

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 30 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289354

研究課題名(和文) リチウム同位体分離用コアシェル型吸着剤の開発

研究課題名(英文) Preparation of a Core-shell Adsorbent for Lithium Isotope Separation

研究代表者

杉山 貴彦 (Sugiyama, Takahiko)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：90353440

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 6,400,000円

研究成果の概要(和文)：核融合ブランケット材としての90%濃縮6リチウムの大量製造を目的として、置換クロマトグラフィー法の研究に取り組み、コアシェル型吸着剤の調製と分離性能解析手法の開発を行った。粒径5 $\mu\text{m}$ のコアシェル型担体にBenzo-15-crown-5を液相担持して吸着剤を調製し、内径4mmのカラムで約4cmのHETP値を得た。実験データをもとに、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、分離パワーを最大とする最適な供給抜き出し割合を評価した。90%濃縮6リチウムを年間100t生産するための設備は、単純スケールアップによれば、概ね直径50cmのカラムが35本必要であることがわかった。

研究成果の概要(英文)：For the purpose of large-scale production of blanket material for nuclear fusion, isotope enrichment of lithium 6 to 90% by displacement chromatography was investigated. An adsorbent was prepared by impregnating core-shell type porous silica beads with benzo-15-crown-5 ether dispersed in an organic solvent. The HETP value was obtained as 4 cm for the column packed with the adsorbent. A process with feed and extracts were numerically simulated using parameters obtained by the experiments. The ratio of feed and extracts to the hold-up in the adsorption band was optimized so that the separative power was maximized. By a simple scale-up 35 columns of 50 cm in diameter were required for the production of 90% enriched lithium 6 at a rate of 100 t/y.

研究分野：同位体分離工学

キーワード：同位体分離 ブランケット リチウム 置換クロマトグラフィー コアシェル型 吸着剤 分離性能解析 数値シミュレーション

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、<sup>6</sup>リチウム(<sup>6</sup>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。<sup>6</sup>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でトリチウム増殖比を1より十分大きく得るためには、<sup>6</sup>Liの濃度を90%以上に同位体濃縮せねばならない。その上、この様な高濃縮<sup>6</sup>Liは、年間100t以上での大量生産が必要である。

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。主な手法としては、アマルガム法、分子蒸留法、イオン交換法、電気泳動法、溶媒抽出法等がある。なかでもCorexプロセスと呼ばれる水銀アマルガム法は、現在までに唯一商業生産を行った実績がある。しかし、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、大量の水銀廃液の発生は社会的に許容されない。一方、実験室レベルで研究が継続しているイオン交換法と溶媒抽出法は、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プラントが成立する可能性が高く、水銀アマルガム法の代替候補となり得る。

リチウムの同位体分離に用いられる吸着剤としては、大別してイオン交換樹脂、大環状化合物、酸化物系や多価金属酸性塩の無機イオン交換体などがある。我々の研究グループでは、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、置換クロマトグラフィーを成立させるための条件の選定や粒内拡散係数、カラム軸方向分散係数、濃縮係数およびHETPの測定、さらにはそれらの温度や流速に対する依存性を調べてきた。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

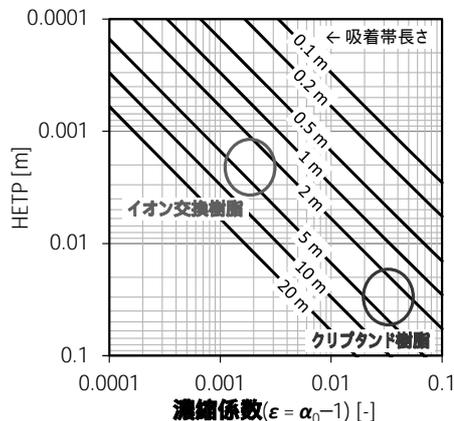


図1 濃縮係数とHETPの関係

中の斜線は、<sup>6</sup>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。

粒内拡散の影響を低減する手段としては吸着剤の粒径を小さくすることが第一に考えられる。市販のクリプタンド樹脂は粒径が350 μmと大きいため、これを50 μm程度にすると顕著に効果が現れよう。この様な観点から、研究を立案し、科研費・若手研究(B)(課題番号24760697)として実行し、予定通りの成果を得た。その際、次の発想を得た。同位体分離では数十m程度の長距離の展開が必要になることから、圧力損失の観点からむやみに粒径を小さくはできない。そこで、さらなる工夫としてHPLCで近年使用されるコアシェル型の担体の適用を提案する。コアシェル型の担体とは、中心に細孔の無い非多孔性の核があり、その周りに多孔性の領域がある担体である。粒子内の拡散距離の短縮により、粒内拡散の影響のみならず、軸方向混合や圧力損失を低減できるとの報告がある。

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リチウムの同位体濃縮に用いる置換クロマトグラフィー法の分離性能の向上である。これは、コアシェル型シリカビーズを担体とした同位体分離用吸着剤の開発と、カラム内および吸着剤内の物質移動を接続してシミュレーション可能な独自に開発する分離性能解析手法によりコアシェル型吸着剤の粒径と多孔質層の厚さを最適化することによってなされる。得られた結果をもとに、核融合ブランケット用高濃縮<sup>6</sup>Liの大量製造設備の基礎設計を行う。

- (1) マクロ孔シリカビーズを担体とした新規充填剤の開発：複数の方法を選択検討し、コアシェル型の担体を作製する。さらに環状化合物を担持させて吸着剤とする。粒子径および多孔質層厚さが異なる組み合わせで吸着剤を作製する。
- (2) 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：作製した吸着剤を用いて置換クロマトグラフィーにより<sup>6</sup>Li濃縮実験を行い、吸着剤の粒子径および多孔質層厚さが同位体分離性能に及ぼす影響を評価する。
- (3) 分離性能解析手法の開発：バルク流れ、境界移動、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、充填剤の粒子径および多孔質層厚さの最適化を支援するとともに濃縮設備の基礎設計に用いる。

- (4) 核融合炉ブランケット用  ${}^6\text{Li}$  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。

### 3. 研究の方法

#### (1) コアシェル型多孔質担体の調製

コアシェル型シリカ担体は、High Pressure Liquid Chromatography (HPLC) の分野で開発され、現在はカラムに充填された状態で市販されている。ただし、コアシェル担体のみの販売はなされておらず、製法がメーカーや研究者毎に多様であり、その粒子径は 2  $\mu\text{m}$  程度と小さい。本研究は、リチウム同位体濃縮製品の大量製造を目指しているため、粒子径が数十  $\mu\text{m}$  程度でなければ圧力損失が大きすぎて使えない。したがって、粒子径が数十  $\mu\text{m}$  程度でコアシェル型を実現できる製造手法を選択、改良し、担体を調製する必要がある。文献調査と予備実験により選定した候補となる製造方法を、実現可能性の高いと思われる順に示す。

#### 【方法 1】無孔質のシリカビーズ上にゾルゲル法により多孔質層を成長させる方法

無孔質シリカビーズとして、富士シリシア製の球状微粉末シリカ（サイロスフェア）を用いる。100 ml のフラスコに、サイロスフェア 4.81 g、界面活性剤としてドデシルアミン 0.73 g、蒸留水 28.8 g を入れ、さらに分散液の全量が 80 ml となるようにエタノールで希釈した後、これらを十分に混合し、分散液とする。続いて、25 $\square$  の条件下で分散液を攪拌しながらテトラエトキシシラン 0.17 g を加える。攪拌は 20 時間継続し、テトラエトキシシランを加水分解させて粒子表面に多孔質層の前駆体を形成する。濾過回収した前駆体を、50 ml のエタノールに分散させ、70 $\square$  で 1 時間攪拌し、ドデシルアミンの一部を溶解除去する。これを濾過回収し、550 $\square$  で 3 時間焼成し、コアシェル型担体を得る。

#### 【方法 2】分相法により作製したビーズ前駆体の表面の一部を溶解除去する方法

所定組成の  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系ガラスを作成し、適当な形状に成形する。このガラスを熱処理し、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  相と  $\text{SiO}_2$  相に分相したガラスを得る。分相の大きさは、熱処理の時間、温度によって制御する。分相ガラス中の  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  相は  $\text{SiO}_2$  相に比べて耐化学性が低いので、これを酸または熱水で溶出処理して、 $\text{SiO}_2$  骨格を持つ多孔質体を得る。この際、処理時間を限定することで担体表面付近のみの  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  相を溶出してコアシェル型担体を得る。

#### 【方法 3】ゾルゲル法において 2 種類のガラ

#### ス原料を逐次導入して作製する方法

水 4 kg 及びメタノール 4 kg の混合溶媒に対して、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロリド（界面活性剤）35.2 g および 1 規定水酸化ナトリウムを 22.8 g 添加する。これにテトラメトキシシラン 12.1 g とメルカプトプロピルトリメトキシシラン 3.9 g との混合物（第一のシリカ原料）を添加して攪拌溶解し、白色粉末（コア粒子）を得る。その後、テトラメトキシシラン（第二のシリカ原料）26.4 g を添加し、室温で更に 8 時間攪拌した後、一晩放置し、ろ過・洗浄を 3 回繰り返して白色粉末（多孔体前駆体粒子）を得る。この白色粉末を熱風乾燥機で 3 日間乾燥した後、3 L の濃度 1 % の塩酸を含むエタノール溶液中に浸漬して界面活性剤を除去し、コアシェル型球状シリカ系メソ多孔体を得る。

いずれの方法も実現可能だが、原報と異なり粒径を大きく成長させるために、使用する薬剤の量、反応温度、反応時間を試行錯誤して調整せねばならない。

リチウムの同位体選択性を発現する環状化合物の担体への添着は、前処理、スチレンジビニルベンゼン共重合体によるコーティング、クラウン化合物の担持の順に行う。具体的な流れは次の様である。

1) 前処理 ベンゾ 15-crown-5、スチレンおよびジビニルベンゼン、シリカビーズを重量割合で 1:1:8 となるように調整する。シリカビーズは定温恒温槽を用いて 90 $\square$  で 24 時間以上乾燥させておく。スチレンおよびジビニルベンゼンをそれぞれ 10 % 水酸化ナトリウム水溶液と接触させ、重合禁止剤を除去した後、蒸留水で洗浄する。

2) スチレンジビニルベンゼン共重合体によるコーティング 前処理した試料をアセトンに溶解させ、重合開始剤として 2,2'-アゾビスイソプロピロニトリルを加える。シリカビーズをロータリーエバポレータのナス型フラスコに投入し、アセトンを加えてなじませておく。これに先の試料溶液を加え、200 mmHg、40 $\square$  の減圧・恒温条件下でアセトンを揮発させながら含浸させる。その後、定温乾燥機を用いて 90 $\square$  で 24 時間乾燥させる。最後にアセトンと蒸留水で洗浄し、再び乾燥させる。

3) クラウン化合物の担持 ベンゾ 15-crown-5 をアセトンに溶解し、コーティング処理後のシリカビーズ担体と合わせてロータリーエバポレータに入れ、200 mmHg、40 $\square$  の減圧・恒温条件下でアセトンを揮発させる。

#### (2) 置換クロマトグラフィー同位体分離実験

実験は、充填剤のクロマトカラムへの充填、置換クロマトグラフィー展開実験、試料分析の手順からなる。

1) 充填 充填剤をクロマトカラム全体に渡って均一に密に充填しないとチャンネルングや軸方向混合を生じる原因となり、精密分離には致命的となる。十分に洗浄したカラム

にパッカーとプランジャーポンプを取り付けパッカーに充填剤を入れておく、その後、約 30 kgf/cm<sup>2</sup> の圧力をかけながら 15 cm<sup>3</sup>/min で蒸留水を供給し、圧力をかけながらカラムに充填する。この操作を数回に分けて行い、カラム上部に空隙ができなくなるまで繰り返す。充填率の測定は、ベンゼンスルホン酸をトレーサとしたインパルス応答を紫外可視分光光度計により測定して評価する。

2) 展開実験 Li 溶液および Li を脱離する展開剤の種類や濃度、流量率を変えて実験を行う。クロマトカラムは内径 0.8 cm、長さ 100 cm のものを 1 本または複数本つなげて用いる。Li 溶液と展開剤の組み合わせとしては、所属研究室におけるこれまでの経験から、CH<sub>3</sub>COOLi と CH<sub>3</sub>COOK を用いる。カラム出口の流出液をフラクションコレクタにより分画採取する。

3) 試料分析 Li および展開剤濃度を吸光度法により、リチウム同位体存在比を高分解能誘導結合プラズマ質量分析計 (Finnigan MAT ELEMENT) により測定する。これらの測定結果から、置換クロマトグラフィー溶出曲線を得る。

### (3) 分離性能解析手法の開発

従来の解析モデルは、粒内拡散が律速であることを前提条件として、総括物質移動係数をパラメータとして溶液相の濃度分布のみを計算するものである。この様なモデルでは、新規吸着剤の粒子径や多孔質層の厚さが物質移動速度に及ぼす影響を評価することができない。そこで、置換クロマトグラフィーの物質移動過程をバルク流れ、境界移動、粒内拡散、吸脱着から成ると仮定し、これら全ての素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。カラム内および充填剤粒子内を空間的に差分して常微分方程式で表わす物質収支式を立て、これと平衡関係式を連立させて数値的に濃度分布を計算する。カラムと粒子内の空間スケールは 4 から 5 桁異なるが、境界条件の変化による相互影響を線形効果分と定数効果分に分けて計算することで、同時計算を可能とする。

### (4) <sup>6</sup>Li 濃縮設備の基礎設計

DEMO 炉および DEMO 炉以降の将来炉を対象とし、リチウム 6 濃縮度 90 %、年間 100 t を生産する基本的シナリオに対して、必要となるカラムのサイズや運転条件、用いる吸着剤の粒子径および多孔質層厚さなどを評価し、濃縮設備の基礎設計を行う。従来の置換クロマトグラフィーによるリチウム同位体分離の研究は、実験室スケールでの濃縮係数の測定に関するものがほとんどであり、リチウム濃縮プラントの設計例は少ない。

## 4. 研究成果

### (1) 吸着剤の調製

平成 26 年度は、粒子径が数十 μm 程度のコ

アシェル型の担体の調製に取り組んだ。調整方法として、無孔質のシリカビーズ上にゾルゲル法により多孔質層を成長させる方法とした。無孔質シリカビーズとして粒径が大きなものの入手が難しかったため、多孔質シリカビーズ (富士シリシア製、クロマトレックス MB, 50 μm) を熱処理して無孔質化して用いた。次に無孔質シリカビーズ 5 g、界面活性剤としてドデシルアミン 0.7 g、蒸留水 30 g を入れ、さらに分散液の全量が 80 ml となるようにエタノールで希釈した後、これらを十分に混合し、分散液とした。続いて 25℃ の条件下で分散液を攪拌しながらテトラエトキシシラン 0.2 g を加えた。攪拌は 20 時間継続し、テトラエトキシシランを加水分解させて粒子表面に多孔質層の前駆体を形成した。これをろ過回収し、550℃ で 3 時間焼成した。調製した担体を、走査型電子顕微鏡を用いて観察したところ、多孔質層の形成が確認できなかった。ゾルゲル法の各種条件を変更して取り組んだが、多孔質層を形成できなかった。

平成 27 年度には、大環状化合物の多孔質シリカへの担持方法として、液相含浸法を試みた。大環状化合物としては、Benzo-15-crown-5 (B15C5) を選定した。水に非混和で、B15C5 を十分に溶解する溶媒として、キシレンを選定した。典型的な調製方法は次の様であった。まず、0.1 g の B15C5 を 0.5 g のキシレンに溶解させ、さらにキシレンを適量のアセトンで希釈する。次に、5 g の多孔質シリカビーズを、B15C5 のキシレン溶液に浸し、含浸させる。最後に、ロータリーエバポレータを用いて 40℃ に加熱し、不要なアセトンを除去する。多孔質シリカビーズとしては、粒径が 60, 100, 250 μm の 3 種類を用いた。調製した吸着剤を、内径 4 mm、有効充填長 250 mm のカラムに詰めて、LiCl 水溶液を用いて、前端分析法により、充填カラムの HETP 値を評価した。破過曲線を図 2 に示す。HETP 値は、図 3 に示す様に吸着剤の粒径とともに小さくなり、粒径が 60 μm の場合に 0.16 mm と非常に小さな値を得た。藤根の式に基づき、物質移動抵抗の内訳を調べたところ、粒径が小さくなるとともに、全抵抗に占める軸方向分散の影響が大きくなり、60 μm の場合には、軸方向分散の影響が約 75% となった。このことから、吸着剤をカラムに均一に密に充填することが重要であることが示唆された。

平成 28 年度には、コアシェル型多孔質シリカ担体として Phenomenex 社製の Kinetex 5 μm HILIC を、対照試料の全多孔質担体として同社の Luna 5 μm HILIC を用い、大環状化合物として Benzo-15-crown-5 (B15C5) を選定し、B15C5 をキシレンに溶解し、担体の細孔に含浸保持させて、リチウム同位体分離用吸着剤を調製した。調製した吸着剤を、内径 4 mm、有効充填長 250 mm のカラムに充填して、0.5 mol/L の CH<sub>3</sub>COOLi 水溶液を 0.5 ml/min の流量で流し、前端分析法により HETP 値を評価した。液相担持した B15C5 が

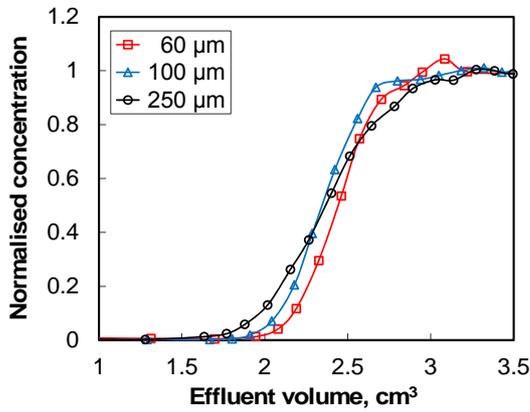


図2 異なる粒径の吸着剤に対する破過曲線

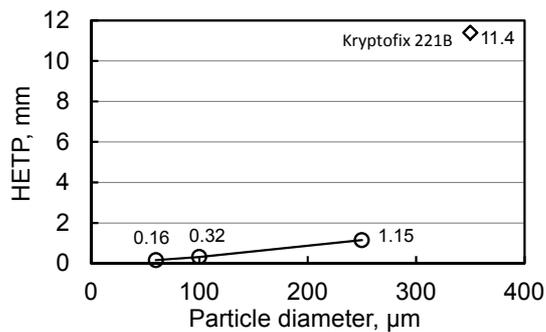


図3 HETP 値と吸着剤粒径との関係

溶出してしまい、カラムの性能は繰り返し使用とともに低下した。最初の操作時におけるコアシェル型および全多孔質型の吸着剤充填カラムの HETP 値は、どちらも約 4 cm となり、既存の吸着剤に対して優位な値とはならず、また、担体構造の差も認められなかった。改善策として、シラノール基を介して担体と B15C5 を化学的に結合し、耐久性の高い吸着剤とすることが考えられる。

## (2) 分離性能解析手法の開発

分離性能解析手法の開発については、置換クロマトグラフィーの物質移動過程を、図 4 に示すバルク流れ、境膜移動、粒内拡散、吸脱着から成ると仮定し、これらの全ての素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た。この計算コードにより、直径が 350 µm のコアシェル型担体の多孔質層の厚さをパラメータとして物質移動シミュレーションを行い、図 5 に示すように破過曲線を得た。得られた破過曲線から HETP 値を評価したところ、多孔質層の厚さを小さくすることにより HETP 値を低減できることが確認できた。

次に、同様の数値実験により、粒子径が HETP 値に及ぼす影響を評価したところ、粒径を極端に小さく、例えば、5 µm のコアシェル粒子とした場合、HETP 値は 10 µm と評価された。UHPLC の分析カラムにおいては、HETP 値は通常、粒子径の約 2 倍の値が達成されているため、本研究の数値実験の結果は妥当であると考えられる。しかしながら、現実の実験上は、微小粒子を充填した充填塔に

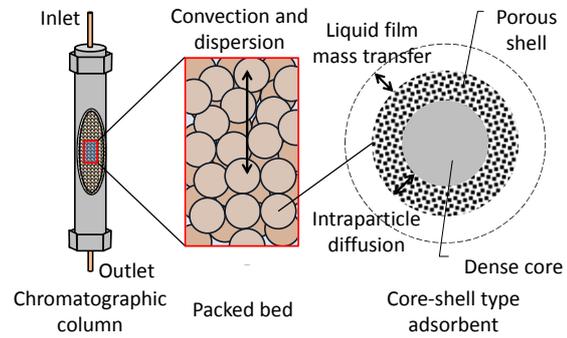


図4 カラム内の物質移動過程

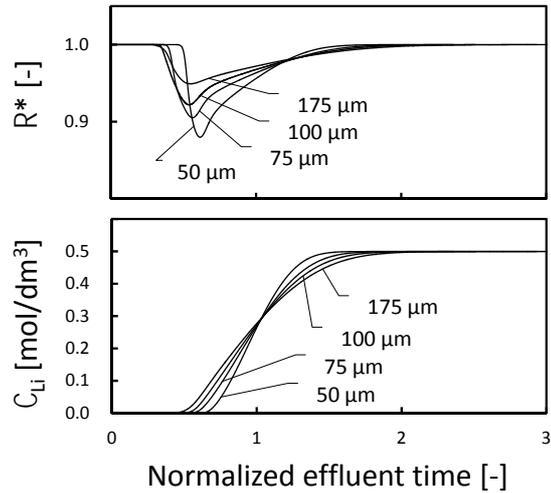


図5 様々な粒径のコアシェル型吸着剤を充填したカラムの破過曲線

特有の軸方向混合が影響を及ぼし、数値シミュレーションの予測値に比べて大きな値になると考えられる。

## (3) <sup>6</sup>Li 生産プラントの規模の見積もり

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が分離性能に及ぼす影響を評価した。基本となる計算条件として、内径 8 mm のカラムに直径が 350 µm のクリプタンド樹脂を充填し、濃度が 0.5 mol/l の酢酸リチウム水溶液を 0.5 ml/min で流し、吸着帯長さを 1 m、50 m の展開の後、供給抜き出しを展開 2 m 毎に行うこととした。供給抜き出しの割合が、吸着帯内のホールドアップに対して 2% および 20% の場合の計算結果を図 6 に示す。いずれも吸着帯の後端に <sup>6</sup>Li が濃縮し、前端で減損している。供給抜き出し割合が 20% の場合は、2 m 毎の展開では吸着帯内の濃度分布が十分に回復せず、前端と後端の <sup>6</sup>Li 濃度が供給抜き出し操作を繰り返すとともに変化し、分離係数が小さくなった。供給抜き出し割合を様々に変えて、分離性能の指標として分離パワー  $\delta U$  を計算した。結果を図 7 に示す。抜き出し割合が 12% の場合に分離パワーが最大値 0.14 mmol/h となった。90%濃縮された <sup>6</sup>Li を年間 100 t 生産するためには、単純スケールアップすると、

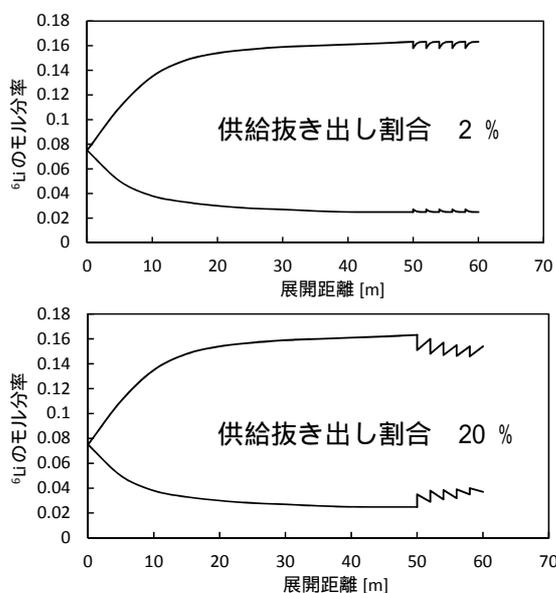


図6 前端及び後端の<sup>6</sup>Li濃度の経時変化

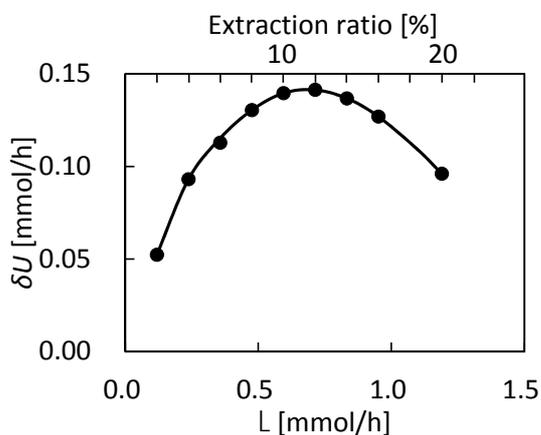


図7 供給抜き出し割合が分離性能に及ぼす影響

直径 50 cm のカラムが 35 本必要であることがわかった。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 2 件)

T. Sugiyama, K. Sugiura, Y. Enokida, I. Yamamoto, "Separative Analyses of a Chromatographic Column Packed with Core-Shell Adsorbent for Lithium Isotope Separation," Fusion Science and Technology, 査読有, 67, 2015, 584-587.

T. Sugiyama, K. Sugiura, "Preparation of benzo-15-crown-5 adsorbents for the separation of lithium isotopes by displacement chromatography," Fusion Science and Technology, 査読有, 2017 (in print).

[学会発表](計 3 件)

T. Sugiyama, "Preparation of a Core-shell

adsorbent for Lithium Isotope Separation," 11<sup>th</sup> International Conference on Tritium Science and Technology, 国際学会, 2016 年 4 月 17 日 ~ 22 日, Charleston SC, USA. 杉山貴彦, 杉浦圭, 「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用いる吸着剤の開発」, 第 11 回核融合エネルギー連合講演会, 2016 年 7 月 15 日, 九州大学, 伊都.

杉山貴彦, 「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」, 日本原子力学会 2017 年春の年会, 2017 年 3 月 27 日, 東海大学, 神奈川.

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

杉山 貴彦 (Sugiyama, Takahiko)

名古屋大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 90353440