mu\text{m} \sim 1,500 \mu\text{m}$ は、乾燥された成形体又は焼成された成形体を破砕した後に分級することで得ることができる。球状に成形される場合は、あらかじめ所望の大きさに成形してもよい。

[0021] 本発明の処理方法において用いることができる合成モルデナイト粒子は、

平均粒径が $30\mu\text{m}\sim 1,500\mu\text{m}$ の範囲、好ましくは $100\mu\text{m}\sim 800\mu\text{m}$ の範囲、最も好ましくは $300\mu\text{m}\sim 600\mu\text{m}$ の範囲にある粒子である。市販されている一般的なモルデナイト粉末より大きく、モルデナイトペレットと比較して微細な粒子状であり、吸着速度が高い。一方、 $30\mu\text{m}$ 未満の微粉末状の吸着剤では、放射性セシ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。

[0022] 本発明の処理方法において、前記吸着剤を 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、吸着剤を吸着塔に充填する際に吸着剤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。

[0023] 前記吸着剤を充填した吸着塔に対して、放射性セシウムを含有する放射性廃液を通水線流速（ L/V ） $1\text{m}/\text{h}$ 以上 $40\text{m}/\text{h}$ 以下、好ましくは $2\text{m}/\text{h}$ 以上 $30\text{m}/\text{h}$ 以下、より好ましくは $10\text{m}/\text{h}$ 以上 $20\text{m}/\text{h}$ 以下、空間速度（ S/V ） 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 $40\text{m}/\text{h}$ を越えると通水差圧が大きくなり、 $1\text{m}/\text{h}$ 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（ S/V ）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剤の効果を得ることができるが、通常の吸着剤を用いる廃液処理では 20 を越える大きな空間速度（ S/V ）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。

[0024] 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 ）

h) を吸着塔に充填した吸着剤の体積 (m^3) で除した値である。

[0025] 本発明の処理方法は、Naイオン、Caイオン、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

[0026] 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。

[0027] [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：22.1 g/L、塩化マグネシウム六水和物：9.9 g/L、塩化カルシウム二水和物：1.5 g/L、無水硫酸ナトリウム：3.9 g/L、塩化カリウム：0.61 g/L、炭酸水素ナトリウム：0.19 g/L、臭化カリウム：96 mg/L、ホウ砂：78 mg/L、無水塩化ストロンチウム：13 mg/L、フッ化ナトリウム：3 mg/L、塩化リチウム：1 mg/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0.17 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添加し、セシウム濃度1.0 mg/Lの模擬汚染海水1を調製した。

[0028] [模擬汚染海水2の調製]

ダイヤソルト株式会社の並塩（NaCl 純度95%以上）を用いて塩分濃度が0.3 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、マグネシウム濃度が400 mg/Lとなるように塩化マグネシウムを、カルシウム濃度が400 mg/Lとなるように塩化カルシウムをそれぞれ添加した。セシウムイオンの他に共存イオンとして高濃度の塩化物イオン、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2を調製した。

[0029] [合成モルデナイト系吸着剤1の調製]

モルデナイト型ゼオライト粉末（製品名：HSZ-642NAA；ナトリウム型モルデナイト粉末、東ソー製）、アタパルジャイト型粘土、カルボキシメチルセルロース、及び必要量の水を混練して混合物を得た。

[0030] 押出し成形により、混合物を直径1.5mmのペレット状の成形体とし、これを120℃で1晩乾燥した。乾燥後、空気流通下、650℃で3時間焼成した。焼成した成形体を破碎、300μm～600μmに分級して、合成モルデナイト粒子を83wt%含む合成モルデナイト系吸着剤1（SiO₂/Al₂O₃比=18）を調製した。図1にXRD分析結果を示す。合成モルデナイト系吸着剤1のXRDピークは、文献（M.M.J.Treacy and J.B.Higgins, 「Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites」）第285頁に掲載されているモルデナイト結晶のピークと良好に一致しており、モルデナイト以外の結晶相を含まないことが確認できた。

[0031] [合成モルデナイト系吸着剤2の調製]

珪酸ナトリウムと硫酸アルミニウムから調製した無定形アルミノシリケートゲル、NaOH48%水溶液、純水を加えよく混合した。原料組成物はSiO₂:0.085Al₂O₃:0.15Na₂O:15H₂Oとした。

[0032] この混合スラリーを、攪拌下、170℃で24時間処理することで結晶化スラリーを得た。得られた結晶化スラリーをろ過、洗浄した後110℃で乾燥してナトリウム型のモルデナイト型ゼオライトを得た。得られたモルデナイト型ゼオライトのSiO₂/Al₂O₃モル比は12であった。このモルデナイト型ゼオライト粉末、アタパルジャイト型粘土、カルボキシメチルセルロース及び必要量の水を混練して混合物を得た。

[0033] 押し出し成形により、混合物を直径3mmのペレット状の成形体とし、これを90℃で1晩乾燥した。乾燥後、空気流通下、650℃で3時間焼成した。焼成した成形体を破碎、300μm～600μmに分級して、合成モルデナイト粒子を83wt%含む合成モルデナイト系吸着剤2（SiO₂/Al₂O₃比=12）を調製した。図2にXRD分析結果を示す。合成モルデナ

ト系吸着剤2のXRDピークは、文献(M.M.J.Treacy and J.B.Higgins, 「Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites」)第285頁に掲載されているモルデナイト結晶のピークと良好に一致しており、モルデナイト以外の結晶相を含まないことが確認できた。

[0034] [合成モルデナイト系吸着剤3の調製]

モルデナイト型ゼオライト粉末(製品名:HSZ-640HOA;プロトン型モルデナイト粉末、東ソー製)、アルミナ、酢酸及び必要量の水を混練して混合物を得た。

[0035] 押出し成形により、混合物を直径1.5mmのペレット状の成形体とし、これを120℃で1晩乾燥した。乾燥後、空気流通下、600℃で3時間焼成した。焼成した成形体を破碎、300μm~600μmに分級して、合成モルデナイト粒子を80wt%含む合成モルデナイト系吸着剤3($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比=18)を調製した。

[0036] [実施例1]

調製した粒径300μm~600μmの合成モルデナイト系吸着剤1(20ml)を吸着剤として内径16mmのガラスカラムに10cmの層高となるように充填し、模擬汚染海水1を流量66.5ml/min(通水線流速LV=20m/h、空間速度SV=200h⁻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にてセシウム濃度を測定した。カラム出口水中セシウム濃度を模擬汚染海水1の初期セシウム濃度で除した値が0.9となる時点をセシ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セシウム濃度の合計を吸着剤量で除して、吸着剤1ml当たりのセシウム総吸着量(mg/ml)を算出した。結果を表1に示す。

[0037] 模擬汚染海水1の初期セシウム濃度は0.98mg/L~1.13mg/Lであった。

[0038] [実施例2]

吸着剤を調製した粒径300μm~600μmの合成モルデナイト系吸着

剤 2 に代えた以外は実施例 1 と同様にして、吸着剤 1 m l 当たりのセシウム総吸着量 (m g / m l) を算出した。結果を表 1 に示す。

[0039] 模擬汚染海水 1 の初期セシウム濃度は 0. 9 3 m g / L ~ 1. 1 0 m g / L であった。

[0040] [実施例 3]

調製した粒径 3 0 0 μ m ~ 6 0 0 μ m の合成モルデナイト系吸着剤 1 (2 0 0 m l) を吸着剤として内径 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 2 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 $S V = 2 0$ h⁻¹) にて下降流で通水した以外は実施例 1 と同様にして、吸着剤 1 m l 当たりのセシウム総吸着量 (m g / m l) を算出した。結果を表 1 に示す。

[0041] 模擬汚染海水 2 の初期セシウム濃度は 0. 9 0 m g / L ~ 1. 0 1 m g / L であった。

[0042] [比較例 1]

市販の天然モルデナイト (新東北化学株式会社製ゼオフィル 2 4 6 0 # 、 $S i O_2 / A l_2 O_3$ 比 = 1 0) を粉砕して、粒径 3 0 0 μ m ~ 6 0 0 μ m とした吸着剤に代えた以外は実施例 1 と同様にして、吸着剤 1 m l 当たりのセシウム総吸着量 (m g / m l) を算出した。結果を表 1 に示す。

[0043] 模擬汚染海水 1 の初期セシウム濃度は 0. 9 4 m g / L ~ 1. 2 7 m g / L であった。

[0044] [比較例 2]

市販の天然モルデナイト (新東北化学株式会社製ゼオフィル 2 4 6 0 # 、 $S i O_2 / A l_2 O_3$ 比 = 1 0) を粉砕して、粒径 3 0 0 μ m ~ 6 0 0 μ m の吸着剤に代えた以外は実施例 3 と同様にして、吸着剤 1 m l 当たりのセシウム総吸着量 (m g / m l) を算出した。結果を表 1 に示す。

[0045] 模擬汚染海水 2 の初期セシウム濃度は 0. 9 6 m g / L ~ 1. 0 6 m g / L であった。

[0046] [比較例 3]

吸着剤を調製した粒径 $300\mu\text{m}\sim600\mu\text{m}$ の合成モルデナイト系吸着剤 3 に代えた以外は実施例 1 と同様にして、吸着剤 1m l 当たりのセシウム総吸着量 ($\text{mg}/\text{m l}$) を算出した。結果を表 1 に示す。

[0047] 模擬汚染海水 1 の初期セシウム濃度は $0.93\text{mg}/\text{L}\sim1.10\text{mg}/\text{L}$ であった。

[0048] [比較例 4]

市販の天然モルデナイト 2 (三井金属資源開発株式会社製 MG イワミライト、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比=9) を粉砕して、粒径 $300\mu\text{m}\sim600\mu\text{m}$ の吸着剤に代えた以外は実施例 3 と同様にして、吸着剤 1m l 当たりのセシウム総吸着量 ($\text{mg}/\text{m l}$) を算出した。結果を表 1 に示す。

[0049] 模擬汚染海水 2 の初期セシウム濃度は $0.96\text{mg}/\text{L}\sim1.06\text{mg}/\text{L}$ であった。

[0050] [表1]

表 1 結果

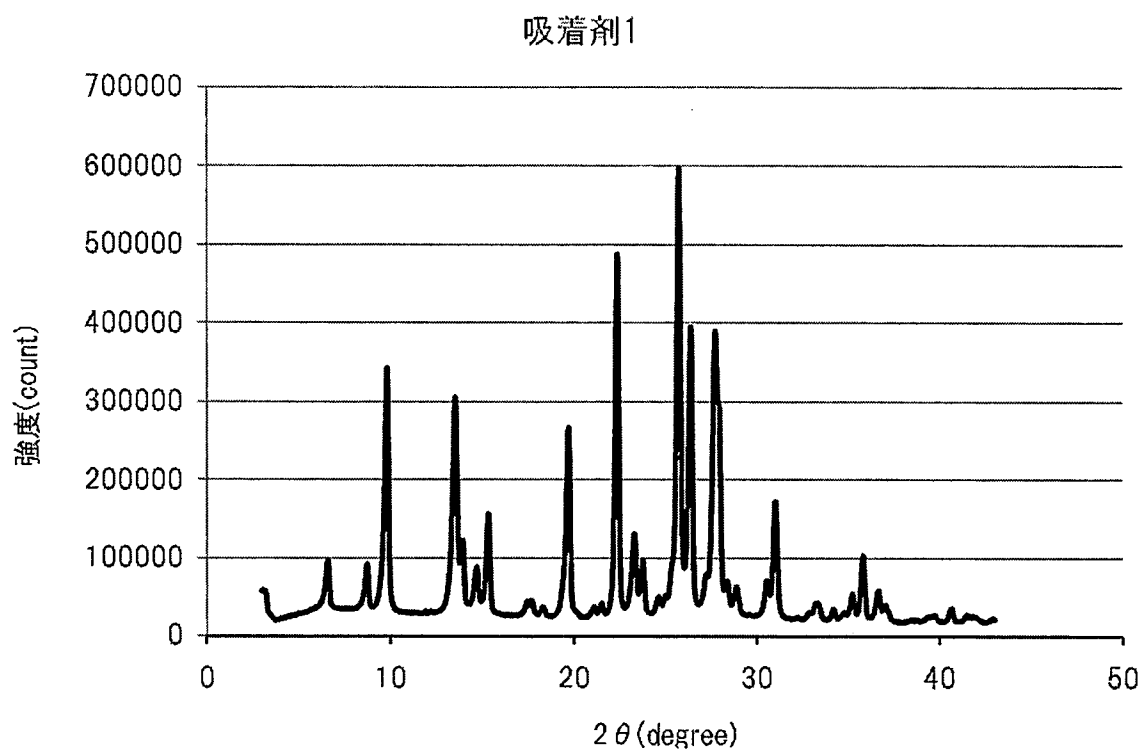
	模擬汚染海水	通水線流速(LV)	吸着剤	比表面積 (m^2/g)	Cs 総吸着量/ 吸着剤 (mg/ml)() ^{*1}
		空間速度 (SV)			
実施例 1	1	LV=20m/h SV=200h ⁻¹	合成モルデナイト系 吸着剤 1	412	14.73 (162.5%)
比較例 1			天然モルデナイト系 吸着剤	252	9.06 (100%)
実施例 2			合成モルデナイト系 吸着剤 2	327	16.77 (185.1%)
比較例 3			合成モルデナイト系 吸着剤 3	434	1.89
比較例 4			天然モルデナイト系 吸着剤 2	255	7.06
実施例 3	2	LV=20m/h SV=20 h ⁻¹	合成モルデナイト系 吸着剤 1	412	6.01 (123.6%)
比較例 2			天然モルデナイト系 吸着剤	252	4.86 (100%)

*1: 各比較例の吸着剤 1m l 当たりのセシウム総吸着量を 100%とした場合に、対応する各実施例の吸着剤 1m l 当たりのセシウム総吸着量の割合

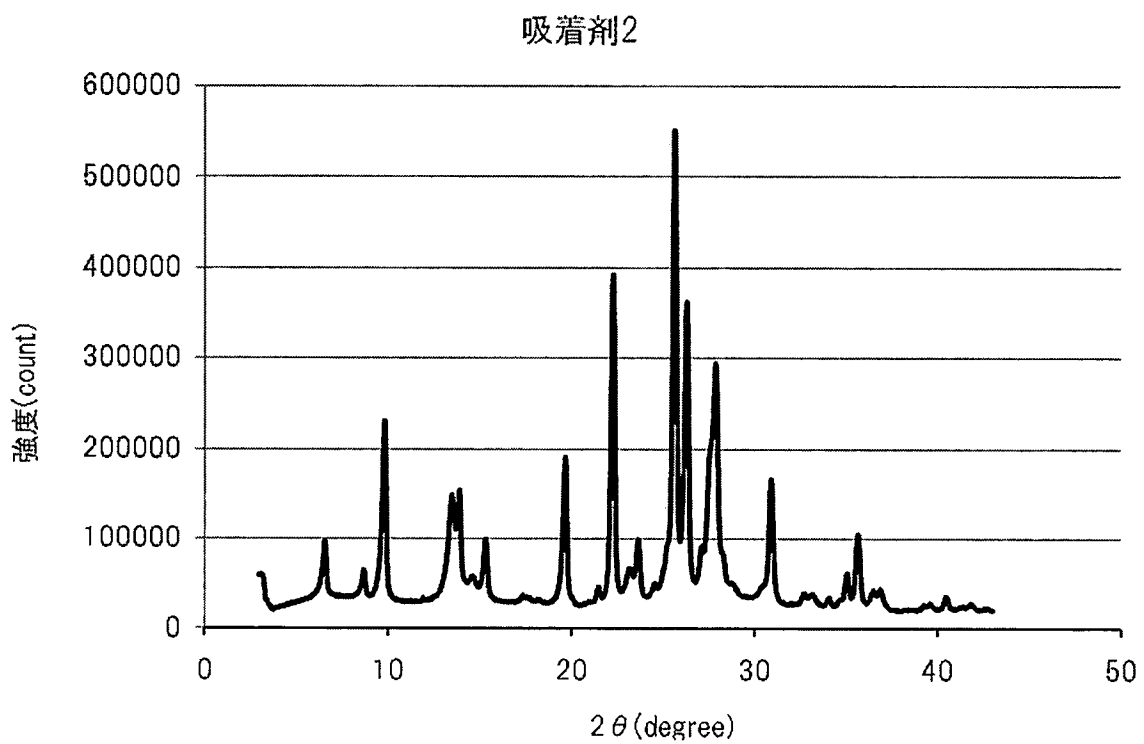
請求の範囲

- [請求項1] 平均粒径 $30 \sim 1,500 \mu\text{m}$ の範囲であって、 BET 比表面積が $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、交換可能なカチオンとして Na 、 K 、 Mg および Ca からなる群から選択されるいずれか一種以上を含む合成モルデナイト粒子を含む吸着剤に対して、放射性セシ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、当該吸着剤に放射性セシウムを吸着させることを含む、放射性セシウムを含有する放射性廃液の処理方法。
- [請求項2] 前記吸着剤は、前記合成モルデナイト粒子を $70 \text{ wt}\%$ 以上含む、請求項1に記載の処理方法。
- [請求項3] 前記合成モルデナイト粒子は、モルデナイト以外の結晶相を含まない、請求項1又は2に記載の処理方法。
- [請求項4] 前記合成モルデナイト粒子は、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比 = $10 \sim 20$ の合成ゼオライトである、請求項1～3のいずれか1に記載の処理方法。
- [請求項5] 前記合成モルデナイト粒子は、交換可能なカチオンとして Na を含んでいる、請求項1～4のいずれか1に記載の処理方法。
- [請求項6] 前記吸着剤は、 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1～5のいずれか1に記載の処理方法。
- [請求項7] 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1～6のいずれか1に記載の処理方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/036224

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. G21F9/12 (2006.01) i, B01D15/04 (2006.01) i, B01J20/18 (2006.01) i,
B01J20/28 (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, B01D15/00-15/42, B01J20/00-20/34, C02F1/28, C01B33/20-39/54

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.
Y	JP 2015-1447 A (TOSHIBA CORP.) 05 January 2015, paragraphs [0006]-[0009], [0012]-[0016], [0019]-[0020], fig. 1 (Family: none)	1-7
Y	JP 2014-21074 A (TODA KOGYO CORP.) 03 February 2014, paragraphs [0015], [0022], [0037]-[0039], [0082]-[0086], fig. 1 (Family: none)	1-7
Y	JP 2014-16311 A (UNION SHOWA K.K.) 30 January 2014, paragraphs [0001], [0005]-[0006], [0012]-[0016], [0028] & WO 2014/010638 A1, paragraphs [0001], [0005]-[0006], [0012]-[0016], [0028]	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 18 December 2017 (18.12.2017)	Date of mailing of the international search report 09 January 2018 (09.01.2018)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

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, B01D15/04(2006.01)i, B01J20/18(2006.01)i, B01J20/28(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, B01D15/00-15/42, B01J20/00-20/34, C02F1/28, C01B33/20-39/54

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
Y	JP 2015-1447 A (株式会社東芝) 2015.01.05, 段落[0006]-[0009], [0012]-[0016], [0019]-[0020], 図1 (ファミリーなし)	1-7
Y	JP 2014-21074 A (戸田工業株式会社) 2014.02.03, 段落[0015], [0022], [0037]-[0039], [0082]-[0086], 図1 (ファミリーなし)	1-7

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18.12.2017

国際調査報告の発送日

09.01.2018

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

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
Y	JP 2014-16311 A (ユニオン昭和株式会社) 2014. 01. 30, 段落[0001], [0005]-[0006], [0012]-[0016], [0028] & WO 2014/010638 A1, 段落[0001], [0005]-[0006], [0012]-[0016], [0028]	4