

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5137043号
(P5137043)

(45) 発行日 平成25年2月6日(2013.2.6)

(24) 登録日 平成24年11月22日(2012.11.22)

(51) Int.Cl.			F 1		
G 2 1 F	9/16	(2006.01)	G 2 1 F	9/16	5 4 1 C
G 2 1 F	9/06	(2006.01)	G 2 1 F	9/06	5 8 1 J
C O 3 C	3/16	(2006.01)	C O 3 C	3/16	
C O 3 C	3/17	(2006.01)	C O 3 C	3/17	
C O 3 C	3/19	(2006.01)	C O 3 C	3/19	

請求項の数 3 (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2011-47984 (P2011-47984)	(73) 特許権者	000002200
(22) 出願日	平成23年3月4日(2011.3.4)		セントラル硝子株式会社
(65) 公開番号	特開2012-185023 (P2012-185023A)		山口県宇部市大字沖宇部5253番地
(43) 公開日	平成24年9月27日(2012.9.27)	(73) 特許権者	505374783
審査請求日	平成24年3月26日(2012.3.26)		独立行政法人日本原子力研究開発機構
			茨城県那珂郡東海村村松4番地49
		(74) 代理人	100145632
			弁理士 小出 誠
		(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】 収着材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

Fe₂O₃ を必須成分とし、モル%で表して、

Fe₂O₃ が 20 ~ 35、

P₂O₅ が 55 ~ 75、かつ、

B₂O₃、CoO、NiO、CeO₂、Cr₂O₃、La₂O₃、MoO₃、Nb₂O₅、WO₃ から選択される1種以上の合計が 1 ~ 25、含むFe₂O₃ - P₂O₅ 系ガラスからなり、塩化物系の混合塩からなる電解質融液中のCs又はSrの選択的収着性を有することを特徴とする収着材料。

【請求項2】

前記ガラスのガラス転移点が450℃以上であることを特徴とする請求項1に記載の収着材料。

【請求項3】

塩化物溶融塩に使用済核燃料を溶解し、電解処理する工程で発生する使用済電解質を加熱溶融した状態で、請求項1又は2に記載の収着材料に接触させて、Cs又はSrを選択的に収着させて該電解質融液からCs又はSrを除去する方法。

【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又はSr、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 又は Sr を選択的に収着させることで、電解質と核分裂生成物を分離可能な $Fe_2O_3 - P_2O_5$ 系ガラスからなる収着材料に関する。

【背景技術】

【0002】

使用済核燃料の乾式再処理工程は、溶媒である塩化物系の高温溶融塩に使用済燃料を溶解し、電解処理することにより陰極に析出する電解析出物であるウランや超ウラン元素 (TRU) を回収し、再処理製品としている。このような工程で発生する使用済電解質は、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に、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、使用済電解質の再生

10

【0003】

従来の技術として、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・除去する再生処理工程が検討されている (例えば、非特許文献 1 参照)。しかしながら、この再生処理工程では、FP を吸着したゼオライトを安定化させるためにソーダライト固化体に転換する際、ゼオライト中の FP が脱離する。これにより、この脱離した FP を再度ゼオライトに吸着させて安定化させる必要があるため、最終的に FP を安定化させたソーダライト固化体が大量に発生する。そのため、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】

20

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、電解質の再生を試みる技術が開示されている (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 のうちランタノイド系の塩 (例えば塩化ランタン等) はリン酸塩に転換することにより沈殿物として塩化物系電解質融液から分離するものの、リチウムを除くアルカリ金属或いはアルカリ土類金属 (例えば、塩化セシウム、塩化ストロンチウム等) はリン酸塩に転換しても塩化物系電解質融液中に沈殿しないものがあるという問題がある (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】

30

【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】

40

【0007】

本発明は、上記課題を解決するものであって、塩化物系の混合塩からなる電解質融液中の Cs 又は Sr 、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 又は Sr を選択的に収着することで、電解質の再生が簡便化出来る $Fe_2O_3 - P_2O_5$ 系ガラスからなる収着材料を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は Fe_2O_3 を必須成分とし、モル%で表して、 Fe_2O_3 が 20~35、 P_2O_5 が 55~75、かつ、 B_2O_3 、 CoO 、 NiO 、 CeO_2 、 Cr_2O_3 、 La_2O_3 、 MoO_3 、 Nb_2O_5 、 WO_3 から選択される 1 種以上の合計が 1~25、含む Fe

50

$2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ 系ガラスからなり、塩化物系の混合塩からなる電解質融液中の Cs 又は Sr の選択的吸着性を有することを特徴とする吸着材料である。

【0009】

また、前記ガラスのガラス転移点が 450°C 以上であることを特徴とする上記の吸着材料である。

【0010】

塩化物溶融塩に使用済核燃料を溶解し、電解処理する工程で発生する使用済電解質を加熱溶融した状態で、上記の吸着材料に接触させて、Cs 又は Sr を選択的に吸着させて該電解質融液から Cs 又は Sr を除去する方法である。

【発明の効果】

10

【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 又は Sr、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 又は Sr を吸着でき、電解質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。

【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 又は Sr を選択的に吸着する吸着材料であり、 Fe_2O_3 を必須成分とする $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ 系ガラスからなる。

【0013】

本発明の成分系において Fe_2O_3 は Cs を吸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 $1 \sim 50\%$ 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 $5 \sim 45\%$ の範囲、さらに好ましくは $20 \sim 35\%$ の範囲である。

20

【0014】

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 $50 \sim 80\%$ の範囲で含有させることが望ましい。50%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 $55 \sim 75\%$ の範囲である。

【0015】

30

Al_2O_3 はガラス作製の際に結晶化を抑制し、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 又は Sr を吸着した後でも材料形状を維持できるようになる。

B_2O_3 は軟化点及び Cs 又は Sr の吸着性を調整することが出来る成分である。

【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 又は Sr を吸着後の材料の形状を維持しやすくなる成分である

CoO は B_2O_3 と同様に、Cs 又は Sr の吸着性を調整することが出来る成分である。

【0017】

40

NiO は B_2O_3 、 CoO と同様に、Cs 又は Sr の吸着性を調整することが出来る成分である。

【0018】

CeO_2 は結晶化を抑制し、また、 B_2O_3 と同様に、Cs 又は Sr の吸着性を調整することが出来る成分である。

【0019】

Cr_2O_3 は TiO_2 と同様に、ガラスの耐熱性を向上させ、ガラス作製の際に結晶化を抑制する成分である。またガラス中に含有することで、溶融塩に浸漬して Cs 又は Sr を吸着した後でも材料形状を維持できるようになる。

【0020】

50

La_2O_3 は B_2O_3 と同様に、 Cs 又は Sr の収着性を調整することが出来る成分である。

【0021】

MoO_3 は B_2O_3 と同様に、 Cs 又は Sr の収着性を調整することが出来る成分である。

【0022】

Nb_2O_5 は B_2O_3 と同様に、 Cs 又は Sr の収着性を調整することが出来る成分である。ガラス中に含有することで、溶融塩に浸漬して Cs 又は Sr を収着した後も材料形状を維持できるようになる。

【0023】

MO_3 は B_2O_3 と同様に、 Cs 又は Sr の収着性を調整することが出来る成分である。

【0024】

前記 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 TiO_2 、 CoO 、 NiO 、 CeO_2 、 Cr_2O_3 、 La_2O_3 、 MoO_3 、 Nb_2O_5 、 WO_3 から選択される1種以上の合計がモル%で1~40%の範囲でガラス中に含有させることが望ましい。1%未満では、前記効果が得られず、40%以上ではガラス化が困難となる。より好ましくは1~35%の範囲である。

【0025】

この他にも、一般的な酸化物で表す SiO_2 、 ZrO_2 、 CuO 、 V_2O_5 、 SnO_2 、 GeO_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。

【0026】

上記ガラスのガラス転移点が450℃以上であることを特徴とする収着材料であることが望ましい。本発明の目的とする電解質の融点は一般的に450℃以上であるため、ガラス転移点はその温度以下では、使用時に形状を維持出来なくなる。

【0027】

本発明の収着材料の Cs 又は Sr の収着効果は、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。

【0028】

本発明の収着材料は特に形状を問わないが、収着効果を上げる目的で、表面積を大きくし、粉末状、繊維状、あるいは多孔質にしても良い。

【0029】

本発明の収着材料は、 Cs 又は Sr を含有する塩化物系電解質の溶融塩に効果を示す。ただし、塩化物系電解質は、リン酸塩等の他の塩を含有しても良い。

【0030】

収着材料としてのガラスは、例えば 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、 B_2O_3 源として硼酸を、 TiO_2 源として酸化チタンを、 CoO 源として酸化コバルトを、 NiO 源として酸化ニッケルを、 CeO_2 源として酸化セリウムを、 Cr_2O_3 源として酸化クロムを、 La_2O_3 源として酸化ランタンを、 MO_3 源として3酸化モリブデンを、 Nb_2O_5 源として酸化ニオブを、 WO_3 源として酸化タングステンを使用し、白金ルツボに投入し、電気加熱炉内で1100~1300℃、1~3時間加熱溶融した後、溶融ガラスを鋳型に流し込む等の手段で求める形状を作製すればよい。

【実施例】

【0031】

以下、実施例に基づき、説明する。

【0032】

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、 B_2O_3 源として硼酸を、 TiO_2 源として酸化チタンを、 CoO 源と

10

20

30

40

50

して酸化コバルトを、NiO源として酸化ニッケルを、CeO₂源として酸化セリウムを、Cr₂O₃源として酸化クロムを、La₂O₃源として酸化ランタンを、MoO₃源として3酸化モリブデンを、Nb₂O₅源として酸化ニオブを、WO₃源として酸化タングステンを使用してこれらを表1、2の組成となるべく調合した。各調合原料を白金ルツボに投入し、電気加熱炉内で1250℃、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、表1の実施例1～11、表2の比較例1～3に示す組成のガラスを得て、収着材とした。

【表1】

実施例		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ガラス組成 (mol%)	P ₂ O ₅	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	70.0
	Fe ₂ O ₃	20.0	20.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	25.0
	Al ₂ O ₃		10.0									5.0
	B ₂ O ₃		10.0									
	TiO ₂										5.0	
	CoO			5.0								
	NiO								5.0			
	CeO ₂	20.0										
	Cr ₂ O ₃				5.0							
	La ₂ O ₃					5.0						
	MoO ₃						5.0					
	Nb ₂ O ₅								5.0			
	WO ₃										5.0	
	ガラス化	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ガラス転移点	538	522	490	526	507	492	507	500	493	496	523	
収着効果	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	

10

20

【表2】

比較例		1	2	3
ガラス組成 (mol%)	P ₂ O ₅	43.0	50.0	
	SiO ₂			72.0
	Fe ₂ O ₃	8.0		
	Al ₂ O ₃			2.0
	B ₂ O ₃			
	TiO ₂			
	ZrO ₂			
	MgO			3.0
	CaO		50.0	9.0
	SrO			
	BaO			
	ZnO	49.0		
ガラス化	○	×	○	
ガラス転移点	430	-	566	
収着効果	×	×	×	

30

【0033】

このようにして作製した各試料について、ガラス転移点、収着効果及び収着率を評価した。

【0034】

ガラス転移点は、JIS R 3103-3に基づき、熱機械分析装置TMA8310(リガク(株)製)を用いて測定した。

40

【0035】

Csの収着効果は、LiCl-KCl混合塩にCsClを $0.6 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 添加し、乾燥した大気中500℃で加熱することで溶融塩とし、上記収着材を同条件で比較するために、直径20mmφ、高さ50mmの円柱状に加工したものを5時間浸漬した。浸漬後の試料をX線回折により分析することで、Csの収着効果を評価した。

【0036】

Cs及びSrの収着率は、LiCl-KCl共晶塩5gにClが0.003molとなるように模擬FPの塩化物であるCsCl、SrCl₂、を添加し、化学量論量の3倍のリン酸塩転換材(Li₃PO₄)を加え、600℃で24時間溶融した。次いで、250～425μmに粉碎・分級した上記収着材を0.5g投入し、480℃、500℃、52

50

0℃の処理温度で24時間溶融した。その後、冷却固化して、6Lの水で洗浄し、ICP発光分析装置ULTIMA2(Horiba Jobin Yvon製)を用いて、回収した洗浄液中のCs、Sr、Laの残留量を測定し、その残留量から収着率を評価した。

【0037】

(結果) 組成及び、各種試験結果を表に示す。

【0038】

表から明らかのように、実施例1~11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、またガラス転移点も所望の範囲に入っていた。溶融電解質に浸漬後、実施例1の粉末X線回折の結果を例として図1に示すが、浸漬後の試料よりCsを含む結晶が観測され、Csの収着効果が得られた。また、図2及び図3に、実施例1、2、4、11のCs及びSr収着率を例として示すが、すべての試料で20~60%のCs及びSr収着率が得られた。

10

【0039】

これらに対して、比較例1は、組成が適切な範囲でないため、ガラス化はしたものの、ガラス転移点が所望の値より低かったため、溶融電解質に溶解してしまい、Cs及びSr収着効果は得られなかった。比較例2は、ガラス化しなかった。比較例3の試料は一般的なソーダライムガラスであるが、Fe₂O₃を含有していないため、Cs及びSrの収着効果は得られなかった。

【図面の簡単な説明】

【0040】

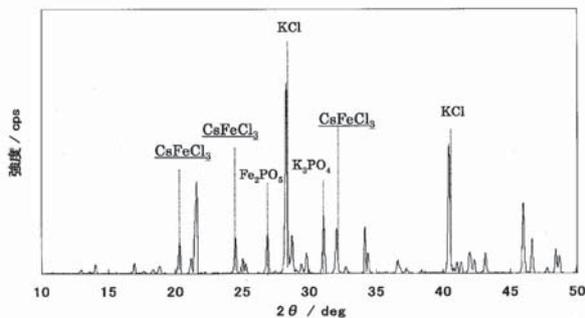
20

【図1】 実施例1の粉末X線回折の結果である。

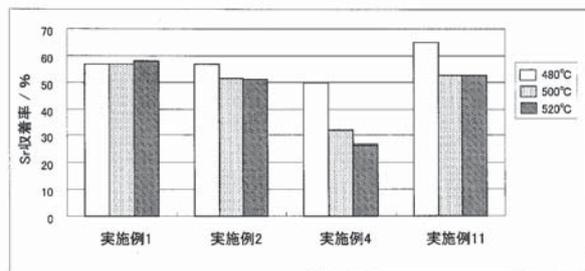
【図2】 実施例1, 2, 4, 11のCs収着率を示す図である。

【図3】 実施例1, 2, 4, 11のSr収着率を示す図である。

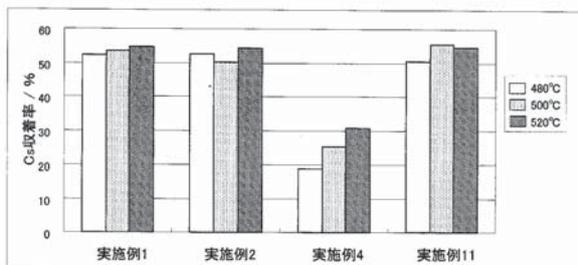
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
<i>C 0 3 C</i>	<i>3/21</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 3 C</i>	<i>3/21</i>	
<i>B 0 1 J</i>	<i>20/06</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 0 1 J</i>	<i>20/06</i>	<i>C</i>
<i>G 2 1 F</i>	<i>9/12</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>G 2 1 F</i>	<i>9/12</i>	<i>5 0 1 B</i>

(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2011-007694 (JP, A)
三田村直樹 外2名, 「Cs収着機能を有する鉄リン酸塩ガラスの開発」, 日本原子力学会和文
論文誌, 社団法人日本原子力学会, 2010年12月 1日, 396-404頁

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

<i>G 2 1 F</i>	<i>9/16</i>
<i>B 0 1 J</i>	<i>20/06</i>
<i>C 0 3 C</i>	<i>3/16</i>
<i>C 0 3 C</i>	<i>3/17</i>
<i>C 0 3 C</i>	<i>3/19</i>
<i>C 0 3 C</i>	<i>3/21</i>
<i>G 2 1 F</i>	<i>9/06</i>
<i>G 2 1 F</i>	<i>9/12</i>

J S T P l u s / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I)