

令和 4 年 6 月 4 日現在

機関番号：13901
研究種目：基盤研究(C) (一般)
研究期間：2019～2021
課題番号：19K03791
研究課題名(和文) ブランケット用高濃縮リチウム6生産のための分取クロマトグラフィーシステムの開発

研究課題名(英文) Development of preparative LC system for highly enriched lithium-6 as blanket material

研究代表者
杉山 貴彦 (Sugiyama, Takahiko)
名古屋大学・工学研究科・准教授

研究者番号：90353440

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：核融合ブランケット材である高濃縮 ${}^6\text{Li}$ の生産に適した分取クロマトグラフィーシステムの開発を目的とした。粒径が $5\ \mu\text{m}$ の多孔質シリカビーズを担体として大環状化合物を固定化した新奇吸着材の調製に取り組んだ。期間内には完成には到らなかったが、主要工程である樹脂の合成に成功し、また、低湿度で安全な調製環境が整備され、新奇吸着材の実現性が高まった。供給と抜き出しが間欠的に行われる置換クロマトグラフィー法による高濃縮 ${}^6\text{Li}$ 生産プロセスのシミュレーションコードを整備し、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評価した。また、年間100 tの生産プラントに必要なクロマトカラムの規模を評価した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

学術的な特色としては、置換クロマトグラフィーカラム内の複雑な物質移動現象及び、間欠生産となるプロセスの性質が、理論解析ならびに数値シミュレーションを通して明らかになったことである。また、核融合炉工学の発展に寄与するものである。さらに、分離対象によって適切な環径の大環状化合物を用いることにより、リチウム同位体のみならず、様々な同位体の濃縮に応用できると考えられるため、同位体比調整材料を製造し利用する新たな産業の創設という将来性が見込める。

研究成果の概要(英文)：The purpose is to develop a preparative chromatography system suitable for the production of highly enriched lithium-6 as a fusion blanket material. We tried to prepare a novel adsorbent on which macrocyclic compounds were immobilized using porous silica beads with a particle size of $5\ \mu\text{m}$ as a carrier. Although it was not completed within the period, we achieved to synthesize the resin, and established a safe preparation environment with low humidity. The feasibility of the novel adsorbent was, then, improved. We prepared a simulation code for a highly concentrated lithium-6 production process by displacement chromatography method in which supply and extraction are performed intermittently. Effects of the feed/extraction rate and cut on the separative performance were evaluated, and the scale of the columns required for a 100-ton annual production plant were also evaluated.

研究分野：核融合炉工学

キーワード：リチウム6 同位体分離 置換クロマトグラフィー 大環状化合物 ブランケット 吸着材

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

核融合炉の燃料の一つであるトリチウムは天然には十分に存在しないため、リチウム6 (${}^6\text{Li}$) と中性子の核反応により人工的に生産する必要がある。 ${}^6\text{Li}$ の天然存在比は約 7% と少ない。例えば固体ブランケット方式において、炉システム全体のトリチウム増殖比を 1 より十分大きく得るためには、 ${}^6\text{Li}$ の濃度を 90% 以上に同位体濃縮せねばならない。その上、このような高濃縮 ${}^6\text{Li}$ は、年間 100 t 以上での大量生産が必要と考えられる。

リチウム同位体分離の試みは古くから行われ、1930 年代にさかのぼる。多くの方法のなかでも、マンハッタン計画後期に採用された Corex プロセスと呼ばれる水銀アマルガム法は、現在までに唯一、大量生産を行った実績がある。しかし、そのプラントの閉止後から現在に至るまで周囲環境の水銀汚染が続いており、クリーンを特徴の一つとする核融合エネルギー利用において、大量の水銀を使用するプロセスは社会的に許容されない。水銀アマルガム法の次に実現可能性が高いと評価された方法は、イオン交換法と溶媒抽出法である。これらの方法は、平衡分離係数が小さいことが欠点であるが、置換クロマトグラフィー等の通常の化学工業技術によって材料分取のためのプラントとして成立性が高く、水銀アマルガム法の代替となり得る。

リチウムの同位体分離に用いられる吸着材のなかでも、筆者は、イオン交換樹脂としてポーラス型強酸性陽イオン交換樹脂 TITEC-H1 (東京工業大学原子炉工学研究所試作、架橋度 30%，平均粒径 60 μm) を、大環状化合物としてクリプタンド (2B, 2, 1) 樹脂 (Merck 製、平均粒径 350 μm) を使用し、濃縮係数と理論段相当高さ (HETP) を測定してきた。図 1 はこれまでに得られた濃縮係数と HETP 値の分布を示している。条件により幅があるが、濃縮係数についてはクリプタンド樹脂の方がイオン交換樹脂より約 1 桁大きく有利である。一方、HETP はイオン交換樹脂の方がクリプタンド樹脂より約 1 桁小さく有利である。図中の斜線は、 ${}^6\text{Li}$ を 90% 濃縮するのに必要な吸着帯の長さを概算したものである。イオン交換樹脂もクリプタンド樹脂もそれぞれの利点と欠点が相殺してしまい、必要な吸着帯長さは結局両者で同程度となっている。濃縮係数は分離原理に基づくもので大きくは変えられないため、HETP 値を小さくできると能力向上が期待できる。これら吸着剤を用いたクロマトカラム内の物質移動過程の中では、粒内拡散が律速であることが指摘されている。したがって、粒内拡散の影響を低減することができれば、物質移動速度が向上し、HETP 値を小さくできると考えられる。

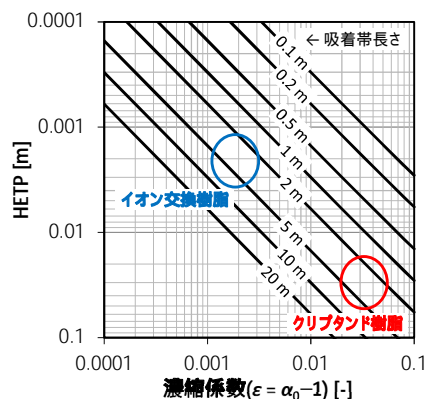


図 1 吸着帯長さの見積もり

これまで、筆者は、若手研究 (B) (課題番号 24760697)、基盤研究 (B) (課題番号) を受けて、HETP 値を低減するために、担体として微小粒径の多孔質シリカビーズを、大環状化合物としてベンゾ-15-クラウン 5 (以降、B15C5 と記す) を用いて新奇吸着剤の開発に取り組んできた。この際、技術的制約上、大環状化合物の担持は、油層含浸法とした。実験により、粒径とともに HETP が予測通り低減できることを確かめた。しかしながら、吸着剤の繰り返し利用における耐久性に課題を残した。

2. 研究の目的

本研究の目的は、核融合ブランケット材である高濃縮 ${}^6\text{Li}$ の生産に適した分取クロマトグラフィーシステムの開発である。吸着材の粒径を、現在の HPLC 分野で用いられる数 μm まで小さくし、これに環状化合物を化学結合により固定化して耐久性を高める。この際、置換クロマトグラフィー操作の数値シミュレーションを活用し、プロセスの生産性が高まるように、吸着材の粒径と吸着容量を最適化する。市販に比べて粒径の小さい吸着材を用いることにより、吸着カラム内の物質移動過程の律速段階が、粒内拡散から軸方向分散へと大きく変化する。従来の解析モデルは、粒内拡散律速を前提条件としているため、このままでは使用できない。そこで、軸方向分散、境膜移動、粒内拡散、吸脱着の全ての物質移動過程を境界条件により接続して直接計算するモデルを開発してきた。ブランケット用 ${}^6\text{Li}$ の生産においては、同位体濃縮性能はもとより、大量生産の速度が重要である。新型カラムに対応した解析手法により、操作パラメータのみならず操作方式も最適化することで、同位体材料の大量製造方法としてスケールアップ可能な新しい方法の提案に資する。

3. 研究の方法

本研究を構成する主要項目について、計画の概要とともに述べる。

(1) プロセスシミュレーションによる吸着材開発指針の調査

バルク流れ、境膜移動、粒内拡散、吸脱着の全ての物質移動過程を境界条件により接続して直接計算するモデルを開発する。このモデルでは、吸着材の粒径や吸着容量、充填密度等の変数を直接入力して計算するため、それら変数が分離性能に及ぼす影響を直接評価できる。この

計算コードを用いて置換クロマトグラフィーのプロセスシミュレーションを行い、生産性が高まるように、吸着材の粒径と吸着容量の最適値を求め、吸着剤開発の指針とする。

(2) 粒径の小さいシリカビーズを担体とした新規充填材の開発

近年、粒径が数 μm と極小かつ大きさにばらつきが少なく、真球度が高いシリカビーズの入手が容易になっており、これらの特徴は、置換クロマトグラフィーの吸着材担体として適している。現在、シリカビーズに大環状化合物を固定化したりリチウム同位体分離用の吸着材は市販されていないため、これを開発する。これまでに、シリカビーズの細孔内に大環状化合物を含浸保持させた吸着材を調製したが、耐久性に劣ることがわかったため、本研究では、大環状化合物を化学結合により強固にシリカビーズに結合させる。

(3) 置換クロマトグラフィーによるリチウム同位体分離実験

作製した吸着材を用いて置換クロマトグラフィーにより ${}^6\text{Li}$ 濃縮実験を行い、吸着材の粒子径および吸着容量が同位体分離性能に及ぼす影響を評価する。これまでの実験経験により、カラムは内径 4 mm、充填長 50 cm のものを用い、リチウム溶液と展開剤の組み合わせとしては、酢酸リチウムと酢酸カリウムの水溶液とする。

(4) 核融合炉ブランケット用リチウム 6 濃縮設備の基礎設計

最後に、 ${}^6\text{Li}$ 濃縮度 90 %、年間 100 t を生産する場合に必要なカラムのサイズや運転条件などを評価し、濃縮設備の基礎設計を行う。本研究で開発する吸着材を充填したカラムは、従来に比して極端に短く、吸着容量は小さいものの吸脱着速度が速いことが特徴であり、したがって、従来考えられてきた置換クロマトグラフィー法ではなく、単純なブレイクスルー法が適する可能性もあり、この様な視点からも幅広く探求する。

4. 研究成果

(1) 新奇充填剤の調製

令和元年度は、リチウム同位体分離用吸着剤の調製について、予備実験として、多孔質シリカビーズの細孔中に形成する樹脂の合成を行った。リチウム同位体の吸着能を示す大環状化合物として B15C5 を選定し、ビスフェノール A を基剤とした。ビスフェノール A と B15C5 の所定量をトリクロロ酢酸に混ぜ、恒温油槽を具備したロータリーエバポレータにより 90°C に加熱して溶解させた。これにパラホルムアルデヒドを少量ずつ添加しながら 110°C に加熱して樹脂を析出させた。析出した樹脂を、洗浄後、乳鉢で適度に破碎し、乾燥させて茶褐色の合成樹脂を得た (図 2)。合計で約 8 g となり、収率は 95% 以上となった。多孔質シリカビーズへの含浸のため、反応溶液からの樹脂の析出を調節する必要があり、加熱温度および昇温速度、パラホルムアルデヒドの添加時期について試行錯誤し、これに習熟した。



図 2 B15C5 固定化樹脂

令和 2 年度に提起された課題として、毒性の高いトリクロロ酢酸の安全な運用と、爆発性化合物の生成を避けるための水分除去の 2 つがあり、これらを解決するために、不活性ガス置換のグローブボックスを整備した (図 3)。内容積がおよそ 1 m^3 、ステンレス鋼製で、窒素ガス発生装置を用いたガス置換により、99% の窒素濃度を達成できた。また、内部に小型の加熱炉を設置し、シリカビーズからの水分除去の後、そのまま大気に触れることなく合成反応に移行可能とした。しかしながら、窒素ガス発生装置を用いたガス置換では湿度を十分低下させることができなかったため、中空糸膜型水分除去モジュール (UBE, UMS-A2V) により乾燥空気を供給するよう変更したところ、露点計による測定で -30 °C を達成した。担体となる粒径 5 μm のシリカビーズは、乾燥すると静電気を帯びて取り扱いが困難となるため、無風のイオナイザーにより静電気を除去した。



図 3 ガス置換グローブボックス

本研究の期間内には、充填剤を完成させることができなかったが、主要工程である樹脂の合成に成功し、また、水分を低減した安全な実験環境を整えることができた。これにより、B15C5 を含浸担持ではなく、樹脂合成により固定化することで耐久性を高めた新奇充填剤の実現が見通せるようになった。今後は、できるだけ早期に調製を実施し、本研究の成果として報告したい。

(2) プロセスシミュレーションコードの作成とリチウム 6 濃縮設備の基礎設計

本研究では、直径数 μm の吸着剤を開発し、HETP (理論段相当高さ) の極小化を目指している。そのため、プロセスシミュレーションにおいて、理論段数が桁違いに多く必要となり、計算時間の短縮のための工夫が必要になる。令和元年度は、物質移動項を含む拡散移流方程式の数値解法において、拡散項のみを陰解法とし、物質移動項を半陽解法、その他を陽解法とする計算アルゴリズムを開発し、計算コードを構築した。構築した計算コードの健全性は、従来

法による計算結果と比較して確認した。同条件での計算例において、1/10以上の計算時間の短縮を達成した。続く令和2年度において、開発した計算コードを用いて数値実験を行ったところ、濃度変化の大きい特定の条件下で、時間刻み幅を極端に小さくせねば数値的に不安定となり、合理的な計算時間内に解が得られない問題が生じた。そのため、数値計算のアルゴリズムを陰解法に変更した。リチウムの同位体分離においては、1価のイオンしか関与しないことから、イオン交換の平衡関係式を線形化することが可能であり、移流拡散方程式に直接平衡関係式を導入することで、計算を可能とした。

置換クロマトグラフィー法では、原料の供給と製品の抜き出しは間欠的になるため、この供給抜き出しの諸条件が、濃縮度と濃度分布の再形成に大きく影響し、したがって、プロセス全体の生産性能にも影響する。そこで、開発した計算コードを用いて、供給抜き出しのあるプロセスのシミュレーションを行い、供給抜き出しの割合および濃縮流の割合が分離性能に及ぼす影響を評価した。入力条件として、内径8mmのカラムに直径が60 μm の陽イオン交換樹脂を充填し、濃度が0.5 mol/lの酢酸リチウム水溶液を1.0 ml/minで流し、吸着帯長さを10 cmとした。この際、実測値をもとに、平衡分離係数を1.003、HETPを2 mmとした。

吸着帯内のリチウムの初期組成を天然組成としたところ、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(図4)。なお、展開距離11 mと12 mの濃度分布の相対変化は0.1%未満であった。この定常濃度分布を起点とし、供給抜き出し操作を施した後、再び展開して、濃度分布が定常濃度分布に再生されるまでに必要な展開距離を求めた。定常濃度分布の再形成に必要な展開距離DLを図5に示す。図の横軸は、吸着帯内の液相容量に対する供給抜き出し量の割合 R_{EX} であり、同様の計算を、供給流量に対する濃縮流量の割合 θ が0.01から0.99の広い範囲で変化させて、繰り返し行った。必要な展開距離DLは、 θ にほとんど依存しないことがわかった。

シミュレーションにより得られた抜き出し流中の ${}^6\text{Li}$ のモル分率 x から、式(1)に定義する分離係数を計算し、さらにプロセスの生産性を表す指標として、式(2)に示す分離パワー δU を評価した。ここで、添え字の F, P, W はそれぞれ、供給流、濃縮流、減損流を表す。また、 L は、図5のDL値から計算される必要時間で平均した濃縮流の流量である。

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

$$\delta U = L \frac{\beta(\alpha-1) \log_e \beta - (\beta-1) \log_e \alpha}{\alpha\beta-1} \quad (2)$$

分離パワーの評価結果を図6に示す。供給抜き出し割合及び濃縮流割合に最適値があることが示された。好適条件の一例として、 R_{EX} が0.4、 θ が0.55のとき、 δU が最大となり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%まで濃縮するために必要な分離係数は約11.8であり、 θ が0.08のとき、必要な吸着帯長さは3.56 mとなった。 ${}^6\text{Li}$ を年間100 tで生産する場合、日産では約2.7 kgであり、これに必要なクロマトカラムは単純スケールアップで見積もると、直径50 cmのカラムが総長404 m必要であることがわかった。なお、本研究で提案した粒径5 μm の新奇充填剤を適用する場合、数値シミュレーションの結果からはカラム長が1/100となる。さらに疑似移動層等の生産性の高いプロセスを採用することで、 ${}^6\text{Li}$ 生産プラントの実現可能性が見通せると考えられる。

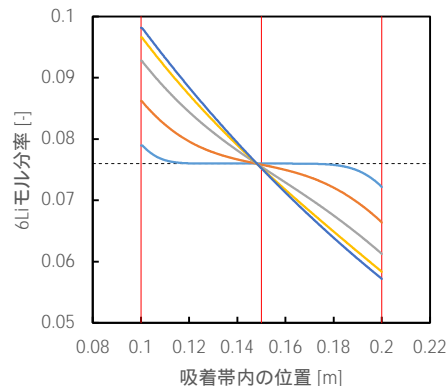


図4 吸着帯内の濃度分布の発達

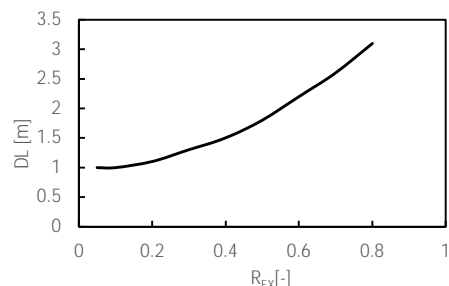


図5 濃度分布再形成に必要な展開距離

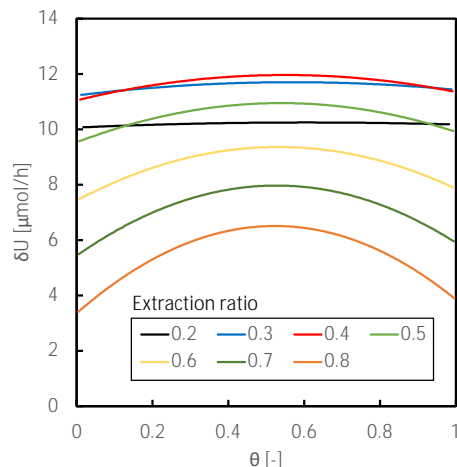


図6 ${}^6\text{Li}$ 濃縮システムの分離パワー

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 杉山貴彦
2. 発表標題 重水冷却ブランケットを採用した原型炉の水処理システムに関する研究（2）
3. 学会等名 日本原子力学会「2021年春の年会」
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 杉山貴彦
2. 発表標題 重水冷却ブランケットを採用した原型炉の水処理システムに関する研究
3. 学会等名 日本原子力学会2019年秋の大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 加藤昌太郎，杉山貴彦
2. 発表標題 吸脱着項を含む移流拡散方程式の数値解法に関する安定性解析
3. 学会等名 日本原子力学会中部支部第53回研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 杉山貴彦
2. 発表標題 置換クロマトグラフィー法によるリチウム同位体濃縮プロセスの過渡応答解析（2）
3. 学会等名 日本原子力学会「2021年秋の大会」
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------