

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5354148号
(P5354148)

(45) 発行日 平成25年11月27日(2013.11.27)

(24) 登録日 平成25年9月6日(2013.9.6)

(51) Int.Cl.		F I	
CO1G 23/00	(2006.01)	CO1G 23/00	B
CO1B 33/32	(2006.01)	CO1B 33/32	
CO1G 25/00	(2006.01)	CO1G 25/00	
CO1F 7/04	(2006.01)	CO1F 7/04	Z
BO1J 2/10	(2006.01)	BO1J 2/10	Z

請求項の数 5 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2008-97866 (P2008-97866)
 (22) 出願日 平成20年4月4日(2008.4.4)
 (65) 公開番号 特開2009-249216 (P2009-249216A)
 (43) 公開日 平成21年10月29日(2009.10.29)
 審査請求日 平成22年11月22日(2010.11.22)

(73) 特許権者 505374783
 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
 (73) 特許権者 000140627
 株式会社化研
 茨城県水戸市堀町1044番地
 (74) 代理人 100074631
 弁理士 高田 幸彦
 (72) 発明者 星野 毅
 茨城県東茨城郡大洗町成田町4002番地
 独立行政法人日本原子力研究開発機構
 大洗研究開発センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム造粒体製造用粉末の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

LiOH・H₂Oを含む粉体にH₂TiO₃、H₂SiO₃、H₂ZrO₃、又はAl(OH)₃粉体を混合して、リチウム混合粉末体を形成し、この混合粉末体を加熱して、造粒体製造用粉末であるとするリチウムチタネート(Li₂TiO₃)、リチウムシリケート(Li₂SiO₃、Li₄SiO₄)、リチウムジルコネート(Li₂ZrO₃、Li₄ZrO₄)、又はリチウムアルミネート(LiAlO₂)を生成することを特徴とするリチウム造粒体製造用粉末の製造方法。

【請求項2】

請求項1において、LiOH・H₂Oを含む粉体とH₂TiO₃、H₂SiO₃、H₂ZrO₃、又はAl(OH)₃粉体との混合に先立って、LiOH・H₂Oを含む粉体の⁶Li/⁷Li比分析をして、⁶LiOH・H₂Oを含む粉体に混合して粉末体を形成することを特徴とするリチウム造粒体製造用粉末の製造方法。

【請求項3】

請求項1または2において、LiOH・H₂Oを含む粉体とH₂TiO₃、H₂SiO₃、H₂ZrO₃、又はAl(OH)₃粉体との混合に先立って、LiOH・H₂Oを含む粉体のLiに対するTi、Si、Zr、Alの比率をそれぞれ分析し、混合するH₂TiO₃、H₂SiO₃、H₂ZrO₃、Al(OH)₃粉体の量を調整することを特徴とするリチウム造粒体製造用粉末の製造方法。

【請求項4】

10

20

請求項3において、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 粉末に対する H_2TiO_3 、 H_2SiO_3 、 H_2ZrO_3 、又は $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉体との混合の際、 Li に対する Ti 、 Si 、 Zr 、 Al の比率を混合する H_2TiO_3 、 H_2SiO_3 、 H_2ZrO_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉体の量を調整することによって、 Li に対する Ti 、 Si 、 Zr 、 Al の比率を変えることを特徴とするリチウム造粒体製造用粉末の製造方法。

【請求項5】

請求項2において、前記粉末体の全 Li に対する ^6Li 、 Ti 、 Si 、 Zr 、 Al の比率をそれぞれ分析し、混合する $^6\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 H_2TiO_3 、 H_2SiO_3 、 H_2ZrO_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉体の量を調整して ^6Li を富加したリチウムタイタネート(Li_2TiO_3)、リチウムシリケート(Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4)、リチウムジルコネート(Li_2ZrO_3 、 Li_4ZrO_4)、リチウムアルミネート(LiAlO_2)のリチウム造粒体製造用粉末を生成することを特徴とするリチウム造粒体製造用粉末の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム造粒体製造用粉末の製造方法およびこの方法によって製造されたりチウムセラミックス微小球およびリチウムセラミックス微小球製造用の転動造粒装置に関する。

【背景技術】

20

【0002】

稀少で高価な ^6Li を濃縮した微小球を得るために、資源の有効利用及び低コスト化の観点から、核融合炉で使用済のリチウムセラミックス微小球を再処理して、微小球を再製造する製造方法が開発されている。従来、使用済のリチウムセラミックス微小球を熔融し、その溶液中のリチウム資源を炭酸塩沈殿法で回収する間接湿式法が提案された。この間接湿式法は、炭酸リチウムの熔融度がやや高いこと、再処理プロセスが複雑であることのためにリチウムセラミックス微小球製造法として確立するまでに至っていない。

【0003】

特許文献1には、 Li_2O 粉末を構成する Li_2O 粒子の表面に金属酸化物からなる被覆を形成する皮膜形成工程と、前記皮膜形成工程により得られた被覆 Li_2O 粉末を原料粉末に用いて該原料粉末から粒体を形成する造粒工程と、前記造粒工程で得られた粒体を加熱してセラミックス粒とする焼結工程とを含むことを特徴とするリチウムセラミックス粒の製造方法が記載されている。

30

【0004】

【特許文献1】特開平11-228130号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

リチウム微小球を製造するに際しては、(1)リチウム溶解回収工程：稀少資源の ^6Li の溶解回収、(2)リチウム溶解回収溶液中の放射化不純物(主に、 ^{60}Co など)の除去工程、(3)リチウム微小球の製造のための全 Li 、 ^6Li 、 Ti 、 Si 、 Zr 、 Al の成分調整工程、(4)リチウム微小球の製造工程が用いられている。

40

【0006】

従来、これらの処理工程の最適化を図りながら低コストで実用的な量産技術が検討されて来たが、確立するまでに至っていない。

【0007】

本発明は、かかる点に鑑みて低コストで実用的な量産を可能にするリチウム造粒体製造粉末の製造方法、製造装置およびリチウムセラミックス微小球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】

50

【0008】

本発明は、リチウムチタネート (Li_2TiO_3)、リチウムシリケート (Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4)、リチウムジルコネート (Li_2ZrO_3 、 Li_4ZrO_4)、リチウムアルミネート (LiAlO_2) のリチウムセラミックスを対象とするが、以下リチウムチタネート (Li_2TiO_3) で代表し記述する。

【0009】

本発明は、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を含む粉体に H_2TiO_3 粉体を混合して混合粉末体を形成し、この混合粉末物を加熱して造粒体製造粉末を生成することを特徴とするリチウム造粒体製造用粉末の製造方法を提供する。

【0010】

本発明は、また、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を含む粉体と H_2TiO_3 粉体との混合に先立って、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を含む粉体の $^6\text{Li} / ^7\text{Li}$ 比分析をして、 $^6\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を含む粉体に混合して粉末体を形成することを特徴とするリチウム造粒体製造用粉末の製造方法を提供する。

【0011】

本発明は、また、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を含む粉体を H_2TiO_3 粉体との混合に先立って、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を含む粉体の Li / Ti 比分析をして、混合する H_2TiO_3 の量を調整することを特徴とするリチウム造粒体製造用粉末の製造方法を提供する。

【0012】

本発明は、また、前記粉末体の Li / Ti 比分析をして、混合する H_2TiO_3 の量を調整して $\text{Li} (^6\text{Li})_2\text{TiO}_3$ であるリチウム造粒体製造用粉末を生成することを特徴とするリチウム造粒体製造用粉末の製造方法を提供する。

【0013】

本発明は、また、使用済の Li_2TiO_3 を H_2O_2 で溶解し、放射性成分を除染して $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を含む粉体を生成することを特徴とするリチウム造粒体製造用粉体の製造方法を提供する。

【0014】

本発明は、また、前記いずれかの製造方法によって製造したリチウム造粒体製造用粉末から転動造粒法によって作成された Li_2TiO_3 微小球を提供する。

【発明の効果】

【0015】

本発明は、上述のように $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を含む粉体に H_2TiO_3 粉末を混合することを行っており、これによる混合粉末体の形成によって低コストで実用的な量産を可能にするリチウム造粒体製造粉末の製造方法、製造装置およびリチウムセラミックス微小球を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下、本発明の実施例を図面に基づいて説明する。

【実施例】

【0017】

図1は、本発明の実施例のフローを示す図である。本実施例は、このフローの中で特に成分調整工程によるリチウム造粒体製造用粉末の製造方法に関するものである。

【0018】

図1において、本実施例が関わる再生 Li_2TiO_3 微小球の製造法は、使用済 Li_2TiO_3 (1) の溶解工程 (2)、精製工程 (3)、成分調整工程 (4) および造粒工程 (5) から構成される。

【0019】

溶解工程 (2) は、使用済 Li_2TiO_3 粉末を $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ によって溶解するので、 Li 成分の高効率溶解回収を可能にするための工程である。 Li_2TiO_3 粉末に代えて Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4 、 Li_2ZrO_3 、 Li_4ZrO_4 、又は LiA

10

20

30

40

50

Li_2O 粉末を用いることができる。ここでは、 Li_2TiO_3 粉末を例にとって説明するが、 Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4 、 Li_2ZrO_3 、 Li_4ZrO_4 、又は LiAlO_2 であっても同様の工程となる。

【0020】

精製工程(3)は、除染工程であって、キレート剤添着吸着剤である 8-Hydroxyquinoline 添着活性炭によって Li_2TiO_3 溶解液中の ^{60}Co (代表的放射化不純物) の除染を行うもので、高 Li 溶解液中の微量放射化不純物の高効率除染を可能にするものである。

【0021】

成分調整工程(4)において、精製工程を経て精製 LiOH 溶液(11)が生成され、水分除去・乾燥(12)がなされて $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 結晶が生成され、粉碎によって $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を含む粉体(13)が形成される。

【0022】

前述の説明にあつては、使用済 Li_2TiO_3 (1) が溶解工程(2)、精製工程(3)を経、更に精製 LiOH 溶液(11)、水分除去・乾燥(12)を経て $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を含む粉体が形成されるルート(A)について説明した。 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を含む粉体(1')はこのルート(A)を経ることなく、直接的に市販品を入手することが可能である。このルートを(B)で示す。

【0023】

本実施例の成分調整工程(4)は、この $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を含む粉体を使用することを1つの特徴とする。

【0024】

$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を含む粉末(13)について $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ 比分析(14)がなされる。この比に対応して $^6\text{LiOH}$ 粉末(15)が $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を含む粉末(13)に混合されて粉末体<混合>(16)が生成される。

【0025】

使用済 Li_2TiO_3 の溶解工程ならびに精製工程により、リチウム成分を溶解回収して放射化不純物等を除去したリチウム(LiOH)溶液中の成分として、まずリチウム成分中の ^6Li は核融合反応に伴う中性子照射によりトリチウム生成反応が起こるため ^6Li が減損しており、また溶解工程で回収できなかったチタン成分がリチウム存在量に対し不足している。回収・精製した稀少資源の ^6Li をもとにトリチウム増殖材 Li_2TiO_3 微小球として再生するためには、 $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ 比と Li/Ti 比を調整することを行うのである。

【0026】

成分調整工程のプロセスとしては、回収精製 LiOH 溶液の水分を揮発除去し残留物を乾燥させ $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (水酸化リチウム・1水和物)を得る。これを粉碎し、同時に $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ 比を測定して、所定のリチウム同位体比にするために ^6Li 濃縮 LiOH 粉末を添加する。さらに Li/Ti 比(17)を測定し、不足分のチタン成分を H_2TiO_3 (メタチタン酸)粉末(18)で添加し混合する。

【0027】

本発明の成分調整工程(4)は、この $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ と H_2TiO_3 の混合粉末体(19)を形成することを他の特徴とする。

【0028】

この $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ と H_2TiO_3 の混合体は、粉末状とされる。この粉末混合物を加熱(300~500 で仮焼(20))し、



の反応によって、 $\text{Li} (^6\text{Li})_2\text{TiO}_3$ の造粒体製造用粉末(21)を得る。加熱は1000 以下、望ましくは300~500 の温度でなされる。この段階で固化あるいは固粒化している場合は、粉碎して細粒状の粉末としておくことが、良質(均質な Li 、 Ti の分布と望ましい結晶相)の Li_2TiO_3 微小球を得るために望ましい。

10

20

30

40

50

【0029】

以上の成分調整工程で得られる造粒体製造用粉末は、次の転動造粒法による Li_2TiO_3 造粒体の原料となる。

【0030】

このように作成された造粒体製造用粉末は、造粒工程(5)の転動造粒法によって再生 Li_2TiO_3 微小球(6)とされる。

【0031】

$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ と H_2TiO_3 の混合物を常温で加圧粉砕すると、固相反応する。このX線回折(XRD)測定結果(図2)から、 $2\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{TiO}_3$ 常温混合粉砕物は、 LiOH と LiTiO_x の混合相であり常温で固相反応が進行する。次に、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ と H_2TiO_3 常温混合粉砕物を500で仮焼すると、結晶化は不十分であるが Li_2TiO_3 の結晶相が生成しており、それをさらに1,000で加熱(空气中)すると、 Li_2TiO_3 の単一結晶相となる。

10

【0032】

この固相反応によれば、 Li/Ti 比の制御性も容易であり、例えば Li 量を増やした $2.4\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{TiO}_3$ の場合は、 Li_2TiO_3 と Li_4TiO_4 の混合相が見られている(図3)。図3から Li_4TiO_4 を一定比率で含む Li_2TiO_3 が生成され、全体的組成として $\text{Li}_{2.4}\text{TiO}_2$ となっていることが判る。

【0033】

H_2TiO_3 粉末を使用した場合に、造粒体製造用粉末として、リチウムチタネート(Li_2TiO_3)が生成されるが、 H_2SiO_3 、 H_2ZrO_3 、又は $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉末を使用した場合には、それぞれリチウムシリケート(Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4)、リチウムジルコネート(LiZrO_3 、 Li_4ZrO_4)又はリチウムアルミネート(LiAlO_2)が生成される。

20

【0034】

本実施例は、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を含む粉体に H_2TiO_3 、 H_2SiO_3 、 H_2ZrO_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉体をそれぞれ別個に混合して、それぞれのリチウム混合粉末体を形成し、この混合粉末物を加熱して、造粒体製造用粉末であるとするリチウムチタネート(Li_2TiO_3)、リチウムシリケート(Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4)、リチウムジルコネート(Li_2ZrO_3 、 Li_4ZrO_4)、リチウムアルミネート(LiAlO_2)を生成することを特徴とするリチウム造粒体製造用粉末を生成する。

30

【0035】

また、本実施例は、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を含む粉体と H_2TiO_3 、 H_2SiO_3 、 H_2ZrO_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉体との混合に先立って、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を含む粉体の ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ 比分析をして、 ${}^6\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を含む粉体に混合して粉末体を形成することを行う。

【0036】

また、本実施例は、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を含む粉体と H_2TiO_3 、 H_2SiO_3 、 H_2ZrO_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉体との混合に先立って、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を含む粉体の Li に対する Ti 、 Si 、 Zr 、 Al の比率をそれぞれ分析し、混合する H_2TiO_3 、 H_2SiO_3 、 H_2ZrO_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉体の量を調整することを行う。

40

【0037】

また、本実施例は、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 粉末に対する H_2TiO_3 、 H_2SiO_3 、 H_2ZrO_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉体との混合の際、 Li に対する Ti 、 Si 、 Zr 、 Al の比率を混合する H_2TiO_3 、 H_2SiO_3 、 H_2ZrO_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉体の量を調整することによって、 Li に対する Ti 、 Si 、 Zr 、 Al の比率を変えることを行う。

【0038】

また、本実施例は、前記粉末体の全 Li に対する ${}^6\text{Li}$ 、 Ti 、 Si 、 Zr 、 Al の比率をそれぞれ分析し、混合する ${}^6\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 H_2TiO_3 、 H_2SiO_3 、 H_2ZrO_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉体の量を調整して ${}^6\text{Li}$ を富加したリチウムチタネート(Li

50

Li_2TiO_3)、リチウムシリケート (Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4)、リチウムジルコネート (Li_2ZrO_3 、 Li_4ZrO_4)、リチウムアルミネート (LiAlO_2) のリチウム造粒体製造用粉末を生成することを行う。

【0039】

また、本実施例は、使用済のリチウムチタネート (Li_2TiO_3)、リチウムシリケート (Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4)、リチウムジルコネート (Li_2ZrO_3 、 Li_4ZrO_4)、リチウムアルミネート (LiAlO_2) を H_2O_2 で溶解し、放射性成分を除染して $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を含む粉体を生成することを行う。

【0040】

本実施例によれば、上述のいずれかの製造方法によって製造したリチウム造粒体製造用粉末から転動造粒法によって作成されたリチウムチタネート (Li_2TiO_3)、リチウムシリケート (Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4)、リチウムジルコネート (Li_2ZrO_3 、 Li_4ZrO_4)、リチウムアルミネート (LiAlO_2) のリチウムセラミックス微小球が生成される。

【0041】

本実施例であるリチウムセラミックス再処理プロセス試験結果のまとめを図4に示す。

【0042】

これまで示したリチウムセラミックスの再処理プロセスの改良点として図4に示す問題点1~4を解決することができる。まず《溶解工程》は、Li成分のみを回収する方式に替えたため有機酸を使う必要がなくなった。次に《精製工程》は、キレート剤 (8-Hydroxyquinolinol) 添着吸着剤を用いて、高温Li溶液中の ^{60}Co 等の放射化不純物の高度除染が可能となり、さらにリチウム成分とチタン成分の低温固相反応の条件を見出し、Li成分 (^6Li 含む) 及びTi成分を固体粉末で添加できるため、 $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ 比及びLi/Ti比を調整する《成分調整工程》の計量管理が容易となり、Li微小球の成分制御と組成管理を高度化できた。最終工程の《微小球造粒工程》では、従来のゾルゲル法に替わり、低コストで量産が可能な「転動造粒法」の採用により、有機廃液の発生などの問題も解消できることとなった。

【0043】

以上のように本実施例の成分調整工程(4)によれば、

- ・粉末混合法によって、計量管理が容易
- ・低温固相反応進行
- ・低コストで量産が可能

というメリットが得られる。

【0044】

図5は、リチウムセラミックス微小球製造用の転動造粒装置100を示す。この転動造粒装置100は、仮焼加熱機能付加転動造粒装置として構成される。

【0045】

リチウムセラミックス微小球製造用の転動造粒装置100は、仮焼用電気炉101、転造造粒部102、電源・制御系103、排ガス処理系104、リチウムセラミックス原料投入機構105、造粒バインダー投入機構106、造粒体回収機構107およびシャッター機構108から構成される。

【0046】

仮焼用電気炉101は、リチウムセラミックス原料投入機構105が連結され、前述したリチウム造粒製造用粉末がリチウムセラミックス原料として投入される電気炉本体111、その周囲に設けたヒータ112、更に外側の外枠体113から構成される。

【0047】

投入されたリチウム造粒製造用粉末は、ヒータ112によって加熱され、水分が除去される。このように、仮焼用電気炉101は、リチウム造粒製造用粉末を仮焼加熱し、水分除去する仮焼熱水分除去手段として構成される。

【0048】

10

20

30

40

50

仮焼加熱され、水分が除去されたリチウム造粒製造用粉末は、シャッター機構 108 によって制御されながら転動造粒部 102 に移送される。転動造粒部 102 は、本体 114、本体 114 の底部に配置した回転翼 116 および回転翼 116 を回転させる回転軸 115 を備える。本体 114 は、シャッター機構 108 を介して仮焼用電気炉 101 に接続されると共に、造粒バインダー投入機構 106 に接続される。

【0049】

移送されたリチウム造粒製造用粉末は、造粒バインダー投入機構 106 から投入されたバインダーと混合され、回転する回転翼 116 によって転動され、造粒化される。このようにしてリチウムチタネート (Li_2TiO_3)、リチウムシリケート (Li_2SiO_3 , Li_4SiO_4)、リチウムジルコネート (Li_2ZrO_3 , Li_4ZrO_4)、あるいはリチウムアルミネート (LiAlO_2) のリチウムセラミックス微小球を形成する。

10

【0050】

形成されたリチウムセラミックス微小球は、造粒体回収機構 107 から回収される。このように、転動造粒部は、リチウムセラミックス微小球を形成する転動造粒手段として構成される。

【0051】

仮焼用電気炉 101 および転動造粒部 102 は、電源・制御系 103 によって加熱、回転、投入制御がそれぞれなされる。

【0052】

20

また仮焼用電気炉 101 の電気炉本体 113 および転動造粒部 102 の本体 114 はそれぞれ配管 121, 122 を介して排ガス処理系 104 に接続されており、排ガスは排ガス処理系 104 で処理されて排気される。

【0053】

このように、製造したリチウム造粒体製造用粉末は、仮焼加熱水分除去手段によって仮焼加熱され、水分が除去され、転動造粒されて、リチウムチタネート (Li_2TiO_3)、リチウムシリケート (Li_2SiO_3 , Li_4SiO_4)、リチウムジルコネート (Li_2ZrO_3 , Li_4ZrO_4)、あるいはリチウムアルミネート (LiAlO_2) のリチウムセラミックス微小球が製造される。

【0054】

30

以上のように、本実施例によれば、上述のいずれかの製造方法によって製造したリチウム造粒体製造用粉末を仮焼加熱し、水分を除去する仮焼加熱水分除去手段を備え、仮焼加熱水分除去したリチウム造粒体製造用粉末を転動して造粒する転動造粒手段を備え、上述に示すリチウムチタネート (Li_2TiO_3)、リチウムシリケート (Li_2SiO_3 , Li_4SiO_4)、リチウムジルコネート (Li_2ZrO_3 , Li_4ZrO_4)、あるいはリチウムアルミネート (LiAlO_2) のリチウムセラミックス微小球を造粒することを行う。

【図面の簡単な説明】

【0055】

40

【図1】本発明の実施例のフローを示す図。

【図2】 $2\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{TiO}_3$ 常温粉碎混合物が常温固相反応により LiTiO_x を生成していることを示す XRD 測定結果を示す図。

【図3】 $2.4\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{TiO}_3$ 混合物が 1000 空中加熱によって $\text{Li}_2\text{TiO}_3 + \text{Li}_4\text{TiO}_4$ 混合相生成していることを示す XRD 測定結果を示す図。

【図4】本実施例であるリチウムセラミックス再処理プロセス試験結果のまとめを、本発明のリチウムセラミックスの代表としてリチウムチタネート (Li_2TiO_3) で示す図。

【図5】リチウムセラミックス微小球製造用の転動造粒装置の構成を示す図。

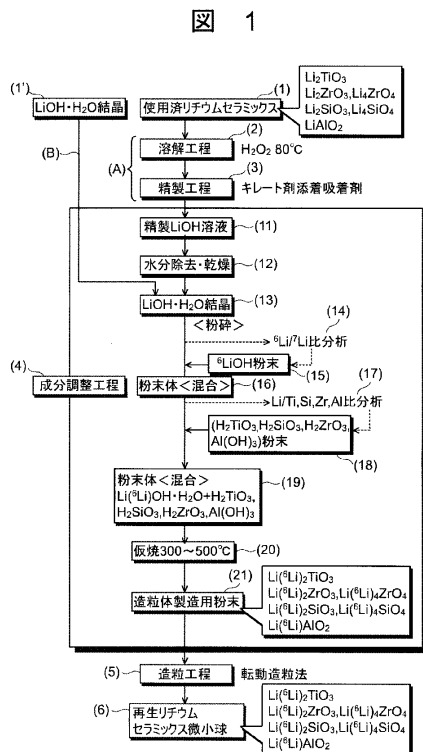
【符号の説明】

50

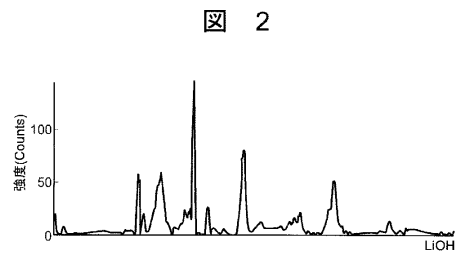
【0056】

(1) ...使用済 Li_2TiO_3 、(1') ... $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 結晶、(2) ... 溶解工程、(3) ... 精製工程、(4) ... 成分調整工程、(5) ... 造粒工程、(6) ... 再生 Li_2TiO_3 微小球、(11) ... 精製 LiOH 溶液、(12) ... 水分除去・乾燥、(13) ... $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 結晶、(14) ... ${}^6\text{Li} / {}^7\text{Li}$ 比分析、(15) ... ${}^6\text{LiOH}$ 粉末、(16) ... 粉末体 <混合>、(17) ... Li / Ti 比分析、(18) ... (H_2TiO_3) 粉末、(19) ... 混合粉末体 $\text{Li}({}^6\text{Li})\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O} \& \text{H}_2\text{TiO}_3$ 、(20) ... 仮焼 $300 \sim 500$ 、(21) ... 造粒体製造用粉末 $\text{Li}({}^6\text{Li})_2\text{TiO}_3$ 。

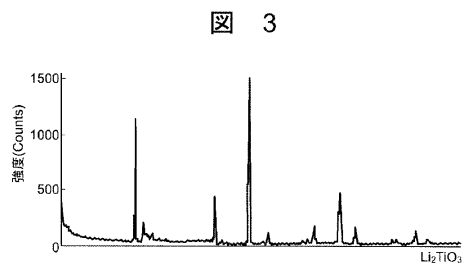
【図1】



【図2】



【図3】



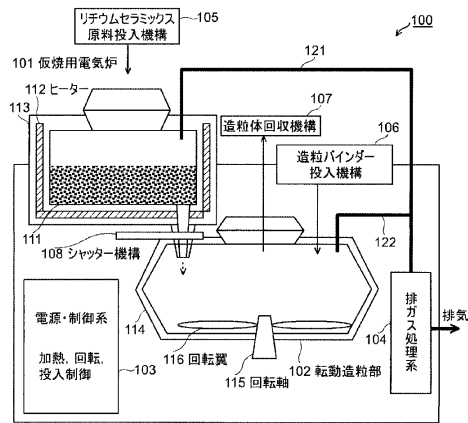
【図4】

図 4

再処理方法	従来法	本実施例による改良法
工程	湿式溶解、炭酸塩回収、ゾルゲル法	湿式溶解、高度除染、低温固相仮焼、乾動造粒法
使用済増殖剤	使用済 Li_2TiO_3	使用済 Li_2TiO_3 H_2O_2 溶解
溶解工程	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{クエン酸}$ <溶解> Li&Ti成分 有機酸溶解 問題点1	H_2O_2 <不溶解> <溶解> Li成分 Ti成分 高pH-LiOH溶液 廃棄 (pH調整)
精製工程	(高度除染法なし) CO_3^{2-} Li_2CO_3 沈殿回収 間接法: 低効率 問題点2	キレート吸着剤 → 放射化 高度除染 DF~10,000 不視物 Dry-up LiOH<粉末> Li回収率 >90~95% 問題点3
成分調整工程	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{TiO}_2$ 沈殿分離 → 廃液 ^{6}Li $^{6}\text{Li}/\text{Li}$ 比調整 Li/Ti 比調整	$^{6}\text{Li}/\text{Li}$ 比調整 Li/Ti 比調整 混合仮焼300~500°C Li_2TiO_3 前駆体(粉末) バインダー 乾動造粒法 低コスト量産
造粒工程	仮焼~800°C Li_2TiO_3 (粉末) ゾルゲル法 造粒体 有機溶媒廃液 有機廃液発生 問題点4	造粒体 焼成800~1,200°C Li_2TiO_3 pebble
微小球再生	Li_2TiO_3 pebble	

【図5】

図 5



フロントページの続き

- (72)発明者 林 君夫
茨城県東茨城郡大洗町成田町4002番地
機構 大洗研究開発センター内
独立行政法人日本原子力研究開発
- (72)発明者 中村 和
茨城県水戸市堀町1044
株式会社化研内
- (72)発明者 根本 忠洋
茨城県水戸市堀町1044
株式会社化研内
- (72)発明者 蓼沼 克嘉
茨城県水戸市堀町1044
株式会社化研内

審査官 田澤 俊樹

- (56)参考文献 特開2001-213623(JP,A)
特開2001-216962(JP,A)
特開2001-196061(JP,A)
特開2003-160328(JP,A)
特開2004-143036(JP,A)
特開2001-278623(JP,A)
特開2002-211925(JP,A)
特開2005-239460(JP,A)
特開2005-239461(JP,A)
特開平11-228130(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01G 1/00 - 99/00
C01B 33/00 - 33/46
C01F 1/00 - 17/00
B01J 2/00 - 2/30