

置換クロマトグラフィー法による リチウム同位体分離に関する研究

Fundamental Study on Isotope Separation of
Lithium Isotopes by Displacement Chromatography

杉山 貴彦



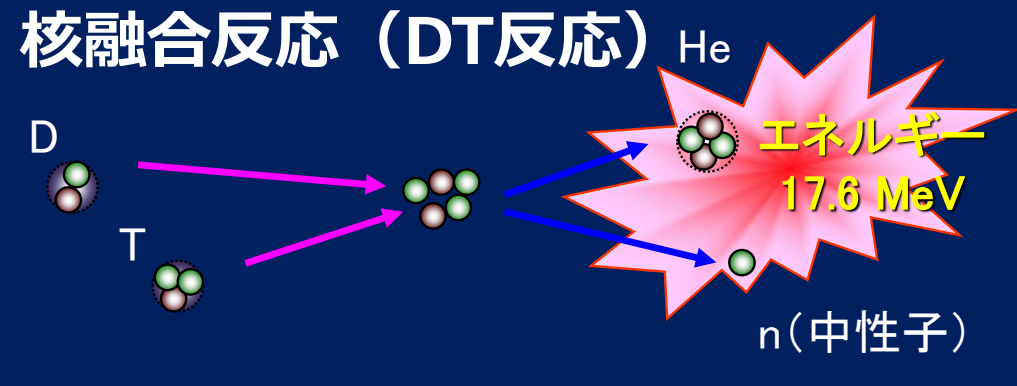
名古屋大学大学院工学研究科
総合エネルギー工学専攻

はじめに

リチウムは、地表では、火成岩や塩湖かん水中に多く含まれ、海水中にもわずかに含まれる。リチウムは、ガラスや陶器の原料、二次電池の材料、医薬品など広い分野で使用されており、ますます希少性が高まると考えられる。

リチウムの安定同位体は ${}^6\text{Li}$ および ${}^7\text{Li}$ であり、その天然存在比はそれぞれ7.5%と92.5%である。同位体濃縮されたリチウムは、PWR冷却材のpH調製剤、DT核融合のブランケット材、溶融塩原子炉の溶融塩、中性子検出用シンチレータなどへの使用が期待される。

本講演では、名古屋大学で行っているリチウムの同位体分離に関する研究の概要を紹介する。

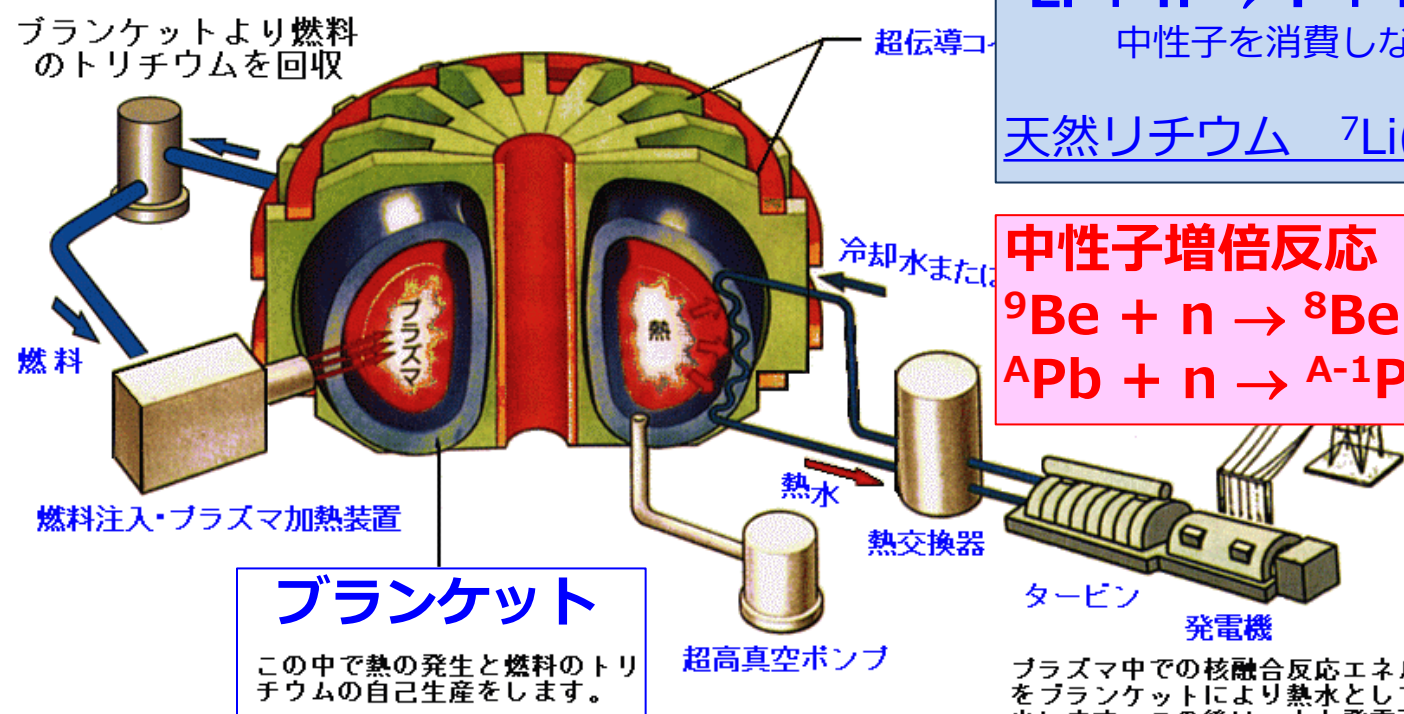


トリチウム

最大エネルギー18.6 keVのβ線放射体, 半減期12.3年, 自然界に普遍的に存在

天然存在比
 D: 150 ppm, **T: $10^{-18} \sim 10^{-17}$**

エネルギー取り出しのイメージ



リチウム(Li)からTを創る

${}^6\text{Li} + n \rightarrow \text{T} + \text{He} + 4.8 \text{ MeV}$
 中性子を消費, 発熱反応

${}^7\text{Li} + n \rightarrow \text{T} + \text{He} + n' - 2.5 \text{ MeV}$
 中性子を消費しない, 吸熱反応

天然リチウム ${}^7\text{Li}(92.5\%), {}^6\text{Li}(7.5\%)$

中性子増倍反応

${}^9\text{Be} + n \rightarrow {}^8\text{Be} + 2n - 2.5 \text{ MeV}$
 $A\text{Pb} + n \rightarrow A-1\text{Pb} + 2n - 7.0 \text{ MeV}$

プラズマ中での核融合反応エネルギーをブランケットにより熱水として取り出します。この後は、火力発電所と同様な方法で発電します。

核融合炉におけるLiの消費量

トリチウム消費量の経験的推算式

$$C_T = 55.7 P_f f_d \quad (\text{g/年})$$

P_f : 核融合反応出力(MW)

f_d : 設備稼働率(-)

実用炉クラス

$$P_f = 2500 \text{ MW (1 GWe)}$$

$$f_d = 0.8$$

$$C_T = 111400 \text{ g/年}$$

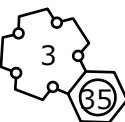
→ (年間約**100 kg**)

トリチウムとリチウムの質量数の比を乗じ、炉全体のTBRを1.1と仮定すると、必要な ${}^6\text{Li}$ の量は**年間約250 kg**

※ただし、リチウムの使用効率、中性子やトリチウムの漏れ、トリチウムの回収効率を考えると、この数倍は必要と考えられる。

${}^6\text{Li}$ の濃縮割合を90 %とし、天然存在割合7.5 %を考慮すると、同位体分離処理量としては**年間約3 t (8 kg/日, 6 g/min)**

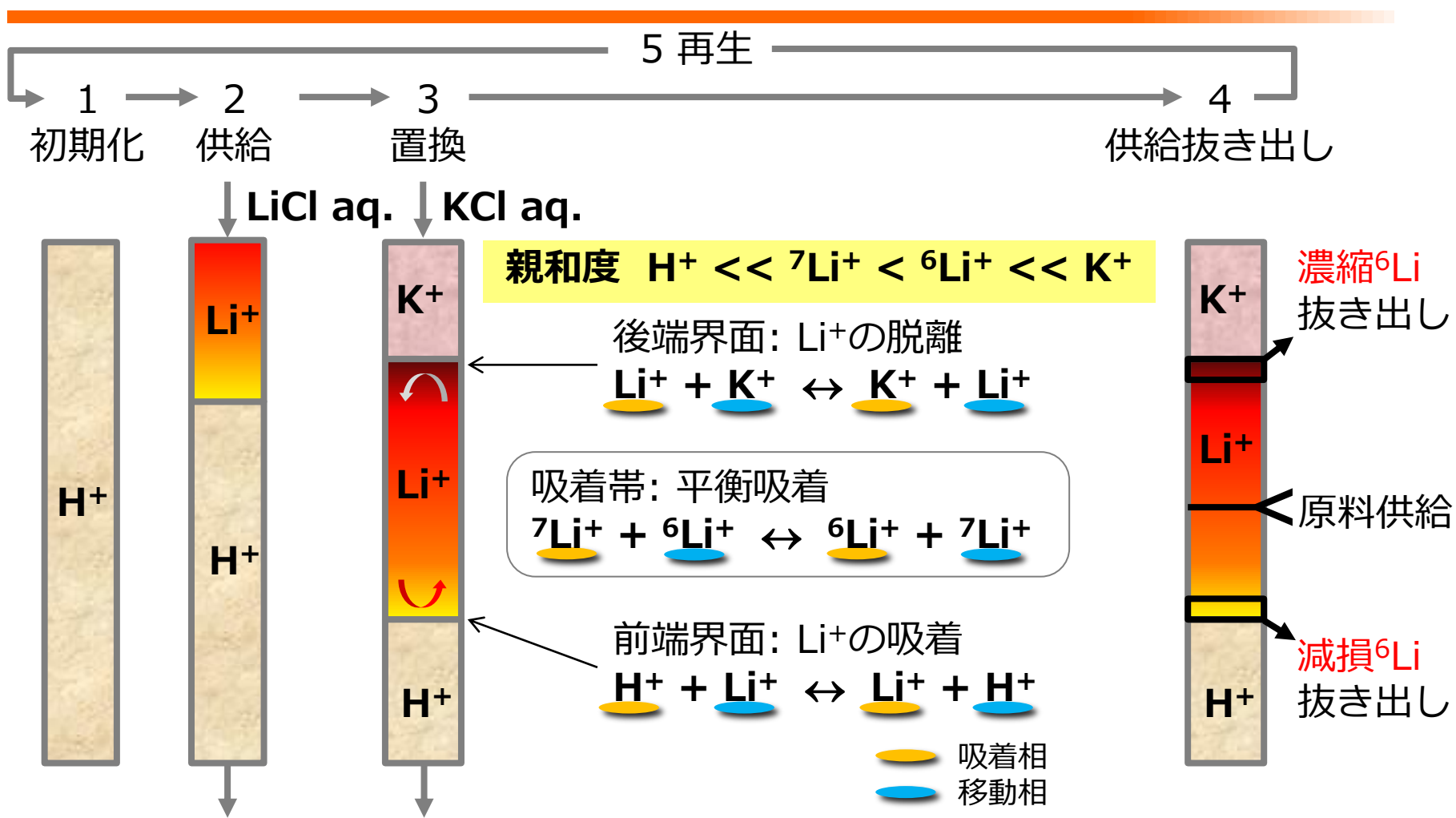
世界の電力消費量 1000 MW級発電所 約2500基分 **年間7500 t**



リチウムの同位体分離法

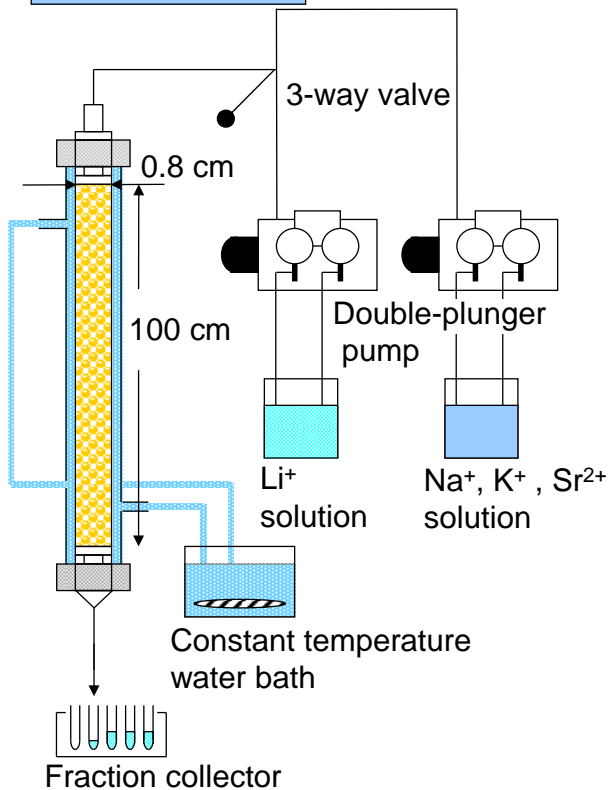
方法	原理	特長	問題点
アマルガム法	リチウムアマルガムとリチウム化合物水溶液との間の同位体交換平衡を利用.	分離係数1.02~1.07. 工業化されている唯一の方法.	水銀を使用する.
分子蒸留法	同位体間の蒸気圧の差を利用.	気相に ${}^6\text{Li}$ が濃縮. 分離係数1.05~1.08. 気相 10^{-4} Torr.	エネルギー消費が大. スケールアップが困難.
イオン交換法	イオン交換体と溶液の間の同位体交換平衡を利用.	イオン交換体内に ${}^6\text{Li}$ が濃縮. 分離係数1.001~1.01. スケールアップが容易.	分離係数が小さい.
電気泳動法 (溶融塩法)	電場により ${}^6\text{Li}$ と ${}^7\text{Li}$ の泳動速度の差を利用.	陰極側に ${}^6\text{Li}$ が濃縮.	エネルギー消費が大. 溶融塩を使うため高温材料の選定が困難.
溶媒抽出法	クラウンエーテル(有機溶媒溶液)と水溶液間の同位体交換平衡を利用.	クラウンエーテル中に ${}^6\text{Li}$ が濃縮. 分離係数1.01~1.06.	還流操作が困難. 薬剤が高価. 分離係数が小さい. 工業化が困難.
グラファイトインターカレート法	グラファイトに対する ${}^6\text{Li}$ の選択的インターカレート. Li-GIC内の ${}^6\text{Li}$ と ${}^7\text{Li}$ の移動速度の差の利用.	分離係数: 1.007~1.025	分離係数が小さい. スケールアップ、工業化が困難.
リン酸ジルコニウムによるクロマト分離法	リン酸ジルコニウムへLiを吸着させた際の、 ${}^6\text{Li}$ と ${}^7\text{Li}$ の同位体効果を利用.	分離係数1.02~1.03	分離係数が小さい. スケールアップが困難.
電気化学的酸化還元法	低融点金属 (Sn, Zn, Ga等) へLiを電気化学的に挿入した際の、 ${}^6\text{Li}$ と ${}^7\text{Li}$ の同位体効果の差を利用.	分離係数1.002~1.02	分離係数が小さい. スケールアップが困難.

置換クロマトグラフィー法



置換クロマトグラフィー法は、溶離クロマトグラフィーと異なり、吸着帯の展開中、界面が広がらずに鋭い形状が保持される。このため、展開とともに濃度が薄くなることは無く、分取目的に優れている。

実験装置



実験条件

樹脂	Cryptand (2 _B ,2,1) polymer Merck 製, 平均粒径 350 μm
カラム	内径 0.8 cm, 長さ 100 cm
充填長	97.3 cm
充填率	0.39
温度	293, 313 K
流量率	0.1, 0.3, 0.5 cm ³ /min
Li 溶液	CH ₃ COOLi LiCl LiI メタノール溶液 0.5 mol/l
展開剤	CH ₃ COONa CH ₃ COOK SrCl ₂ KI メタノール溶液 0.25, 0.5 mol/l

Li, 展開剤濃度: 原子吸光計
同位体存在比: ICP-質量分析計
により測定



高分解能二重収束型質量分析器
Finnigan, MAT ELEMENT
分析可能範囲: 5~260 Da
(amu)
解像度: R = 300, 3000, 7500
[M/ΔM]

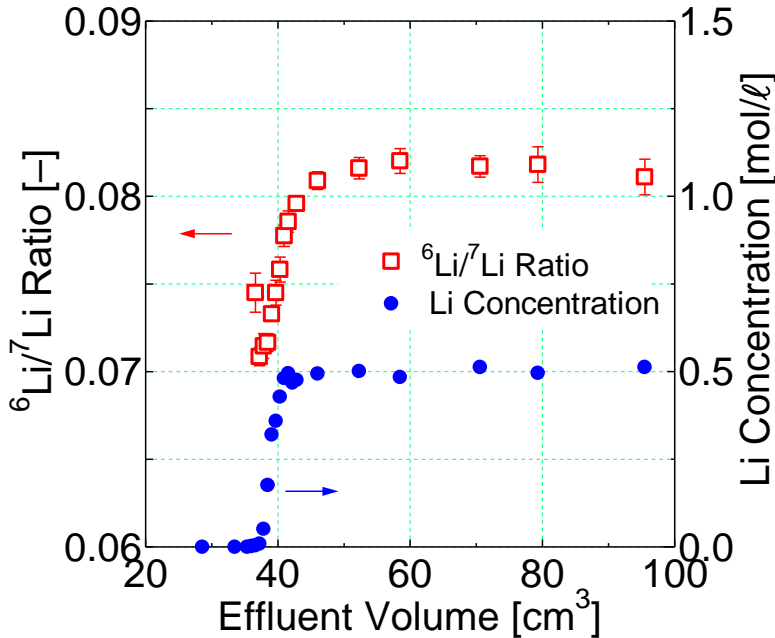
	クリプタンド樹脂 Cryptand(2 _B ,2,1)	陽イオン交換樹脂	
		TITECH-H1 *	TITECH-H2 *
樹脂粒径 (μm)	350	60	100
樹脂構造	ゲル型	ポラス型(多孔性)	ゲル型
粒内拡散係数 (cm ² /s)	1.7x10 ⁻⁷	1.9x10 ⁻⁶ (1)	5.2x10 ⁻⁷ (3)
濃縮係数 (-)			
HETP (cm)			

* 東京工業大学原子炉工学研究所試作
(1) H. Araki, Y. Enokida and I. Yamamoto, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **35** [10], 692 (1998)
(2) 岡本 倫明, 名古屋大学修士論文 (1997)
(3) 小西 輝, 名古屋大学修士論文 (1998)

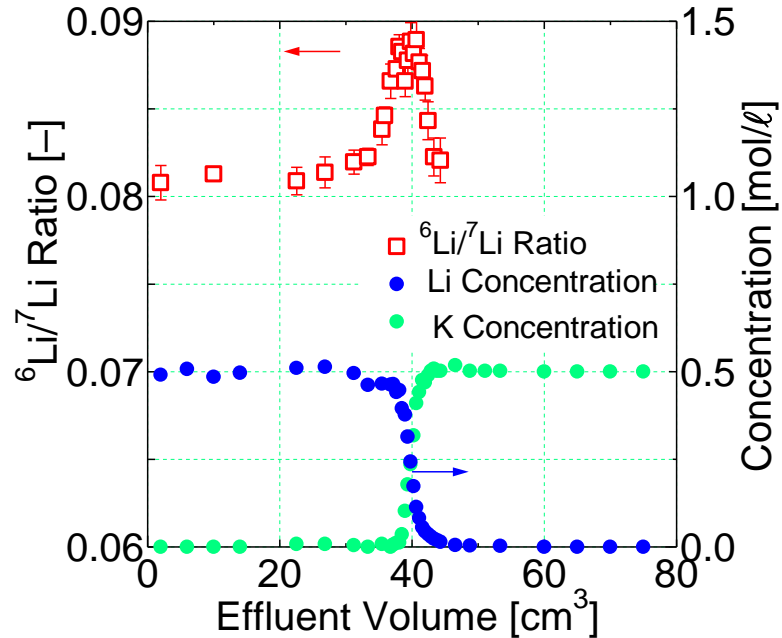


測定結果

界面がシャープに形成されること、メタノールへの溶解度が高いこと、展開時に沈殿を生成しないこと等を条件に、リチウム溶液と展開剤の組み合わせを実験的に模索した。CH₃COOLi - CH₃COOK, LiI - KI, LiCl - SrCl₂ · 6H₂O



CH₃COOLi 0.5 mol/l, $v = 0.5 \text{ cm}^3/\text{min}$



CH₃COOLi - CH₃COOK 0.5 mol/l, $v = 0.5 \text{ cm}^3/\text{min}$

図 Li濃度および同位体存在比測定結果

前端界面: ⁷Liが濃縮

後端界面: ⁶Liが濃縮

基礎式と解析方法

溶液相の拡散移流方程式

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = E \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} - u \frac{\partial C_i}{\partial z} - \frac{k_s a_v}{\varepsilon_v} \left(\frac{q_0 K_H^i C_i}{K_H^6 C_6 + K_H^7 C_7 + K_H^K C_K + C_H} - \bar{C}_i \right)$$

固相の吸脱着を表す式

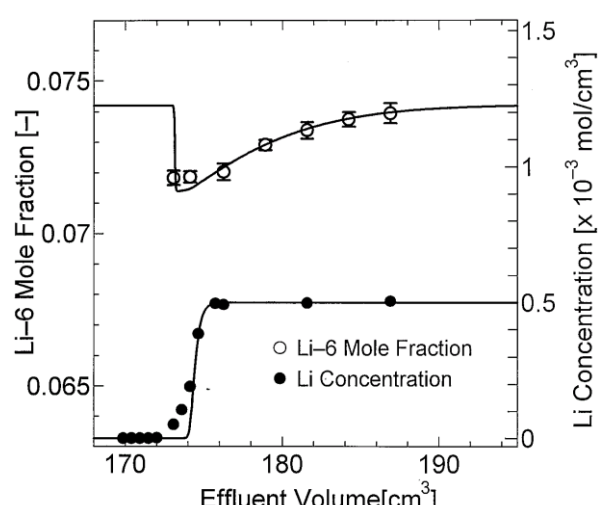
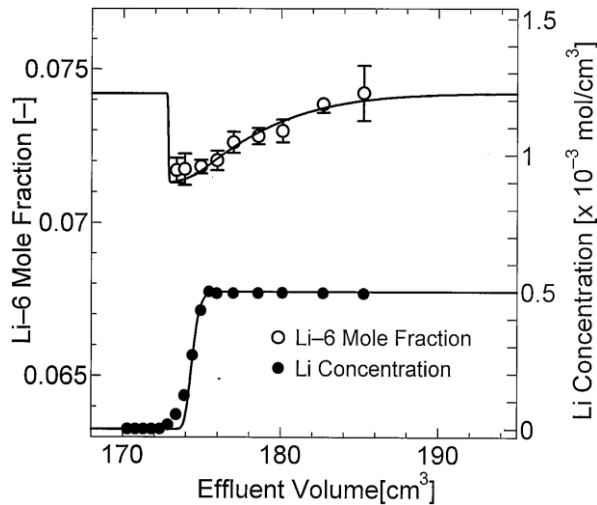
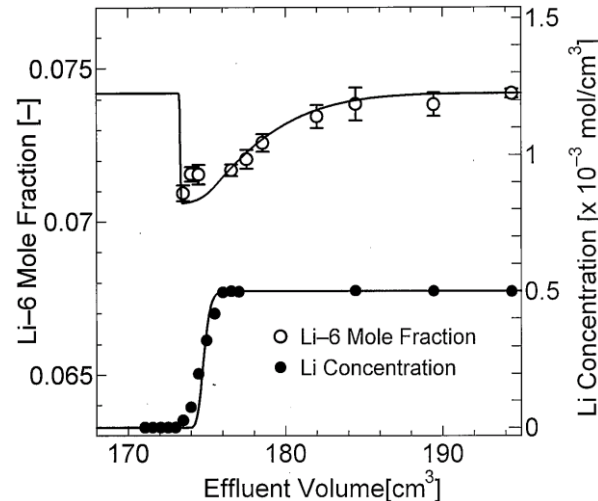
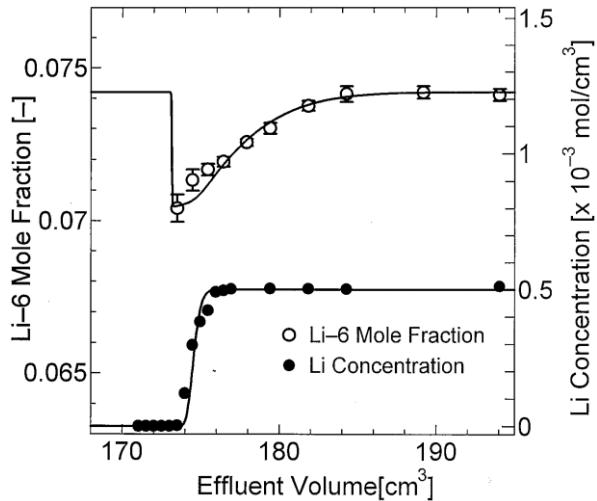
$$\frac{\partial \bar{C}_i}{\partial t} = k_s a_v \left(\frac{q_0 K_H^i C_i}{K_H^6 C_6 + K_H^7 C_7 + K_H^K C_K + C_H} - \bar{C}_i \right)$$

C_i : 溶液相濃度, t : 時間, E : 分散係数, z : カラム内位置, u : 線速度,
 k_s : 物質移動係数, a_v : 反応面積, ε_v : 空隙率, q_0 : 吸着容量,
 K_H^i : 水素に対する選択係数, \bar{C}_i : 吸着相濃度

- ${}^6\text{Li}$, ${}^7\text{Li}$, K, Hの4成分とした.
- 無次元化, 規格化した後, 有限差分近似したこれらの非線形方程式をニュートン法を用いて数値的に解いた.
- 空間の差分では, 拡散項を中央差分, 移流項を風上差分し, 時間の差分では, クランクニ科尔ソン法を適用した.
- タイムステップは, クーラン条件を満たす様に小さくした.

分散係数と物質移動係数の評価

前端分析法により，濃度分布の測定値と計算値が一致するように，分散係数と物質移動係数を評価した。



$$E = \quad \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$$

Peclet数からの評価

$$Pe = \frac{d_p \bar{u}}{\varepsilon_v E} = 0.5 \quad (Re < 20)$$

$$E = 3.2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$D = \quad \text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$k_s a_v = \frac{15D}{r_p^2}$$

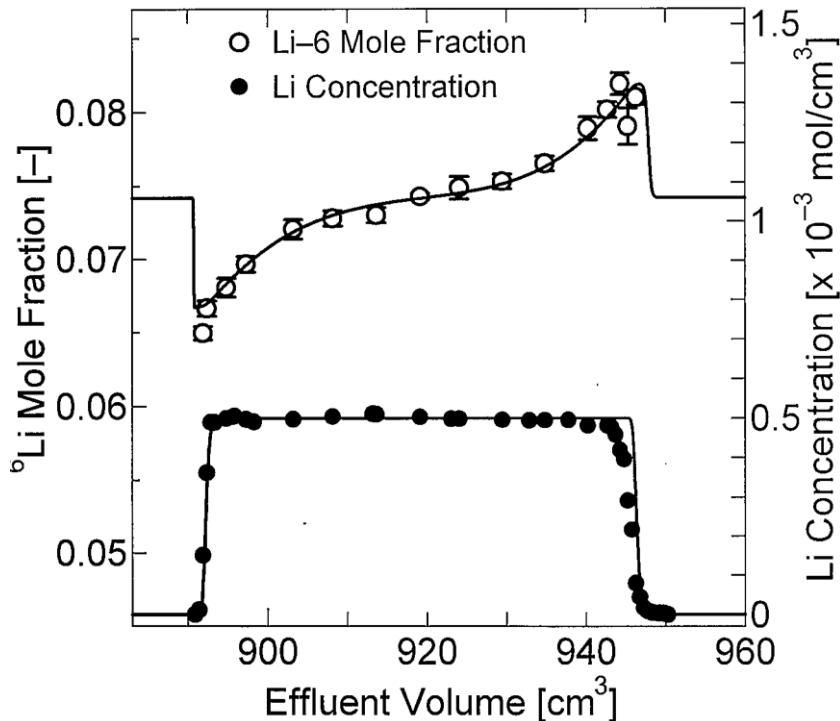
ストークス-アインシュタインの式

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r_s} = 8.9 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$$

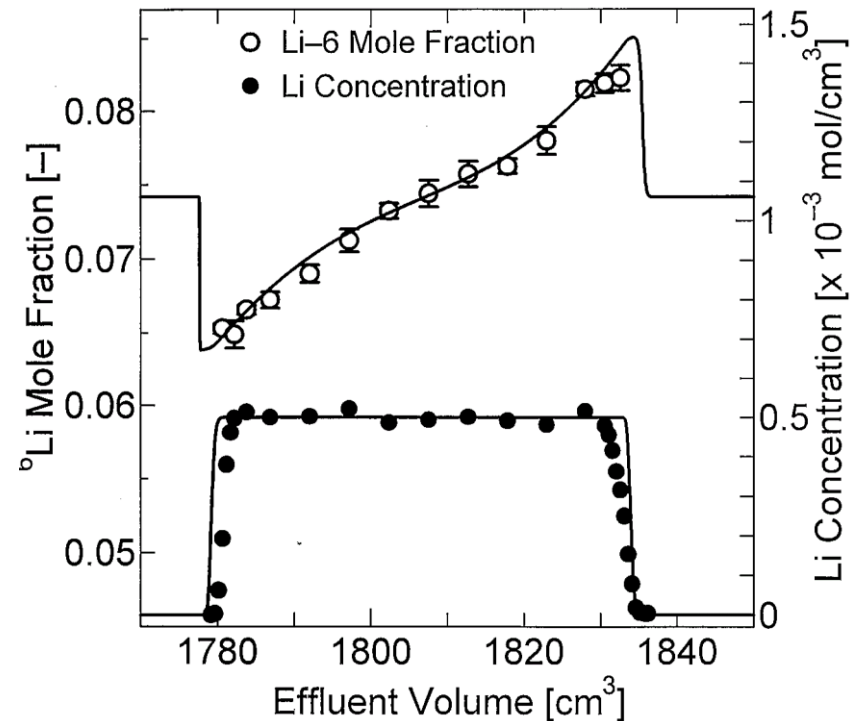


解析方法と計算コードの妥当性評価

得られた分散係数と物質移動係数を用いて、長距離展開した場合について、濃度分布の測定値と計算値を比較した。



展開距離 5 m の例



展開距離 10 m の例

濃度分布の測定値と計算値は十分に一致し、解析方法と計算コードの妥当性を確認した。

平衡分離係数と濃縮係数

平衡吸着



平衡分離係数

$$\alpha = \frac{\left\{ \left[{}^6\text{Li} \right] / \left[{}^7\text{Li} \right] \right\}_{\text{Ads.}}}{\left\{ \left[{}^6\text{Li} \right] / \left[{}^7\text{Li} \right] \right\}_{\text{Sol.}}}$$

Ads.: 吸着相 Sol.: 移動相

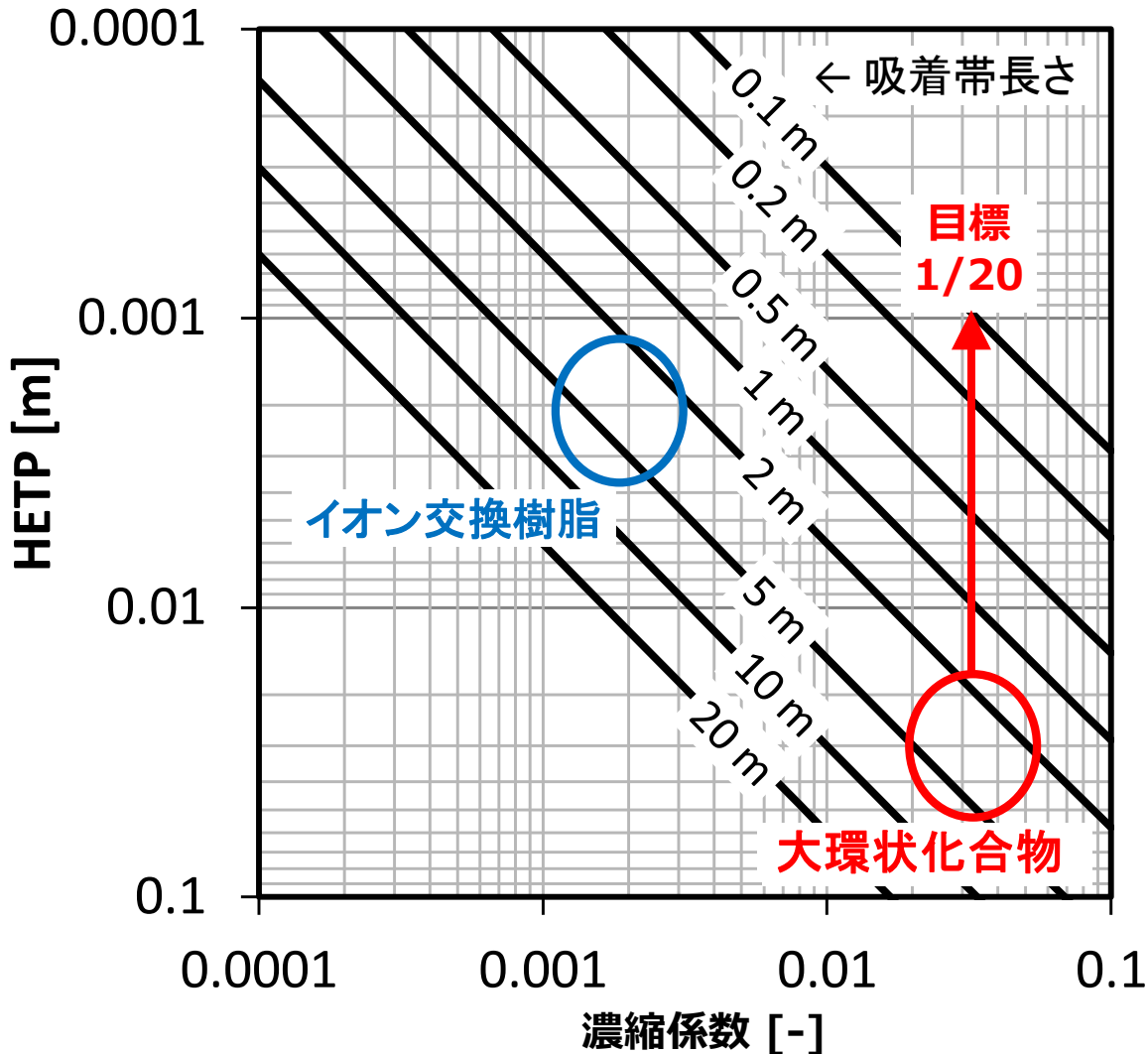
濃縮係数

$$\varepsilon = \alpha - 1$$

平衡分離係数の報告値

吸着剤	α	報告者	
イオン交換樹脂	Decalso	1.022	Taylor, Urey
	Dowex 50x10	1.0065	Gross
	Decalso	1.003~1.008	Session
	Dowex 50x12	1.0027	Blanco
	Dowex 50x2~24	1.0006~1.0038	Lee
	Diaion SK#1	1.000~1.006	Kakihana
	KU-2	1.0010~1.0055	Nikolaev
	TITEC-H1, TITEC-H2	1.001~1.006	M. Okamoto et al.
大環状化合物	Cryptand (2B,2,2)	1.014	D.L. Hughes
	Cryptand (2B,2,2)	1.034~1.047	M.A. Bush et al.
	B15C5	1.012~1.044	K. Nishizawa et al.
	B15C5	1.042	H.G. Spicer
	LOM-15C5	1.041	H.G. Spicer
	TOM-15C5	1.043	H.G. Spicer
	DC18C6	1.024	H.G. Spicer
	B15C5	1.0085~1.045	S. Fujine et al.
	Cryptand (2B,2,1)	1.04	R. Mitani et al.

${}^6\text{Li}$ の90%濃縮に必要な吸着帯の長さ



Height Equivalent to a Theoretical Plate

HETP (理論段相当高さ)

魅力的な
組み合わせ

大環状化合物

+

小粒径の
多孔質シリカ
ビーズ



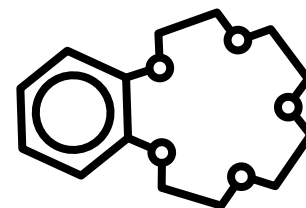
吸着剤の調製

吸着剤の調製

大環状化合物を分散させた有機溶剤を多孔質シリカビーズに含浸保持させて吸着剤を調整した。

材料

- Benzo-15-crown-5 (B15C5)化合物 (Merck Japan)
環径: 1.7 – 2.2 Å
Li⁺のイオン半径: 0.59 (4配位), 0.76 (6配位)
- 多孔質シリカビーズ
粒子径 : 60, 100, 250 μm
比表面積 : 270 m²g⁻¹
- 有機溶剤(和光純薬, Sigma-Aldrich)
キシレン, トルエン, ドデカン, シクロヘキサン, ヘキサン



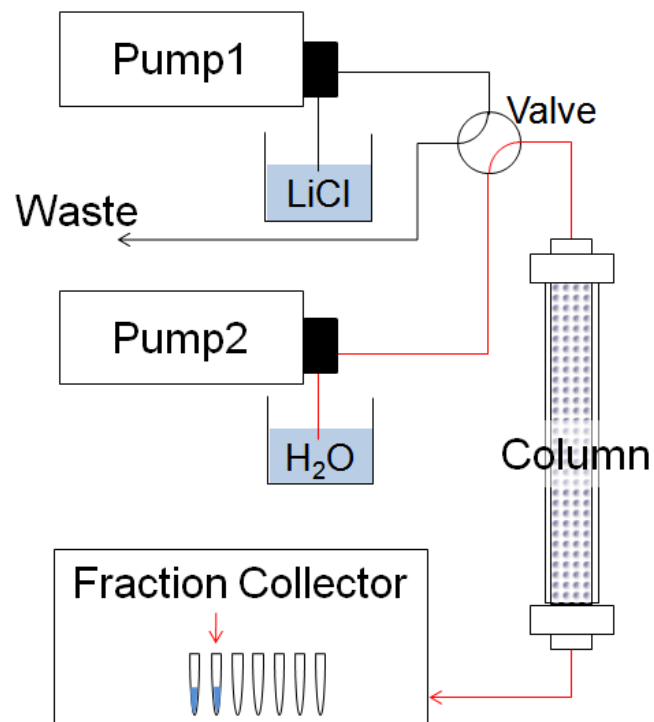
手順

1. 0.1 gのB15C5を0.5 gのキシレンに溶解させた。
2. キシレンをアセトンで希釈した。
3. 希釈したキシレン溶液に5 gの多孔質シリカビーズを浸漬した。
4. 40 °Cで減圧乾燥し, アセトンを揮発除去した。

クロマトグラフィー実験

実験装置

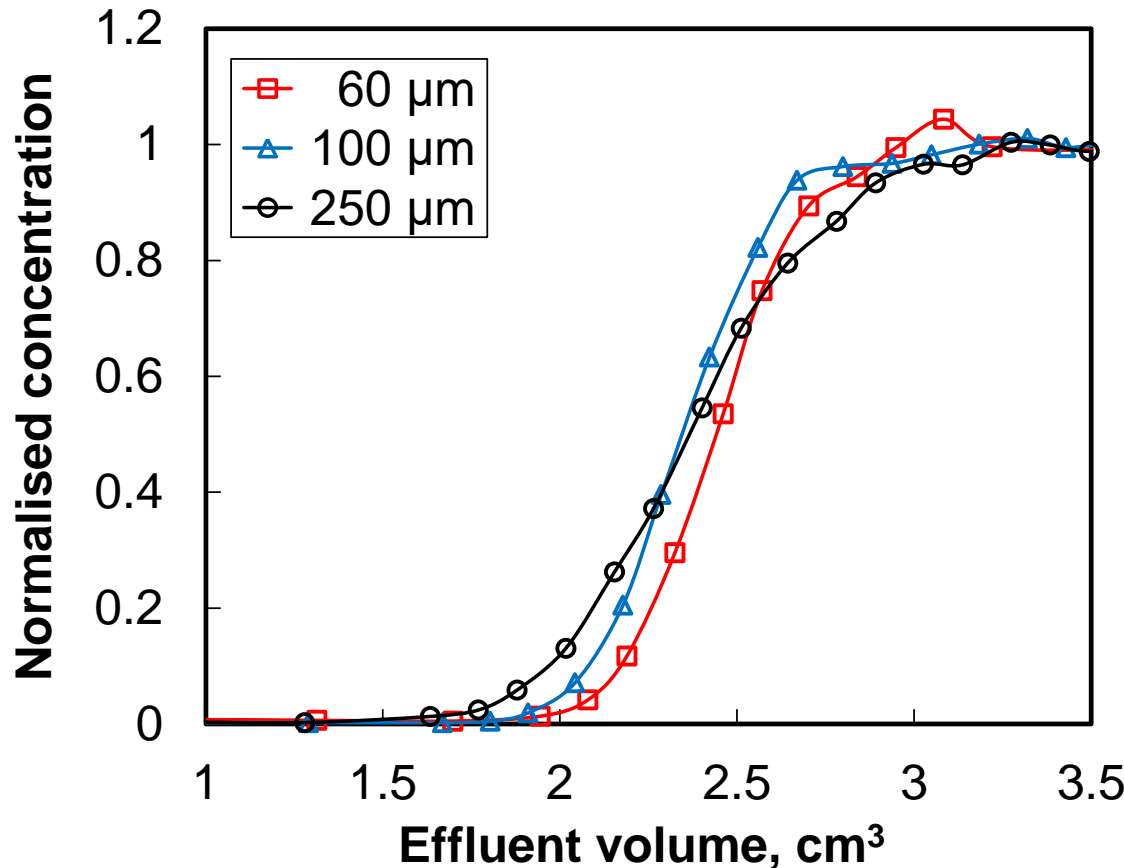
- 微量送液ポンプ
東京理科機械, KP-12-13
- ステンレス鋼製カラム
GLサイエンス, No. 6010-11045
有効充填長: 250 mm
内径: 4 mm
吸着剤充填重量: 2 g
- フラクションコレクター
東京理科機械, DC-1500



手順

1. 吸着剤を多量のイオン交換水により再生した。
2. 0.05 mol dm^{-3} のLiCl水溶液を $0.25 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ の流量で連続供給した。
3. 流出液を 0.1 cm^3 毎に分画採取した。
4. Li濃度を原子吸光光度計を用いて測定した。

クロマトグラム



破過体積

$$V = \int_0^{\infty} [1 - h(v)] dv$$

交換容量

$$q_0 = \frac{c_0(V - \varepsilon_v \pi r^2 h)}{\pi r^2 h}$$

$h(v)$: 破過曲線の関数

v : 流出体積

c_0 : 供給液中のLi⁺濃度

r : カラムの半径

h : カラムの長さ

吸着剤粒径, μm	60	100	250
空隙率	0.56	0.55	0.65
破過体積, cm ³	2.42	2.37	2.39
交換容量, 10 ⁻⁶ mol/cm ³			

HETP値の評価

HETP値の実験評価式

S. Fujine *et al.*, *Sep. Sci. Technol.*, **17**, 1545 (1982).

$$h = \left(\frac{c_0}{q_0 + \varepsilon_v c_0} \right) \frac{0.071 r_0^2}{\bar{D}} \bar{u} + \left(\frac{q_0}{q_0 + \varepsilon_v c_0} \right) \frac{0.133 r_0^2}{D(1 + 70 r_0 \bar{u})} + \frac{\varepsilon_v E}{\bar{u}}$$

粒内拡散

境膜拡散

軸方向分散

r_0 : 粒子半径

\bar{D} : 粒内拡散係数

\bar{u} : 空塔速度

D : 分子拡散係数

E : 分散係数

ストークス-アインシュタインの式

$$\bar{D} \approx D = \frac{kT}{6\pi\eta r_s} = 8.9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s} \text{ (20 } ^\circ\text{C)}$$

k : ボルツマン定数

T : 液体の温度

η : 水の粘度

r_s : リチウムイオンのストークス半径

d_p : 粒子直径

Peclet数

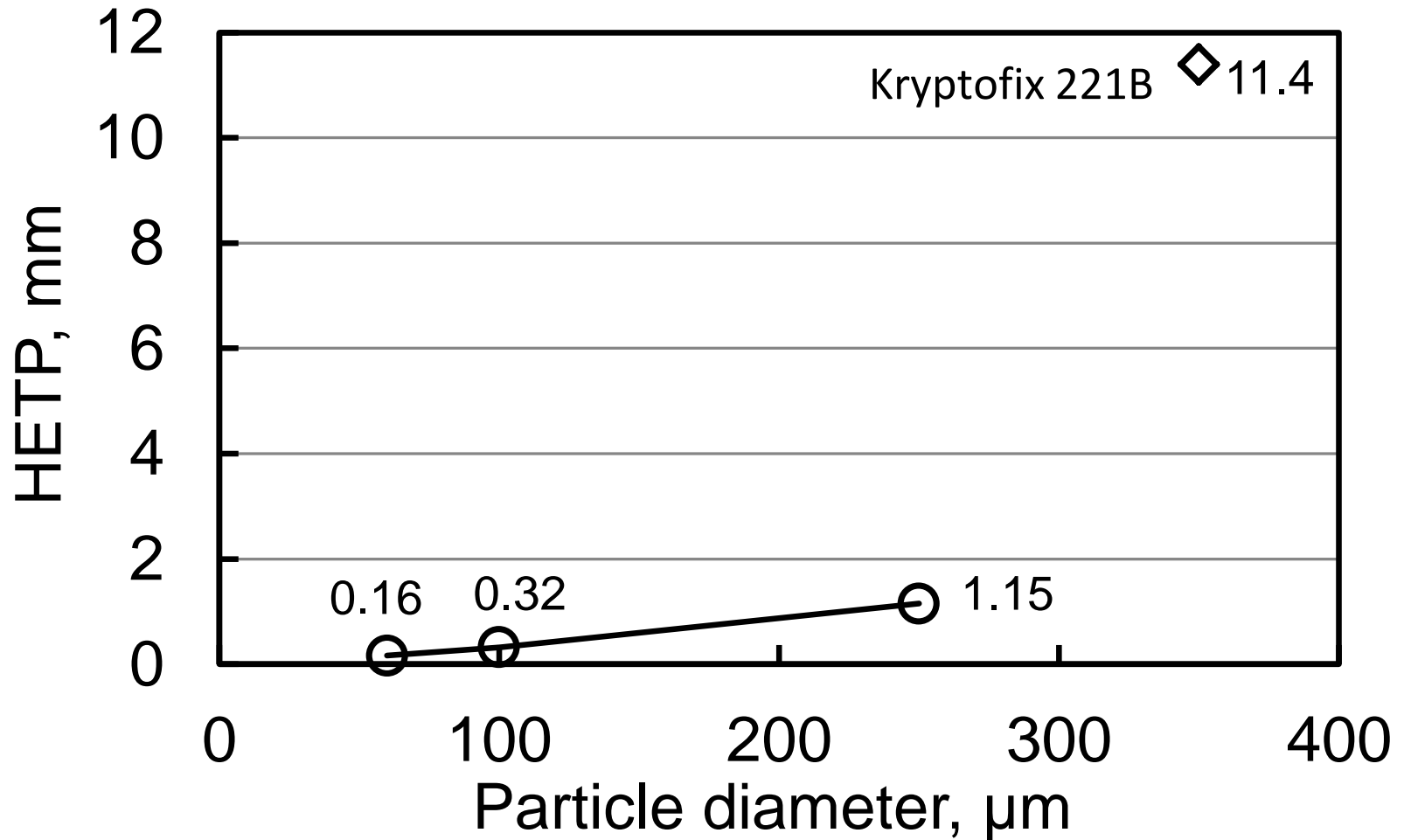
$$Pe = \frac{d_p \bar{u}}{\varepsilon_v E} = 0.5 \text{ (} Re < 20 \text{)}$$

$E = 7.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ (60 μm)

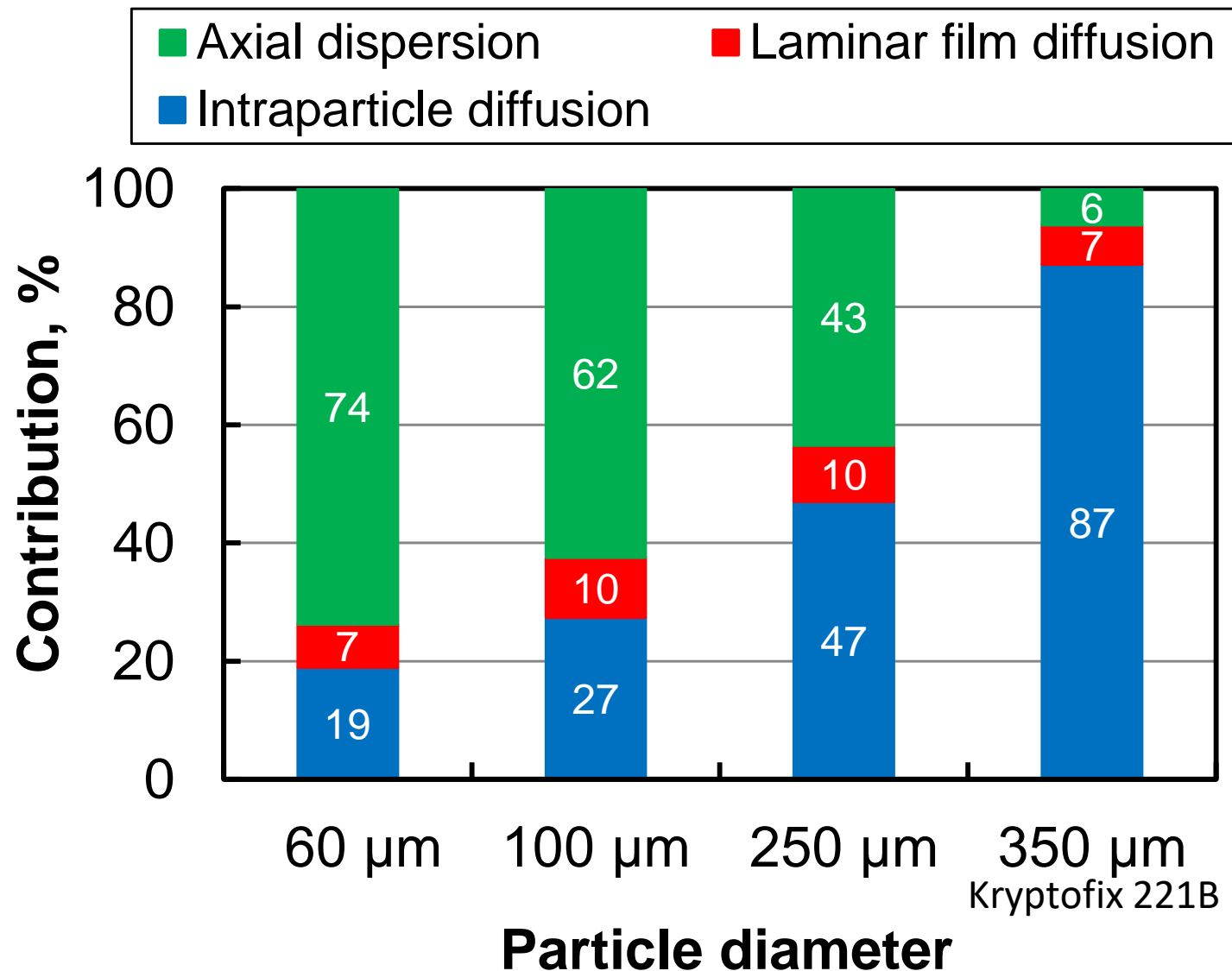
$1.2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ (100 μm)

$2.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ (250 μm)

異なる粒径のB15C5吸着剤のHETP値



物質移動抵抗のHETP値への寄与率



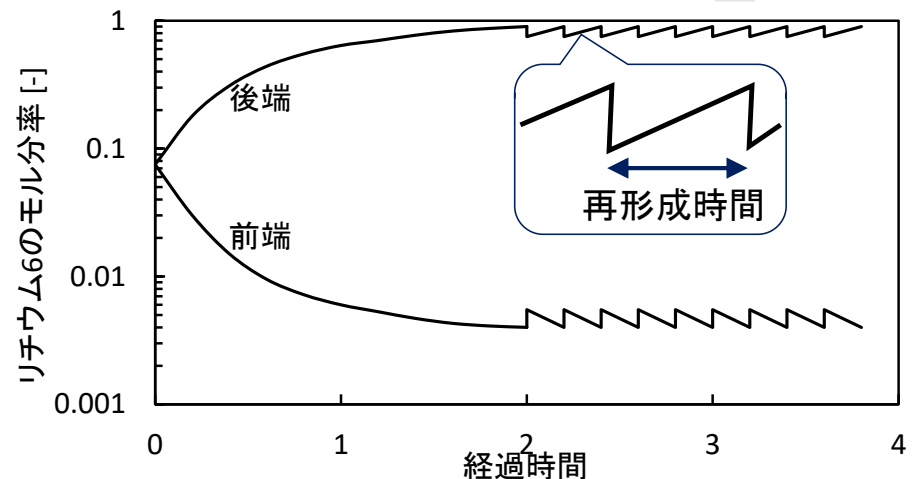


プロセス解析

プロセスの特徴と課題

核融合炉ブランケット材である **6リチウムの同位体濃縮** を目的として、**置換クロマトグラフィー法** の研究を行っている。これまで、吸着剤の開発、同位体分離実験、物質移動シミュレーションコードの開発を進めてきた。

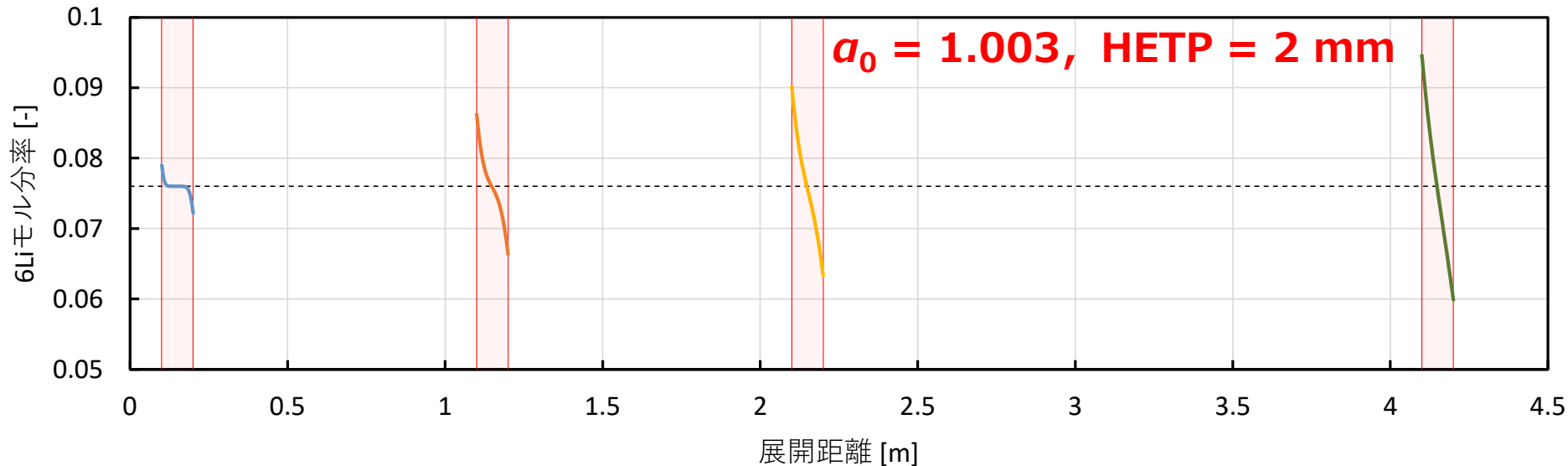
この方法では、原料の供給と製品の抜き出しは間欠的であり、抜き出しの諸条件が、製品の濃縮度と濃度分布の再形成に大きく影響する。



供給抜き出しの割合と濃縮流の割合が分離性能に及ぼす影響 を数値シミュレーションにより評価した。

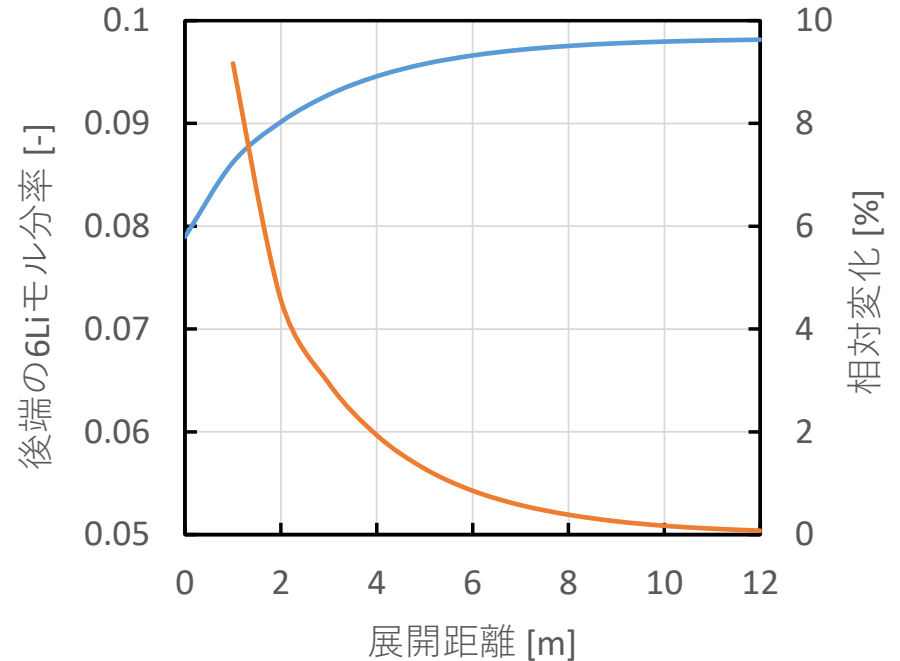
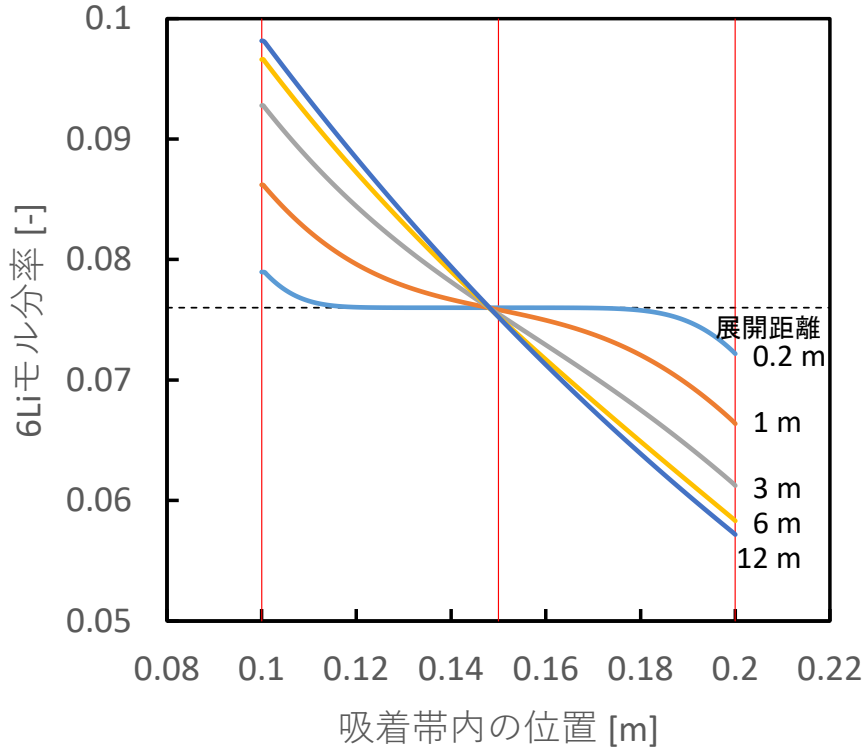
長距離展開に伴う濃度変化

カラム内径 8 mm, 陽イオン交換樹脂(TITEC-H1, 60 μm),
0.5 mol dm⁻³の酢酸Li溶液, 流量1.0 cm³min⁻¹, 吸着帯長さ10 cm



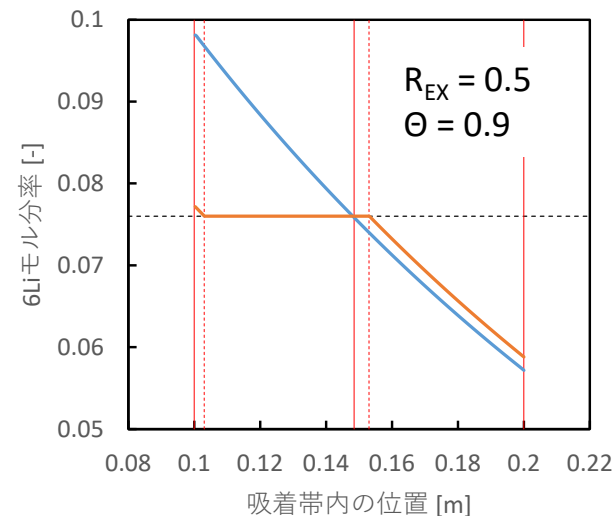
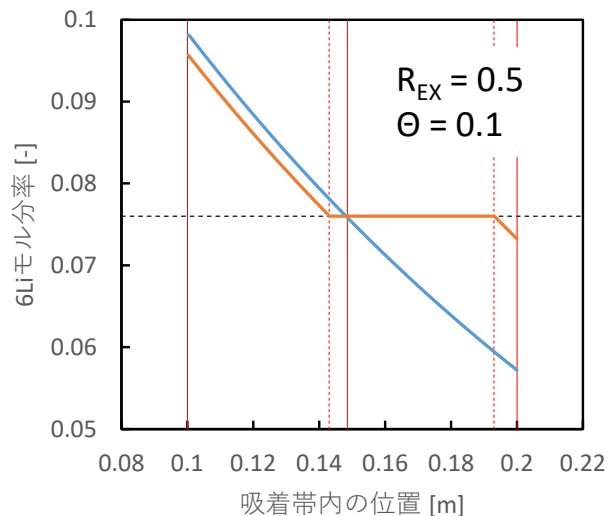
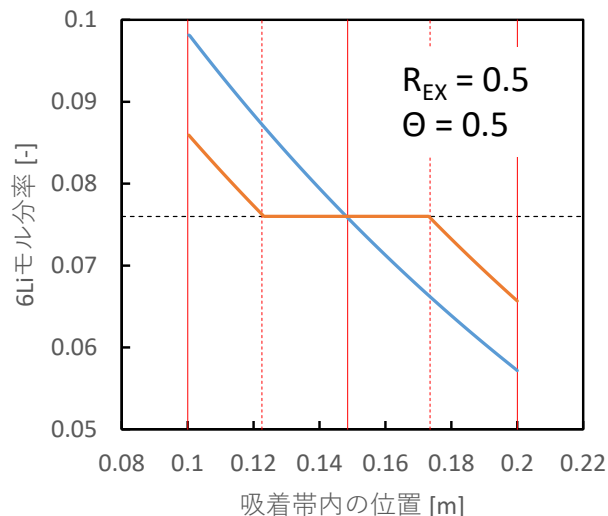
展開距離 12 mまで計算を行った。吸着帯界面は展開に伴って大きく広がらず、鋭い界面を保った。吸着帯後端に⁶Liが濃縮された。

長距離展開に伴う濃度変化



吸着帯内の濃度分布は、展開距離 12 mまででほとんど発達を終えて指数関数的となり、それ以上展開しても分布は変わらなかった。展開距離 11 mと12 mの濃度分布の相対変化は0.1 %未満となった。

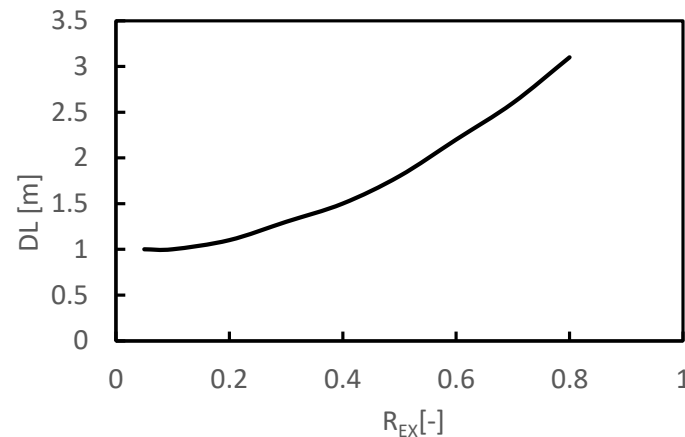
供給抜き出し操作の概要



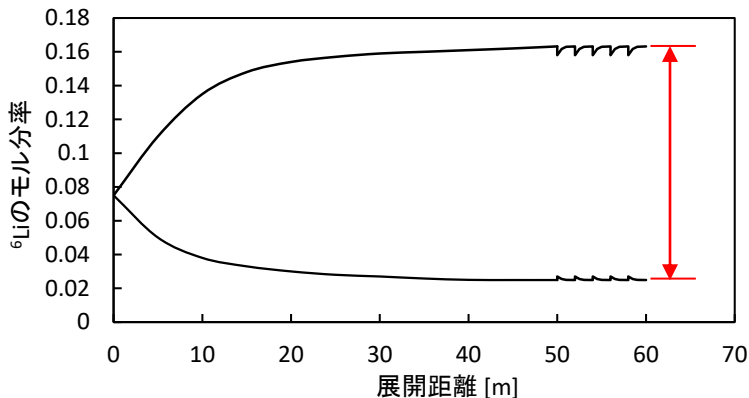
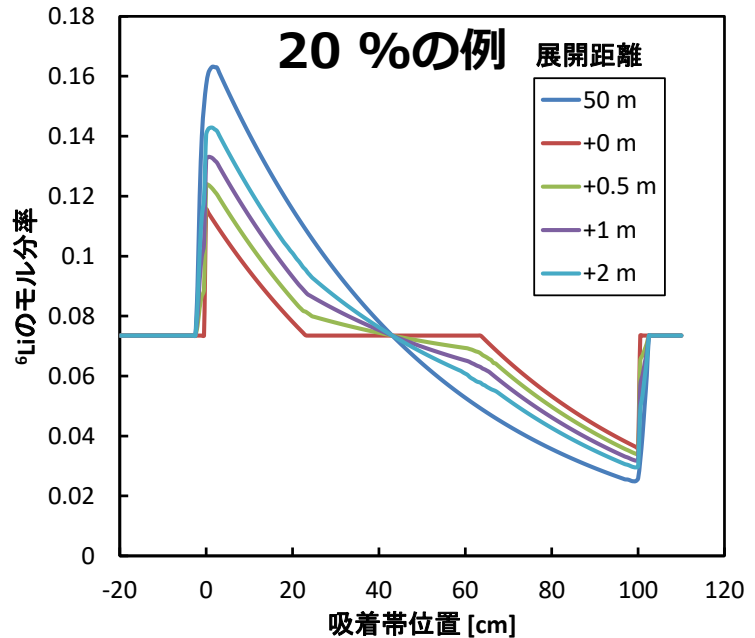
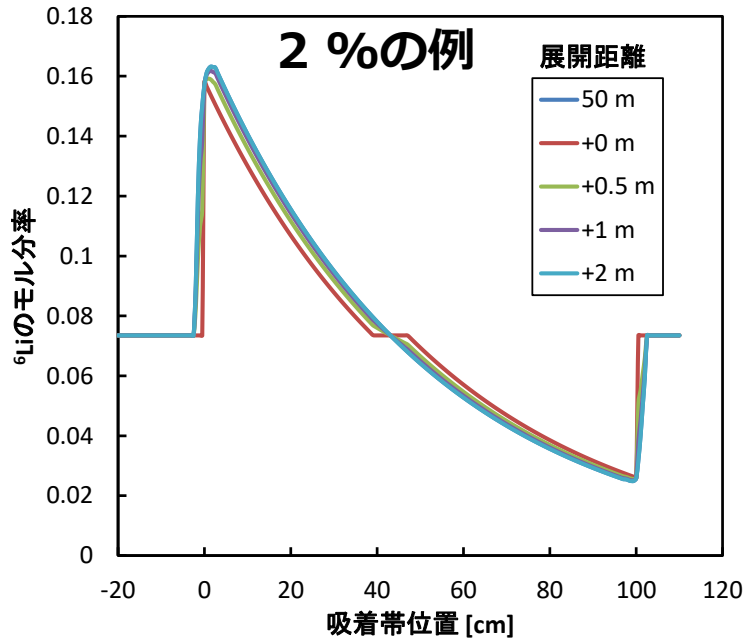
- 抜き出し量の割合 (R_{EX}) は、吸着帯液相容量の 0.2~0.8 の範囲とし、濃縮流量の割合 (θ) は、抜き出し量の 0.01~0.99 の範囲とした。
- 分離係数は、供給流、濃縮流、減損流の平均濃度を用いて計算した。

$$\alpha = \frac{x_P/(1-x_P)}{x_F/(1-x_F)} \quad \beta = \frac{x_F/(1-x_F)}{x_W/(1-x_W)}$$

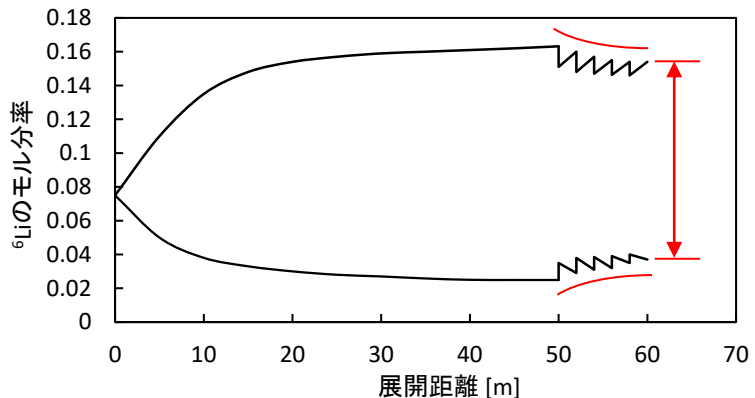
- 濃度分布を再形成するのに必要な展開距離 (DL) は、 θ にほとんど依存せず、 R_{EX} に対して右図のようになった。
- 1 mの展開に必要な時間は約50 min



供給抜き出しに伴う濃度変化

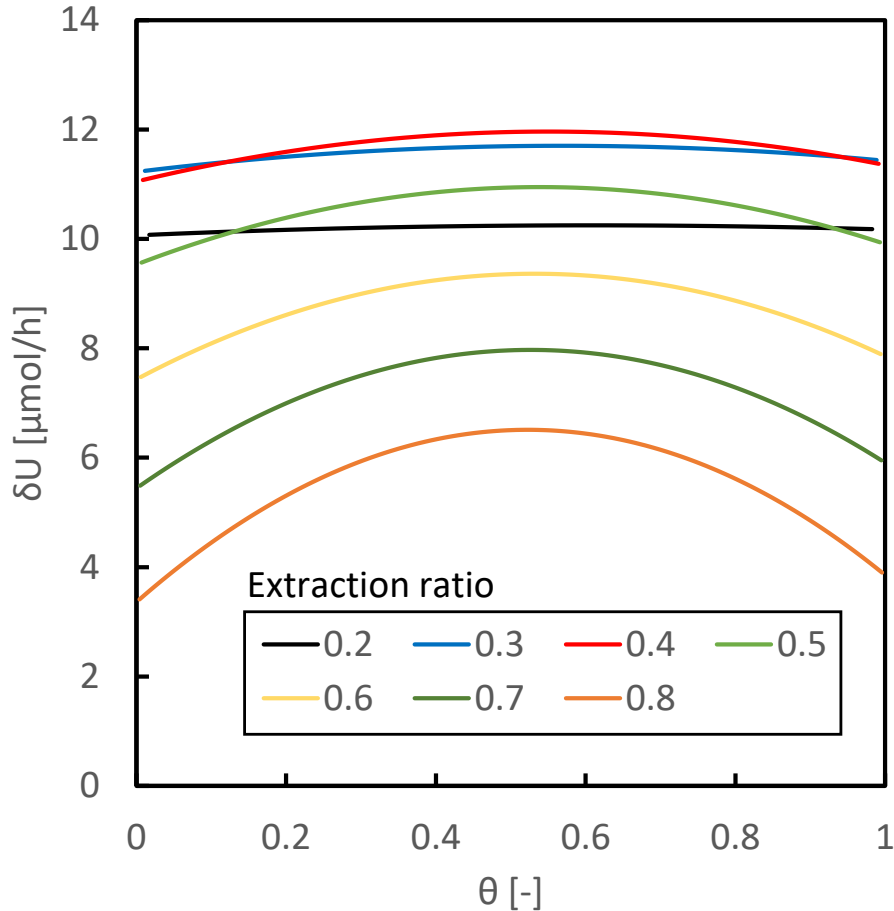


濃縮度高，処理流量小



濃縮度低，処理流量大

供給抜き出しの割合と濃縮流の割合が分離性能に及ぼす影響



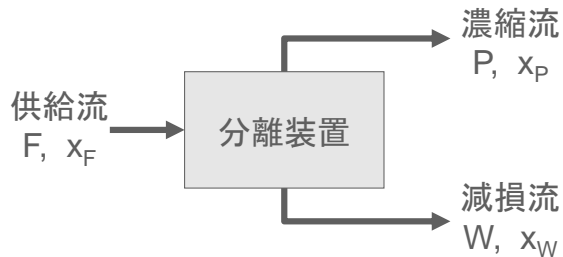
分離パワー

$$\delta U = L \frac{\beta(\alpha - 1) \log_e \beta - (\beta - 1) \log_e \alpha}{\alpha\beta - 1}$$

L : 濃縮流流量

- 供給抜き出し割合 R_{EX} が 0.4, 濃縮流の割合 θ が 0.55 のとき, δU の最大値として 12 $\mu\text{mol/h}$ となった.
- 分離パワーは, θ に大きく依存せず, R_{EX} に大きく依存した.
- 連続的に生産を行うためには, 実際には物質収支により, θ は概ね 0.084 以下に制限される.

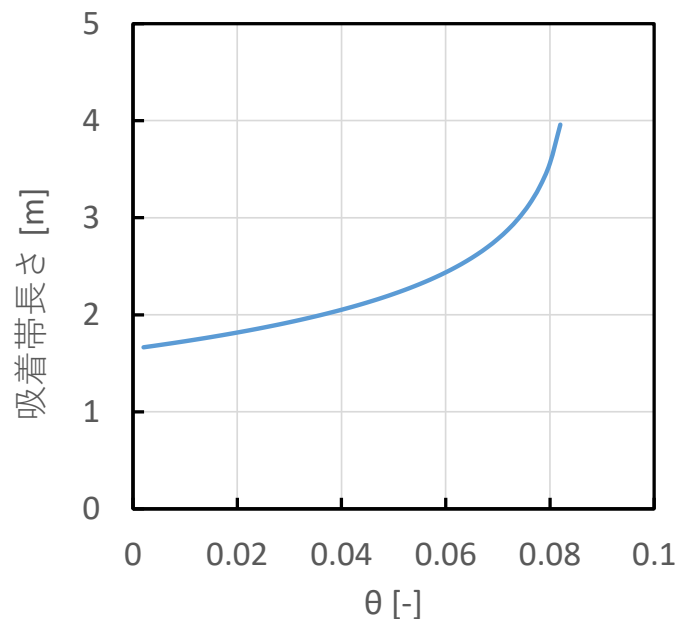
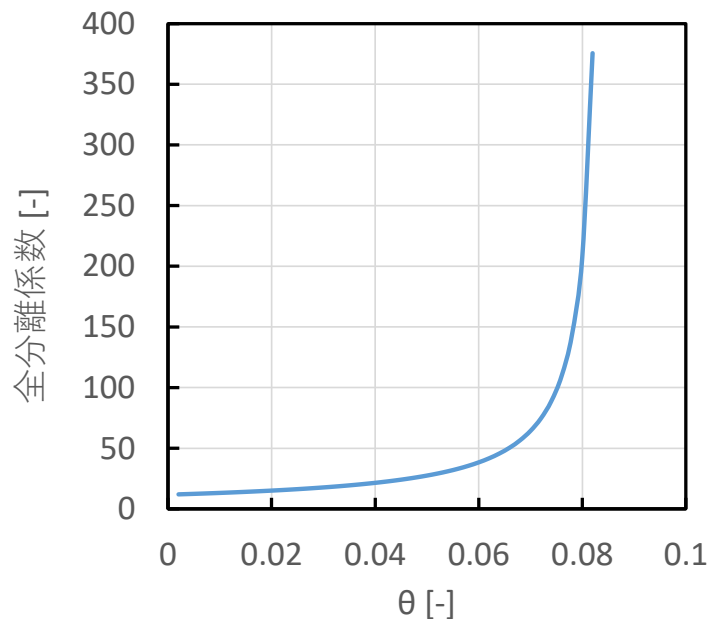
${}^6\text{Li}$ を90%濃縮する装置の概算



$$1 = \theta\alpha + \frac{1 - \theta}{\beta}$$

$$\alpha = 11.84 \quad ({}^6\text{Liを90\%濃縮の場合)}$$

$$\theta_{max} = 1/\alpha = 0.084459 \dots$$



$\theta=0.04$ のとき, 吸着帯長さ 2.05 m
 $\theta=0.08$ のとき, 吸着帯長さ 3.56 m

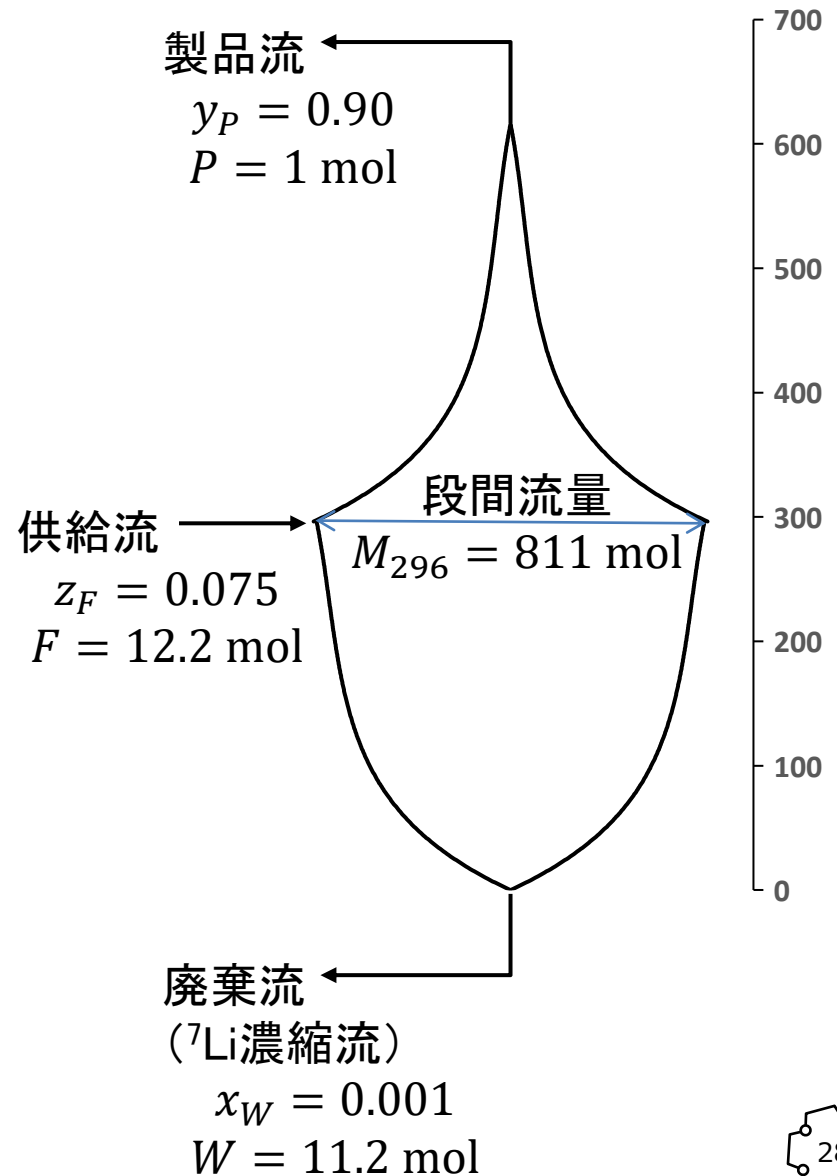
^6Li 濃縮 理想カスケード

設計条件

α	1.03	ユニットの分離係数
z_F	0.075	供給流中 ^6Li モル分率
y_P	0.90	製品流中 ^6Li モル分率
x_W	0.001	廃棄流中 ^6Li モル分率 (^7Li モル分率 = 0.999)

カスケード見積 ($P = 1 \text{ mol}$ あたり)

n	615	所要全段数
n_S	296	回収部段数
$n - n_S$	319	濃縮部段数
F	12.2 mol	供給流量
W	11.2 mol	廃棄流 (^7Li 濃縮流)
M_{296}	811 mol	供給点段間流量



まとめ

核融合炉ブランケット材である6リチウムの同位体濃縮を目的として、置換クロマトグラフィー法の研究を行った。吸着剤としてB15C5を用い、HETP値を小さくすることを方針として、吸着剤の調製、分離性能評価、プロセスシミュレーションを行った。

- 吸着剤粒径を小さくすることでHETP値を低減し、粒径が60 μm の場合にサブミクロンのHETP値を得た。
- 間欠的な供給抜き出しのあるプロセスシミュレーションを行い、供給抜き出し割合を最適化することで、分離パワーを最大化できることを示した。
- 過渡応答性の良い吸着剤に利点があることを示唆し、新奇吸着剤の開発を検討している。