

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5177442号  
(P5177442)

(45) 発行日 平成25年4月3日(2013.4.3)

(24) 登録日 平成25年1月18日(2013.1.18)

(51) Int.Cl. F I  
**G 2 1 F** 9/12 (2006.01) G 2 1 F 9/12 5 0 1 B  
**B 0 1 D** 15/08 (2006.01) B 0 1 D 15/08  
**B 0 1 J** 20/06 (2006.01) B 0 1 J 20/06 C

請求項の数 3 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2009-152777 (P2009-152777)	(73) 特許権者	000002200 セントラル硝子株式会社
(22) 出願日	平成21年6月26日(2009.6.26)		山口県宇部市大字沖宇部5253番地
(65) 公開番号	特開2011-7694 (P2011-7694A)	(74) 代理人	100145632 弁理士 小出 誠
(43) 公開日	平成23年1月13日(2011.1.13)	(73) 特許権者	505374783 独立行政法人日本原子力研究開発機構
審査請求日	平成24年3月9日(2012.3.9)		茨城県那珂郡東海村村松4番地49
		(72) 発明者	三田村 直樹 三重県松阪市大町1510番地 セントラル硝子株式会社 硝子研究所内
		(72) 発明者	都築 達也 三重県松阪市大町1510番地 セントラル硝子株式会社 硝子研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 収着濾過材料

(57) 【特許請求の範囲】

【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ことを特徴とする収着濾過材料。

【請求項2】

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を必須成分とし、モル%で表して、

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が1~50、

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が30~80、

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が0~30、

TiO<sub>2</sub>が0~50、

ZrO<sub>2</sub>が0~5、

R<sub>2</sub>O(Li<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>Oから選択される1種以上の合計)が0~40、

R' O(MgO、CaO、SrO、BaO、ZnOから選択される1種以上の合計)が0~60、

かつ、R<sub>2</sub>O+R' O 1からなるガラス、また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であるガラスの軟化点が450以上であることを特徴とする請求項2に記載の収着濾過材料。

【発明の詳細な説明】

## 【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は、溶媒中である塩化物系の高温熔融塩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は、アクチノイド物質やFP（核分裂生成物）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がある。

10

## 【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である。

20

## 【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

30

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

本発明の目的は、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ことで、電解質融液の再生が簡便化出来る収着濾過材料を提供することである。

40

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

本発明は、塩化物系の混合塩からなる電解質融液中のCsを選択的に収着することを特徴とする収着濾過材料である。

## 【0009】

また、 $Fe_2O_3$ を必須成分とし、モル%で表して、 $Fe_2O_3$ が1~50、 $P_2O_5$ が30~80、 $Al_2O_3$ が0~30、 $TiO_2$ が0~50、 $ZrO_2$ が0~5、 $R_2O$ （ $Li_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$ から選択される1種以上の合計）が0~40、 $R'O$ （ $MgO$ 、 $CaO$ 、 $SrO$ 、 $BaO$ 、 $ZnO$ から選択される1種以上の合計）が0~60、か

50

つ、 $R_2O + R'O$  からなるガラス、または結晶化ガラスであることを特徴とする上記の収着濾過材料である。

【0010】

さらに前記ガラス及び結晶化ガラスの前駆体であるガラスの軟化点が450以上であることを特徴とする上記の収着濾過材料である。

【発明の効果】

【0011】

本発明により、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蓄積した核分裂生成物であるCsを収着でき、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出来る。

10

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明は、塩化物系の混合塩からなる電解質融液中のCsを選択的に収着する収着濾過材料であり、 $Fe_2O_3$ を必須成分である $Fe_2O_3 - P_2O_5$ 系のガラス、または結晶化ガラスである。

【0013】

本発明の成分系において $P_2O_5$ はガラスの主成分であり、ガラス溶融を容易としとする成分である。ガラスを形成するための必須成分である。ガラス中にモル%で30~80%の範囲で含有させることが望ましい。30%未満では上記作用を発揮しえずかつガラス化が困難となり、80%を超えるとガラスの耐湿性が悪くなる。より好ましくは40~70%の範囲である。

20

【0014】

$Fe_2O_3$ 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。ガラス中にモル%で1~50%の範囲で含有させることが望ましい。1%未満では上記作用を発揮しえず、50%を超えるとガラス化しなくなる。より好ましくは5~45%の範囲である。

【0015】

$Al_2O_3$ はガラス作製の際に結晶化を抑制し、かつガラスの化学的耐久性を向上させる成分である。またガラス中に含有することで、溶融塩に浸漬してCsを収着した後も材料形状を維持できるようになる。ガラス中にモル%で0~30%の範囲で含有させることが好ましい。30%を超えるとガラス化しなくなる。より好ましくは0~20%の範囲である。

30

【0016】

$TiO_2$ はガラスの耐熱性を向上させ、また $Al_2O_3$ と同様にCsを収着後の材料の形状を維持しやすくなる成分である。ガラス中にモル%で0~50%の範囲で含有させることが好ましい。50%を超えるとガラス化が困難となる。より好ましくは0~35%の範囲である。

【0017】

$ZrO_2$ はガラスの耐熱性を向上させ、また $Al_2O_3$ と同様にCsを収着後の材料の形状を維持しやすくなる成分である。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。ガラス中にモル%で0~5%の範囲で含有させることが好ましい。5%を超えるとガラス化が困難となる。より好ましくは0~4%の範囲である。

40

【0018】

$R_2O$  ( $Li_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$ から選択される1種以上の合計)はCsの収着を促進する成分である。ガラス中にモル%で0~40%の範囲で含有させることが望ましい。40%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。より好ましくは0~35%の範囲である。

【0019】

$R'O$  ( $MgO$ 、 $CaO$ 、 $SrO$ 、 $BaO$ 、 $ZnO$ から選択される1種以上の合計)は必須成分ではないが、軟化点及びCsの収着性を調整することが出来る成分である。適宜

50

、ガラス中にモル%で0～60%の範囲で含有させる。60%を超えるとガラス化が困難となる。より好ましくは0～55%の範囲である。

【0020】

上記組成範囲内において、モル%で表して、 $R_2O + R'O$ が1%以上含有することでCsの収着が促進され、好ましくは3%以上、より好ましくは5%以上である。1%未満だと収着性がほとんど無く、収着濾過材として不適である。

【0021】

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%まで加えてもよい。

10

【0022】

上記成分系において、Csの収着性能があれば、ガラスある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、また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。

【0023】

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以上であることを特徴とする収着濾過材料である。軟化点が450未満であると、電解質融液の熔融温度に耐えられなくなり、形状を維持出来なくなる。

【0024】

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。

20

【0025】

本発明の収着濾過材料は特に形状を問わないが、収着効果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。

【0026】

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熔融塩に効果を示す。ただし、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良い。

【実施例】

【0027】

以下、実施例に基づき、説明する。

30

【0028】

$P_2O_5$ 源として正リン酸を、 $Fe_2O_3$ 源として酸化鉄を、 $Al_2O_3$ 源として酸化アルミニウムを、 $TiO_2$ 源として酸化チタンを、 $Li_2O$ 源として炭酸リチウムを、 $Na_2O$ 源として炭酸ナトリウムを、 $K_2O$ 源として炭酸カリウムを、 $MgO$ 源として炭酸マグネシウムを、 $CaO$ 源として炭酸カルシウムを、 $SrO$ 源として炭酸ストロンチウムを、 $BaO$ 源として炭酸バリウムを、 $ZnO$ 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1100～1300、1～3時間加熱熔融した。熔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、表1の実施例1～8、表2の比較例1～4に示す組成のガラスを得た。

40

【0029】

【表 1】

実施例		1	2	3	4	5	6	7	8
ガラス組成 (mol%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	60	60	60	60	60	60	60	60
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	20	20	20	20	20	20	30
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						10	5	5
	TiO <sub>2</sub>								
	ZrO <sub>2</sub>								
	Li <sub>2</sub> O	20							
	Na <sub>2</sub> O								
	K <sub>2</sub> 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	○	○	○	○	○	○	○	○	

10

【 0 0 3 0 】

【表 2】

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

20

30

【 0 0 3 1 】

このようにして作製した各試料について、軟化点、収着効果を評価した。

【 0 0 3 2 】

軟化点は、熱分析装置 T G D T A (リガク(株)製)を用いて測定した。C s の収着効果は、L i C l - K C l 混合塩に C s C l を添加し、乾燥した大気中 5 0 0 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 時間浸漬した。浸漬後の試料を X 線回折や元素分析することで、C s の収着効果を評価した。

40

【 0 0 3 3 】

(結果) 組成および、各種試験結果を表に示す。

【 0 0 3 4 】

表から明らかなように、実施例 1 ~ 8 の各試料は、各組成が適切な範囲であるため、安定なガラスが得られ、また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後、元素分析より C s 元素及び X 線回折から C s を含む結晶が観測され、収着効果が得られた。

【 0 0 3 5 】

50

これらに対して、比較例 1 及び 2 の試料は、組成が適切な範囲であるが、 $R_2O + R'O$  が 1 未満であるため Cs の収着効果は得られなかった。比較例 3 は組成が適切でないためガラス化せず、また Cs の収着効果は得られなかった。比較例 4 の試料は一般的なソーダ石灰ガラスであるが、 $Fe_2O_3$  を含有していないため、Cs の収着効果は得られなかった。

---

フロントページの続き

(72)発明者 天本 一平

茨城県那珂郡東海村村松4番地33 独立行政法人日本原子力研究開発機構 東海研究開発センター  
核燃料サイクル工学研究所内

審査官 村川 雄一

(56)参考文献 特開平11-326589(JP,A)

特開2005-262096(JP,A)

特開2004-045371(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G21F 9/00 - 9/36

B01D 15/08

B01J 20/06