

(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
2013 年 3 月 7 日(07.03.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/031689 A1

- (51) 国際特許分類:
C02F 1/54 (2006.01) *C02F 1/52* (2006.01)
C02F 1/28 (2006.01) *G21F 9/06* (2006.01)
C02F 1/44 (2006.01) *G21F 9/10* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/071461
- (22) 国際出願日: 2012 年 8 月 24 日(24.08.2012)
- (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 2011-191286 2011 年 9 月 2 日(02.09.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 前田智宏 (MAEDA, Tomohiro). 谷口雅英 (TANIGUCHI, Masahide).
- (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, KM, 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, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

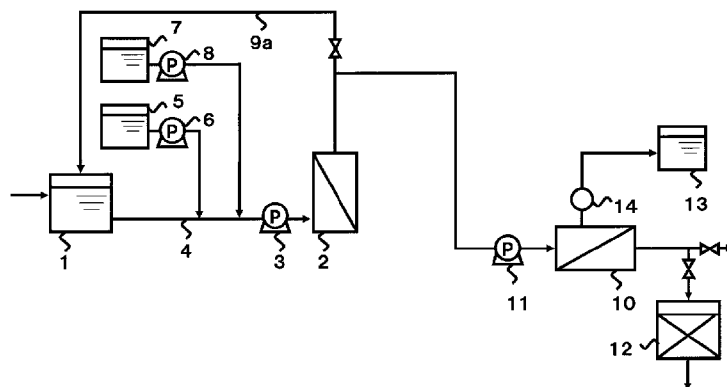
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD AND APPARATUS FOR PURIFYING WATER CONTAINING RADIOACTIVE SUBSTANCE AND/OR HEAVY METAL

(54) 発明の名称: 放射性物質および／または重金属含有水の浄化方法および浄化装置

【図1】
【図 1】



(57) Abstract: The present invention relates to a method for purifying water containing a radioactive substance and/or heavy metal by which a humic substance is mixed with the water containing the radioactive substance and/or heavy metal before a solid-liquid separation treatment. According to the present invention, the radioactive substance and/or heavy metal is removed effectively from seawater, river water, ground water, processed wastewater, and so forth containing the radioactive substance and/or heavy metal to produce safe water which may be discharged or reused, and furthermore to facilitate treatment of a sludge which contains a high concentration of the radioactive substance and/or heavy metal that is enriched, and so forth.

(57) 要約: 放射性物質および／または重金属含有水にフミン質を混合した後、固液分離処理する放射性物質および／または重金属含有水の浄化方法。放射性物質および／または重金属を含有する海水、河川水、地下水、排水処理水などから放射性物質および／または重金属を効率的に除去し、放流もしくは再利用可能な、安全な水を製造する。また、放射性物質および／または重金属を濃縮等した放射性物質および／または重金属を高濃度で含有する排泥成分の処理を容易に行う。



WO 2013/031689 A1

明 細 書

発明の名称：

放射性物質および／または重金属含有水の浄化方法および浄化装置

技術分野

[0001] 本発明は、放射性物質および／または重金属を含有する海水、河川水、地下水、排水処理水を浄化する方法および浄化装置に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、電力エネルギー製造システムの中核を担っている原子力発電において、使用済み核燃料の処理は非常に重要な課題となっている。使用済みの核燃料からウランやプルトニウムを回収再利用する場合、大量の水を利用し、放射性物質、特に放射性ヨウ素を含有するプロセス廃水が生成する。このプロセス廃水から放射性物質を分離除去し、安全に水を回収することが求められている。また、発電所タービンの定期修理や突然の停止などの場合にも、設備内に滞留するプロセス水には放射性ヨウ素が含有している場合が多く、更に、万一の放射能漏れ事故の場合には、自然環境中の水が放射能を帯びることになるため、その濃度が許容範囲を超える場合、分離除去することが非常に重要となる。

[0003] また、高度経済成長期には水銀による水俣病、カドミウムによるイタイイタイ病といった重金属汚染による深刻な重病が問題となった。現在でも重金属を扱う各種産業の工場からは、重金属を含有するプロセス廃水が大量に生成することから、放射性物質除去と同様に、プロセス廃水から重金属を分離除去し、安全な水を回収することが重要である。

[0004] 水中の放射性物質や重金属を分離除去する方法として、アルミ系や鉄系の凝集剤を添加し、放射性物質や重金属からなる凝集フロックを固液分離して除去する方法があり、例えば、非特許文献 1 において例示されている。また、活性炭、イオン交換樹脂、ゼオライトといった吸着剤に吸着させて除去する方法があり、例えば、非特許文献 1、2 や特許文献 1、2 において例示さ

れている。更に、特許文献3、非特許文献3に示されるように、様々な膜分離の適用も試みられている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開昭58－156898号公報

特許文献2：特開2000－9892号公報

特許文献3：特開昭61－116695号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：水道協会雑誌 第80巻第4号、「浄水プロセスにおける放射性物質の除去性能に関するレビュー」、平成23年4月

非特許文献2：独立行政法人 物質・材料研究機構、革新的実用原子力技術開発費補助事業平成15年度成果報告書概要版、「放射性ヨウ素の処理処分に
関する技術」、平成16年3月

非特許文献3：IAEA、“Application of Membrane Technologies for Liquid Radioactive Waste Processing”、2004年11月

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、非特許文献1、2や特許文献1、2において例示されている凝集剤や活性炭、イオン交換樹脂、ゼオライトなどの吸着剤を用いた方法では、放射性物質や重金属を含む廃棄物量が増加したり、凝集剤や吸着剤のコストが増大となるという問題があった。また、活性炭、イオン交換樹脂、ゼオライトといった吸着剤は、吸着装置内に充填して使用することが一般的であることから、放射性物質や重金属が濃縮した吸着剤をオンラインで系外へと取り出すことが困難であり、安全に放射性物質や重金属が濃縮した吸着剤を除去する点で問題があった。

[0008] また、特許文献3、非特許文献3に示される膜分離を適用した場合でも、精密ろ過膜（MF膜）や限外ろ過膜（UF膜）（以下、これらを併せてMF

／UF膜という。)を用いた膜分離では、放射性物質や重金属が膜を透過してしまうことがあり、逆浸透膜（RO膜）やナノろ過膜（NF膜）（以下、これらを併せて半透膜という。）を用いた膜分離では、特に原廃水の塩分濃度が高い場合は、回収率を高めることができず、効率が悪いなどの問題があった。

[0009] 本発明の目的は、放射性物質および／または重金属を含有する海水、河川水、地下水、排水処理水などから効率的に、放射性物質および／または重金属を除去することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 上記課題を解決するため、本発明の放射性物質および／または重金属含有水の浄化方法は、次の構成を有する。すなわち、

放射性物質および／または重金属含有水にフミン質を混合した後、固液分離処理する放射性物質および／または重金属含有水の浄化方法、である。

[0011] また、本発明の放射性物質および／または重金属含有水の浄化装置は、次の構成を有する。すなわち、

放射性物質および／または重金属含有水にフミン質を供給するフミン質供給ユニットと、放射性物質および／または重金属とフミン質を含有する混合水を固液分離処理する固液分離ユニットを備えた放射性物質および／または重金属含有水の浄化装置、である。

[0012] 本発明の放射性物質および／または重金属含有水の浄化方法は、放射性物質および／または重金属含有水にフミン質を混合した後、固液分離処理する前に、凝集剤、吸着剤からなる群から選ばれる少なくとも一つの添加剤を添加することが好ましい。

[0013] 本発明の放射性物質および／または重金属含有水の浄化方法は、固液分離処理した後に、凝集剤、吸着剤からなる群から選ばれる少なくとも一つの添加剤を添加し、次いで、第2の固液分離処理を行うことが好ましい。

[0014] 本発明の放射性物質および／または重金属含有水の浄化方法は、固液分離処理を行う工程から生じる洗浄排水および／または第2の固液分離処理を行

う工程から生じる洗浄排水に対して、第3の固液分離処理を行うことが好ましい。

[0015] 本発明の放射性物質および／または重金属含有水の浄化方法は、固液分離処理で得られた処理水および／または第2の固液分離処理で得られた処理水の少なくとも一部を放射性物質および／または重金属含有水に還流することが好ましい。

[0016] 本発明の放射性物質および／または重金属含有水の浄化方法は、固液分離処理で得られた処理水および／または第2の固液分離処理で得られた処理水を半透膜ユニットで処理することが好ましい。

[0017] 本発明の放射性物質および／または重金属含有水の浄化方法は、半透膜ユニット処理後の透過水を吸着ユニット処理することが好ましい。

[0018] 本発明の放射性物質および／または重金属含有水の浄化装置は、放射性物質および／または重金属とフミン質を含有する混合水に、凝集剤、吸着剤からなる群から選ばれる少なくとも一つの添加剤を添加する添加剤供給ユニットを備えたことが好ましい。

[0019] 本発明の放射性物質および／または重金属含有水の浄化装置は、固液分離ユニットで固液分離処理した後に、凝集剤、吸着剤からなる群から選ばれる少なくとも一つの添加剤を添加する第2の添加剤供給ユニットと、固液分離処理で得られた処理水に第2の添加剤供給ユニットにより添加された添加剤を含有する混合水を固液分離処理する第2の固液分離ユニットを備えたことが好ましい。

[0020] 本発明の放射性物質および／または重金属含有水の浄化装置は、固液分離ユニットから生じる洗浄排水および／または第2の固液分離ユニットから生じる洗浄排水を固液分離処理する第3の固液分離ユニットを備えたことが好ましい。

[0021] 本発明の放射性物質および／または重金属含有水の浄化装置は、固液分離ユニットで得られた処理水および／または第2の固液分離ユニットで得られた処理水の少なくとも一部を固液分離ユニットの上流に還流する固液分離処

理水還流ラインを備えたことが好ましい。

[0022] 本発明の放射性物質および／または重金属含有水の浄化装置は、固液分離ユニットで得られた処理水および／または第2の固液分離ユニットで得られた処理水を半透膜処理する半透膜ユニットを備えたことが好ましい。

[0023] 本発明の放射性物質および／または重金属含有水の浄化装置は、固液分離処理で得られた水および／または固液分離で得られた処理水を半透膜ユニット処理後の透過水を処理する吸着ユニットを備えたことが好ましい。

発明の効果

[0024] 本発明によって、放射性物質および／または重金属を含有する海水、河川水、地下水、排水処理水などから放射性物質および／または重金属を効率的に除去でき、放流もしくは再利用可能な、安全な水を製造することが可能となる。また、放射性物質および／または重金属を濃縮等した放射性物質および／または重金属を高濃度で含有する排泥成分の処理を容易に行うことが可能となる。

図面の簡単な説明

[0025] [図1]本発明の放射性物質および／または重金属含有廃水の浄化装置の一態様を示す概略フロー図である。

[図2]本発明の放射性物質および／または重金属含有廃水の浄化装置の別の一態様を示す概略フロー図である。

[図3]本発明の放射性物質および／または重金属含有廃水の浄化装置のさらに別の一態様を示す概略フロー図である。

[図4]本発明の放射性物質および／または重金属含有廃水の浄化装置のさらに別の一態様を示す概略フロー図である。

発明を実施するための形態

[0026] 以下、本発明の望ましい実施の形態を、図面を用いて説明する。ただし、本発明の範囲がこれらに限られるものではない。

[0027] 本発明に係る放射性物質および／または重金属含有水の浄化装置は、放射性物質および／または重金属含有廃水を貯留する原廃水貯留槽1と、原廃水

をろ過する第1の固液分離ユニット2と、原廃水を第1の固液分離ユニット2に供給する第1の固液分離ユニット供給ポンプ3と、原廃水を第1の固液分離ユニット2に供給する原廃水供給ライン4と、フミン質含有液を貯留するフミン質含有液貯留槽5と、原廃水にフミン質含有液を供給するフミン質含有液供給ポンプ6と、凝集剤、吸着剤等の添加剤を貯留する第1の添加剤貯留槽7と、原廃水とフミン質が含有される混合水に凝集剤、吸着剤等の添加剤を供給する第1の添加剤供給ポンプ8と、第1の固液分離ユニット2のろ過水を原廃水貯留槽1に戻す固液分離ユニットろ過水還流ライン9aと、固液分離処理で得られた処理水をろ過して透過水と濃縮水とを得る第1の半透膜ユニット10と、第1の半透膜ユニット10に固液分離処理で得られた処理水を供給する第1の昇圧ポンプ11と、第1の半透膜ユニット10の透過水を吸着処理する吸着ユニット12と、第1の半透膜ユニット10の濃縮水を貯留する第1の半透膜ユニット濃縮水貯留槽13と、第1の半透膜ユニット10の濃縮水の圧力エネルギーを回収するエネルギー回収ユニット14が設けられている。

[0028] 図1に示す放射性物質および／または重金属含有廃水の浄化装置において、原廃水は原廃水貯留槽1に一旦貯留された後、第1の固液分離ユニット供給ポンプ3によって原廃水供給ライン4に供給される。フミン質含有液貯留槽5に貯留されたフミン質含有液をフミン質含有液供給ポンプ6より原廃水供給ライン4に供給された後、原廃水とフミン質含有液とが原廃水供給ライン4中で混合され、混合水が第1の固液分離ユニット2に供給され、固液分離される（請求項1の発明）。ここで、第1の固液分離ユニット2は、放射性物質および／または重金属とフミン質からなる混合物の除去を目的とし、沈降分離、浮上分離、砂ろ過、遠心分離、吸着、精密膜ろ過および限外膜ろ過が挙げられ、放射性物質および／または重金属とフミン質からなる混合物を確実に分離除去する観点から、膜ろ過を適用することが好ましい。図1では原廃水供給ライン4中で放射性物質および／または重金属含有水とフミン質含有液を混合しているが、攪拌機を備えた混合槽にて混合したり、放射性

物質および／または重金属含有水とフミン質含有液を混合した直後にインラインミキサーを設けることも好ましい。

[0029] 放射性物質とは、放射能を持つ物質の総称で、ヨウ素、セシウム、コバルト、ルテニウム、ウラン、プルトニウム、ラジウム、ストロンチウム、バリウム、セレン、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、テクネチウム、テルル、ランタン、セリウム、イッテルビウム、イリジウム、アメリシウム等の核燃料物質や放射性元素が挙げられる。また、重金属とは、一般には比重が4～5以上の金属の総称であるが、本発明では金、銀、白金等の貴金属や、ウラン、プルトニウム等の放射性物質以外の鉛、亜鉛、銅、カドミウム、水銀、ヒ素等のことをいう。

[0030] フミン質とは、植物体の分解と腐食に伴う各種の生物的、非生物的なプロセスによって合成された高分子有機物であって、複雑な化学構造を持ち、難分解性で暗色を呈する等の特徴を有する物質であり、フミン酸とフルボ酸に大別される。フルボ酸は、土壌や堆積物からアルカリによって抽出される有機物または水中に溶存する有機物のうち、強酸性下においても沈殿しないものであり、具体的には、カルボキシル基に富んだ腐食物質や、多糖類、配糖体、フェノール性物質等の多様な分子量数百以下の比較的小さな有機物である。一方、フミン酸は、土壌、湖底および海底堆積物、堆積岩等からアルカリによって抽出され、酸によって沈殿する赤褐色または暗褐色の有機物であり、分子量1,000以上の比較的大きな有機物である。

[0031] 本発明においては、フミン質含有液として、化学構造が比較的判っている市販のフミン酸やフルボ酸を調製した溶液を用いても構わないが、腐葉土または枯れ葉を水あるいはアルカリ溶液中に浸漬させて得られたフミン質抽出液、フミン質が多く含有される表流水や海水、下水や農業廃水等やそれらを濃縮した濃縮水を用いても構わない。フミン酸とフルボ酸が共存したフミン質の場合は、フミン酸は酸で沈殿し、フルボ酸は酸で沈殿しない性質を利用し、フミン酸とフルボ酸を分画しても構わない。

[0032] 本発明の浄化方法では、フミン質含有液のフミン質濃度は5 mg-C/L以上が

好ましく、10mg-C/L以上がより好ましい。フミン質含有液のフミン質濃度がこの好ましい範囲であると、放射性物質や重金属を十分に補足することができ、除去率を十分に上げることができる。

[0033] 本発明の浄化方法では、放射性物質および重金属と親和性のあるフミン質を放射性物質および／または重金属含有水に添加し、放射性物質および／または重金属とフミン質からなる混合体を固液分離して水を浄化することを特徴としているが、フミン酸が酸によって不溶化する性質を用いて、固液分離ユニット2の前で強酸性に調整し、放射性物質および／または重金属とフミン酸からなる混合物を不溶化してから固液分離することも好ましい。

[0034] 本発明の浄化方法では、第1の固液分離ユニット2の前処理として、凝集剤、吸着剤からなる群から選ばれる少なくとも一つの添加剤を添加した後、固液分離処理することが好ましい（請求項2の発明）。このようにすると、放射性物質および／または重金属とフミン質からなる混合物のサイズが小さい場合においても、第1の固液分離ユニット2での除去率を上げることができる。

[0035] 凝集剤とは、水中のフミン酸、放射性物質および重金属をフロック化させるための添加剤であり、大きくは無機系凝集剤と有機系高分子凝集剤に分類される。無機系凝集剤には硫酸アルミニウム（硫酸バンド）、ポリ塩化アルミニウム（PAC）等のアルミ系凝集剤や、塩化第二鉄、ポリ硫酸第二鉄等の鉄系凝集剤がある。また、高分子有機系凝集剤にはアミノアルキル（メタ）アクリレート4級塩（共）重合体等のカチオン系高分子凝集剤、アクリルアミド／アクリル酸ソーダ共重合体等のアニオン系高分子凝集剤、ポリアクリルアミド等の非イオン系高分子凝集剤があり、単独で用いられる場合と、無機系凝集剤と併用して用いられる場合とがあるが、無機系凝集剤よりも有機系高分子凝集剤を用いた方がスラッジの発生を抑制できることから、単独で無機系凝集剤を用いるよりも、有機系高分子凝集剤を併用することが好ましい。また、凝集はpHによって作用効果が大きくことなることから、苛性ソーダ、石灰、重炭酸ソーダ等のアルカリや塩酸、硫酸等の酸を用いて、p

Hを適正な範囲に調整することが好ましい。

- [0036] 吸着剤とは、水中の分子量数百以下のフルボ酸等の比較的小さな有機物、放射性物質および重金属を固体表面に吸着させる添加剤であり、活性炭、イオン交換樹脂、ゼオライト、ベントナイト等が挙げられ、比較的取り扱いが容易であるという観点から、粉末活性炭を用いることが好ましい。
- [0037] 第1の添加剤貯留槽7内の添加剤は、フミン質含有液貯留槽5内のフミン質含有液の特性によって適宜選択することが好ましい。例えば、フミン質含有液がフミン酸単体あるいはフミン酸が高い割合で存在する場合、添加剤として凝集剤を用いることが好ましく、フミン質含有液がフルボ酸単体あるいはフルボ酸が高い割合で存在する場合、添加剤として吸着剤を用いることが好ましい。また、フミン質含有液中にフミン酸とフルボ酸が共存する場合は、凝集剤と吸着剤を併用しても構わない。
- [0038] 本発明の浄化方法では、第1の固液分離ユニット2で固液分離処理した後に、凝集剤、吸着剤からなる群から選ばれる少なくとも一つの添加剤を添加し、次いで、第2の固液分離ユニット16で固液分離することが好ましい（請求項3の発明）。このようにすると、放射性物質および／または重金属を含有する原廃水には、懸濁物質、糖やタンパク質などの有機物や鉄やアルミなどの無機物が混在していても、原廃水中のこれら不純物により、放射性物質および／または重金属とフミン質からなる混合体と凝集剤、吸着剤などの添加剤との結合が阻害されにくくなる。図2に示す第2の添加剤貯留槽17内の添加剤は、第1の添加剤貯留槽7内の添加剤と同じ添加剤でも構わないが、フミン質含有液中にフミン酸とフルボ酸が共存する場合は、第1の添加剤貯留槽7内の添加剤と異なる添加剤でも構わない。
- [0039] 本発明の浄化方法では、第1の固液分離ユニット2のろ過水の一部を固液分離ユニットろ過水還流ライン9aにて原廃水貯留槽1に戻して放射性物質および／または重金属の除去率を上げることが好ましい（請求項5の発明）。このようにすると、第1の固液分離ユニット2での放射性物質および／または重金属の除去率を上げることができる。

[0040] また、本発明の浄化方法では、第2の固液分離ユニット16のろ過水の一部を固液分離ユニットろ過水還流ライン9bにて原廃水貯留槽1に還流して戻すことも好ましい（請求項5の発明）。このようにすると、放射性物質および／または重金属の除去率を上げることができる。さらに、図2に示すように、第1の固液分離ユニット2のろ過水の一部を固液分離ユニットろ過水還流ライン9aにて原廃水貯留槽1に還流することと、第2の固液分離ユニット16のろ過水の一部を固液分離ユニットろ過水還流ライン9bにて原廃水貯留槽1に還流することを同時に行うことも好ましい。

[0041] 本発明の浄化方法では、固液分離処理で得られた処理水および／または第2の固液分離処理で得られた処理水を半透膜ユニットで分離処理することが好ましい（請求項6の発明）。このようにすると、第1の固液分離ユニット2で除去できなかった放射性物質および／または重金属を有効に除去することができる。図1に示すように、第1の固液分離ユニット2のろ過水を第1の半透膜ユニット10で分離処理して透過水と濃縮水とに分離し、水質が満足する場合は、そのまま、透過水を浄化水として放流もしくは再利用に供することができる。

[0042] 本発明の浄化方法では、引き続いて、半透膜ユニット10の透過水を吸着ユニット12で処理することが好ましい。（請求項7の発明）。このようにすると、半透膜ユニットで分離処理してもなお水質が満足しない場合であっても、放射性物質および／または重金属濃度を低減することができる。図面には記載していないが、第1の固液分離ユニット2のろ過水を吸着ユニットで吸着処理し、水質が満足する場合は、そのまま、浄化水として放流もしくは再利用に供することができるが、引き続いて、半透膜ユニットで処理し、放射性物質および／または重金属濃度を低減しても構わない。また、第1の固液分離ユニット2のろ過水を第1の半透膜ユニット10と吸着ユニット12それぞれで処理した後、混合して放流もしくは再利用しても構わない。ここで、適用可能な吸着ユニット12としては、活性炭やイオン交換樹脂など、放射性物質および／または重金属を吸着できるものであれば特に制限され

るものではないが、吸着効率が高く脱着・再生が可能である観点からアニオン交換樹脂が最適である。ところで、第1の半透膜ユニット10の濃縮水は、必要に応じてエネルギー回収ユニット14で圧力エネルギーを回収した後、第1の半透膜ユニット濃縮水貯留槽13に貯留される。

[0043] 図1では、半透膜ユニットが第1の半透膜ユニット10のみの1段の場合を例示しているが、図3に示すように、半透膜ユニットを第1の半透膜ユニット10と第2の半透膜ユニット20の2段とするなど複数段にすることも可能である。この場合、中間水槽19や第2の半透膜ユニット20の第2の昇圧ポンプ21を備えることも可能であるし、第1の半透膜ユニット10の透過側と第2の半透膜ユニットの供給側を直結して、中間水槽19を省略したり、第2の昇圧ポンプ21を省略したりすることも可能である。

[0044] 第1の半透膜ユニット10と第2の半透膜ユニット20の回収率を調整し、第2の半透膜ユニット濃縮水を第2の半透膜ユニット濃縮水還流ライン22にて第1の半透膜ユニット10の上流に還流し、ある程度のレベルで浄化水水質が満足できるように制御することも可能である。

[0045] ところで、図4に示すように、第1の固液分離ユニット2からは、沈降汚泥や洗浄排水が生じる。とくに、第1の固液分離ユニット2が砂ろ過や膜分離の場合は、定期的な逆洗が必要となるため、第1の固液分離ユニット2から得られる処理水の2～10%程度の量の洗浄排水を生じる。そこで、この洗浄排水を第3の固液分離ユニット26でさらに分離処理して、洗浄排水を減容することが好ましい（請求項4の発明）。これによって、第1の固液分離ユニット2から生じる放射性物質を含んだ洗浄排水を減容することができる。ここで、第3の固液分離ユニット26としては、膜分離装置が適しているが、とくに、図4に示すような逆洗排水貯留槽25に第3の固液分離ユニット26を浸漬するタイプのものが好適である。

[0046] また、図4には図示していないが、第2の固液分離ユニット16の沈降汚泥や洗浄排水も、第3の固液分離ユニット26でさらに分離処理して、洗浄排水を減容することがより好ましい。すなわち、第1の固液分離ユニット2

から生じる洗浄排水および／または第2の固液分離ユニット16から生じる洗浄排水を第3の固液分離ユニット26で固液分離処理することがより好ましい。

[0047] 第1の固液分離ユニット2や第2の固液分離ユニット16に供給される逆洗水としては、固液分離ユニット処理水槽23から逆洗水貯留槽24に移液された固液分離ユニット処理水を使用しても構わないし、第1の半透膜ユニット10や第2の半透膜ユニット20の濃縮水を逆洗水貯留槽24に貯留して使用しても構わない。第3の固液分離ユニット26内に蓄積した汚泥27は、そのまま処分することもできれば、図4に示すように汚泥脱水ユニット28を通して、脱水汚泥29と汚泥回収水30に分離することも好ましい実施態様である。

[0048] 更に、第1の半透膜ユニット10の濃縮水を減容化することが好ましい。減容化の方法については特に制約はないが、再度半透膜を用いる方法、蒸発法、晶析が特に好ましく採用できる。

[0049] 本発明に適用可能な半透膜ユニットとしては、特に制約はないが、取扱いを容易にするため中空糸膜状や平膜状の半透膜を筐体に納めて流体分離素子（エレメント）としたものを耐圧容器に装填したものをを用いることが好ましい。流体分離素子は、平膜で形成する場合、例えば、多数の孔を穿設した筒状の中心パイプの周りに、半透膜を流路材（ネット）とともに円筒状に巻回したものが一般的であり、市販製品としては、東レ（株）製逆浸透膜エレメントTM700シリーズやTM800シリーズを挙げることができる。これら、流体分離素子は1本でも、また、複数本を直列あるいは並列に接続して半透膜ユニットを構成することも好ましい。

[0050] 半透膜素材には酢酸セルロース系ポリマー、ポリアミド、ポリエステル、ポリイミド、ビニルポリマーなどの高分子素材を使用することができる。またその膜構造は、膜の少なくとも片面に緻密層を持ち、緻密層から膜内部あるいはもう片方の面に向けて徐々に大きな孔径の微細孔を有する非対称膜や、非対称膜の緻密層の上に別の素材で形成された非常に薄い機能層を有する

複合膜のどちらでもよい。

[0051] 半透膜ユニットにおいては、供給水が濃縮されるため、濃縮によるスケール析出を防止したり pH 調整のためにそれぞれの半透膜ユニットの供給水に対してスケール防止剤や酸・アルカリを添加したりすることが可能である。なお、スケール防止剤添加は、その添加効果を発揮できるように、pH 調整よりも上流側で実施することが好ましい。また、薬品添加の直後にはインラインミキサーを設けたり、添加口を供給水の流れに直接接触するようにするなどして添加口近傍での急激な濃度や pH 変化を防止したりすることも好ましい。

[0052] スケール防止剤とは、溶液中の金属、金属イオンなどと錯体を形成し、金属あるいは金属塩を可溶化させるもので、有機や無機のイオン性ポリマーあるいはモノマーが使用できる。有機系のポリマーとしてはポリアクリル酸、スルホン化ポリスチレン、ポリアクリルアミド、ポリアリルアミンなどの合成ポリマーやカルボキシメチルセルロース、キトサン、アルギン酸などの天然高分子が、モノマーとしてはエチレンジアミン四酢酸などが使用できる。また、無機系のスケール防止剤としてはポリリン酸塩などが使用できる。これらのスケール防止剤の中では入手のしやすさ、溶解性など操作のしやすさ、価格の点から特にポリリン酸塩、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）が好適に用いられる。ポリリン酸塩とはヘキサメタリン酸ナトリウムを代表とする分子内に 2 個以上のリン原子を有し、アルカリ金属、アルカリ土類金属とリン酸原子などにより結合した重合無機リン酸系物質をいう。代表的なポリリン酸塩としては、ピロリン酸四ナトリウム、ピロリン酸二ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム、テトラポリリン酸ナトリウム、ヘプタポリリン酸ナトリウム、デカポリリン酸ナトリウム、メタリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、およびこれらのカリウム塩などがあげられる。

[0053] 一方、酸やアルカリとしては、硫酸や水酸化ナトリウム、水酸化カルシウムが一般的に用いられるが、塩酸、シュウ酸、水酸化カリウム、重炭酸ナトリウム、水酸化アンモニウムなどを使用することもできる。但し、海水への

スケール成分の増加を防止するためには、カルシウムやマグネシウムは使用しない方がよい。

[0054] ここで、第1の固液分離ユニット2に砂ろ過を用いる場合は、自然に流下する方式の重力式ろ過を適用することもできれば、加圧タンクの中に砂を充填した加圧式ろ過を適用することも可能である。充填する砂も、単一成分の砂を適用することが可能であるが、例えば、アンスラサイト、珪砂、ガーネット、軽石など、を組み合わせ、ろ過効率を高めることが可能である。精密ろ過膜や限外ろ過膜についても、特に制約はなく、平膜、中空糸膜、管状型膜、プリーツ型、その他いかなる形状のものも適宜用いることができる。膜の素材についても、特に限定されるもの、ポリアクリロニトリル、ポリフェニレンスルホン、ポリフェニレンスルフィドスルホン、ポリフッ化ビニリデン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスルホン、ポリビニルアルコール、酢酸セルロースや、セラミック等の無機素材を用いることができるが、原水性状によっては、劣化しやすいものがあるので注意が必要である。また、ろ過方式にしても供給水を加圧してろ過する加圧ろ過方式や透過側を吸引してろ過する吸引ろ過方式のいずれも適用可能である。

産業上の利用可能性

[0055] 本発明によって、放射性物質および／または重金属を含有する海水、河川水、地下水、排水処理水などから放射性物質および／または重金属を効率的に除去でき、放流もしくは再利用可能な、安全な水を製造することが可能となる。また、放射性物質および／または重金属を濃縮等した放射性物質および／または重金属を高濃度で含有する排泥成分の処理を容易に行うことが可能となる。

符号の説明

- [0056] 1：原廃水貯留槽
 2：第1の固液分離ユニット
 3：第1の固液分離ユニット供給ポンプ
 4：原廃水供給ライン

- 5 : フミン質含有液貯留槽
- 6 : フミン質含有液供給ポンプ
- 7 : 第 1 の添加剤貯留槽
- 8 : 第 1 の添加剤供給ポンプ
- 9 a、9 b : 固液分離ユニット処理水還流ライン
- 10 : 第 1 の半透膜ユニット
- 11 : 第 1 の昇圧ポンプ
- 12 : 吸着ユニット
- 13 : 第 1 の半透膜ユニット濃縮水貯留槽
- 14 : エネルギー回収ユニット
- 15 : 第 2 の固液分離ユニット供給ポンプ
- 16 : 第 2 の固液分離ユニット
- 17 : 第 2 の添加剤貯留槽
- 18 : 第 2 の添加剤供給ポンプ
- 19 : 中間水槽
- 20 : 第 2 の半透膜ユニット
- 21 : 第 2 の昇圧ポンプ
- 22 : 第 2 の半透膜ユニット濃縮水還流ライン
- 23 : 固液分離ユニット処理水貯留槽
- 24 : 逆洗水貯留槽
- 25 : 逆洗排水貯留槽
- 26 ; 第 3 の固液分離ユニット
- 27 : 汚泥
- 28 : 汚泥脱水ユニット
- 29 : 脱水汚泥
- 30 : 汚泥回収水

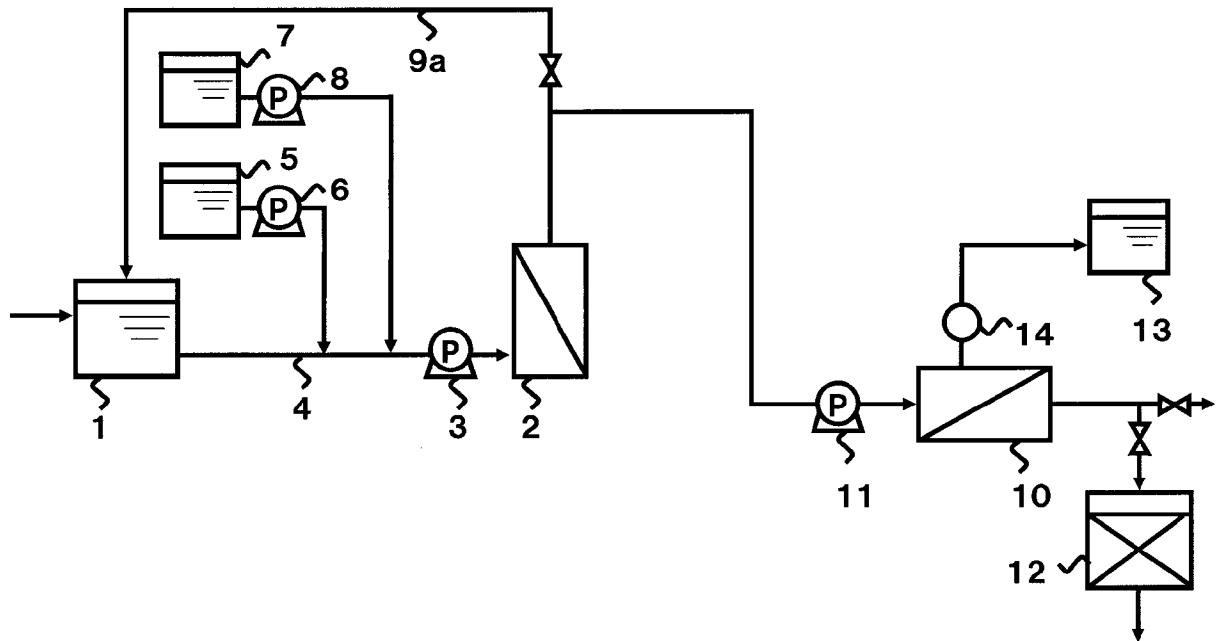
請求の範囲

- [請求項1] 放射性物質および／または重金属含有水にフミン質を混合した後、固液分離処理する放射性物質および／または重金属含有水の浄化方法。
- [請求項2] 放射性物質および／または重金属含有水にフミン質を混合した後、固液分離処理する前に、凝集剤、吸着剤からなる群から選ばれる少なくとも一つの添加剤を添加する請求項1に記載の放射性物質および／または重金属含有水の浄化方法。
- [請求項3] 固液分離処理した後に、凝集剤、吸着剤からなる群から選ばれる少なくとも一つの添加剤を添加し、次いで、第2の固液分離処理を行う請求項1または2に記載の放射性物質および／または重金属含有水の浄化方法。
- [請求項4] 固液分離処理を行う工程から生じる洗浄排水および／または第2の固液分離処理を行う工程から生じる洗浄排水に対して、第3の固液分離処理を行う請求項1～3のいずれかに記載の放射性物質および／または重金属含有水の浄化方法。
- [請求項5] 固液分離処理で得られた処理水および／または第2の固液分離処理で得られた処理水の少なくとも一部を放射性物質および／または重金属含有水に還流する請求項1～4のいずれかに記載の放射性物質および／または重金属含有水の浄化方法。
- [請求項6] 固液分離処理で得られた処理水および／または第2の固液分離処理で得られた処理水を半透膜ユニットで処理する請求項1～5のいずれかに記載の放射性物質および／または重金属含有水の浄化方法。
- [請求項7] 半透膜ユニット処理後の透過水を吸着ユニット処理する請求項6に記載の放射性物質および／または重金属含有水の浄化方法。
- [請求項8] 放射性物質および／または重金属含有水にフミン質を供給するフミン質供給ユニットと、放射性物質および／または重金属とフミン質を含有する混合水を固液分離処理する固液分離ユニットを備えた放射性物質および／または重金属含有水の浄化装置。

- [請求項9] 放射性物質および／または重金属とフミン質を含有する混合水に、凝集剤、吸着剤からなる群から選ばれる少なくとも一つの添加剤を添加する添加剤供給ユニットを備えた請求項8に記載の放射性物質および／または重金属含有水の浄化装置。
- [請求項10] 固液分離ユニットで固液分離処理した後に、凝集剤、吸着剤からなる群から選ばれる少なくとも一つの添加剤を添加する第2の添加剤供給ユニットと、固液分離処理で得られた処理水に第2の添加剤供給ユニットにより添加された添加剤を含有する混合水を固液分離処理する第2の固液分離ユニットを備えた請求項8また9に記載の放射性物質および／または重金属含有水の浄化装置。
- [請求項11] 固液分離ユニットから生じる洗浄排水および／または第2の固液分離ユニットから生じる洗浄排水を固液分離処理する第3の固液分離ユニットを備えた請求項8～10のいずれかに記載の放射性物質および／または重金属含有水の浄化装置。
- [請求項12] 固液分離ユニットで得られた処理水および／または第2の固液分離ユニットで得られた処理水の少なくとも一部を固液分離ユニットの上流に還流する固液分離処理水還流ラインを備えた請求項8～11のいずれかに記載の放射性物質および／または重金属含有水の浄化装置。
- [請求項13] 固液分離ユニットで得られた処理水および／または第2の固液分離ユニットで得られた処理水を半透膜処理する半透膜ユニットを備えた請求項8～12のいずれかに記載の放射性物質および／または重金属含有水の浄化装置。
- [請求項14] 固液分離処理で得られた水および／または固液分離で得られた処理水を半透膜ユニット処理後の透過水を処理する吸着ユニットを備えた請求項8～13のいずれかに記載の放射性物質および／または重金属含有水の浄化装置。

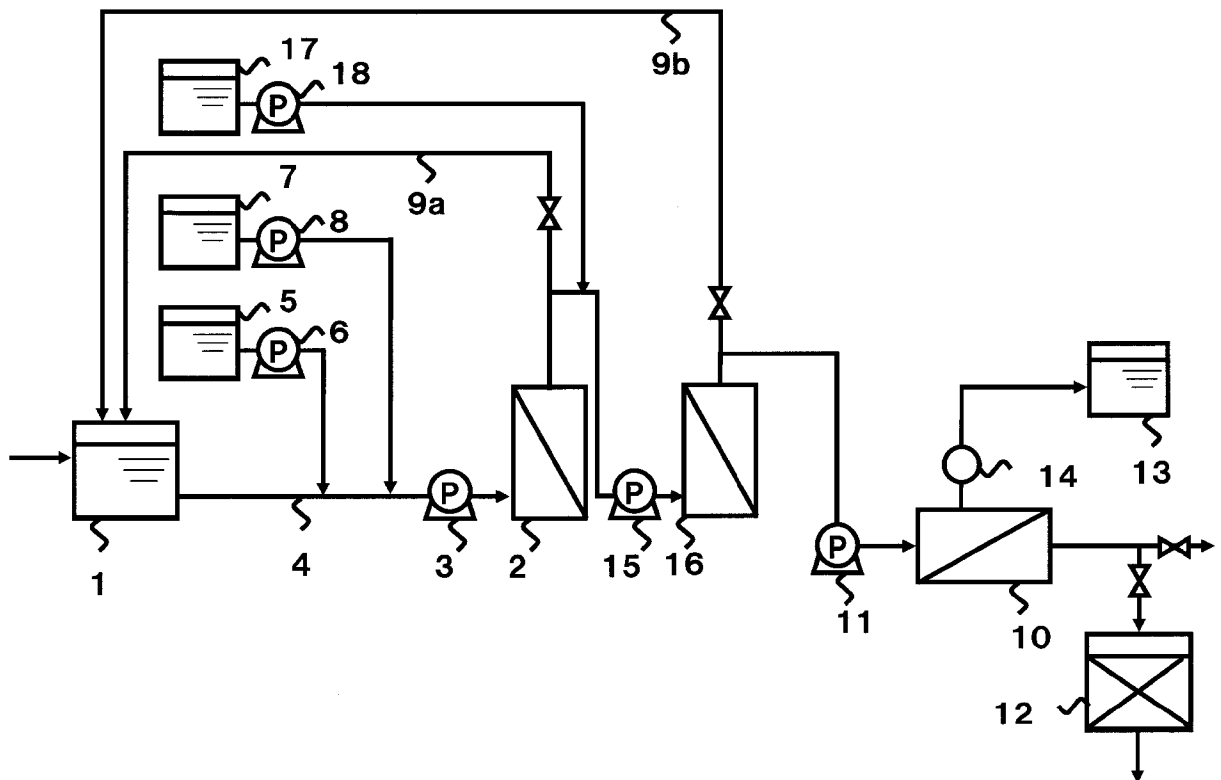
[図1]

【図1】



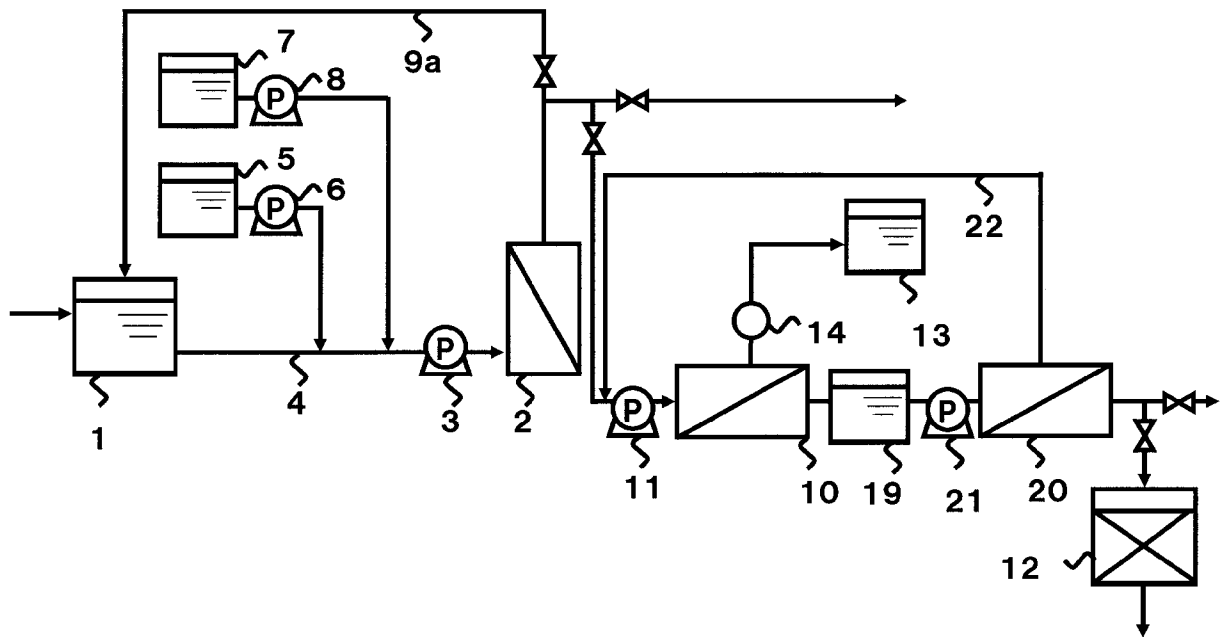
[図2]

【図2】



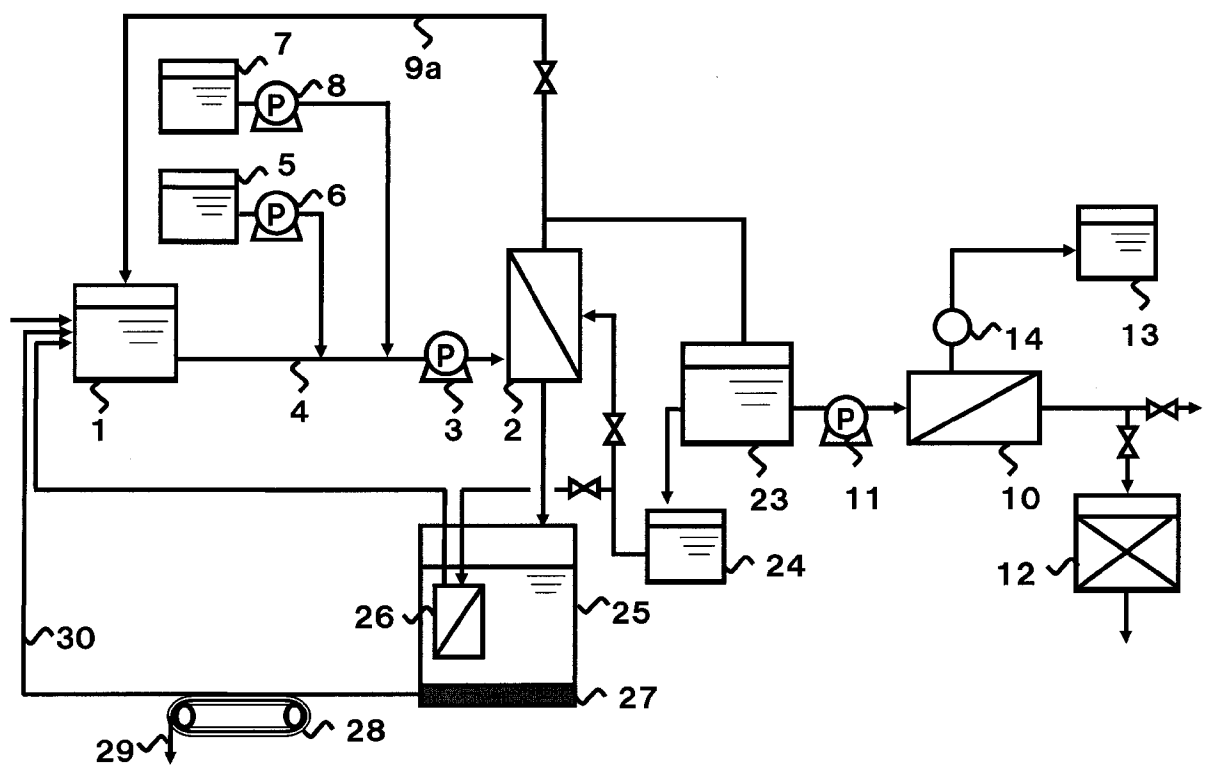
[図3]

[図3]



[図4]

[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/071461

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C02F1/54(2006.01)i, C02F1/28(2006.01)i, C02F1/44(2006.01)i, C02F1/52(2006.01)i, G21F9/06(2006.01)i, G21F9/10(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)

C02F1/00, 28, 44, 52-64, G21F9/00-36, B01D21/01

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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 Y	JP 9-299922 A (Tomoji TANAKA), 25 November 1997 (25.11.1997), claims; page 2, left column, lines 28 to 30; page 3, left column, line 42 to right column, line 6; fig. 1 (Family: none)	1-3, 5, 8-10 4, 6, 7, 11-14
Y	JP 2000-271460 A (Nitto Denko Corp.), 03 October 2000 (03.10.2000), paragraphs [0169] to [0174]; fig. 17 & US 6402956 B1 & US 6432310 B1 & US 6533937 B1 & EP 1022051 A2 & EP 1022050 A2 & EP 1022052 A2	4-7, 11-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
31 October, 2012 (31.10.12)

Date of mailing of the international search report
13 November, 2012 (13.11.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/071461

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 63-69587 A (Kurita Water Industries Ltd.), 29 March 1988 (29.03.1988), claims; page 1, lower right column, line 18 to page 2, lower left column, line 20 (Family: none)	1, 8 2-7, 9-14
Y	JP 10-216738 A (Mitsui Cytec Ltd.), 18 August 1998 (18.08.1998), claim 1; paragraphs [0007], [0009], [0010], [0012], [0016] (Family: none)	2-7, 9-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/071461

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 invention of claim 1 does not have novelty in the light of JP 9-299922 A and JP 63-69587 A.

Therefore, any same or corresponding special technical feature cannot be found between the invention of claim 1 and the inventions of claims 2-14.

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. C02F1/54(2006.01)i, C02F1/28(2006.01)i, C02F1/44(2006.01)i, C02F1/52(2006.01)i, G21F9/06(2006.01)i, G21F9/10(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. C02F1/00, 28, 44, 52-64, G21F9/00-36, B01D21/01

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 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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 9-299922 A (田中 友爾) 1997. 11. 25, 特許請求の範囲、第 2 頁左欄第 2 8 - 3 0 行、第 3 頁左欄第 4 2 行 - 右欄第 6 行、図 1 (ファミリーなし)	1-3, 5, 8-10 4, 6, 7, 11-14
Y	JP 2000-271460 A (日東電工株式会社) 2000. 10. 03, 【O 1 6 9】 - 【O 1 7 4】、図 1 7 & US 6402956 B1 & US 6432310 B1 & US 6533937 B1 & EP 1022051 A2 & EP 1022050 A2 & EP 1022052 A2	4-7, 11-14

☒ 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

3 1 . 1 0 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 3 . 1 1 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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)

片山 真紀

4 D

4 5 0 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 63-69587 A (栗田工業株式会社) 1988.03.29, 特許請求の範囲、 第1頁右下欄第18行ー第2頁左下欄第20行 (ファミリーなし)	1, 8 2-7, 9-14
Y	JP 10-216738 A (三井サイテック株式会社) 1998.08.18, 【請求項 1】、【0007】、【0009】、【0010】、【0012】、【001 6】 (ファミリーなし)	2-7, 9-14

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（P C T 17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P C T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に係る発明はJP 9-299922 A、JP 63-69587 Aにより新規性を有しない。
よって、請求項1に係る発明と請求項2－14に係る発明との間で同一の又は対応する特別な技術的特徴を見いだすことができない。

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。