(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7129989号
(P7129989)

(45)発行日　令和4年9月2日(2022.9.2)

(24)登録日　令和4年8月25日(2022.8.25)

(51)国際特許分類		FI		
G21F 9/30 (2006.01)		G21F	9/30	511A
G21F 9/32 (2006.01)		G21F	9/32	Z
G21F 9/08 (2006.01)		G21F	9/08	511F
G21F 9/12 (2006.01)		G21F	9/08	511A
G21F 9/36 (2006.01)		G21F	9/30	519A

請求項の数　14　（全15頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2019-543945(P2019-543945)
(86)(22)出願日　平成30年2月15日(2018.2.15)
(65)公表番号　特表2020-507778(P2020-507778A)
(43)公表日　令和2年3月12日(2020.3.12)
(86)国際出願番号　PCT/US2018/018307
(87)国際公開番号　WO2018/152290
(87)国際公開日　平成30年8月23日(2018.8.23)
審査請求日　令和3年2月10日(2021.2.10)
(31)優先権主張番号　62/460,044
(32)優先日　平成29年2月16日(2017.2.16)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)

(73)特許権者　519244212
ジオロック インターナショナル， インコーポレイテッド
アメリカ合衆国 メリーランド ２０８１５， チェビー チェース， ウィスコンシン サークル ２， スイート ７００
(74)代理人　100078282
弁理士　山本 秀策
(74)代理人　100113413
弁理士　森下 夏樹
(74)代理人　100181674
弁理士　飯田 貴敏
(74)代理人　100181641
弁理士　石川 大輔
(74)代理人　230113332

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　危険なスラッジおよびイオン交換媒体の処理のための組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

ウラン、グラファイト、マグネシウム、およびアルミニウムのうちの少なくとも１種の放射性成分または合金を含有する核含有廃棄物を固定化する組成物であって、前記組成物が、

前記少なくとも１種の放射性成分または合金と反応する少なくとも１種の鉱物相形成元素または化合物、および

前記少なくとも１種の鉱物相形成元素または化合物と反応しない廃棄物放射性同位体および不純物を組み込むガラス相を形成する少なくとも１種のガラス形成元素または化合物を含み、

ここで、前記組成物が、前記核含有廃棄物を固体の廃棄物形態に固定化し、

ここで、前記核含有廃棄物が、マグネシウム金属、炭酸マグネシウムまたは水酸化マグネシウムを含み、そして前記少なくとも１種の鉱物相形成元素または化合物が、前記マグネシウム金属、炭酸マグネシウムまたは水酸化マグネシウムをＭｇＯに変換するのに十分であり、ならびに／または前記核含有廃棄物が、ウラン金属ならびに／または水和されたおよび炭酸化されたウランを含み、そして前記少なくとも１種の鉱物相形成元素または化合物が、ウラン金属ならびに／または水和されたおよび炭酸化されたウランをウラン酸化物に変換するのに十分である、

組成物。

【請求項２】

核含有廃棄物が、マグノックススラッジ、クリノプチロライト廃棄物、およびそれらの組合せを含む、請求項１に記載の組成物。
【請求項３】
前記固体の廃棄物形態が、理論密度の９０％より高い密度を有する、請求項１に記載の組成物。
【請求項４】
前記マグネシウムが、２５０μｍ未満の粒径を有するマグネシウム由来成分を有する、請求項１に記載の組成物。
【請求項５】
前記固体の廃棄物形態の熱処置および圧密化を支援する少なくとも１種の添加剤をさらに含む、請求項１に記載の組成物。
【請求項６】
前記少なくとも１種の添加剤が、Ｔｉ、Ｓｉ、ＰまたはＡｌの供給源を含み、前記マグネシウムと反応して、安定な相を形成する、請求項５に記載の組成物。
【請求項７】
Ｔｉ、Ｓｉ、ＰまたはＡｌの前記供給源が、チタニア、チタネート鉱物、アルミナ、ホスフェート シリカ、シリケート鉱物、シリカゾルおよびガラスフリットを含む、請求項６に記載の組成物。
【請求項８】
前記安定な相が、$MgTiO_3$、Mg_2TiO_4、$MgTi_2O_5$、$MgSiO_3$、Mg_2SiO_4、$MgAl_2O_4$、およびそれらの組合せを含む、請求項６に記載の組成物。
【請求項９】
前記核含有廃棄物の他の元素からの三元多成分相をさらに含む、請求項６に記載の組成物。
【請求項１０】
前記三元多成分相が、透輝石（$CaMgSi_2O_6$）およびペロブスカイト（$CaTiO_3$）を含む、請求項９に記載の組成物。
【請求項１１】
前記廃棄物形態が、保護ガラスとセラミック相のマトリックスにカプセル化された、ＭｇＯと他のセラミック相との混合物を含む、請求項１に記載の組成物。
【請求項１２】
前記廃棄物形態が、ウラン酸化物、またはマトリックスにカプセル化された、チタネート鉱物：ブラネライト、パイロクロア、ジルコノライトから選択される化合物を含む、請求項１に記載の組成物。
【請求項１３】
前記核含有廃棄物が、微粒子の、２００μｍよりも大きいとして定義される粗部分と２００μｍ未満として定義される微細部分の両方を１０：９０～９０：１０の範囲の比で含有する、請求項１に記載の組成物。
【請求項１４】
前記粗部分が、２００μｍ～６ｍｍの範囲の微粒子サイズを有し、前記微細部分が、０．１～２００μｍ未満の範囲の微粒子サイズを有する、請求項１３に記載の組成物。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
説明
本出願は、２０１７年２月１６日に出願された米国仮出願第62/460,044号に対する優先権の利益を主張し、この出願はその全体が参照により本明細書に組み込まれる。
【０００２】
技術分野
マグノックススラッジとクリノプチロライト廃棄物の両方を固定化する廃棄物形態の組

成物が開示される。マグノックススラッジとクリノプチロライト型廃棄物の両方を、これらの廃棄物形態が作製されることを可能にする添加剤と組み合わせてコンディショニングする方法も開示される。

【背景技術】

【０００３】

背景

マグノックスは、減速材であるグラファイトおよび熱交換冷却材である二酸化炭素ガスを用いて天然ウランで作動するように設計された原子力／生産炉の１つのタイプである。「マグノックス」という名称は、炉の内部で燃料棒を被覆するのに使用されるマグネシウム－アルミニウム合金に由来する。「酸化しないマグネシウム（magnesium non-oxidizing）」の省略形であるマグノックスは、水と反応し、使用済燃料の水中での長期保存を妨げるという点で重大な欠点がある。

【０００４】

マグノックススラッジおよび他の放射性スラッジを処置する現行の基本的方法は、スラッジをセメントグラウトと混合し、それをステンレス鋼または鉄などの鋼から作製されたコンテナの内部でキャストすることである。セメント固化の経路により、廃棄物の総量が増加し、したがって理想的でない。さらに、このセメント固化したマグノックススラッジは、水素生成をもたらす反応性金属を含有するので不安定であり、金属が反応して、セメント生成物中に膨張相を形成することもあり、その結果、廃棄物コンテナが膨潤する。さらに、セメント固化した生成物の耐久性は、ホウケイ酸ガラスまたはセラミックなどの代替物と比較して低い。

【０００５】

共処理および最小のプロセスパラメータを含む、マグノックススラッジおよびクリノプチロライトゼオライトを固定化するための方法として、ＨＩＰ技術が提案されている。Vanceら、Advantages hot isostatically pressed ceramic and glass-ceramic waste forms bring to the immobilization of challenging intermediate- and high level nuclear wastes、Advances in Science and Technology ７３巻（２０１０年）、１３０～１３５頁）。

【０００６】

熱間静水圧プレス（ＨＩＰ）技術の使用が、マグノックススラッジおよび／またはクリノプチロライト型廃棄物の処置のために以前に提案されたが、これらの先の開示には少なくとも２つの本質的な態様が欠けていた。第１の態様は、廃棄物形態の化学的性質の同定、したがってＨＩＰ処理（HIPing）後に、これら廃棄物の広範囲を安全に固定化することができる添加剤の同定である。さらに、これらのスラッジに関連した、固有の危険要素の処置に関連した処理上の技術的難題は、以前の熱間静水圧プレス処理（ＨＩＰ処理）の開示では取り組まれていなかった。すなわち、引火性金属、または水素、カーボネート、有機物、粗成分、もしくは微細成分を含めた、望ましくない成分の生成および潜在的放出に対処する方法を教示する開示はない。これらの先の開示に欠けていた第２の態様は、これらの型の大量の廃棄物を安全かつ効果的に処置することができる、完成した工業規模プロセスの同定の欠如である。

上記の多くの必要性を解決し、言及した欠陥を克服するために、本発明者らは、処分に備えて危険なスラッジおよびスラリーを安全にコンディショニングする組成物および方法を開発した。本開示には、英国のマグノックス炉施設で見られるようなマグノックススラッジおよび／またはクリノプチロライト型廃棄物のための組成物および方法が記載されているが、本開示は、核産業で使用される他のゼオライトイオン交換材料にも関する。廃棄物のコンディショニングは、廃棄物を不動態化して、その後の貯蔵および処分に備えて安定な廃棄物形態を提供するプロセスに加え、目的に合うように設計された添加剤の添加により達成される。したがって、上記の多くの必要性に取り組むために、本開示は、最終圧密化ステップである熱間静水圧プレス処理を含めた、特定のプロセスステップと組み合わせた、特殊な化学添加剤の使用に関する。

【先行技術文献】
【非特許文献】
【０００７】
【文献】Vanceら、Advantages hot isostatically pressed ceramic and glass-ceramic waste forms bring to the immobilization of challenging intermediate- and high level nuclear wastes、Advances in Science and Technology ７３巻（２０１０年）、１３０～１３５頁
【発明の概要】
【課題を解決するための手段】
【０００８】
概要
ウラン、グラファイト、マグネシウム、およびアルミニウムのうちの少なくとも１種の放射性成分または合金を含有する核含有廃棄物を固定化する組成物が開示される。組成物は、少なくとも１種の放射性成分または合金と反応するための少なくとも１種の鉱物相形成元素または化合物を含む。組成物は、鉱物相形成元素または化合物と反応しない廃棄物放射性同位体および不純物を組み込むガラス相を形成する少なくとも１種のガラス形成元素または化合物をさらに含む。
【０００９】
本開示の組成物を使用して、核含有廃棄物を固体の廃棄物形態に固定化する方法も開示される。ある実施形態では、方法は、核含有廃棄物を含むスラリーを形成するステップ、スラリーを乾燥して、乾燥生成物を形成するステップ、乾燥生成物をか焼するステップ、か焼生成物を金属キャニスターに装填するステップ、金属キャニスターを排気し、シールするステップ、および金属キャニスター中の材料を熱処置して、緻密な廃棄物形態の生成物を生成するステップを含む。
【００１０】
前述の総括的な説明および以下の詳細な説明の両方は、例示および説明的なものにすぎず、特許請求された本発明を限定するものでないことを理解すべきである。
【発明を実施するための形態】
【００１１】
発明の詳細な説明
本記載の組成物および方法を使用して、マグノックススラッジを含めた、沈殿池スラッジなどの危険で放射性のスラッジを処置することができる。「マグノックススラッジ（複数可）」は、典型的には、湿った泥または液体成分と固体成分との同様な粘性混合物を有する、マグノックス炉の廃棄物副産物と定義される。そのようなスラッジの廃棄物密度は、典型的には、貯蔵されたスラッジの場合１．０～１．４ｔ／ｍ^3、たとえば１．２ｔ／ｍ^{3}であり、乾燥した沈殿スラッジの場合０．６から０．８ｔ／ｍ^3、たとえば０．７ｔ／ｍ^{3}である。
【００１２】
本開示の組成物および方法は、最も基本的な意味でマグノックススラッジを処置するのに特に有益であると記載されているが、本方法を使用して、特に望ましくない、放射性のもしくは危険な材料を含有する、粘稠な、柔らかい、湿った泥または液体成分と固体成分との同様な粘性混合物のいずれでも処置することができる。
【００１３】
本開示の一実施形態は、マグノックススラッジおよびクリノプチロライト廃棄物などのマグノックス炉からの廃棄物を固定化する廃棄物形態の組成物を対象にする。そのような炉からの廃棄物形態は、安価で容易に入手可能な出発物質を使用するが、耐水性試験において高レベル廃棄物（ＨＬＷ）ガラス廃棄物形態に匹敵する挙動を示す。マグノックススラッジのための廃棄物形態の組成物は、ガラス結合ケイ酸マグネシウム／チタン酸マグネシウムマトリックスに関する。この場合、本発明は、か焼マグノックススラッジ４０重量％～１００重量％（または水性スラリーの等量）と、クリノプチロライト（または他のゼ

オライト鉱物）、シリケート鉱物、SiO_2、TiO_2、ホスフェート、アルミナ－ホウケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、シリコチタネートガラス、鉄－ホスフェートガラス、ホスフェートガラスまたはこれらの添加剤の組合せとの添加を包含する。

【００１４】

融解を助けるために５重量％までの、酸化リチウム、フッ化リチウム、フッ化カルシウム、フッ化ナトリウム、フルオロケイ酸ナトリウムまたは他の融剤（flux）のさらなる添加を使用してもよい。さらに、１０重量％までの、チタン、ニッケル、ニッケル合金、鉄鋼またはステンレス鋼金属粉末も添加して、ＨＩＰ処理の間におけるスラッジの酸化還元条件を制御する。これらは、廃棄物形態におけるウラン酸化物状態の制御にとって特に重要である。クリノプチロライトまたは他のゼオライトを１００重量％装填で処理して、ガラス質の廃棄物形態を生成してもよい。

【００１５】

廃棄物成分は物理的に多様であり、微粒子の粗部分および微細部分を含有することができる。これらのサイズ成分のそれぞれの相対量は、スラッジの供給源に応じて１０～９０％で変動しうる。本明細書で使用される場合、「微細」部分は、サブミクロン、たとえば２００μm未満であるように意図されている。一実施形態では、微細部分は、０．１～２００μm未満の範囲、たとえば０．５から１５０μm、またはさらには１．０から１００μｍである。一実施形態では、廃棄物成分は、均衡が保たれているコロイド状沈澱物を含有する微細部分を含む。

【００１６】

本明細書で使用される場合、「粗」部分は、２００μｍまたはそれよりも大きいように意図される。一実施形態では、粗部分は、２００μｍ～６mmの範囲、たとえば５００μｍから４mm、またはさらには７５０μｍから２mmである。一実施形態では、粗部分の大部分は、２００μｍ～６mmの範囲の微粒子サイズを有し、微細部分の大部分は、０．１～２００μm未満の範囲の微粒子サイズを有する。

【００１７】

本開示には、耐久性を高く維持したまま、高い廃棄物装填が達成できるように、標的とする相を変更するプロセスが記載される。たとえば、プロセスでは、スラッジは、主成分のマグネシウム金属、炭酸マグネシウムまたは水酸化マグネシウムが酸化物形態にまたは酸化物－鉱物の成分として変換されるようにか焼される。そのような酸化物の非限定的な例として、

$Mg(OH)_2 \Rightarrow MgO + H_2O$、

$MgCO_3 \Rightarrow MgO + CO_2$、および

$2Mg + O_2 \Rightarrow 2MgO$

が挙げられる。

【００１８】

他の実施形態では、ウラン金属ならびに／または水和されたおよび炭酸化されたウラン酸化物、ならびに他の重要なウラン成分は、ウラン酸化物形態または酸化物鉱物相の成分に変換される。

【００１９】

様々な実施形態では、乾燥およびか焼段階により、水素および自由水、化学的に結合している水が廃棄物形態から除去され、貯蔵および最終廃棄にとってセメント系の経路よりはるかに安定な生成物が作製される。セメント系の経路では、水素および水素発生反応性金属は、廃棄物形態に残存する。さらなる熱処理により、生成物が閉気孔率（理論密度の９２％超）に緻密化され、長期貯蔵に適した化学的相および形状が形成される。

【００２０】

一実施形態では、本明細書に記載される熱処置は、熱間静水圧プレス処理を含む。ＨＩＰプロセスは、概して米国特許第８，７５４，２８２号にさらに詳細に記載されており、その全体が参照により本明細書に組み込まれる。さらに詳細には、この特許に記載されているように、ＨＩＰは、絶縁抵抗加熱炉を取り巻く圧力容器からなる。放射性か焼体のＨ

ＩＰによる処置は、コンテナを廃棄物材料、この場合汚染されたイオン交換媒体で満たすことを含む。コンテナを排気し、ＨＩＰ炉に入れ、容器を閉め、加熱し、加圧する。圧力は、典型的には、圧力下で効率的な熱導体にもなるアルゴンガスにより与える。熱と圧力の組合せにより、廃棄物が緻密な単一体に圧密化および固定化される。

【００２１】

ある実施形態では、ＨＩＰは、一度に１缶を、３００ＭＰａまでの範囲で、たとえば５から１５０ＭＰａの処理圧力で、ある温度、たとえば約８００℃～１４００℃の範囲の温度、たとえば９００℃から１３００℃に処理する。ＨＩＰ缶を処理するサイクル時間は、１６時間までの範囲で、たとえば約１０～１６時間でありうる。缶をＨＩＰから取り出すと、缶を処分用キャニスターに装填する前に周囲温度まで放冷させる。ＨＩＰ温度は、廃棄物に応じて改変することもできる。温度、圧力、および雰囲気などの、ＨＩＰ条件の圧密化される材料に応じた様々な変更が、米国特許第５，９９７，２７３号および同第５，１３９，７２０号に論じられており、それらは参照により本明細書に組み込まれる。

【００２２】

一実施形態では、か焼および最終圧密化の熱処置段階の間に、小さい、２５０ｕｍ未満のサブ粒子サイズのマグネシウム由来成分を添加剤と反応させる方法が記載される。これは、廃棄物の微細成分と、Ｔｉ、Ｓｉ、ＰまたはＡｌの供給源、たとえばチタニア、アルミナ、ホスフェート、シリカおよびガラスフリットを提供する微細添加剤とを一緒に混合して、安定な相を形成することによって達成される。

【００２３】

チタネートのためのそのような安定な相の非限定的な例として、

・$MgO + TiO_2 = MgTiO_3$

・$2MgO + TiO_2 = Mg_2TiO_4$

・$MgO + 2TiO_2 = MgTi_2O_5$

が挙げられる。

【００２４】

シリケートのためのそのような安定な相の非限定的な例として、

・$MgO + SiO_2 = MgSiO_3$

・$2MgO + SiO_2 = Mg_2SiO_4$

が挙げられる。

【００２５】

アルミネートのためのそのような安定な相の非限定的な例として、

$MgO + Al_2O_3 = MgAl_2O_4$

が挙げられる。

【００２６】

一実施形態では、Ｍｇのより高い相が、具体的に記載されている相である。

【００２７】

他の実施形態では、カルシウムが存在する場合に形成される透輝石－$CaMgSi_2O_6$およびペロブスカイト$CaTiO_3$を含めた、廃棄物の他の元素由来などの三元多成分相（ternary multicomponent phase）も存在しうる。

【００２８】

より大きなサイズの廃棄物成分は、ＭｇＯ粒を形成し、それは、クリノプチロライト、他のゼオライト、シリカ、高シリケート鉱物またはガラスフリットの添加により形成されるシリケートガラスを含む他の相にカプセル化されることによって保護される。

【００２９】

スラッジ中のウランは、UO_2またはUO_{2+x}を含めた、ウラン酸化物を形成するプロセスにおいて酸化され、または添加剤と反応して、チタネート鉱物　ブラネライト、パイロクロア、ジルコノライトを形成する。ある実施形態では、これらはマトリックスにカプセル化されることがある。

【００３０】

したがって、最終の廃棄物形態は、保護ガラスとセラミック相のマトリックスにカプセル化された、ＭｇＯと他のセラミック相との混合物である。ＭｇＯをカプセル化する能力により、高い廃棄物装填（４０重量％超）が可能になり、長期貯蔵中および地層処分に置かれたときにＭｇＯが水和から保護される。

【００３１】

一実施形態では、廃棄物中に存在する不純物および核分裂生成物は、以上で論じた相、またはガラスに組み込まれる。

【００３２】

本開示の別の実施形態は、マグノックススラッジとクリノプチロライト型廃棄物の両方を、これらの廃棄物形態が作製されることを可能にする添加剤と組み合わせてコンディショニングするためのプロセスを対象にする。ある実施形態では、適切な廃棄物形態の化学的性質および形状は、以下に記載されるように廃棄物を処理することによって達成される：

・スラリー混合：ある実施形態では、混合は、パドル型混合、再循環混合、インライン混合、乱流スラリー混合または上記の組合せを利用することができる。

・乾燥：ある実施形態では、乾燥は、顆粒化がワイプドまたは薄膜蒸発、回転乾燥またはコニカルミキサー／ワイパー法などの水分除去と同時に行われる方法を使用して行われる。しかし、噴霧乾燥、流動床乾燥またはフラッシュ乾燥を含めた、代替方法も利用することができる。廃棄物中に存在するすべての水素が、乾燥によっても除去される。

・顆粒化：必要に応じて、ロール圧縮を使用する顆粒化を乾燥後に利用して、顆粒状生成物を生成する。

・か焼：ある実施形態では、廃棄物中に存在する結合水、カーボネートおよび有機物は、回転式か焼、振動式か焼、流動床か焼またはバッチ式か焼法などのか焼方法を使用して除去することができる。か焼ステップは、廃棄物の反応性金属成分を不動態化し、それが添加剤と反応して、安定な廃棄物形態の一部になることを可能にする働きもする。

・乾燥雰囲気または真空下などにおいて充填を改善するために振動または突き固めを用いるまたは用いない、ホットプレスキャニスター／缶の金属熱間静水圧プレスの装填および充填。

・金属キャニスターの排気およびシール。

・金属缶に封入されたガラス－セラミックを含むことができる緻密な廃棄物の形の生成物を生成する熱処置。これは、熱間静水圧プレス処理、ホットプレス処理（ベローズまたはダイで）のいずれかを使用して行うことができる。これは、ペレット／パック／ブロックの焼結により行うこともできる。ＨＩＰ処理条件のキャニスターの例は、９００℃～１３００℃の間の温度および５ＭＰａから１５０ＭＰａの圧力で行われる。ある実施形態では、条件は、９００℃～１０５０℃の範囲であり、これを超えると、過剰の低耐久性相が形成し、これらの低耐久性相を形成するのにガラス形成成分（ケイ酸マグネシウム）が消費される。

【００３３】

一実施形態では、表１に示されているように、１種または複数の添加剤が用意される。

【表１】

表 1: 0～60 重量%で添加された添加剤成分

成分	シリケート リッチ	チタネート リッチ	シリケート+ チタネート	アルミネート
クリノプチロライト または同様の ゼオライト鉱物	0–100	0–50	20–60	0–30
二酸化チタン TiO_2	0–10	50–95	10–60	0–10
アルミナ	0–10		0–5	50–90
シリカ	0–100	0–30	20–50	0–30
シリケートガラス フリット	0–100	0–50	20–60	0–50

組成物

【００３４】

一実施形態では、廃棄物形態組成物は、プロセス中に形成され、形成された廃棄物形態の耐久性を廃棄物自体または現行の基本的セメント固化プロセスの耐久性より高めることを目標にする。添加剤は、フロントエンドまたは下流のいずれかで廃棄物と混合される。これらの化学添加剤は、廃棄物イオンと反応して、標的の鉱物相を廃棄物形態構造中に形成する。組成物のすべてがガラス相を含有する。このガラス相は廃棄物形態を結合し、相をカプセル化する。そこで、ガラス相は、鉱物相によって取り込まれない廃棄物放射性同位体および不純物を組み込むことになる。一実施形態では、本開示の方法を使用して、放射性セシウム同位体を組み込み、それらはストロンチウム－９０と共に、出力操作において使用される核燃料に由来する廃棄物で発生する放射能および熱の大部分を占める。

【００３５】

標的の鉱物相系は、主にチタネート、シリケートおよびアルミネート相とシリケートガラス相の組合せである。高廃棄物装填では、組成物は、シリケート相およびシリケートガラスに包まれている残留酸化マグネシウム（ＭｇＯ）を含有する。

【００３６】

一実施形態では、本記載のスラリーにおけるゼオライトの使用が記載される。廃棄物添加剤組成物におけるクリノプチロライトまたは他のゼオライト材料の使用は、少なくとも２つの目的のために働く。一方は、ガラスまたはシリケート相を作製するために必要とされるシリカを提供することであり、他方は、か焼段階の間に揮発減量が著しく低減されるように、遊離セシウムおよび他の同位体のすべてをフロントエンドで捕獲して、それらを密接に結合させることである。

【００３７】

本記載の組成物および方法を使用して、核廃止施設を取り巻く沈殿池スラッジを浄化することができる。これらの環境では、燃料の腐食が主要な供給源であり、関係する核種には、Ｃｓ、Ｅｕ、Ｒｕ、Ｓｒ－９０および他の混合核分裂生成物、ならびにアクチニドが含まれる。ウランは、マグノックススラッジ中の別の主要な放射性成分であり、下記の方法により固定化することができる。

【００３８】

本明細書に記載の廃棄物を本発明の組成物と反応させて、パイロクロア、ジルコノライトおよびブラネライト　チタネート；$MgUO_4$、$MgUO_{3.8}$、MgU_3O_{10}などのウラネート相を含めた、結晶相を形成することができる。次いで、これらの結晶相を、本

明細書に記載されるようにシリケートガラス構造に組み込むことができる。この実施形態では、ウランは、残留ウラン酸化物、公称UO_2または$UO_{2\pm x}$として残留することがある。

チタネート系

【００３９】

一実施形態では、チタネートは、鉛などの潜在的に毒性のある金属を含めた、廃棄物中に存在するウランおよびアクチニド、核分裂生成物ならびに不純物のためのホスト相を提供することができる。スラッジの大部分は、典型的には$Mg(OH)_2$、MgO、$MgCO_3$として存在するMgを含有し、またはMg金属はプロセス中に反応する＝$MgTiO_3$、Mg_2TiO_4、$MgTi_2O_5$。

・$MgO + TiO_2 = MgTiO_3$

・$2MgO + TiO_2 = Mg_2TiO_4$

・$MgO + 2TiO_2 = MgTi_2O_5$

【００４０】

いかなるスラッジ中のCa不純物およびSr核分裂生成物放射性同位体についても、ペロブスカイトは、公称$CaTiO_3-SrTiO_3$、[$(Ca,Sr)TiO_3$]を形成することができる。この相は、他の核分裂生成物および不純物をその構造に組み込むこともできる。

【００４１】

スラッジ中にスラッジ中に存在するウランは、酸化チタンおよび他の成分と反応して、以下を形成することができる：

【００４２】

パイロクロア、公称$A_2B_2O_{7-x}$[式中、Aは、公称U、Th、アクチニド、Ca、希土類、YTi^{3+}であり、Bは、公称Ti、Al、Zr、Mgおよび遷移金属である]。ClをO_2の部位に収容することができる。微量の核分裂生成物を構造中に見出すこともある。

【００４３】

ブラネライト、公称UTi_2O_6であるが、Uの代わりにCa、希土類、Zr、Y、Thおよび他の核分裂生成物が含まれ、Tiの代わりにZr、Mg、Al、Ru、および遷移金属、たとえばFe、Ni、Cr、Tc、ならびに他の核分裂生成物が含まれる。

【００４４】

ジルコノライト、公称ACB_2O_{7-x}[式中、Aは、公称Caであり、可能な置換としてU、Th、アクチニド、希土類、Yを含み、Cは、公称Zrであり、Hf、U、Th、希土類、Ti^{3+}を含み、Bは、公称Ti、Al、Zr、Mg、ならびに遷移金属、たとえばFe、CrおよびNiである]。ClをO_2の部位に収容することができる。微量の核分裂生成物を構造中に見出すこともある。

【００４５】

二酸化チタンは、処理の間、特にか焼の間に、塩、ニトレート、有機物および炭化水素の分解を支援するための触媒としても存在する。

シリケート

【００４６】

一実施形態では、シリカを酸化ケイ素（石英、クリストバライト）、シリカゾル、ガラスフリット、もしくはゼオライトまたは他のシリケート鉱物として添加して、ケイ酸マグネシウムおよびシリケートガラスから実質的に構成される廃棄物形態を形成することは、緻密で耐久性のある廃棄物形態を生成することが示されている別の経路である。標的の相は、フォルステライト（Mg_2SiO_4）であるが、廃棄物形態の系は、$MgSiO_3$（エンスタタイト）および$CaMgSi_2O_6$相も含むことができる。いくらかのMgは、シリケートガラス相に組み込むことができ、鉱物相を結合する。これらの系では、MgOも存在することがあり、鉱物シリケートおよびガラス相によってカプセル化される。高廃棄物装填を得るために、廃棄物は、MgOの粗部分が残存するような方法で添加剤と処理さ

れてきた。粗部分は、廃棄物形態のガラス－鉱物相にカプセル化される。これは、第１に、フロントエンドの混合段階で起こる粒径の低減量を制限し、廃棄物と添加剤をか焼して、ＭｇＯ粒を形成し、次いで圧密化温度を９００～１０５０℃に限定して、廃棄物形態中に所望の鉱物特性（mineralogy）および形状を保持することによって達成される。

アルミネート

【００４７】

一実施形態では、ＭｇはスピネルＭｇＡｌ$_2$Ｏ$_4$）に収容され、Ｆｅ、Ｃｒ、Ｎｉなどの一部の不純物も、スピネル構造中に存在することがある。この系では、シリカまたはシリケートの添加物を加えて、廃棄物スラッジ中の核分裂生成物および他のイオンを組み込むガラス結合相を形成する。

多成分系

【００４８】

様々な実施形態では、多成分系を使用することができる。そのような系の非限定的な例として、チタネート＋シリケート＋アルミネート；チタネート＋シリケート；シリケート＋アルミネート；チタネート＋アルミネート相の組合せが挙げられ、これらはより柔軟であることが示された。一実施形態では、シリケートガラスと結合している緻密で耐久性のあるチタネートとシリケートの系が作製され、これらは、安定で耐久性のある廃棄物形態を形成する。

追加の添加剤

【００４９】

いくつかの添加剤の酸化還元制御剤および鉱化剤としての使用を試験した。これらは、チタン、ニッケルおよびインコネル粉末の、ＨＩＰ処理の間に還元条件を維持し、反応の間に揮発性種のための潜在的シンクとして働くための使用を含む。ウォラストナイトおよび氷晶石も鉱化剤として使用されて、ガラスセラミックの形成を援助した。表２に概要を記す組成物において、これらの添加剤を個別にまた１０重量％までで組み合わせて試験した。

【表２】

表 2

試薬（重量%−か焼後）	計画された(P) CPS	マグノックス スラッジ 模擬体	廃棄物模擬体 クリノプチロライト/砂（9:1）	TiO_2	ガラス フリット	ケイ砂	不活性 クリノプチロライト
#1		60	−	30	10	−	−
#2		60	15	15	10	−	−
#3		60	−	15	25	−	−
#4		60	30	−	10	−	−
#5		60	15	−	25	−	−
#6		60	−	−	40	−	−
#7	−	60	20	10	10	−	−
#8	−	40	40	20	−	−	−
#9	−	−	100				−
#10		45	−	45	10		
#11		60	−	30	10		
#12		35	20	35	10		
#13	P	40	TBC	TBC	TBC	TBC	−
#14	P	80	TBC	TBC	TBC	TBC	−
#16	P	100	−	−	−	−	−
#17	P	−	100	−	−	−	−
#18		50	30	−	20	−	−
#19		60	20	−	20	−	−
#20		60	20	20	−	−	−
#21		60	20	−	12	−	8
#22	CPS	60	15	15	10	−	−
#23	CPS	40	−	40	20	−	−
#24	CPS	40	−	−	−	60	−
#25	CPS	57	−	−	−	43	−
#26	CPS	66	−	−	−	33	−
#27	CPS	40	−	66	−	−	−
#28	CPS	57	−	50	−	−	−
#29	CPS	66	−	40	−	−	−
#30	CPS	40	75	−	−	−	−
#31	CPS	57	50	−	−	−	−
#32	CPS	66	25	−	−	−	−
#33	CPS	50	25	25	−	−	−
#34	CPS	60	20	20	−	−	−
##35	CPS	70	15	15	−	−	−

【００５０】

様々な実施形態では、リチウム塩、ケイ酸リチウム、ナトリウム塩、ケイ酸ナトリウム、およびフッ化物（フルオロケイ酸ナトリウム融剤など）などの追加の緻密化助剤、ならびにフリットの個々の成分としてまたは一部分として添加されたフッ化カルシウムは、緻密化を援助することができるので、使用することができる。

【００５１】

本発明の他の実施形態は、本明細書および本明細書に開示される本発明の実施を考慮することにより当業者に明らかである。本明細書および実施例は例示にすぎないとみなされるべきであり、本発明の真の範囲は添付の特許請求の範囲によって示されることが意図される。

本発明の好ましい実施形態によれば、以下が提供される。

（項１）

ウラン、グラファイト、マグネシウム、およびアルミニウムのうちの少なくとも１種の放射性成分または合金を含有する核含有廃棄物を固定化する組成物であって、前記組成物が、
前記少なくとも１種の放射性成分または合金と反応する少なくとも１種の鉱物相形成元素または化合物、および
前記少なくとも１種の鉱物相形成元素または化合物と反応しない廃棄物放射性同位体および不純物を組み込むガラス相を形成する少なくとも１種のガラス形成元素または化合物を含み、前記核含有廃棄物を固体の廃棄物形態に固定化する組成物。
（項２）
前記核含有廃棄物が、マグネシウム金属、炭酸マグネシウムまたは水酸化マグネシウムを含み、前記鉱物相が、前記マグネシウム金属、炭酸マグネシウムまたは水酸化マグネシウムをＭｇＯに変換するのに十分である、上記項１に記載の組成物。
（項３）
前記核含有廃棄物が、ウラン金属ならびに／または水和されたおよび炭酸化されたウランを含み、前記鉱物相が、ウラン酸化物を変換するのに十分である、上記項１に記載の組成物。
（項４）
核含有廃棄物が、マグノックススラッジ、クリノプチロライト廃棄物、およびそれらの組合せを含む、上記項１に記載の組成物。
（項５）
前記最終の廃棄物形態が、理論密度の９０％より高い密度を有する、上記項１に記載の組成物。
（項６）
前記マグネシウムが、２５０μｍ未満の粒径を有するマグネシウム由来成分を有する、上記項１に記載の組成物。
（項７）
前記最終の廃棄物形態の熱処置および圧密化を支援する少なくとも１種の添加剤をさらに含む、上記項１に記載の組成物。
（項８）
前記少なくとも１種の添加剤が、Ｔｉ、Ｓｉ、ＰまたはＡｌの供給源を含み、前記マグネシウム成分と反応して、安定な相を形成する、上記項７に記載の組成物。
（項９）
Ｔｉ、Ｓｉ、ＰまたはＡｌの前記供給源が、チタニア、チタネート鉱物、アルミナ、ホスフェート シリカ、シリケート鉱物、シリカゾルおよびガラスフリットを含む、上記項８に記載の組成物。
（項１０）
前記安定な相が、$MgTiO_3$、Mg_2TiO_4、および$MgTi_2O_5$、$MgSiO_3$、Mg_2SiO_4、$MgAl_2O_4$、ならびにそれらの組合せを含む、上記項８に記載の組成物。
（項１１）
前記廃棄物の他の元素からの三元多成分相をさらに含む、上記項８に記載の組成物。
（項１２）
前記三元多成分相が、透輝石（$CaMgSi_2O_6$）およびペロブスカイト（$CaTiO_3$）を含む、上記項１１に記載の組成物。
（項１３）
前記廃棄物形態が、保護ガラスとセラミック相のマトリックスにカプセル化された、ＭｇＯと他のセラミック相との混合物を含む、上記項１に記載の組成物。
（項１４）
前記廃棄物形態が、ウラン酸化物、またはマトリックスにカプセル化された、チタネート鉱物：ブラネライト、パイロクロア、ジルコノライトから選択される化合物を含む、上

記項１に記載の組成物。
（項１５）
前記核含有廃棄物が、微粒子の粗部分と微細部分の両方を１０：９０～９０：１０の範囲の比で含有する、上記項１に記載の組成物。
（項１６）
前記粗部分の大部分が、２００μｍ～６ｍｍの範囲の微粒子サイズを有し、前記微細部分の大部分が、０．１～２００μｍ未満の範囲の微粒子サイズを有する、上記項１５に記載の組成物。
（項１７）
核含有廃棄物を処置する方法であって、前記方法が、
核含有廃棄物および少なくとも１種の添加剤を含むスラリーを形成するステップ、
前記スラリーを乾燥して、乾燥生成物を形成するステップ、
前記乾燥生成物をか焼して、か焼生成物を形成するステップ、
前記か焼生成物をキャニスターに装填するステップ、
前記金属キャニスターを排気し、シールするステップ、ならびに
前記キャニスター中の材料を熱処置して、ガラス－セラミックを含む緻密な廃棄物形態の生成物を生成するステップ
を含む方法。
（項１８）
少なくとも１つのパドル型混合、再循環混合、インライン混合、乱流スラリー混合またはそれらの組合せを使用して、前記スラリーを混合するステップをさらに含む、上記項１７に記載の方法。
（項１９）
前記スラリーの乾燥が、得られた生成物を顆粒化するステップと同時に行われ、前記乾燥が、ワイプもしくは薄膜蒸発、回転乾燥またはコニカルミキサー乾燥、噴霧乾燥、流動床乾燥またはフラッシュ乾燥から選択される少なくとも１つのプロセスを含む、上記項１７に記載の方法。
（項２０）
熱間静水圧プレス処理が、９００℃～１３００℃の範囲の温度および５ＭＰａ～１５０ＭＰａの範囲の圧力で行われる、上記項１７に記載の方法。
（項２１）
か焼が、回転式か焼、振動式か焼、流動床か焼またはバッチ式か焼法を使用して行われる、上記項１７に記載の方法。
（項２２）
か焼後に、１種または複数の廃棄物成分が酸化物形態に変換される、上記項１７に記載の方法。
（項２３）
マグネシウム金属、炭酸マグネシウムもしくは水酸化マグネシウムが、ＭｇＯに変換され、そして／またはウラン金属ならびに／もしくは水和されたおよび炭酸化されたウランが、ウラン酸化物に変換される、上記項１７に記載の方法。
（項２４）
か焼により、水素および／または反応性水が前記廃棄物形態から除去される、上記項１７に記載の方法。
（項２５）
前記生成物を理論密度の９０％より高くなるまで緻密化する熱処理のステップをさらに含む、上記項１７に記載の方法。
（項２６）
２５０μｍ未満の粒径を有するマグネシウム由来成分を、前記緻密な廃棄物形態の生成物の前記熱処置および圧密化を支援する少なくとも１種の添加剤と反応させるステップをさらに含む、上記項１７に記載の方法。

（項２７）
前記反応が、前記廃棄物の微細成分と、Ｔｉ、Ｓｉ、ＰまたはＡｌの供給源を提供する微細添加剤とを一緒に混合して、少なくとも１つの安定な相を形成するステップを含む、上記項２５に記載の方法。
（項２８）
Ｔｉ、Ｓｉ、ＰまたはＡｌの前記供給源が、チタニア、アルミナ、ホスフェート シリカ、およびガラスフリットを含む、上記項２７に記載の方法。
（項２９）
前記少なくとも１つの安定な相が、$MgTiO_3$、Mg_2TiO_4、および$MgTi_2O_5$、$MgSiO_3$、Mg_2SiO_4、$MgAl_2O_4$、ならびにそれらの組合せを含む、上記項２７に記載の方法。
（項３０）
前記廃棄物の他の元素からの三元多成分相をさらに含む、上記項２７に記載の方法。
（項３１）
前記三元多成分相が、透輝石（$CaMgSi_2O_6$）、ペロブスカイト（$CaTiO_3$）、およびそれらの混合物を含む、上記項３０に記載の方法。
（項３２）
前記緻密な廃棄物形態の生成物が、保護ガラスとセラミック相のマトリックスにカプセル化された、ＭｇＯと少なくとも１つの他のセラミック相との混合物を含む、上記項１７に記載の方法。
（項３３）
前記緻密な廃棄物形態の生成物が、ウラン酸化物、およびマトリックスにカプセル化された、チタネート鉱物 ブラネライト、パイロクロア、ジルコノライトから選択される少なくとも化合物を含む、上記項１７に記載の方法。
（項３４）
前記少なくとも１種の添加剤が、ゼオライトを含む、上記項１７に記載の方法。
（項３５）
前記ゼオライトが、揮発性元素およびそれらの同位体を吸着し、廃棄物中に存在する放射性イオンを含有するガラスを処理の間に形成し、または両方を行って、熱処理の間におけるそれらの損失率が低減されるような量で見出される、クリノプチロライトを含む、上記項３４に記載の方法。
（項３６）
前記揮発性元素およびそれらの同位体が、Ｃｓを含む、上記項３４に記載の方法。
（項３７）
前記ゼオライトが反応して、処理の間に前記廃棄物中に存在する放射性イオンを含有するガラスを形成し、必要に応じて、前記乾燥生成物を顆粒化する、上記項３４に記載の方法。
（項３８）
前記か焼材料を、熱処置する前に振動充填するステップをさらに含む、上記項１７に記載の方法。
（項３９）
前記キャニスターが金属で作製され、前記金属材料キャニスターの熱処置が、熱間静水圧プレス処理を含む、上記項３８に記載の方法。
（項４０）
前記乾燥生成物を顆粒化するステップをさらに含む、上記項１７に記載の方法。

フロントページの続き

(51)国際特許分類

FI		
G21F	9/30	519K
G21F	9/12	501F
G21F	9/36	511B
G21F	9/36	511G
G21F	9/36	511L
G21F	9/36	521Z

弁護士　山本 健策
(72)発明者　ヒース， ポール ジョージ
イギリス国 エス１０ １ユーピー サウス ヨークシャー， シェフィールド， ビュート ストリート ２６
(72)発明者　スチュワート， マーティン ウィリアム アレクサンダー
オーストラリア国 ２２３４ ニュー サウス ウェールズ， バーデン リッジ， モート クロース ４

審査官　藤本 加代子

(56)参考文献
米国特許出願公開第２０１５／０３４８６６１（ＵＳ，Ａ１）
特開昭５５－０８５２９９（ＪＰ，Ａ）
特開昭５６－０８２４９９（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－３１９１９１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｇ２１Ｆ　９／３０
Ｇ２１Ｆ　９／３２
Ｇ２１Ｆ　９／０８
Ｇ２１Ｆ　９／１２
Ｇ２１Ｆ　９／３６