

(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 2010/150822 A1

- (51) 国際特許分類:
G21F 9/12 (2006.01) *B01J 20/06* (2006.01)
B01D 15/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/060664
- (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 2009-152777 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tral硝子株式会社(CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部 5 2 5 3 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 2 9 号 掖済会ビル S H I G A 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))

(54) Title: SORPTION AND FILTRATION MATERIAL

(54) 発明の名称: 収着濾過材料

(57) Abstract: Disclosed is an sorption and filtration material which can selectively sorb Cs in a molten electrolyte solution comprising a chloride salt mixture. Use of the sorption and filtration material enables the simplification of the regeneration of an electrolyte solution and the reduction in environmental and economical loads.

(57) 要約: 本発明によれば、塩化物系の混合塩からなる電解質融液中の Cs を選択的に収着する収着濾過材料が提供される。この収着濾過材料の使用により、電解質融液の再生を簡便化して、環境及び経済面での負荷を低減することができる。



WO 2010/150822 A1

明 細 書

発明の名称： 収着濾過材料

技術分野

[0001] 本発明は、塩化物系の混合塩からなる電解質融液中のCs、例えば、使用済核燃料の乾式再処理工程で生じる塩化物系使用済電解質融液中に蓄積した核分裂生成物であるCsを選択的に収着させることで、電解質融液と核分裂生成物を分離可能な収着濾過材料に関する。

背景技術

[0002] 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、融液を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は、アクチノイド物質や核分裂生成物（FP）を含有しているため、高レベル放射性廃棄物として廃棄される。そのため、廃棄物量の低減や経済性の観点から、使用済電解質融液の再生を行う必要性がある。

[0003] 従来技術として、使用済電解質融液中に残留するアクチノイド物質を還元・抽出工程で取り除き、ゼオライトカラムを通過させることでFPを吸着・除去する再処理工程が検討されている（例えば、非特許文献1参照）。しかし、この再処理工程ではFPを吸着したゼオライトの処理・処分が必要となり、廃棄物処理工程においてFPを安定化させた大量のソーダライトが発生し、環境負荷及び経済性の点から大きな課題となっている。

[0004] この問題を解決すべく、使用済電解質融液中のFPをリン酸塩に転換することにより沈殿分離し、電解質融液の再生を試みている（例えば、特許文献1参照）。しかしながら、使用済電解質融液中に残留するFPのうち、例えばCsのようにリン酸塩として電解質融液中に沈殿しないものがある（例えば、非特許文献2参照）。そのため、沈殿分離後の電解質融液中にもまた処理・処分が必要であり、経済性の面から大きな課題となっている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2007-303934号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：「乾式再処理技術開発における要素技術開発の現状」明珍宗孝、青瀬晋一、サイクル機構、No. 24別冊、2004、11、p166

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

[0007] 上記課題に鑑み、本発明は、電解質融液の再生を簡便化して、環境及び経済面での負荷を低減できる収着濾過材料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] 即ち、本発明では、塩化物系の混合塩からなる電解質融液中のCsを選択的に収着できる収着濾過材料が提供される。

[0009] 好ましくは、本発明の収着濾過材料は、 Fe_2O_3 を1～50モル%、 P_2O_5 を30～80モル%、 Al_2O_3 を0～30モル%、 TiO_2 を0～50モル%、 ZrO_2 を0～5モル%、 R_2O として Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O から選択される1種以上を0～40モル%、 $\text{R}'\text{O}$ として MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 ZnO から選択される1種以上を0～60モル%含有し、且つ、 R_2O と $\text{R}'\text{O}$ の合計含有量が1モル%以上であるガラス又は結晶化ガラスであることを特徴とする。

[0010] また、好ましくは、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

[0011] 以下、本発明を詳細に説明する。

[0012] 本発明の収着濾過材料は、 Fe_2O_3 を必須成分として含む Fe_2O_3 - P_2O_5 系

のガラス又は結晶化ガラスからなり、塩化物系の混合塩からなる電解質融液中のCs、例えば、塩化物系使用済電解質融液中に残留するFPであるCsを選択的に収着する機能を有する。

[0013] より具体的には、本発明の収着濾過材料は、 Fe_2O_3 を1～50モル%、 P_2O_5 を30～80モル%、 Al_2O_3 を0～30モル%、 TiO_2 を0～50モル%、 ZrO_2 を0～5モル%、 R_2O として Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O から選択される1種以上を0～40モル%、 $\text{R}'\text{O}$ として MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 ZnO から選択される1種以上を0～60モル%含有し、且つ、 R_2O と $\text{R}'\text{O}$ の合計含容量が1モル%以上であるガラス又は結晶化ガラスからなる。

[0014] P_2O_5 は、ガラス形成のための必須の主成分であり、ガラス熔融を容易にする成分である。ガラス又は結晶化ガラス中に P_2O_5 は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%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。

[0015] Fe_2O_3 は、Csを収着するための必須成分であり、 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 は1～50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1モル%未満では、上記作用を発揮し得ない。 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5～45モル%の範囲である。

[0016] Al_2O_3 は、ガラス形成の際に結晶化を抑制し、且つガラスの化学的耐久性を向上させる成分である。またガラス中に Al_2O_3 を含有することで、熔融塩に浸漬してCsを収着した後でも材料形状を維持できるようになる。ガラス又は結晶化ガラス中に Al_2O_3 は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、より好ましくは0～20モル%の範囲である。

- [0017] TiO_2 は、ガラスの耐熱性を向上させ、また Al_2O_3 と同様にCs収着後の材料形状を維持しやすくする成分である。ガラス又は結晶化ガラス中に TiO_2 は0～50モル%の範囲で含有させることが好ましい。 TiO_2 含有量が50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0～35モル%の範囲である。
- [0018] ZrO_2 は、ガラスの耐熱性を向上させ、また Al_2O_3 と同様にCs収着後の材料形状を維持しやすくする成分である。さらに、結晶化ガラスにおいては結晶核となる成分である。ガラス又は結晶化ガラス中に ZrO_2 は0～5モル%の範囲で含有させることが好ましい。 ZrO_2 含有量が5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0～4モル%の範囲である。
- [0019] R_2O は、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O から選択される1種以上であり、Csの収着を促進する成分である。ガラス又は結晶化ガラス中に R_2O は合計で0～40モル%の範囲で含有させることが望ましい。 R_2O 含有量が40モル%を超えると、軟化点が低くなり過ぎ、電解質融液の溶融温度に耐えることが出来ない。また、ガラスの耐湿性も著しく悪くなる。 R_2O 含有量は、より好ましくは0～35モル%の範囲である。
- [0020] $\text{R}'\text{O}$ は、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 ZnO から選択される1種以上であり、必須成分ではないが、軟化点及びCsの収着性を調整できる成分である。適宜、ガラス又は結晶化ガラス中に $\text{R}'\text{O}$ は合計で0～60モル%の範囲で含有させる。 $\text{R}'\text{O}$ 含有量が60モル%を超えると、ガラス化が困難となる。 $\text{R}'\text{O}$ 含有量は、より好ましくは0～55モル%の範囲である。
- [0021] 上記組成範囲内において、 R_2O と $\text{R}'\text{O}$ の合計含有量を1モル%以上とすることで、Csの収着が促進される。 R_2O と $\text{R}'\text{O}$ の合計含有量は、好ましくは3モル%以上、より好ましくは5モル%以上である。 R_2O と $\text{R}'\text{O}$ の合計含有量が1モル%未満では、収着性がほとんど無く、収着濾過材として不適である。

- [0022] 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、上記性質を損なわない範囲で 3 モル% まで加えてもよい。
- [0023] 上記成分系において、 Cs の収着性能があれば、ガラス或いは結晶化ガラスのどちらでも構わない。ガラスであれば収着を促進しやすくなり、結晶化ガラスであれば耐熱性及び収着後の形状を維持しやすくなる。
- [0024] 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°C 以上であることが好ましい。軟化点が 450°C 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。
- [0025] 本発明の収着濾過材料の Cs 収着効果は、イオン交換、分子篩い、反応・結晶化などのいずれかによるもの、あるいはその複合である。
- [0026] 本発明の収着濾過材料は特に形状を問わないが、 Cs 収着効果を上げるために粉末状、繊維状、或いは多孔質にすることが好ましい。
- [0027] 本発明の収着濾過材料は、 Cs を含有する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いてもよい。

実施例

- [0028] 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。
- [0029] 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、 Li_2O 源として炭酸リチウム、 Na_2O 源として炭酸ナトリウム、 K_2O 源として炭酸カリウム、 MgO 源として炭酸マグネシウム、 CaO 源として炭酸カルシウム、 SrO 源として炭酸ストロンチウム、 BaO 源として炭酸バリウム、 ZnO 源として酸化亜鉛を使用し、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 $1100 \sim 1300^\circ\text{C}$ 、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 1～8 及び比較例 1～4 のガラス試料を得た。

[0030] このようにして作製した各試料について、軟化点及びCs収着効果を評価した。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。Cs収着効果は、LiCl—KCl混合塩にCsClを添加し、乾燥した大気中500℃で加熱することで熔融塩とし、ガラス試料をその熔融塩に5時間浸漬した後で試料をX線回折や元素分析することで評価した。

[0031] 実施例1～8及び比較例1～4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	6	7	8
ガラス組成 (mol%)	P ₂ O ₅	60	60	60	60	60	60	60	60
	Fe ₂ O ₃	20	20	20	20	20	20	20	30
	Al ₂ O ₃						10	5	5
	TiO ₂								
	ZrO ₂								
	Li ₂ O	20							
	Na ₂ O								
	K ₂ O							15	5
	MgO		20						
	CaO			20			10		
	SrO				20				
	BaO					20			
	ZnO								
	ガラス化	○	○	○	○	○	○	○	○
	軟化点	536	635	637	652	661	650	650	624
	収着効果	○	○	○	○	○	○	○	○

[表2]

比較例		1	2	3	4
ガラス組成 (mol%)	P ₂ O ₅	60	60	50	
	SiO ₂				72
	Fe ₂ O ₃	35	20		
	Al ₂ O ₃	5	10		2
	TiO ₂		10		
	ZrO ₂				
	Li ₂ O				
	Na ₂ O				13
	K ₂ O				1
	MgO				3
	CaO			50	9
	SrO				
	BaO				
	ZnO				
	ガラス化	○	○	×	○
	軟化点	577	700	-	-
	収着効果	×	×	×	×

[0032] 表 1 から明らかなように、実施例 1 ～ 8 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。溶融電解質融液に浸漬した後の各試料の元素分析では C s 元素及び X 線回折から C s を含む結晶が観測され、C s 収着効果が得られたことが確認された。

[0033] 一方、表 2 に示すように、比較例 1 及び 2 の試料は組成が適切な範囲であるが、 $(R_2O + R'O)$ 含有量が 1 モル%未満であるため、C s 収着効果は得られなかった。比較例 3 の試料は組成が適切でないため、ガラス化せず、C s 収着効果は得られなかった。また、比較例 4 の試料は一般的なソーダライムガラスであるが、 Fe_2O_3 を含有していないため、C s 収着効果は得られなかった。

[0034] 上述の通り、本発明の収着濾過材料は、塩化物系の混合塩からなる電解質融液中の C s、例えば、塩化物系使用済電解質融液中に蓄積した核分裂生成物である C s を選択的に収着できるため、電解質融液の再生を簡便化して、環境及び経済面での負荷を低減することができる。

[0035] 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] 塩化物系の混合塩からなる電解質融液中のCsを選択的に収着する収着濾過材料。
- [請求項2] Fe_2O_3 を1～50モル%、 P_2O_5 を30～80モル%、 Al_2O_3 を0～30モル%、 TiO_2 を0～50モル%、 ZrO_2 を0～5モル%、 R_2O として Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O から選択される1種以上を0～40モル%、 $\text{R}'\text{O}$ として MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 ZnO から選択される1種以上を0～60モル%含有し、且つ、 R_2O と $\text{R}'\text{O}$ の合計含有量が1モル%以上であ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に記載の収着濾過材料。
- [請求項3] 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又は2に記載の収着濾過材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/060664

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G21F9/12(2006.01)i, B01D15/08(2006.01)i, B01J20/06(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, B01D15/08, B01J20/06

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.
A	JP 2004-045371 A (Ebara Corp.), 12 February 2004 (12.02.2004), entire text; all drawings (Family: none)	1-3
A	JP 2005-262096 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 29 September 2005 (29.09.2005), entire text; all drawings (Family: none)	1-3
A	JP 11-326589 A (The Tokyo Electric Power Co., Inc.), 26 November 1999 (26.11.1999), entire text; all drawings (Family: none)	1-3

☐ 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
28 July, 2010 (28.07.10)Date of mailing of the international search report
10 August, 2010 (10.08.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G21F9/12(2006.01)i, B01D15/08(2006.01)i, B01J20/06(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. G21F9/12, B01D15/08, B01J20/06

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	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 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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
A	JP 2004-045371 A（株式会社荏原製作所）2004.02.12, 全文全図（ファミリーなし）	1-3
A	JP 2005-262096 A（独立行政法人産業技術総合研究所）2005.09.29, 全文全図（ファミリーなし）	1-3
A	JP 11-326589 A（東京電力株式会社）1999.11.26, 全文全図 （ファミリーなし）	1-3

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

2 8 . 0 7 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 8 . 2 0 1 0

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）

村川 雄一

2 I

3 6 0 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 7 3