(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
2010 年 12 月 29 日(29.12.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/150823 A1

(51) 国際特許分類:
B01D 39/00 (2006.01) *C03C 10/02* (2006.01)
C03C 3/16 (2006.01) *G21F 9/28* (2006.01)
C03C 3/17 (2006.01) *G21C 19/44* (2006.01)
C03C 3/21 (2006.01) *G21F 9/06* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/060665

(22) 国際出願日: 2010 年 6 月 23 日(23.06.2010)

(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 2009-152778 2009 年 6 月 26 日(26.06.2009) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): セントラル硝子株式会社(CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部５２５３番地 Yamaguchi (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 三田村 直樹 (MITAMURA, Naoki). 都築 達也 (TSUZUKI, Tatsuya). 天本 一平(AMAMOTO, Ippei).

(74) 代理人: 橋本 剛, 外(HASHIMOTO, Takeshi et al.); 〒1040044 東京都中央区明石町１番２９号 掖済会ビル ＳＨＩＧＡ内外国特許事務所内 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, 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, 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, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, 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)）

WO 2010/150823 A1

(54) **Title**: FILTRATION MATERIAL

(54) 発明の名称 : 濾過材料

(57) **Abstract**: Disclosed is a filtration material which is made from glass or crystallised glass and which does not react easily with chloride-based molten salts. The use of this filtration material enables the regeneration of electrolyte solution, for example when the molten salt is used as an electrolyte solution, reducing the burden placed on the environment and economic costs.

(57) 要約: 本発明によれば、塩化物系の溶融塩と反応し難いガラス又は結晶化ガラスからなる濾過材料が提供される。この濾過材料の使用により、例えば、溶融塩が電解質融液の場合は電解質融液の再生が可能となり、環境及び経済面での負荷を低減することができる。

明　細　書

発明の名称 ： 濾過材料

技術分野

[0001] 本発明は、塩化物系の溶融塩と反応し難く、溶融塩中の沈殿物の濾過に適した濾過材料に関する。

背景技術

[0002] 塩化物系溶融塩を用いた溶融塩電解法は、現在、様々な分野で利用されている。例えば、使用済核燃料の乾式再処理工程では、塩化物系の高温溶融塩の溶媒に使用済燃料を溶解し、電解処理することで陰極上に析出する電解析出物を回収し、再処理している。このような工程で発生する使用済電解質融液には、白金族元素のように溶融塩に溶け込まずに沈殿する核分裂生成物が存在する（例えば、非特許文献１参照）。また、電解により分離不可能な核分裂生成物は、リン酸塩に転換することにより沈殿除去することも検討されている。（例えば、非特許文献２または特許文献１参照）。

[0003] 沈殿は濾過により除去出来るが、用いる濾過材は溶融塩と反応せずに、形状を維持できることが必須である。また、核分裂生成物を含有する沈殿物は、ガラス固化により安定化されるが、濾過材にも核分裂生成物が付着するため、固化が必要である。特許文献１では、安定化に鉄リン酸ガラスへの沈殿物の充填を検討しているが、濾過材の材質によっては、安定なガラスを形成しないため、濾過材の検討が課題となっている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２００７－３０３９３４号公報

非特許文献

[0005] 非特許文献1：「リン酸系ガラスによる放射性廃棄物固化技術」天本一平、明珍宗孝、福井寿樹、Ｎｅｗ ＧＬＡＳＳ、Ｖｏｌ．２２、Ｎｏ．２、２００７、ｐ２２

非特許文献2：「乾式再処理から発生する廃溶融塩の固化技術の開発」豊原尚美 他、日本原子力学会和文論文誌、Ｖｏｌ．１、Ｎｏ．４、２００２、ｐ４２０

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、塩化物系の溶融塩中の沈殿物の濾過に適し、上記問題を解決するためのリン酸系ガラスからなる濾過材料を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 即ち、本発明では、塩化物系の溶融塩と反応し難いガラス又は結晶化ガラスであることを特徴とする濾過材料が提供される。

[0008] 好ましくは、本発明の濾過材料は、P_2O_5を３０～８０モル%、Fe_2O_3を０～５０モル%、Al_2O_3を０～３０モル%、TiO_2を０～３５モル%、ZrO_2を０～１０モル%含有するガラス又は結晶化ガラスであることを特徴とする。

[0009] また、好ましくは、ガラス又は結晶化ガラスは、実質的にアルカリ金属酸化物及びアルカリ土類金属酸化物を含有しないこと、ガラス及び結晶化ガラスの前駆体ガラスの軟化点が４５０℃以上であることを特徴とする。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明を詳細に説明する。

[0011] 本発明の濾過材料は、P_2O_5系のガラス又は結晶化ガラスからなり、塩化物系混合溶融塩と反応し難いことを特徴とする。

[0012] より具体的には、本発明の濾過材料は、P_2O_5を３０～８０モル%、Fe_2O_3を０～５０モル%、Al_2O_3を０～３０モル%、TiO_2を０～３５モル%、ZrO_2を０～１０モル%含有するP_2O_5系ガラス又は結晶化ガラスからなる。

[0013] P_2O_5は、ガラスの主成分であり、ガラス溶融を容易とするための必須成分である。ガラス又は結晶化ガラス中にP_2O_5を３０～８０モル%の範囲で含有させることが望ましい。P_2O_5含有量が３０モル%未満では、上記作用を発揮

し得ず、且つ、ガラス化が困難となる。P_2O_5含有量が８０モル%を超えると、ガラスの耐湿性が悪くなる。P_2O_5含有量は、より好ましくは４０～７０モル%の範囲である。

[0014] Fe_2O_3は、P_2O_5系ガラスで問題となる吸湿性を改善し、ガラスを安定化させる成分である。ガラス又は結晶化ガラス中にFe_2O_3を０～５０モル%の範囲で含有させることが望ましい。Fe_2O_3含有量が５０モル%を超えると、ガラス化しなくなる。Fe_2O_3含有量は、より好ましくは０～４５モル%の範囲である。

[0015] Al_2O_3は、溶融塩との反応を抑制し、ガラス作製の際に結晶化を抑制して安定化させる成分である。ガラス又は結晶化ガラス中にAl_2O_3を０～３０モル%の範囲で含有させることが好ましい。Al_2O_3含有量が３０モル%を超えると、ガラス化しなくなる。Al_2O_3含有量は、好ましくは０～２５モル%、より好ましくは０～２０モル%の範囲である。

[0016] TiO_2は、ガラスの耐熱性を向上させ、Al_2O_3と同様に溶融塩との反応を抑制する成分である。ガラス又は結晶化ガラス中にTiO_2を０～３５モル%の範囲で含有させることが好ましい。TiO_2含有量が３５モル%を超えると、ガラス化が困難となる。TiO_2含有量は、より好ましくは０～３０モル%の範囲である。

[0017] ZrO_2は、ガラスの耐熱性を向上させ、Al_2O_3と同様に溶融塩との反応を抑制する成分である。ガラス又は結晶化ガラス中にZrO_2を０～１０モル%の範囲で含有させることが好ましい。ZrO_2含有量が１０モル%を超えると、ガラス化が困難となる。ZrO_2含有量は、より好ましくは０～８モル%の範囲である。

[0018] この他にも、一般的な酸化物で表すIn_2O_3、V_2O_5、SnO_2、TeO_2など、あるいはF_2やCl_2などを上記性質を損なわない範囲で３モル%まで加えてもよい。これらの成分の含有量が３モル%を超えると、溶融塩との反応がし易くなり、ガラスの性質及び形状を維持出来なくなる。

[0019] 上記成分系において、ガラス又は結晶化ガラスが実質的にアルカリ金属酸

化物やアルカリ土類金属酸化物を含まないことにより、溶融塩との反応を皆無とすることができる。ここで、実質的にアルカリ金属酸化物やアルカリ土類金属酸化物を含まないとは、ガラス原料中に不純物として混入する程度の量を意味する。例えば、ガラス又は結晶化ガラス中における１質量%以下の範囲であれば、溶融塩との反応に与える影響は殆どない。

[0020] また、上記成分系において、塩化物系溶融塩に耐性があれば、ガラス或いは結晶化ガラスのどちらでも構わない。

[0021] また、ガラス及び結晶化ガラスの前駆体ガラスの軟化点が４５０℃以上であることが好ましい。軟化点が４５０℃未満であると、電解質融液の溶融温度に耐えられなくなり、形状を維持できなくなる可能性がある。

[0022] 本発明の濾過材料は特に形状を問わないが、濾過性能を上げるために粉末状、繊維状、あるいは多孔質にすることが好ましい。

[0023] 本発明の濾過材料は、塩化物系電解質融液の溶融塩に効果を示す。但し、塩化物系電解質融液は、リン酸塩等の他の塩を含有してもよい。

実施例

[0024] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。但し、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0025] P_2O_5源として正リン酸、Fe_2O_3源として酸化鉄、Al_2O_3源として酸化アルミニウム、TiO_2源として酸化チタン、ZrO_2源として酸化ジルコニウム、K_2O源として炭酸カリウム、ＣａＯ源として炭酸カルシウム、ＢａＯ源として炭酸バリウムを使用し、これらを表の組成となるべく調合したうえで、白金ルツボに投入し、電気加熱炉内で１１００～１３００℃、１～３時間加熱溶融した。溶融ガラスを鋳型に流し込み、ブロック状とし、ガラス転移点以上に保持した電気炉内に移入して徐冷し、実施例１～５及び比較例１～３のガラス試料を得た。

[0026] このようにして作製した各試料について、軟化点及び溶融塩への耐性を評価した。尚、軟化点は、熱分析装置ＴＧ―ＤＴＡ（リガク（株）製）を用いて測定した。塩化物系溶融塩への耐性評価は、ＬｉＣｌ－ＫＣｌ―ＣｓＣｌ

混合塩を、乾燥した大気中５００℃で加熱することで溶融塩とし、上記ガラス試料をその溶融塩に５時間浸漬して、溶融塩への耐性を評価した。

[0027] 実施例１～５及び比較例１～３のガラス試料の組成及び評価試験結果を表１及び表２にそれぞれ示す。

[表1]

実施例		1	2	3	4	5
ガラス組成 (mol%)	P_2O_5	60	60	50	65	60
	Fe_2O_3	35	20	30	30	40
	Al_2O_3	5	10			
	TiO_2		10	20		
	ZrO_2				5	
	Li_2O					
	Na_2O					
	K_2O					
	MgO					
	CaO					
	SrO					
	BaO					
	ZnO					
	ガラス化	○	○	○	○	○
	軟化点	577	700	745	651	573
	溶融塩への耐性	○	○	○	○	○

[表2]

比較例		1	2	3
ガラス組成	P_2O_5	60	60	60
	Fe_2O_3	30	20	20
	Al_2O_3	5		10
	TiO_2			
	ZrO_2			
	Li_2O			
	Na_2O			
	K_2O	5		
	MgO			
	CaO			10
	SrO			
	BaO		20	
	ZnO			
	ガラス化	○	○	○
	軟化点	624	661	650
	溶融塩への耐性	×（反応）	×（溶解）	×（反応）

[0028] 表１から明らかなように、実施例１～５の試料はいずれも組成が適切な範

囲であるため、安定なガラスが得られ、軟化点も所望の範囲に入っていた。塩化物系溶融塩へ浸漬した後の各試料は、ガラス質及び形状を維持しており、塩化物系溶融塩に耐性があることが確認された。

[0029] 一方、表２に示すように、比較例１～３の試料は、軟化点は所望の値が得られたものの、組成範囲が適切ではなく、アルカリ金属酸化物もしくはアルカリ土類酸化物を含んでいるため、溶融塩と反応し、結晶化もしくは形状が維持できずに溶解しており、溶融塩への耐性は得られなかった。

[0030] 上述の通り、本発明の濾過材料は、塩化物系の溶融塩と反応せずに沈殿物を濾過することができ、例えば、溶融塩が電解質融液の場合は電解質融液の再生が可能となり、環境及び経済面での負荷を低減することができる。

[0031] 以上、本発明の実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、以下の実施形態に対し適宜変更、改良可能であることはいうまでもない。

請求の範囲

[請求項1] 塩化物系の溶融塩と反応し難いガラス又は結晶化ガラスからなる濾過材料。

[請求項2] P_2O_5を３０～８０モル%、Fe_2O_3を０～５０モル%、Al_2O_3を０～３０モル%、TiO_2を０～３５モル%、ZrO_2を０～１０モル%含有するガラス又は結晶化ガラスであることを特徴とする、請求項１に記載の濾過材料。

[請求項3] 前記ガラス又は結晶化ガラスは、実質的にアルカリ金属酸化物及びアルカリ土類金属酸化物を含有しないことを特徴とする、請求項１又は２に記載の濾過材料。

[請求項4] 前記ガラス及び結晶化ガラスの前駆体ガラスの軟化点が４５０℃以上であることを特徴とする、請求項１乃至３のいずれか一項に記載の収着濾過材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/060665

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01D39/00(2006.01)i, *C03C3/16*(2006.01)i, *C03C3/17*(2006.01)i, *C03C3/21*(2006.01)i, *C03C10/02*(2006.01)i, *G21F9/28*(2006.01)i, *G21C19/44*(2006.01)n, *G21F9/06*(2006.01)n
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)
B01D39/00, C03C3/16, C03C3/17, C03C3/21, C03C10/02, G21F9/28, G21C19/44, G21F9/06

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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 59-123529 A (Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd.), 17 July 1984 (17.07.1984), claims; page 2, upper right column, line 2 to lower left column, line 10; examples (Family: none)	1,3,4 2
Y	JP 2009-53097 A (Japan Atomic Energy Agency), 12 March 2009 (12.03.2009), paragraphs [0015] to [0018] (Family: none)	2

☒ 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	Date of mailing of the international search report
05 October, 2010 (05.10.10)	12 October, 2010 (12.10.10)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/060665

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 2001-521062 A (Selee Corp.), 06 November 2001 (06.11.2001), entire text & US 6036743 A & EP 1027465 A1 & WO 1999/022034 A1 & DE 69823537 T & AU 1281899 A & CA 2308549 A	1-4
A	JP 6-145777 A (Honda Motor Co., Ltd.), 27 May 1994 (27.05.1994), entire text & DE 4337374 A1 & FR 2697761 A	1-4
A	JP 60-59027 A (Alcan International Ltd.), 05 April 1985 (05.04.1985), entire text & US 4790873 A & EP 134705 A1 & DE 3472973 D & NO 843264 A & AU 3195984 A & ES 535152 A & BR 8404086 A & CA 1223743 A & ZA 8406351 A	1-4

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１０／０６０６６５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01D39/00(2006.01)i, C03C3/16(2006.01)i, C03C3/17(2006.01)i, C03C3/21(2006.01)i, C03C10/02(2006.01)i, G21F9/28(2006.01)i, G21C19/44(2006.01)n, G21F9/06(2006.01)n

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.　B01D39/00, C03C3/16, C03C3/17, C03C3/21, C03C10/02, G21F9/28, G21C19/44, G21F9/06

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	１９７１－２０１０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１０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 59-123529 A (東京芝浦電気株式会社) 1984.07.17, 特許請求の範囲、第２頁右上欄第２行-同頁左下欄第10行、実施例（ファミリーなし）	1,3,4 2
Y	JP 2009-53097 A (独立行政法人　日本原子力研究開発機構) 2009.03.12, 【0015】-【0018】（ファミリーなし）	2

☑　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 ０５．１０．２０１０	国際調査報告の発送日 １２．１０．２０１０
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　４Ｑ　９０４０ 中村　泰三 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４６８

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
A	JP 2001-521062 A (セリー・コーポレーション) 2001.11.06, 公報全文 & US 6036743 A & EP 1027465 A1 & WO 1999/022034 A1 & DE 69823537 T & AU 1281899 A & CA 2308549 A	1-4
A	JP 6-145777 A (本田技研工業株式会社) 1994.05.27, 公報全文 & DE 4337374 A1 & FR 2697761 A	1-4
A	JP 60-59027 A (アルカン・インターナショナル・リミテツド) 1985.04.05, 公報全文 & US 4790873 A & EP 134705 A1 & DE 3472973 D & NO 843264 A & AU 3195984 A & ES 535152 A & BR 8404086 A & CA 1223743 A & ZA 8406351 A	1-4