

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 4 月 23 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760697

研究課題名(和文) マクロ孔シリカビーズを担体としたリチウム同位体濃縮用充填剤の開発と分離性能解析

研究課題名(英文) Development of adsorbent with macro-pore silica beads for lithium isotope separation and separative analyses

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) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：核融合炉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を研究目的とした。物質移動過程をバルク流れ、境膜移動、粒内拡散、吸脱着から成ると仮定し、計算モデルおよび計算コードを開発した。開発した計算コードにより充填剤粒径が分離性能に及ぼす影響を評価した。ベンゾ15クラウン5のキシレン溶液を多孔質シリカビーズの細孔内に含浸保持させて吸着剤を調整した。吸着剤を充填したカラムの破過実験結果をもとに、理論段相当高さを藤根の式により見積もったところ、理論段相当高さは吸着剤粒径とともに小さくなり、吸着剤粒径を小さくすることで分離性能を向上できることが確かめられた。

研究成果の概要(英文)：The purpose of the present study is to enhance a separative performance of displacement chromatography for enrichment of lithium isotope as a blanket material of a fusion reactor. A simulation code was developed based on a model where the mass transfer processes was consisted of convection and dispersion, transfer through liquid films, intraparticle diffusion and adsorption or desorption. The effects of adsorbent diameter on separative performances were estimated using the simulation code. An adsorbent was prepared by impregnating a macroporous silica beads with xylene solution of benzo-15-crown-5. Height equivalent to a theoretical plate (HETP) was estimated by Fujine's equation with data of breakthrough experiments for the adsorbent-packed column. The HETP value decreased with the adsorbent diameter. It becomes clear that the separative performance can be increased by adopting a small diameter of the adsorbent.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・核融合学

キーワード：リチウム 同位体分離 置換クロマトグラフィー

1. 研究開始当初の背景

(1) 置換クロマトグラフィー法によるリチウム同位体分離

リチウム6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、リチウム6の濃度を90%以上に同位体濃縮せねばならない。その上、この様な高濃縮リチウム6は、年間100t以上での大量生産が必要と推定される。

リチウム6の同位体濃縮手法としては、米国等で軍事目的で開発された水銀アマルガム法があるが、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。我が国における最近の研究では、イオン液体含浸膜を用いる方法があるが、イオン液体の流出防止等の課題が残り、まだ実用には至らない。この方法の分離係数は現実的な処理流量において1.05程度と報告されている。一方、実験室レベルで長年研究が行われている置換クロマトグラフィーは、基本的な技術が確立されている、分離所要エネルギーが小さい、スケールアップが容易などの特徴があり、核融合炉ブランケット用リチウム6の同位体濃縮手法として更なる検討の余地がある。この方法の欠点は濃縮係数が小さいこととされるが、環状化合物を固定化した充填剤が開発され分離係数として1.03程度を達成しており、上述の新規方法と比べて決して見劣りするものではない。置換クロマトグラフィー法の利点としては、HETP(理論段相当高さ)が数mmから数cmと小さいことである。HETP値をさらに小さくできれば、装置規模が小さくなり、リチウム6の大量生産手法としての実現可能性が高まる。

(2) 同位体分離用充填剤

置換クロマトグラフィーによるリチウム同位体分離には、古くは陽イオン交換樹脂を用いたが、樹脂の再生時に塩廃液を多量に発生する欠点があった。その後、環状化合物を固定化した樹脂が開発され、同位体分離にも応用されるようになった。クラウン化合物の一種であるクリプタンドを固定化した樹脂は、イオン選択性が高く、水で再生が可能などの利点があり有用である。さらには、メソポーラスシリカをオクタデシル基などの有機分子で修飾し、これにクラウン化合物を固定化した充填剤が開発され、日本では東工大の藤井研で活発に研究が行われてきた。

これら充填剤を用いたクロマトカラム内の物質移動過程は、バルク流での移流拡散、充填剤粒子表面の境膜物質移動、粒内拡散、吸着サイトでの吸脱着から成る。これまでの研究によると、上述の充填剤を用いた実験では、粒内の拡散抵抗が大きく、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、粒内拡散抵抗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。

最近では、界面活性剤を鋳型としたゾルゲル法によるポーラスシリカビーズの製法は十分に発展しており、粒子径だけでなく、比表面積や平均細孔径を自在に制御したものが市販されている。なかでも細孔径が500nm以上というマクロ孔を有するものもあり、このような担体を用いることで、粒内拡散律速を緩和し、物質移動速度が向上すると期待できる。

(3) 分離性能解析手法

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粒子内の濃度分布を計算せず、総括物質移動係数をパラメータとするものである。置換クロマトグラフィー操作でカラムから流出する溶液中の着目成分濃度の時間変化を実験により測定し、計算結果が測定結果に一致するように総括物質移動係数の値を決定する。このモデルでは、粒内拡散律速を前提としているため、新規充填剤の粒子径や平均細孔径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、総括物質移動係数を用いずに、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新規に開発する。カラムの全長と粒子径の値は4から5桁大きさが異なるため、粒子内部の濃度分布までも直接計算する場合、計算機資源の観点から計算機科学上の工夫が必要となる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、核融合炉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、マクロ孔を有するシリカビーズを担体とした同位体分離用充填剤の新規に開発することと、独自に開発する分離性能解析手法により充填剤の粒径および平均細孔径が分離性能に与える影響を評価し最適化することによって行う。詳細な達成目標を以下に述べる。

(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

市販のマクロ孔シリカビーズにクラウン化合物を担持させた充填剤を作製する。粒子径および平均細孔径、クラウン化合物の担持量が異なる組み合わせで充填剤を数種類作製し、技術を確立する。この際、できるだけ低コストで容易な作製方法を開発する。

(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

作製した充填剤を用いて置換クロマトグラフィーによりリチウム6濃縮実験を行い、充填剤の吸着容量および同位体分離性能を測定する。充填剤の粒子径および平均細孔径、クラウン化合物の担持量の違い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、計算結果

果を実測結果と比較することにより、モデルの妥当性および計算コードの健全性を確認する。

3. 研究の方法

(1) マクロ孔シリカビーズを担体とした充填剤の開発

充填剤の作製は、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。従来法とは異なり、有機修飾されていないシリカビーズを使用することにより、コストダウンと作製時間の短縮を図る。

前処理 benzo-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で 90 °C 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。

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'-アゾビスイソブチ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 °C 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、定温乾燥機で 90 °C 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。

クラウン化合物の担持 benzo-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 °C の減圧・恒温条件下でアセトンを揮発させる。

充填剤は、粒子径および平均細孔径、クラウン化合物の担持量が異なる組み合わせで数種類作製する。作製した充填剤の吸着容量をピーカー試験にて測定する。さらに、比表面積計を用いて平均細孔径を評価する。

(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

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。

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リ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/cm² の圧力をかけながら 15 cm³/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。

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、CH₃COOLi と CH₃COOK 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。

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。このようなモデルでは、新規充填剤の粒子径や平均細孔径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. 研究成果

(1) マクロ孔シリカビーズを担体とした充填剤の開発

当初の計画通り 3 (1) に記した方法で吸着剤を調製したところ、ピーカーでの吸着試験において、測定誤差の範囲内で吸着量がゼロとなり、使用に耐える吸着剤を調製することができなかった。そこで、同位体分離能を有する化合物を有機溶媒に溶解させ、その溶解液を多孔質シリカ粒子の細孔内に含浸保持させて吸着剤とする方法に変更した。この方法は、ガスクロマトグラフィー用の充填剤の作製方法として一般的であり、非常に簡便な方法である。

リチウムの同位体分離能を有するクラウンエーテルとして benzo-15-crown-5 (Merck Chemicals) を採用し、候補の溶媒として、キシレン、トルエン、ドデカン、シクロヘキサン、ヘキサンを選定し、溶媒の適用性を調べた。これら溶媒のうち、benzo-15-crown-5 を溶解できたものはキシレンとトルエンであった。キシレンとトルエンのそれぞれに対する benzo-15-crown-5 の溶解量を測定したところ、いずれも 0.044 mmol となり差は無かった。これ以降の吸着剤の調製には、より沸点の高

いキシレンを使用することとした。

benzo-15-crown-5 のキシレン溶液を多孔質シリカビーズ(富士シリシア化学)の細孔内に含浸保持させた。調製した吸着剤の概観を図1に示す。



図1 調製した吸着剤の概観

調製した吸着剤へのリチウムの吸着容量を評価するため、0.04 mol/L の LiCl 溶液に吸着剤を浸し、溶液中のリチウム濃度の変化から吸着容量を求めた。同様の実験を繰り返し行い、また、比較対象として市販のクラウンエーテル固定化樹脂 kryptofix 221B (Merck製) についても調べた結果を図2に示す。

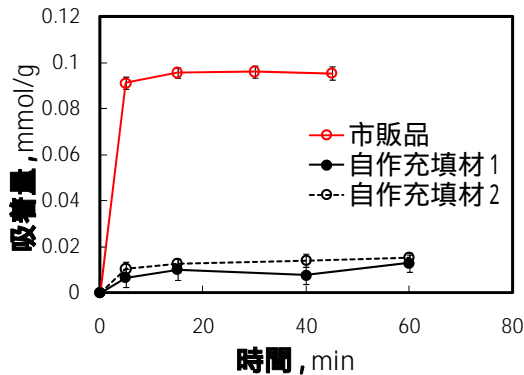


図2 リチウムの吸着量の時間変化

十分時間が経過した後の吸着容量は、自作の場合で約 0.01 mmol/g、市販品で約 0.1 mmol/g となった。

多孔質シリカビーズとしては、平均細孔径が 100 nm で、粒径が 60, 100, 250 μm の3種類を用い、粒径が分離性能に及ぼす影響を考察することとした。これらの吸着材をそれぞれ、クロマト用ステンレスカラム (GLサイエンス, 充填長 25 cm, 内径 4 mm) に充填した。カラムの充填率(空隙率)を水の圧入法により求めたところ、約 0.6 であった。これらのカラムに、0.05 mol/L の LiCl 溶液を 0.25 ml/min の流量で通液し、流出液を一定時間毎に分取し、それらの Li 濃度を原子吸光度計(島津製作所, AA-6200)で測定することで、カラムに対する Li 溶液の破過曲線を図3の様に得た。

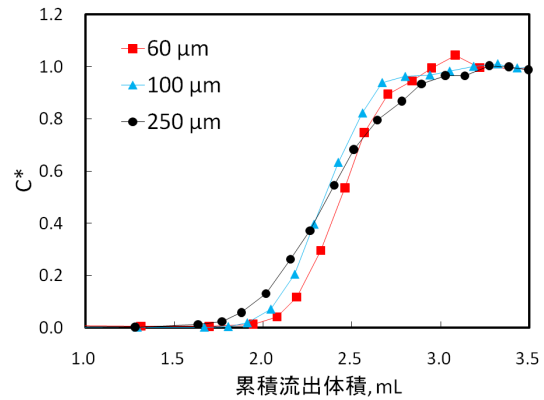


図3 破過曲線に与える粒径の影響

破過曲線のモーメント解析により、平均滞留時間と分散の値を得た。分散の値は、粒径が 60 μm の場合が最も小さく 0.9 min^2 となり、吸着材粒径の増加とともに単調増加となった。カラムの理論段相当高さ (HETP) を藤根の式により見積もった結果を表1に示す。

表1 HETP 値の評価結果

吸着剤	HETP, mm
自作, 粒径 60 μm	0.2
自作, 粒径 100 μm	0.3
自作, 粒径 250 μm	1.2
市販, kryptofix 221B	11.4

HETP 値は吸着材粒径とともに小さくなり、吸着材粒径を小さくすることで分離性能を向上できることが確かめられた。また、市販品に比べて自作の吸着剤は HETP 値が約 1/10 となり、良好な結果を得た。

(2) 分離性能解析手法の開発

置換クロマトグラフィーの物質移動過程をバルク流れ、境膜移動、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した。イオン種として H^+ , ${}^6\text{Li}^+$, ${}^7\text{Li}^+$ の3成分を対象とし、球状の吸着剤を充填したクロマトグラフィー用カラム内で行われる物質移動現象を記述する以下の物質収支式を立てた。

$$\frac{\partial C_c}{\partial t} + u \frac{\partial C_c}{\partial z} = E \frac{\partial^2 C_c}{\partial z^2} - \frac{\varepsilon_p(1-\varepsilon_v) S_p}{\varepsilon_v V_p} D \frac{\partial C_p}{\partial r} \Big|_{r=R_p} \quad (1)$$

$$\frac{\partial C_p}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C_p}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) - \frac{k}{\varepsilon_p(1-\varepsilon_v)} (q^e - q) \quad (2)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k (q^e - q) \quad (3)$$

式(1)の左辺第二項は移流を、右辺第一項は軸方向分散を、右辺第二項は吸着剤の粒子内への拡散を表す。式(2)の右辺第一項は粒内拡散を、式(2)の右辺第二項および式(3)の右辺は吸脱着を表す。吸着剤の内部の幾何的な構造は考慮せず、吸脱着は粒子内のいたるところで均質に生じるものとして計算した。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した。

粒径 20 μm の吸着剤を充填した長さ 25 mm, 内径 4 mm のカラムに濃度が 500 mol/m³, 同位体比 (⁶Li/⁷Li) が 0.081 のリチウム水溶液を流量 1 cm³/min で通液した場合の破過曲線を一例として図 4 に示す。

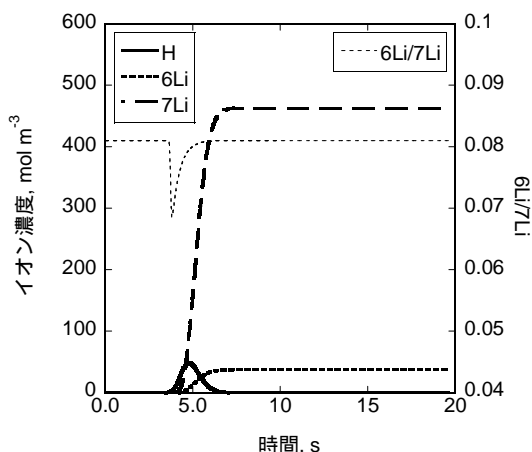


図 4 破過曲線の数値計算結果

初期条件として、時刻 0 s において、吸着剤には H⁺のみが吸着しているとした。リチウムは、平均滞留時間 5.3 s で流出し、リチウムが破過するのとほぼ同時に吸着剤から脱着した H⁺が流出した。⁶Li はリチウムの前端界面で減損している様子が確認でき、実験の結果を再現することができた。

(3) まとめ

核融合炉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を研究目的として、マクロ孔シリカビーズを担体とした吸着剤の開発と分離性能解析手法の開発を行った。

ベンゾ 15 クラウン 5 のキシレン溶液を多孔質シリカビーズの細孔内に含浸保持させて吸着剤を調製した。吸着剤を充填したカラムの破過実験結果をもとに、理論段相当高さを藤根の式により見積もったところ、理論段相当高さは吸着剤粒径とともに小さくなり、吸着剤粒径を小さくすることで分離性能を向上できることが確かめられた。これら自作の吸着剤の理論段相当高さは、市販の吸着剤のそれに比べて約 1/10 となり、良好な結果が得られた。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、計算モデルおよび計算コードを開発した。

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 1 件)

T. Sugiyama, K. Sugiura, M. Tanaka, Y. Enokida, “Separative Analyses of

Chromatographic Column Packed with a Core-Shell Adsorbent for Lithium Isotope Separation,” *Fusion Sci. Technol.* (2014) (in print).

[学会発表](計 6 件)

杉山貴彦, “核融合炉ブランケットのためのリチウム同位体分離”, 第 32 回溶媒抽出討論会, 2013 年 11 月 22 日, 名古屋大学, 名古屋. (招待講演)

T. Sugiyama, K. Sugiura, M. Tanaka, Y. Enokida, “Separative Analyses of Chromatographic Column Packed with a Core-Shell Adsorbent for Lithium Isotope Separation,” 10th International Conference on Tritium Science and Technology, 2013 年 10 月 21 ~ 25 日, Nice, France.

杉山貴彦, 杉浦圭, 榎田洋一, 山本一良, “リチウム同位体分離用コアシェル型吸着材の開発”, 日本原子力学会「2013 年秋の大会」, 2013 年 9 月 4 日, 八戸工業大学, 青森.

杉山貴彦, 杉浦圭, 榎田洋一, 山本一良, “表面多孔質型吸着剤を充填したリチウム同位体分離用クロマトカラム内の物質移動解析”, 第 11 回同位体科学研究会, 2013 年 3 月 14 日, 産業技術総合研究所, 臨界副都心センター.

杉浦圭, 杉山貴彦, 榎田洋一, 山本一良, “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おける物質移動の解析”, 日本原子力学会「2012 年秋の大会」, 2012 年 9 月 19 ~ 21 日, 広島大学, 広島.

杉山貴彦, 杉浦圭, 西浜章平, 吉塚和治, 今川信作, “海水から回収したリチウムの同位体比の測定”, 日本原子力学会「2012 年秋の大会」, 2012 年 9 月 19 ~ 21 日, 広島大学, 広島.

[図書](計 0 件)

該当無し

[産業財産権]

該当無し

[その他]

該当無し

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

(2) 研究分担者

該当無し

(3) 連携研究者

該当無し