

(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6月15日(15.06.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/099099 A1

- (51) 国際特許分類:
G21F 9/12 (2006.01) B01J 20/28 (2006.01)
B01J 20/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/086300
- (22) 国際出願日: 2016年12月7日(07.12.2016)
- (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 2015-240941 2015年12月10日(10.12.2015) 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). 日本化学工業株式会社 (NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1368515 東京都江東区亀戸9丁目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). 宮部 慎介 (MIYABE, Shinsuke); 〒1368515 東京都江東区亀戸9丁目1番1号 日本化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 木ノ瀬 豊 (KINOSE, Yutaka); 〒1368515 東京都江東区亀戸9丁目1番1号 日本化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 菊池 政博 (KIKUCHI, Masahiro); 〒1368515 東京都江東区亀戸9丁目1番1号

日本化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 坂本 剛 (SAKAMOTO, Takeshi); 〒1368515 東京都江東区亀戸9丁目1番1号 日本化学工業株式会社内 Tokyo (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, KE, KG, 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: TREATMENT METHOD FOR RADIOACTIVE WASTE LIQUID COMPRISING RADIOACTIVE CESIUM AND RADIOACTIVE STRONTIUM

(54) 発明の名称: 放射性セシウム及び放射性ストロンチウムを含む放射性廃液の処理方法

(57) Abstract: In the present invention, waste liquid comprising radioactive cesium and radioactive strontium is fed, at a flow linear velocity (LV) of 1 m/h to 40 m/h inclusive and a space velocity (SV) of no higher than 200 h⁻¹, through an adsorption tower filled to a layer height of 10 cm to 30 cm inclusive with a particulate adsorbent having a particle size of 250 μm to 1200 μm inclusive. The adsorbent includes: at least one crystalline silicotitanate selected from the crystalline silicotitanates represented by general formulas Na₄Ti₄Si₃O₁₆·nH₂O, (Na_xK_(1-x))₄Ti₄Si₃O₁₆·mH₂O, and K₄Ti₄Si₃O₁₆·lH₂O (in the formulas, x indicates a number that is greater than 0 but less than 1, and n, m, and l each indicate a number from 0 to 8); and at least one titanate selected from the titanates represented by general formulas Na₄Ti₉O₂₀·qH₂O, (Na_yK_(1-y))₄Ti₉O₂₀·rH₂O, and K₄Ti₉O₂₀·tH₂O (in the formulas, y indicates a number that is greater than 0 but less than 1, and q, r, and t each indicate a number from 0 to 10).

(57) 要約: 一般式: Na₄Ti₄Si₃O₁₆·nH₂O、(Na_xK_(1-x))₄Ti₄Si₃O₁₆·mH₂O及びK₄Ti₄Si₃O₁₆·lH₂O (これらの式中、xは0超1未満の数を示し、n、m及びlはそれぞれ0~8の数を示す。)で表される結晶性シリコチタネートから選ばれる少なくとも一種と、一般式: Na₄Ti₉O₂₀·qH₂O、(Na_yK_(1-y))₄Ti₉O₂₀·rH₂O及びK₄Ti₉O₂₀·tH₂O (これらの式中、yは0超1未満の数を示し、q、r及びtはそれぞれ0~10の数を示す。)で表されるチタン酸塩から選ばれる少なくとも一種を含む粒径250 μm以上1200 μm以下の粒子状の吸着材を10 cm以上30 cm以下の層高で充填した吸着塔に、放射性セシウム及び放射性ストロンチウムを含む廃液を通水線流速 (LV) 1 m/h以上40 m/h以下、空間速度 (SV) 200 h⁻¹以下で通水する。



WO 2017/099099 A1

明 細 書

発明の名称：

放射性セシウム及び放射性ストロンチウムを含む放射性廃液の処理方法

技術分野

[0001] 本発明は、放射性セシウム及び放射性ストロンチウムを含む放射性廃液の処理方法に関し、特に原子力発電プラント内で発生するNaイオン、Caイオン及び／又はMgイオンなどの夾雑イオンを含む廃液中に含まれる放射性セシウムと放射性ストロンチウムの両方の元素を除去する放射性廃液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。

[0003] 放射性物質のうち、放射性セシウムを選択的に吸着除去することができる物質として、紺青等のフェロシアン化合物や、ゼオライトの一種であるモルデナイト、アルミノケイ酸塩、チタンケイ酸塩（CST）などがある。たとえばサリーでは、放射性セシウムを除去するために、アルミノケイ酸塩であるUOP社製のIE96とCSTであるUOP社製のIE911が使用されている。放射性ストロンチウムを選択的に吸着除去することができる物質として、天然ゼオライトや合成A型及びX型ゼオライト、チタン酸塩、CST

などがある。たとえばアルプスでは、放射性ストロンチウムを除去するためにチタン酸塩である吸着材が使用されている。

[0004] 日本原子力学会バックエンド部会にて公開されている「福島第一原子力発電所内汚染水処理技術のための基礎データ」（非特許文献1）では、粉状のCSTであるUOP社製IE910、及び成型されたCSTであるUOP社製IE911のセシウム及びストロンチウムの吸着性能について、粉状のCSTは放射性セシウム及びストロンチウムの吸着能があり、成型されたCSTはセシウム吸着性能が高いがストロンチウム吸着性能は低いことが報告されている。

[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1）が報告されている。

[0006] 粉状のCSTは、凝集沈殿により処理する方法などでは使用することができるが、サリーやアルプスで採用されている、吸着材をカラムに充填して被処理水を通水する方法には適していない。

[0007] 成型したCSTのストロンチウム吸着性能を向上させるため、特許文献1や非特許文献2に示される処理や操作が検討されているが、大量の薬品が必要となりコストアップにつながる問題があった。

[0008] このため煩雑な処理や操作をすることなく、セシウム及びストロンチウムの両方の吸着性能が高く、吸着カラムによる通水処理に適する成型されたCSTを使用した放射性廃液処理方法が望まれている。一方で、CSTは熱に弱く、強熱すると組成変化を起し、セシウム及びストロンチウムの吸着能が低下する。ゼオライト成型体では粘土鉱物などのバイндаを使用し、500~800℃にて焼成し、成型体の強度を向上させているが、CSTは前述の通り強熱することで吸着能が低下するため、焼成することができない。このため、CSTを強熱せずに成型することが必要であった。

[0009] また、ナトリウムイオンは、放射性セシウムとCSTとのイオン交換反応を抑制する傾向があることが報告されており（非特許文献2）、濃度が高い海水中からの放射性セシウム及び放射性ストロンチウムの除去性能が低下するという問題がある。

[0010] 本発明者らは、ナトリウムイオンを含む海水からのセシウム及びストロンチウムの吸着性能を高めることを目的として、一般式； $\text{Na}_4\text{Ti}_4\text{Si}_3\text{O}_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{Na}_x\text{K}_{(1-x)})_4\text{Ti}_4\text{Si}_3\text{O}_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{K}_4\text{Ti}_4\text{Si}_3\text{O}_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ （これらの式中、 x は0超1未満の数を示し、 n は0～8の数を示す。）で表される結晶性シリコチタネートから選ばれる少なくとも一種と、一般式； $\text{Na}_4\text{Ti}_9\text{O}_{20} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{Na}_y\text{K}_{(1-y)})_4\text{Ti}_9\text{O}_{20} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{K}_4\text{Ti}_9\text{O}_{20} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ （これらの式中、 y は0超1未満の数を示し、 m は0～10の数を示す。）で表されるチタン酸塩から選ばれる少なくとも一種を含む、セシウム又はストロンチウムの吸着材及びその製造方法を提案した（特許文献2）。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：特許5285183号公報

特許文献2：特許5696244号公報

非特許文献

[0012] 非特許文献1：「福島第一原子力発電所内汚染水処理技術のための基礎データ」
<http://www.nuce-aesj.org/projects:clwt:start>

非特許文献2：JAEA-Research 2011-037

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0013] 本発明の目的は、吸着材をカラムに充填して被処理水を通水する方法により放射性セシウム及び放射性ストロンチウムの両者を高い除去効率にて簡易に除去することができる、放射性廃液の処理方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0014] 上記課題を解決するため、本発明者らは鋭意研究した結果、特定の吸着材を充填した吸着塔に特定の通水条件にて放射性廃液を通水することによって、放射性セシウム及び放射性ストロンチウムの両者を簡易に効率よく除去できることを知見し、本発明を完成するに至った。

[0015] 本発明は以下の態様を含む。

[1] 一般式： $\text{Na}_4\text{Ti}_4\text{Si}_3\text{O}_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{Na}_x\text{K}_{(1-x)})_4\text{Ti}_4\text{Si}_3\text{O}_{16} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{K}_4\text{Ti}_4\text{Si}_3\text{O}_{16} \cdot l\text{H}_2\text{O}$ （これらの式中、 x は0超1未満の数を示し、 n 、 m 及び l はそれぞれ0～8の数を示す。）で表される結晶性シリコチタネートから選ばれる少なくとも一種と、一般式： $\text{Na}_4\text{Ti}_9\text{O}_{20} \cdot q\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{Na}_y\text{K}_{(1-y)})_4\text{Ti}_9\text{O}_{20} \cdot r\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{K}_4\text{Ti}_9\text{O}_{20} \cdot t\text{H}_2\text{O}$ （これらの式中、 y は0超1未満の数を示し、 q 、 r 及び t はそれぞれ0～10の数を示す。）で表されるチタン酸塩から選ばれる少なくとも一種を含む、セシウム又はストロンチウムの吸着材であって、粒径 $250\mu\text{m}$ 以上 $1200\mu\text{m}$ 以下の粒子状に成形された吸着材を 10cm 以上 300cm 以下の層高で充填した吸着塔に、放射性セシウム及び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セシウム及び放射性ストロンチウムを吸着させることを含む、放射性セシウム及び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。

[2] 前記放射性廃液は、Naイオン、Caイオン及び／又はMgイオンを含む廃液である、[1]に記載の処理方法。

[3] 前記吸着材は、X線源にCu-K α を用いて回折角（ 2θ ）が $5\sim 80^\circ$ の他囲でX線回折測定したときに、前記結晶性シリコチタネートのピークが1以上観察されると共に前記チタン酸塩のピークが1以上観察され、前記結晶性シリコチタネートの主ピークの高さに対する前記チタン酸塩の主ピークの高さの比が5%以上70%以下である、[1]又は[2]に記載の処理方法。

[4] 前記吸着材は、X線源にCu-K α を用いて回折角(2 θ)が5~80°の範囲でX線回折測定したときに、前記チタン酸塩の主ピークが回折角(2 θ)8~10°以下に観察される、[1]~[3]のいずれかに記載の処理方法。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、吸着材を吸着塔に充填して被処理水を通水する方法により放射性セシウム及び放射性ストロンチウムの両者を高い除去効率にて簡易に除去することができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]製造例1において製造した吸着材のX線回折スペクトルである。
[図2]実施例3におけるセシウム吸着除去性能を示すグラフである。
[図3]実施例3におけるストロンチウム吸着除去性能を示すグラフである。
[図4]実施例4におけるセシウム吸着除去性能を示すグラフである。
[図5]実施例4におけるストロンチウム吸着除去性能を示すグラフである。
[図6]実施例7におけるセシウム吸着除去性能を示すグラフである。
[図7]実施例7におけるストロンチウム吸着除去性能を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0018] 本発明は、一般式： $\text{Na}_4\text{Ti}_4\text{Si}_3\text{O}_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{Na}_x\text{K}_{(1-x)})_4\text{Ti}_4\text{Si}_3\text{O}_{16} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{K}_4\text{Ti}_4\text{Si}_3\text{O}_{16} \cdot l\text{H}_2\text{O}$ （これらの式中、 x は0超1未満の数を示し、 n 、 m 及び l はそれぞれ0~8の数を示す。）で表される結晶性シリコチタネートから選ばれる少なくとも一種と、一般式： $\text{Na}_4\text{Ti}_9\text{O}_{20} \cdot q\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{Na}_y\text{K}_{(1-y)})_4\text{Ti}_9\text{O}_{20} \cdot r\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{K}_4\text{Ti}_9\text{O}_{20} \cdot t\text{H}_2\text{O}$ （これらの式中、 y は0超1未満の数を示し、 q 、 r 及び t はそれぞれ0~10の数を示す。）で表されるチタン酸塩から選ばれる少なくとも一種を含む、セシウム又はストロンチウムの吸着材であって、粒子径250 μm 以上1200 μm 以下の粒子状に成形された吸着材を10cm以上300cm以下の層高で充填した吸着塔に、放射性セシウム及び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セシウム及び放射性ストロンチウムを吸着させることを含む、放射性セシウム及び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に関する。

[0019] 本発明の処理方法において用いる吸着材は、日本特許5696244号に開示されている300℃以下の水熱反応及び200℃以下の乾燥条件とする製造方法で得られる吸着材を粒径250 μm以上1200 μm以下、好ましくは300 μm以上800 μm以下、より好ましくは300 μm以上600 μm以下の粒子状に成形したものである。本発明の吸着材の粒径は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、吸着塔に充填して通水処理を行うと流出してしまうため、所定粒径に成形することが好ましい。含水状態の結晶性シリコチタネートとチタン酸塩との混合ゲルを例えば攪拌混合造粒、転動造粒、押し出し造粒、破砕造粒、流動層造粒、噴霧乾燥造粒（スプレードライ）、圧縮造粒、熔融造粒等の公知の造粒方法を用いて、粒子状に成形することができる。造粒の際には、例えばポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサイド、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、デンプン、コーンスターチ、糖蜜、乳糖、ゼラチン、デキストリン、アラビアゴム、アルギン酸、ポリアクリル酸、グリセリン、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、アルミナ等の公知のバインダを用いて造粒したもので、これらのバインダを用いずに造粒したものでよい。バインダを用いずに造粒した吸着材は、体積当たりの吸着材量が増えるため、吸着塔に充填して用いる本発明の処理方法においては同じ吸着塔の体積当たりの処理量が増加するので好ましい。あるいは、含水状態の結晶性シリコチタネートとチタン酸塩との混合ゲルを乾燥させた後、粉砕して粒子状と

してもよい。粒子状に成形した後、篩を用いて分級して所定粒径範囲の粒子を得ることができる。

[0020] また、本発明で用いる上記所定範囲の粒径を有する粒子状に成形されている吸着材は、湿潤状態で0.1 N以上の強度を有することが好ましく、処理対象となる放射性廃液の通水時の圧力（一般的には、0.1～1.0 MPa）や長期間の通水によって崩壊しない。

[0021] 本発明の処理方法において、前記吸着材を10 cm以上300 cm以下の層高、好ましくは20 cm以上250 cm以下、より好ましくは50 cm以上200 cm以下の層高となるように吸着塔に充填する。層高10 cm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、層高300 cmを越えると通水差圧が大きくなりすぎる。

[0022] 前記吸着材を充填した吸着塔に対して、放射性セシウム及び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、好ましくは5 m/h以上30 m/h以下、より好ましくは10 m/h以上20 m/h以下、空間速度（SV）200 h⁻¹以下、好ましくは100 h⁻¹以下、より好ましくは50 h⁻¹以下、好ましくは5 h⁻¹以上、より好ましくは10 h⁻¹以上で通水する。通水線流速が40 m/hを越えると通水差圧が大きくなり、1 m/h未満では処理水量が少ない。空間速度（SV）は一般的な廃液処理で用いられる20 h⁻¹以下、特に10 h⁻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 h⁻¹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。

[0023] なお、通水線流速とは、吸着塔に通水する水量（m³/h）を吸着塔の断面積（m²）で除した値である。空間速度とは、吸着塔に通水する水量（m³/

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。

[0024] 本発明の処理方法は、Naイオン、Caイオン及び／又はMgイオンを含む廃液の除染に適する。

実施例

[0025] 以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。各種成分及び吸着材の分析は下記に示す装置及び条件で行った。

[0026] <X線回折>

Brucker社 D8 Advance Sを用いた。線源としてCu-K α を用いた。測定条件は、管電圧40kV、管電流40mA、走査速度0.1°/secとした。

[0027] <セシウム濃度及びストロンチウム濃度>

アジレントテクノロジー社製誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS) 型式: Agilent 7700xを用いて、セシウム133とストロンチウム88の定量分析を行った。試料は希硝酸で1000倍希釈し0.1%硝酸マトリックスとして分析した。標準試料はストロンチウムを0.05ppb、0.5ppb、1.0ppb、5.0ppb及び10.0ppb含有した水溶液、並びにセシウムを0.005ppb、0.05ppb、0.1ppb、0.5ppb及び1.0ppb含有した水溶液を使用した。

[0028] [製造例1]

3号ケイ酸ソーダ (日本化学工業株式会社製 [SiO₂: 28.96%、Na₂O: 9.37%、H₂O: 61.67%、SiO₂/Na₂O=3.1]) 90g、苛性ソーダ水溶液 (工業用25%水酸化ナトリウム [NaOH: 25%、H₂O: 75%]) 667.49g及び純水84.38gを混合し攪拌して混合水溶液を得た。この混合水溶液に、四塩化チタン水溶液 (株式会社大阪チタニウムテクノロジーズ社製36.48%水溶液) 443.90gをペリスタポンプで1時間20分にわたって連続的に添加して混合ゲルを製造した。この混合ゲルを、四塩化チタン水溶液の添加後、1時間にわたり室温

で静置熟成した。このとき混合ゲル中のTiとSiとのモル比はTi : Si = 2 : 1であった。また混合ゲル中のSiO₂の濃度は2%、TiO₂の濃度は5.3%、Na₂O換算したナトリウム濃度は3.22%であった。

[0029] 得られた混合ゲルをオートクレーブに入れ、1時間かけて170℃に昇温したのち、この温度を維持しながら攪拌下に24時間反応を行った。反応後のスラリーをろ過、洗浄、乾燥して吸着材（結晶性シリコチタネート及びチタン酸塩の混合物）を得た。得られた吸着材のX線回折チャート（ベースライン補正後）を図1に示す。図1に示すように、X線回折チャートにおいては、 $2\theta = 10 \sim 13^\circ$ の範囲に、前記結晶性シリコチタネートのメインピーク（M. P.）（ $\text{Na}_4\text{Ti}_4\text{Si}_3\text{O}_{16} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ に由来）が検出されるとともに、 $2\theta = 8 \sim 10^\circ$ に前記チタン酸塩であるチタン酸ナトリウムのメインピーク（ $\text{Na}_4\text{Ti}_9\text{O}_{20} \cdot 5 \sim 7\text{H}_2\text{O}$ に由来）が検出された。図1に示す補正後のX線回折チャートに基づき、結晶性シリコチタネートのメインピークの高さに対してチタン酸ナトリウムのメインピークの高さの比（%）を求めた。

[0030] 結晶性シリコチタネートとチタン酸ナトリウムのモル比を下記方法で求めた。

(a) 吸着材を、適当な容器（アルミリング等）に入れ、ダイスで挟みこんでからプレス機で10MPaの圧力をかけてペレット化することにより測定用試料を得る。この試料を蛍光X線装置（装置名：ZSX100e、管球：Rh（4kW）、雰囲気：真空、分析窓：Be（30μm）、測定モード：SQX分析（EZスキャン）、測定径：30mmφ、（株）リガク製）で全元素測定する。吸着材中のSiO₂及びTiO₂の含有量（質量%）を、半定量分析法であるSQX法で計算することで算出する。

(b) 求めたSiO₂及びTiO₂の含有量（質量%）をそれぞれの分子量で割り、吸着材100g中のSiO₂及びTiO₂のモル数を得る。

(c) 前記で求めた吸着材中のSiO₂のモル数の3分の1を吸着材中の前記結晶性シリコチタネート（ $\text{Na}_4\text{Ti}_4\text{Si}_3\text{O}_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ）のモル数と仮定する

。また、前記結晶性シリコチタネート1モル中のTi原子のモル数が4であることから、下記式(1)により吸着材中の前記チタン酸塩のモル数を求める。

[0031] [数1]

(吸着材中のチタン酸塩のモル数)

$$\begin{aligned} &= (\text{吸着材中のチタン酸塩に含まれるTiO}_2\text{のモル数}) / 9 \quad \dots (1) \\ &= [(\text{吸着材中のTiO}_2\text{のモル数}) - (\text{吸着材中のSiO}_2\text{のモル数}) \times (4/3)] / 9 \end{aligned}$$

[0032] (d) 得られた結晶性シリコチタネートのモル数及びチタン酸塩のモル数からモル比を得る。

[0033] X線回折構造から判断される組成、及び上記方法により求めた結晶性シリコチタネートとチタン酸ナトリウムとのモル比を表1に示す。

[0034] [表1]

Ti : Si (モル比)	2 : 1
SiO ₂ 換算濃度A (wt%)	2.00
TiO ₂ 換算濃度B (wt%)	5.30
A+B (wt%)	7.30
Na ₂ O換算濃度 (wt%)	3.22
X線回折構造	主相Na ₄ Ti ₄ Si ₃ O ₁₆ ・6H ₂ O及びNa ₄ Ti ₉ O ₂₀ ・5~7H ₂ Oを検出した。他の結晶性シリコチタネートとTiO ₂ は検出できなかった。
結晶性シリコチタネート : チタン酸ナトリウム	
メインピーク高さ比 (%)	100 : 38.5
モル比	1 : 0.37

[0035] 上記の結晶性シリコチタネート及びチタン酸塩の混合スラリーを、真円換算径0.6mmのスクリーンを先端部に備えた筒型の押出成形器に投入して押出成形した。スクリーンから押し出された含水成形体を、120℃で1日、常圧で乾燥させた。得られた乾燥物を軽く粉碎した後、目開き600μmの篩にかけた。篩上の残渣を再度粉碎し、全量を目開き600μmの篩に通した。次に、目開き600μmの篩を通過した全量を回収して目開き300

μm の篩にかけ、篩上の残渣を回収し、サンプルとした。

[0036] [製造例 2]

製造例 1 にて、目開き $300\ \mu\text{m}$ の篩を通過した粉状の結晶性シリコチタネートを、熔融造粒法にて、ポリビニルアルコールをバイндаとして使用し、粒状に成形した。成形後はよく洗浄を行い、篩にて粒径が $0.35\sim 1.18\ \text{mm}$ のサンプルを得た。

[0037] [製造例 3]

製造例 1 にて、目開き $300\ \mu\text{m}$ の篩を通過した粉状の結晶性シリコチタネートを、熔融造粒法にて、アルギン酸をバイндаとして使用し、粒状に成形した。成形後はよく洗浄を行い、篩にて粒径が $0.35\sim 1.18\ \text{mm}$ のサンプルを得た。

[0038] [製造例 4]

製造例 1 にて、目開き $300\ \mu\text{m}$ の篩を通過した粉状の結晶性シリコチタネートを、押し出し法にて、アルミナをバイндаとして使用し、柱状に成形した。成形後、篩にて粒径が $0.30\sim 0.60\ \text{mm}$ のサンプルを得た。

[0039] [実施例 1]

<模擬汚染海水 1 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セシウム及びストロンチウムを含む模擬汚染水を調製した。

[0040] まず、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 $22.1\ \text{g/L}$ 、塩化マグネシウム六水和物 $9.9\ \text{g/L}$ 、塩化カルシウム二水和物 $1.5\ \text{g/L}$ 、無水硫酸ナトリウム $3.9\ \text{g/L}$ 、塩化カリウム $0.61\ \text{g/L}$ 、炭酸水素ナトリウム $0.19\ \text{g/L}$ 、臭化カリウム $96\ \text{mg/L}$ 、ホウ砂 $78\ \text{mg/L}$ 、無水塩化ストロンチウム $0.19\ \text{g/L}$ 、フッ化ナトリウム $3\ \text{mg/L}$ 、塩化リチウム $1\ \text{mg/L}$ 、ヨウ化カリウム $81\ \mu\text{g/L}$ 、塩化マンガン四水和物 $0.6\ \mu\text{g/L}$ 、塩化コバルト六水和物 $2\ \mu\text{g/L}$ 、塩化アルミニウム六水和物 $8\ \mu\text{g/L}$ 、塩化第二鉄六水和物 $5\ \mu\text{g/L}$ 、タングステン酸ナトリウム二水和物 $2\ \mu\text{g/L}$ 、

モリブデン酸アンモニウム四水和物 $18 \mu\text{g}/\text{L}$) を用いて塩分濃度が $3.0 \text{ wt} \%$ になるように水溶液を作成した。そこに、セシウム濃度が $1 \text{ mg}/\text{L}$ となるように塩化セシウムを添加し、セシウム濃度 $1.0 \text{ mg}/\text{L}$ の模擬汚染海水 1 を調製した。模擬汚染海水 1 の一部を採取して、ICP-MS により分析したところ、セシウム濃度は $1.07 \text{ mg}/\text{L}$ 、ストロンチウム濃度は $6.39 \text{ mg}/\text{L}$ であった。

[0041] 製造例 1 で調製した粒径 $300 \mu\text{m}$ 以上 $600 \mu\text{m}$ 以下の吸着材 0.5 g を 100 ml の三角フラスコに充填し、 50 ml の模擬汚染海水 1 を添加して、24 時間静置した後、模擬汚染海水 1 の一部を採取してセシウム及びストロンチウム濃度を測定したところ、セシウム濃度は $0.06 \text{ mg}/\text{L}$ 、ストロンチウム濃度は $1.03 \text{ mg}/\text{L}$ であった。

[0042] 吸着材による処理前及び処理後のセシウム及びストロンチウム濃度から、それぞれの除去率を算出した。結果を表 2 に示す。

[0043] [表 2]

表 2

	Cs 除去率	Sr 除去率
3% 模擬海水	95%	84%

[0044] [実施例 2]

<模擬汚染海水 2 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セシウム及びストロンチウムを含む模擬汚染水を調製した。

[0045] まず、並塩を用いて塩分濃度が $0.3 \text{ wt} \%$ になるように水溶液を作成した。そこに、セシウム濃度が $1 \text{ mg}/\text{L}$ 、ストロンチウム濃度が $10 \text{ mg}/\text{L}$ となるように塩化セシウムと塩化ストロンチウムを添加し、セシウム濃度 $1.0 \text{ mg}/\text{L}$ 、ストロンチウム濃度が $10 \text{ mg}/\text{L}$ の模擬汚染海水 2 を調製した。模擬汚染海水 2 の一部を採取して、ICP-MS により分析したと

ころ、セシウム濃度は 1.08 mg/L 、ストロンチウム濃度は 9.74 mg/L であった。

[0046] 製造例1で調製した粒径 $300\sim600 \mu\text{m}$ の吸着材 0.5 g を 100 ml の三角フラスコに充填し、 50 ml の模擬汚染海水2を添加して、24時間静置した後、模擬汚染海水2の一部を採取してセシウム及びストロンチウム濃度を測定したところ、セシウム濃度は 0.09 mg/L 、ストロンチウム濃度は 0.15 mg/L であった。

[0047] 吸着材による処理前及び処理後のセシウム及びストロンチウム濃度から、それぞれの除去率を算出した。結果を表3に示す。

[0048] [表3]

表3

	Cs 除去率	Sr 除去率
0.3%模擬海水	92%	98%

[0049] [実施例3]

<模擬汚染海水3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セシウム及びストロンチウムを含む模擬汚染水を調製した。

[0050] まず、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 $0.17 \text{ wt}\%$ 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3を調製した。模擬汚染海水3の一部を採取して、ICP-MSにより分析したところ、セシウム濃度は $0.81\sim1.26 \text{ mg/L}$ 、ストロンチウム濃度は $0.26\sim0.42 \text{ mg/L}$ であった。

[0051] 製造例1で調製した粒径 $300\sim600 \mu\text{m}$ の吸着材 20 ml を内径 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3

を 67 ml/min の流量（通水線流速 20 m/h 、空間速度 200 h^{-1} ）で通水し、出口水を定期的に採取してセシウム及びストロンチウム濃度を測定した。なお出口水の分析結果は、セシウム濃度は $0.00 \sim 0.11 \text{ mg/L}$ 、ストロンチウム濃度は $0.09 \sim 0.26 \text{ mg/L}$ であった。

[0052] セシウムの除去性能を図2に、ストロンチウムの除去性能を図3に示す。図2及び6において、横軸は吸着材の体積に対して何倍量の模擬汚染海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セシウム又はストロンチウムの濃度をカラム入口のセシウム又はストロンチウムの濃度でそれぞれ除した値である。

[0053] 図2より、層高 10 cm 、空間速度 200 h^{-1} としても、 $B.V. 13000$ 程度までセシウムをほぼ 100% 近く吸着除去できていることがわかる。

[0054] 図3より、吸着塔における吸着材の層高 10 cm 、空間速度 200 h^{-1} では、セシウムの吸着除去性能と比較して、ストロンチウムの吸着除去性能が劣っているが、 $B.V. 15000$ 程度までストロンチウムを $50 \sim 60\%$ 程度除去できている。

[0055] [実施例4]

製造例1で調製した粒径 $300 \mu\text{m}$ 以上 $600 \mu\text{m}$ 以下の吸着材 200 ml を内径 16 mm のガラスカラムに 100 cm の層高となるように充填し、模擬汚染海水3と同様に調整した模擬汚染海水4（セシウム濃度 $0.83 \sim 1.24 \text{ mg/L}$ 、ストロンチウム濃度 $0.24 \sim 0.30 \text{ mg/L}$ ）を 67 ml/min の流量（通水線流速 20 m/h 、空間速度 20 h^{-1} ）で通水し、出口水を定期的に採取してセシウム及びストロンチウム濃度を測定した。なお出口水の分析結果は、セシウム濃度は $0.00 \sim 0.01 \text{ mg/L}$ 、ストロンチウム濃度は $0.00 \sim 0.27 \text{ mg/L}$ であった。

[0056] セシウムの除去性能を図4に、ストロンチウムの除去性能を図5に示す。図4及び8において、横軸は吸着材の体積に対して何倍量の模擬汚染海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セシウム又はスト

ロンチウムの濃度をカラム入口のセシウム又はストロンチウムの濃度でそれぞれ除した値である。

[0057] 図4より、B. V. 13000程度までセシウムをほぼ100%近く吸着除去できていることがわかる。図4を図2と比較すると、セシウムの吸着除去に対しては、層高10cm、空間速度200h⁻¹と層高100cm、空間速度20h⁻¹とで、セシウムの吸着除去性能に差がないといえる。

[0058] 図5から、B. V. 9000程度までストロンチウムをほぼ100%近く吸着除去できるが、B. V. 10000を越えると急激に吸着除去性能が低下し、B. V. 13000程度でC/C0=1.0に達し、完全破過することがわかる。図5を図3と比較すると、層高100cm、空間速度20h⁻¹としたことで、B. V. 9000程度までの範囲ではストロンチウムの吸着除去性能が顕著に向上したことがわかる。

[0059] したがって、吸着材の層高を高くすること、及び空間速度を遅くすることでセシウムの吸着性能は維持したまま、ストロンチウムの吸着除去性能を顕著に向上させることが確認できた。

[0060] [実施例5]

製造例1で調製した粒径300μm以上600μm以下の吸着材20ml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、模擬汚染海水3と同様に調整した模擬汚染海水5（セシウム濃度0.91~1.24mg/L、ストロンチウム濃度0.24~0.48mg/L）を6.5~67ml/minの流量（通水線流速2m/h、空間速度20h⁻¹~通水線流速20m/h、空間速度200h⁻¹）で通水し、出口水を定期的に採取してセシウム及びストロンチウム濃度を測定した。なお出口水の分析結果は、セシウム濃度は0.00~0.12mg/L、ストロンチウム濃度は0.00~0.34mg/Lであった。

[0061] また、製造例1で調製した粒径300μm以上600μm以下の吸着材40mlを内径16mmのガラスカラムに20cmの層高となるように充填し、模擬汚染海水5を134ml/minの流量（通水線流速40m/h、空

間速度 200 h^{-1})で通水し、出口水を定期的に採取してセシウム及びストロンチウム濃度を測定した。なお出口水の分析結果は、セシウム濃度は $0.00\sim 0.07\text{ mg/L}$ 、ストロンチウム濃度は $0.11\sim 0.32\text{ mg/L}$ であった。

[0062] 製造例1で調製した粒径 $300\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $600\text{ }\mu\text{m}$ 以下の吸着材 200 ml を内径 16 mm のガラスカラムに 100 cm の層高となるように充填し、模擬汚染海水5を 67 ml/min の流量(通水線流速 20 m/h 、空間速度 20 h^{-1})で通水し、出口水を定期的に採取してセシウム及びストロンチウム濃度を測定した。なお出口水の分析結果は、セシウム濃度は $0.00\sim 0.01\text{ mg/L}$ 、ストロンチウム濃度は $0.00\sim 0.31\text{ mg/L}$ であった。

[0063] 比較例として、製造例1で調製した粒径 $300\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $600\text{ }\mu\text{m}$ 以下の吸着材 14 ml を内径 16 mm のガラスカラムに 7 cm の層高となるように充填し、模擬汚染海水5を 67 ml/min の流量(通水線流速 20 m/h 、空間速度 285 h^{-1})、製造例1で調製した粒径 $300\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $600\text{ }\mu\text{m}$ 以下の吸着材 20 ml を内径 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5を 134 ml/min の流量(通水線流速 40 m/h 、空間速度 400 h^{-1})で通水し、出口水を定期的に採取してセシウム及びストロンチウム濃度を測定した。なお出口水の分析結果は、セシウム濃度は $0.00\sim 0.76\text{ mg/L}$ 、ストロンチウム濃度は $0.04\sim 0.39\text{ mg/L}$ であった。

[0064] その結果のうち、カラム出口濃度をカラム入口濃度で除した値(C/C_0)が、セシウムで 0.1 、ストロンチウムで 1.0 となる $B.V.$ の値を表4に示す。表4からわかるように、空間速度が 200 h^{-1} 以下の場合(20 h^{-1} 及び 200 h^{-1})と比較して、空間速度が 200 h^{-1} を越す(285 h^{-1} 及び 400 h^{-1})と、 C/C_0 がセシウムで 0.1 、ストロンチウムで 1.0 となる $B.V.$ の値が低くなり、セシウムイオン、ストロンチウムイオンの両方の除去性能が低下することが確認された。

[0065] [表4]

表 4

層高 cm	通水線流速 m/h	空間速度 h ⁻¹	B. V. (C s)	B. V (S r)
10	2	20	>15,000*)	>15,000*)
10	5	50	19,000	19,000
10	10	100	15,000	18,000
10	20	200	18,000	19,000
20	40	200	15,000	15,000
100	20	20	>17,000*)	12,000
7	20	285	8,000	7,000
10	40	400	2,500	4,000

*) C/C₀がセシウムで0.1、ストロンチウムで1.0となる前に実験を終了した。

[0066] [実施例6]

製造例1、2、3で調製した吸着材20ml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、模擬汚染海水3と同様に調整した模擬汚染海水6（セシウム濃度は0.81~1.39mg/L、ストロンチウム濃度は0.27~0.40mg/Lであった）を67ml/minの流量（通水線流速20m/h、空間速度200h⁻¹）で通水し、出口水を定期的に採取してセシウム及びストロンチウム濃度を測定した。なお出口水の分析結果は、セシウム濃度は0.00~0.11mg/L、ストロンチウム濃度は0.07~0.34mg/Lであった。

[0067] その結果のうち、カラム出口濃度をカラム入口濃度で除した値（C/C₀）が、セシウムで0.1、ストロンチウムで1.0となるB. V. の値を結晶性シリコチタネート及びチタン酸塩の混合物の正味比重（バイндаを除いた比重）で除した値を表5に示す。表5からわかるように、バイндаを使用しなかった製造例1と比較して、バイндаを使用した製造例2及び3でも、ほぼ同等のセシウムイオン、ストロンチウムイオン除去性能を有することが確認された。

[0068] [表5]

表 5

	正味比重	B. V. (C _s) / 比重	B. V (S _r) / 比重
製造例 1	0. 8 5	2 1, 0 0 0	2 2, 0 0 0
製造例 2	0. 3 2	1 9, 0 0 0	2 5, 0 0 0
製造例 3	0. 6 0	1 7, 0 0 0	2 0, 0 0 0

[0069] [実施例 7]

製造例 2、4 で調製した吸着材 20 ml を内径 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 3 と同様に調整した模擬汚染海水 7 (セシウム濃度は 0. 85 ~ 0. 96 mg/L、ストロンチウム濃度は 0. 17 ~ 0. 38 mg/L であった) を 6. 5 ml/min の流量 (通水線流速 2 m/h、空間速度 20 h⁻¹) で通水し、出口水を定期的に採取してセシウム及びストロンチウム濃度を測定した。なお出口水の分析結果は、セシウム濃度は 0. 00 ~ 0. 02 mg/L、ストロンチウム濃度は 0. 00 ~ 0. 35 mg/L であった。

[0070] セシウムの除去性能を図 6 に、ストロンチウムの除去性能を図 7 に示す。図 6 及び 10 において、横軸は吸着材の体積に対して何倍量の模擬汚染海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セシウム又はストロンチウムの濃度をカラム入口のセシウム又はストロンチウムの濃度でそれぞれ除した値 (C/C₀) である。

[0071] 図 6 より、層高 10 cm、空間速度 20 h⁻¹ では、B. V. 9000 程度までセシウムをほぼ 100% 近く吸着除去できていることがわかる。

[0072] 図 7 より、層高 10 cm、空間速度 20 h⁻¹ では、B. V 5000 程度までストロンチウムを吸着除去できることが分かる。

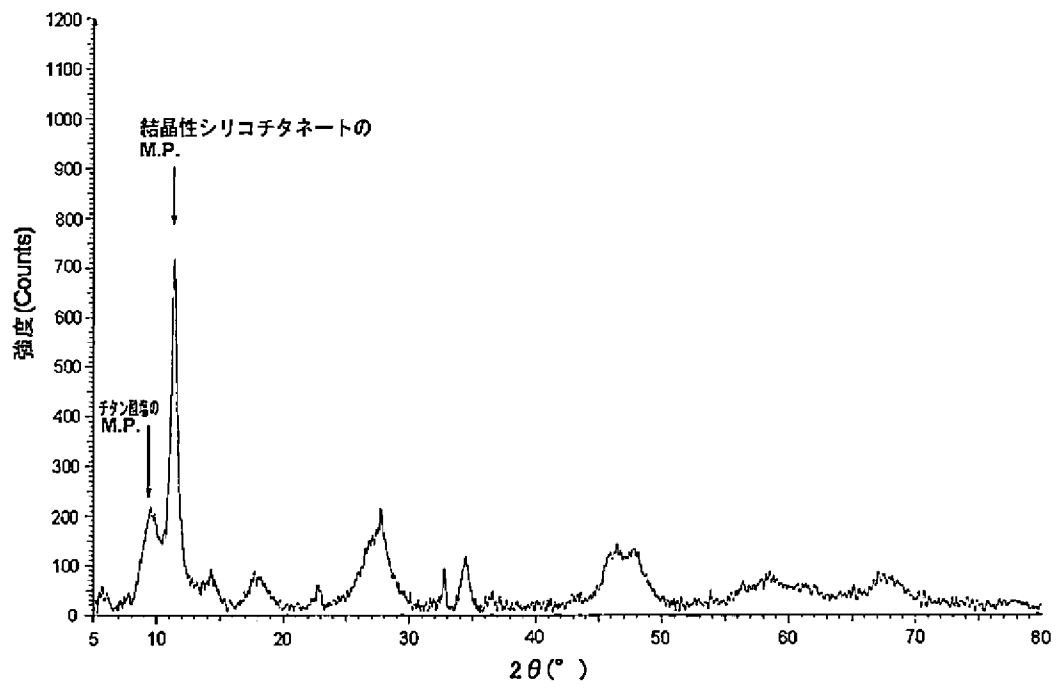
請求の範囲

- [請求項1] 一般式： $\text{Na}_4\text{Ti}_4\text{Si}_3\text{O}_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{Na}_x\text{K}_{(1-x)})_4\text{Ti}_4\text{Si}_3\text{O}_{16} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{K}_4\text{Ti}_4\text{Si}_3\text{O}_{16} \cdot l\text{H}_2\text{O}$ （これらの式中、 x は0超1未満の数を示し、 n 、 m 及び l はそれぞれ0～8の数を示す。）で表される結晶性シリコチタネートから選ばれる少なくとも一種と、一般式： $\text{Na}_4\text{Ti}_9\text{O}_{20} \cdot q\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{Na}_y\text{K}_{(1-y)})_4\text{Ti}_9\text{O}_{20} \cdot r\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{K}_4\text{Ti}_9\text{O}_{20} \cdot t\text{H}_2\text{O}$ （これらの式中、 y は0超1未満の数を示し、 q 、 r 及び t はそれぞれ0～10の数を示す。）で表されるチタン酸塩から選ばれる少なくとも一種を含む、セシウム又はストロンチウムの吸着材であって、粒径 $250\mu\text{m}$ 以上 $1200\mu\text{m}$ 以下の粒子状に成形された吸着材を 10cm 以上 300cm 以下の層高で充填した吸着塔に、放射性セシウム及び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） $1\text{m}/\text{h}$ 以上 $40\text{m}/\text{h}$ 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セシウム及び放射性ストロンチウムを吸着させることを含む、放射性セシウム及び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] 前記放射性廃液は、Naイオン、Caイオン及び／又はMgイオンを含む廃液である、請求項1に記載の処理方法。
- [請求項3] 前記吸着材は、X線源にCu-K α を用いて回折角（ 2θ ）が $5\sim 80^\circ$ の他囲でX線回折測定したときに、前記結晶性シリコチタネートのピークが1以上観察されると共に前記チタン酸塩のピークが1以上観察され、前記結晶性シリコチタネートの主ピークの高さに対する前記チタン酸塩の主ピークの高さの比が5%以上70%以下である、請求項1又は2に記載の処理方法。
- [請求項4] 前記吸着材は、X線源にCu-K α を用いて回折角（ 2θ ）が $5\sim 80^\circ$ の範囲でX線回折測定したときに、前記チタン酸塩の主ピークが回折角（ 2θ ） $8\sim 10^\circ$ 以下に観察される、請求項1～3のいずれ

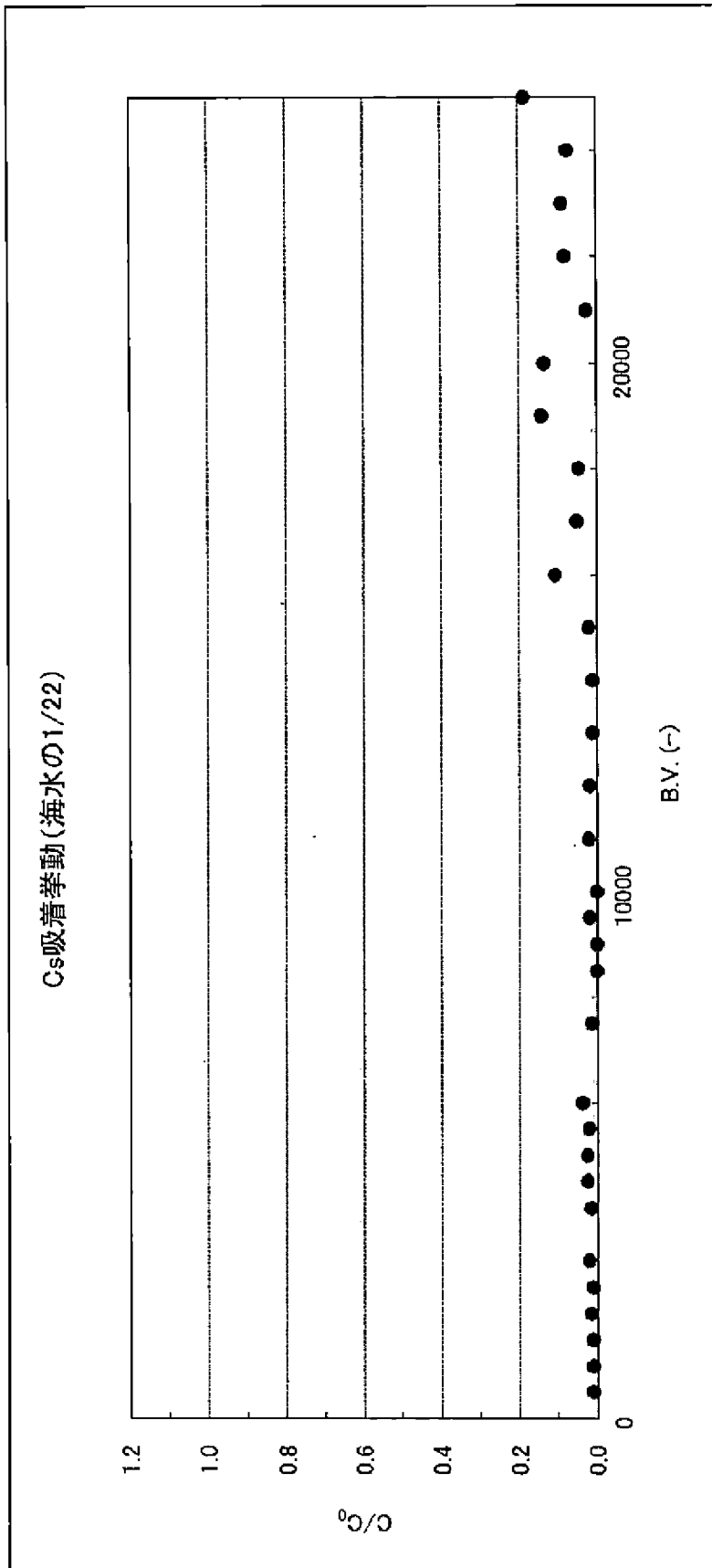
かに記載の処理方法。

[図1]

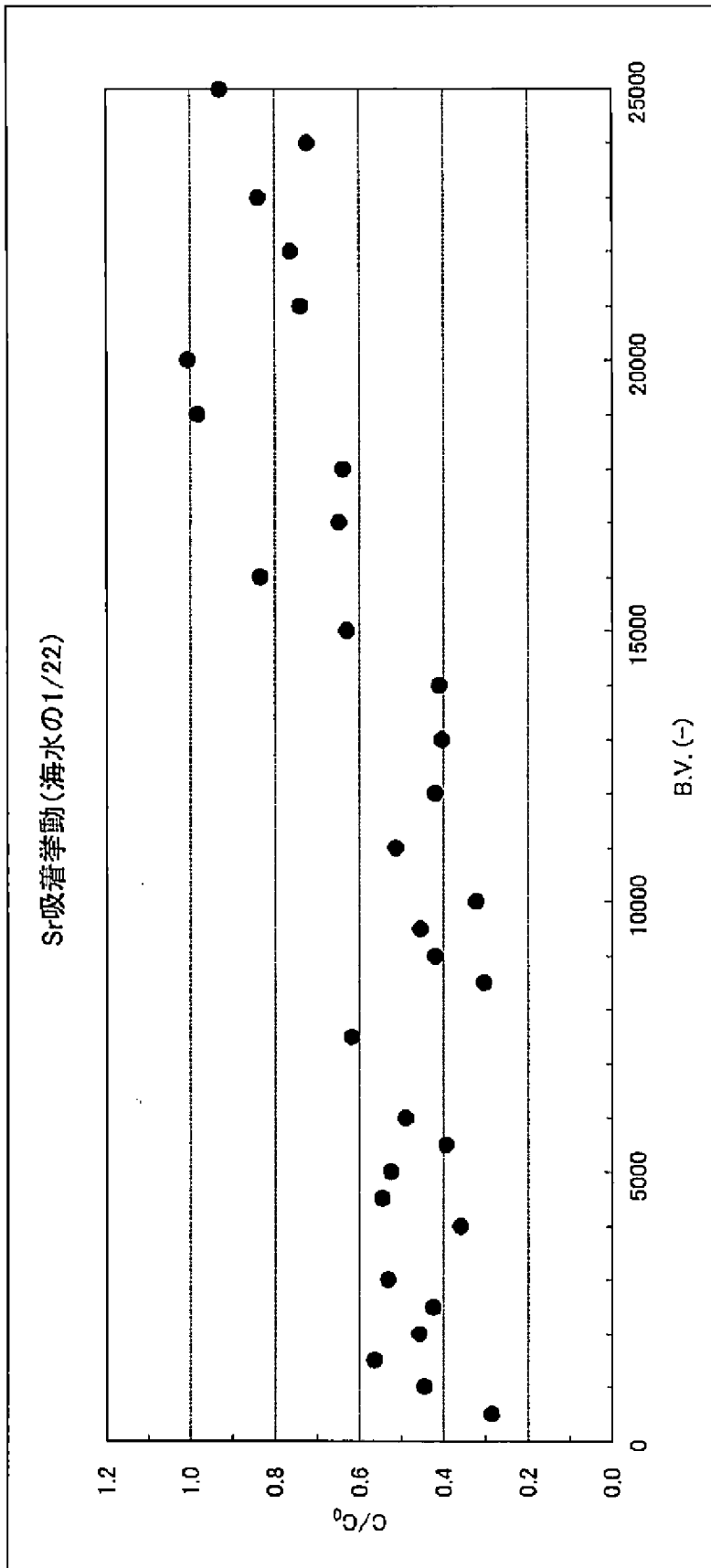
実施例1 (ベースライン補正後)



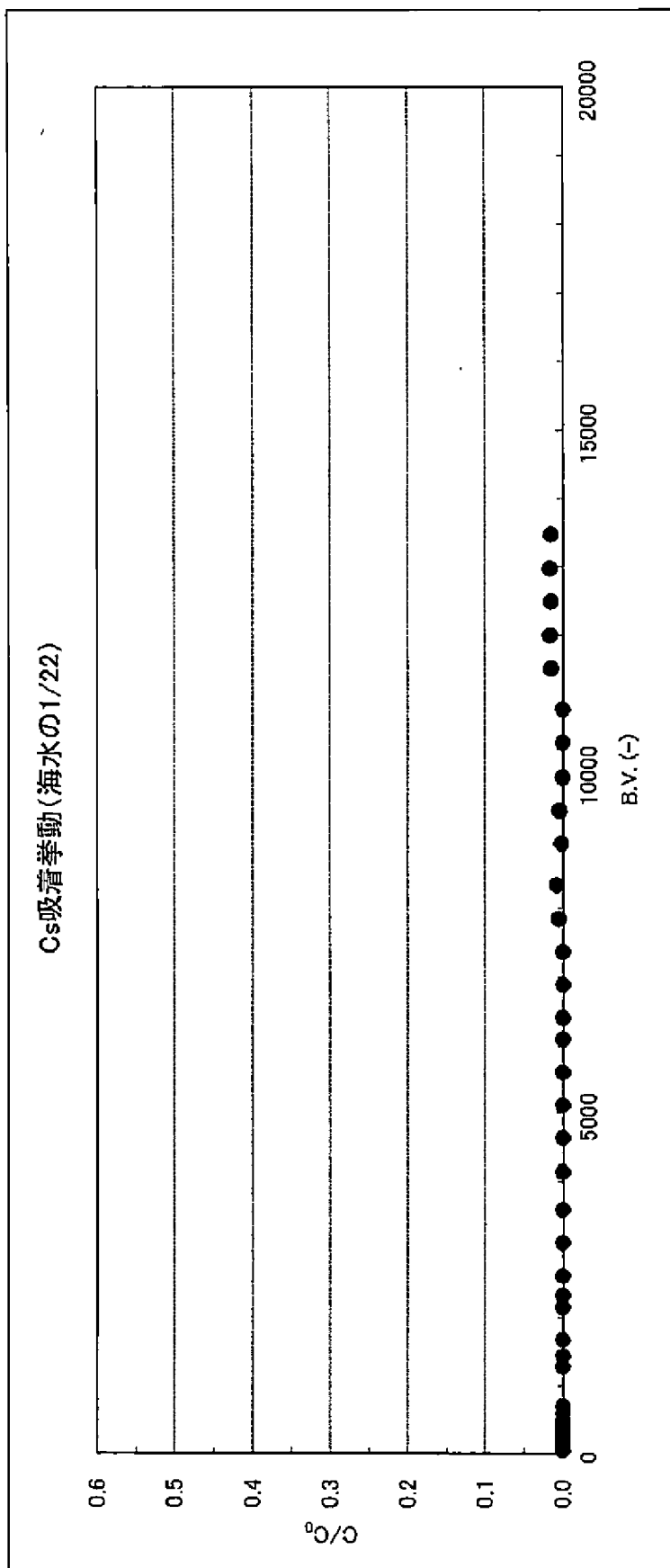
[図2]



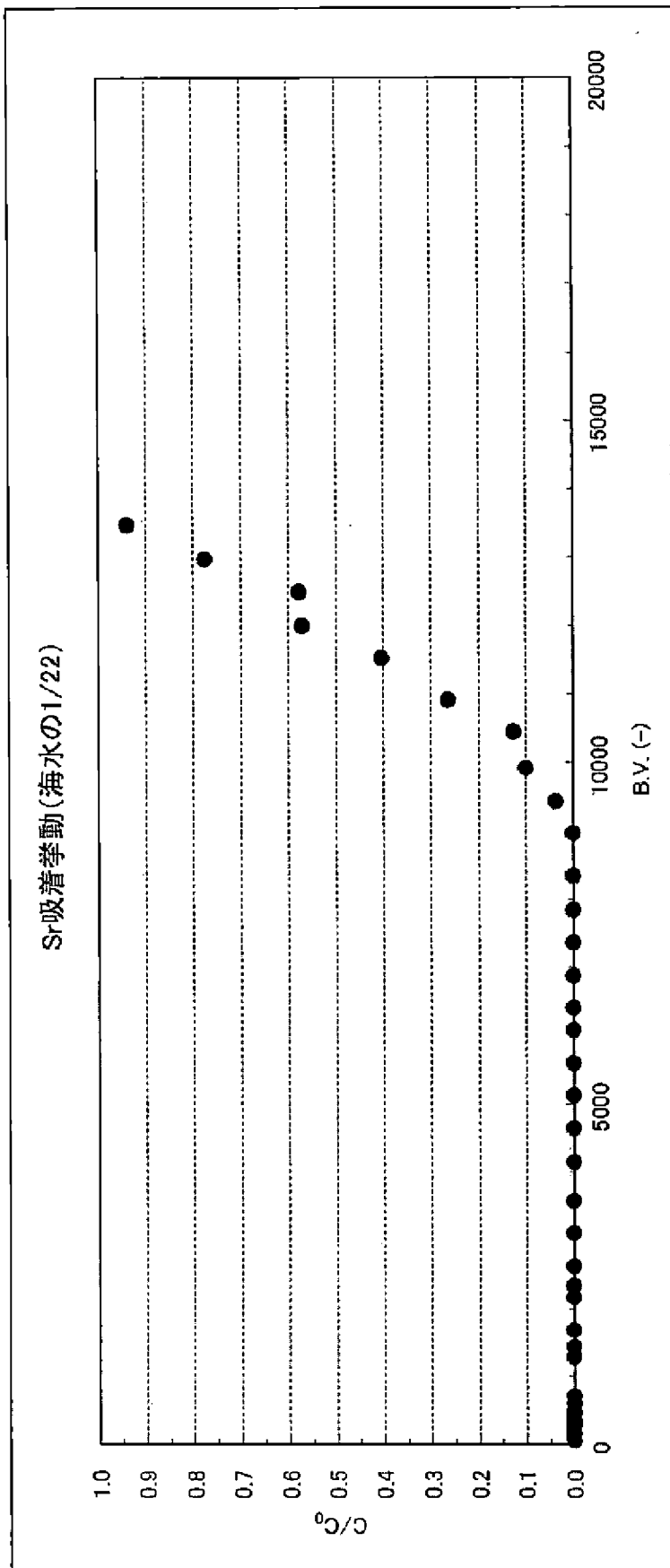
[図3]



[図4]

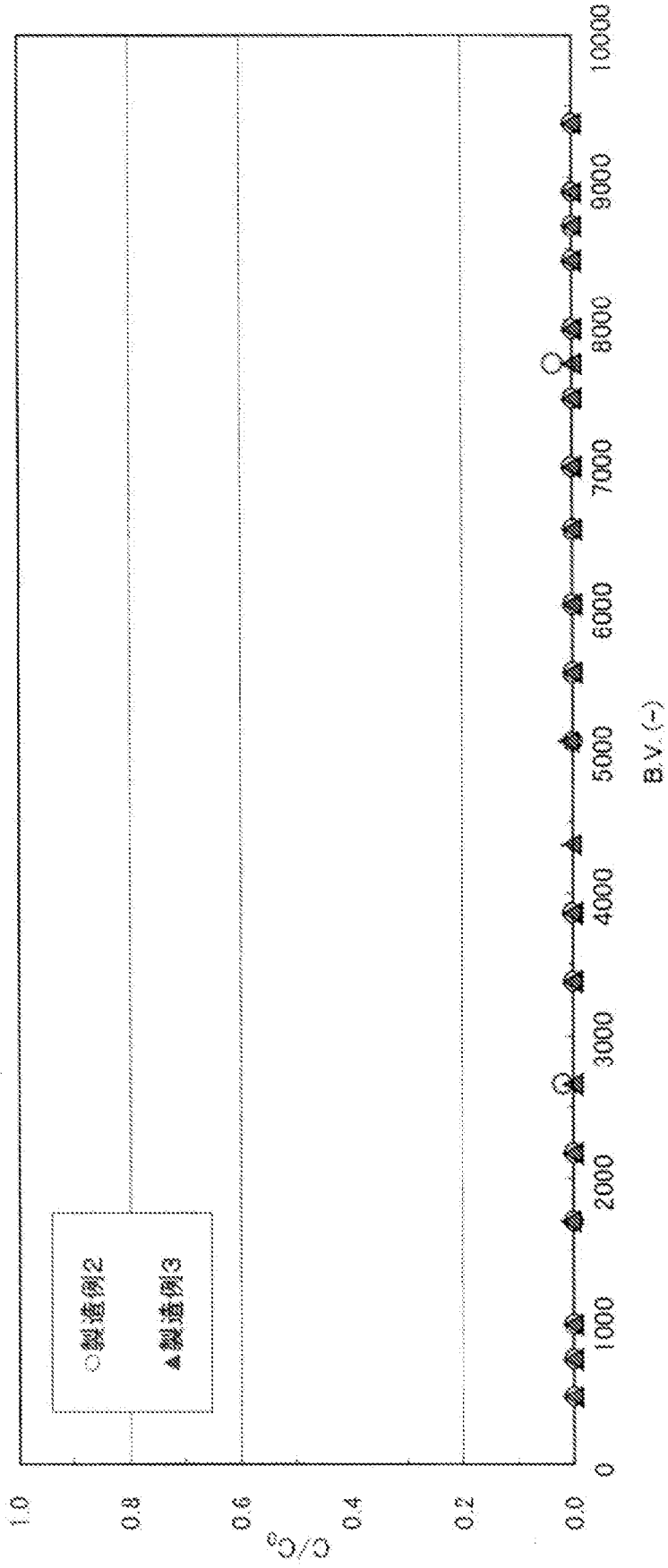


[図5]



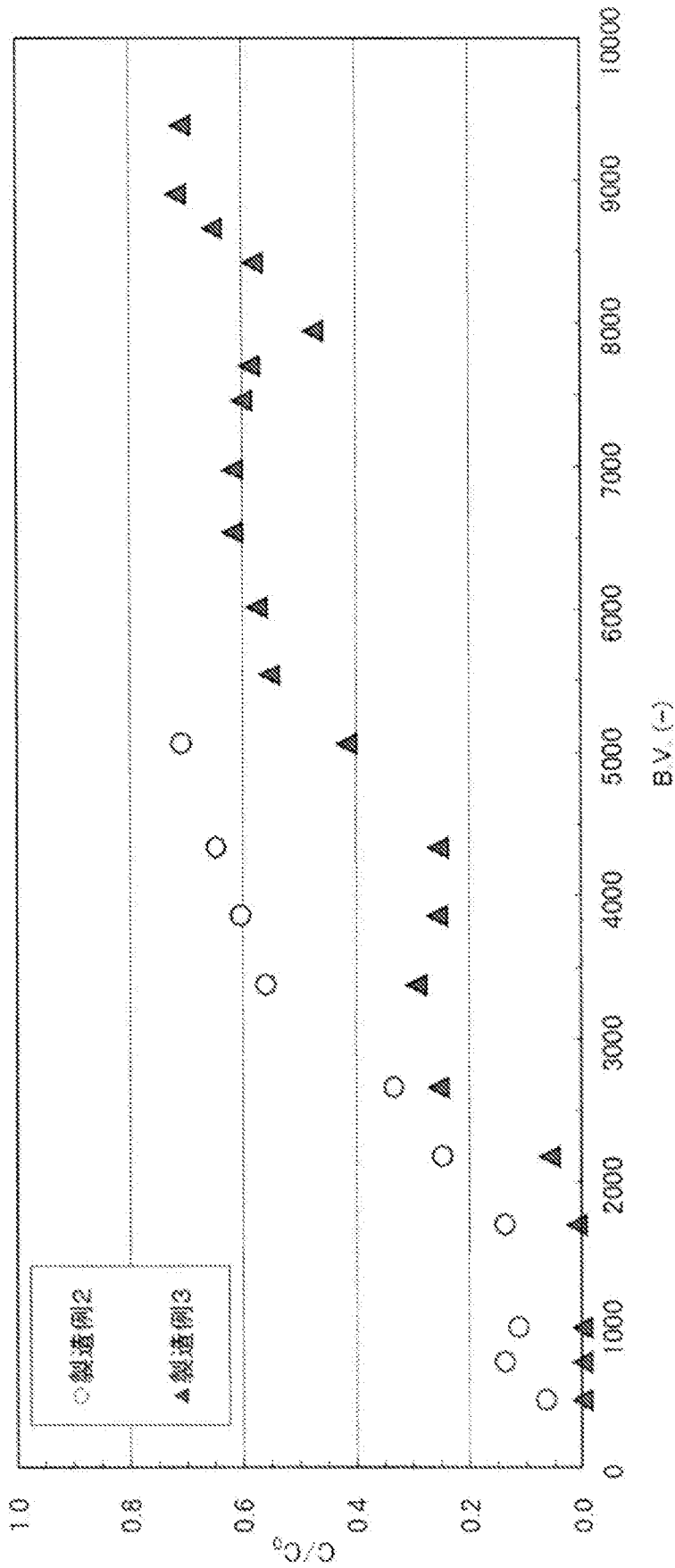
[図6]

Cs吸着挙動(海水の1/22)



[図7]

Sr吸着挙動(海水の1/22)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/086300

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G21F9/12(2006.01)i, B01J20/10(2006.01)i, B01J20/28(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)
G21F9/12, B01J20/00-20/34, B01D15/00-15/42, C02F1/28, C02F1/58-1/64

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 5696244 B1 (The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), 08 April 2015 (08.04.2015), claims 1 to 3; paragraphs [0001] to [0003], [0053], [0055], [0064] to [0088] & US 2016/0107140 A1 claims 20 to 22; paragraphs [0002] to [0005], [0068], [0070], [0081] to [0105] & WO 2015/146962 A1 & EP 3098817 A1 & CN 106062885 A & KR 10-2016-0138951 A	1-4
Y	JP 2015-42395 A (Kurita Water Industries Ltd.), 05 March 2015 (05.03.2015), paragraphs [0071] to [0077] (Family: none)	1-4

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 17 February 2017 (17.02.17)	Date of mailing of the international search report 07 March 2017 (07.03.17)
--	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

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, B01J20/10(2006.01)i, B01J20/28(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, B01J20/00-20/34, B01D15/00-15/42, C02F1/28, C02F1/58-1/64

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 5696244 B1（日本化学工業株式会社）2015.04.08, [請求項1]-[請求項3], 段落[0001]-[0003], 段落[0053], 段落[0055], 段落[0064]-[0088] & US 2016/0107140 A1, 請求項 20-22, 段落[0002]- [0005], 段落[0068] , 段落[0070], 段落[0081]- [0105] & WO 2015/146962 A1 & EP 3098817 A1 & CN 106062885 A & KR 10-2016-0138951 A	1-4

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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 17.02.2017	国際調査報告の発送日 07.03.2017
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 電話番号 03-3581-1101 内線 3272
	21 9013

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 2015-42395 A (栗田工業株式会社) 2015. 03. 05, 段落[0071]-[0077] (ファミリーなし)	1-4