

J A E R I - M
89-176

クラウン化合物によるリチウム同位体分離
プロセスの開発

1989年11月

藤根 幸雄・清水 徳・斎藤恵一朗・柴 是行

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

JAERI-Mレポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。

入手の問合せは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）あて、
お申しこしください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城県那珂郡
東海村日本原子力研究所内）で複写による実費領布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division Department
of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokaimura, Naka-gun, Ibaraki-
ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1989

編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 日青工業株式会社

クラウン化合物によるリチウム同位体分離プロセスの開発

日本原子力研究所東海研究所燃料・材料工学部

藤根 幸雄・清水 徳・斎藤恵一郎
柴 是行

(1989年10月9日受理)

本報告書は、クラウン化合物を用いたリチウム同位体分離プロセスの開発研究結果をまとめたものである。クラウン化合物の一種であるクリプタンド 221 及びベンゾー-15-クラウン-5などは、リチウム同位体分離係数が、1.02～1.05であり、濃縮係数でイオン交換樹脂の場合の10倍以上である。本研究では、1段の分離を安定に次々と繰り返して所要の濃縮度に到達する方法を実現して、工業的なリチウム同位体分離法としての見通しを得ることに成功した。特に、クリプタンド 2_b21樹脂を用いるプロセスでは、複数本のカラムから成る連続式クロマトグラフィ装置を製作してリチウム同位体分離の工学基礎実証並びに特性把握を行って新分離プロセスを完成させた。

Development of Lithium Isotope Separation Process
Using Crown Compounds

Sachio FUJINE, Toku SHIMIZU, Keiichiro SAITO
and Koreyuki SHIBA

Department of Fuels and Materials Research
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received October 9, 1989)

A new process of liquid chromatography is developed for lithium isotope separation using a crown compound. Crown compounds such as cryptand 221 and Benzo-15-Crown-5 have relatively high separation factors of 1.02~1.05 for lithium isotopes ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$. Main subject of the present report is a search for an optimum chemical condition of multiplicating (cascading) the unit isotope separation effect. Displacement chromatography is successfully applied for the purpose. An automatically operable chromatography system was assembled and effective lithium isotope enrichment was performed using Cryptand 2_B21. The performance shows the feasibility of the new process for lithium isotope enrichment of engineering scale.

A new solvent extraction process is also proposed and preliminarily studied for lithium isotope separation.

Keywords: Crown Compound, Lithium, Isotope Separation, Chromatography, Separation Factor, Process, Displacement, Enrichment

目 次

| | |
|--|-----|
| 1. 概 要 | 1 |
| 2. クラウン化合物による同位体分離の基礎 | 2 |
| 2.1 同位体効果 | 2 |
| 2.2 イオン平衡 | 5 |
| 2.3 交換速度 | 6 |
| 3. クリプタンド樹脂によるリチウム同位体分離実験(クロマトグラフィ法) | 7 |
| 3.1 置換クロマトグラフィの原理 | 7 |
| 3.2 リチウム同位体分離係数 | 9 |
| 3.3 カラムのイオン吸着特性 | 12 |
| 3.4 破過実験によるリチウム同位体分離 | 19 |
| 3.5 吸着帯移動によるリチウム同位体分離 | 35 |
| 3.6 連続置換クロマトグラフィ用サーキットによるリチウム同位体分離 | 63 |
| 4. 有機溶媒に可溶なクラウン化合物によるリチウム同位体分離プロセス(溶媒抽出法)..... | 89 |
| 4.1 同位体分離係数及びイオン平衡 | 89 |
| 4.2 プロセスの概要 | 91 |
| 4.3 分離器の流動特性 | 93 |
| 4.4 今後の課題と問題点 | 94 |
| 謝 辞 | 99 |
| 参考文献 | 99 |
| 付録 報告リスト | 100 |

Contents

| | |
|--|-----|
| 1. Introduction | 1 |
| 2. Principle of Lithium Isotope Separation Using Crown Compounds | 2 |
| 2.1 Isotope Effect | 2 |
| 2.2 Ion Equilibrium | 5 |
| 2.3 Kinetics | 6 |
| 3. Lithium Isotope Separation Experiment Using Cryptand Resins (Chromatography) | 7 |
| 3.1 Principle of Displacement Chromatography | 7 |
| 3.2 Lithium Isotope Separation Factor | 9 |
| 3.3 Ion Adsorption Characteristics of Cryptand Resin Column | 12 |
| 3.4 Lithium Isotope Separation by Break-Through Experiment | 19 |
| 3.5 Lithium Isotope Separation by Moving a Lithium Band | 35 |
| 3.6 Lithium Isotope Separation by a Circuit System of Continuous Displacement Chromatography | 63 |
| 4. Solvent Extraction Process for Lithium Isotope Separation Using a Crown Compound (Solvent Extraction) | 89 |
| 4.1 Isotope Separation Factors and Ion Equilibrium | 89 |
| 4.2 Process | 91 |
| 4.3 Hydrodynamic Characteristics of Isotope Separation Column ... | 93 |
| 4.4 Subjects to be Solved | 94 |
| Acknowledgements | 99 |
| References | 99 |
| Appendix Report List | 100 |

1. 概 要

クラウン化合物の一種であるクラウンエーテルやクリプタンドの特性の1つは、空孔径に適合したイオン径をもつ陽イオンを選択的に捕捉して錯体を形成することである。クラウン化合物発見の直後から、この特性を応用した金属イオンの分離研究が行われている。分離法としては、クラウン化合物を溶媒として用いる溶媒抽出法、また、クラウン化合物のポリマーを充填樹脂として利用するクロマトグラフィ法が研究されている。

最近になって、クラウン化合物をイオン分離だけでなく、同位体分離に応用する研究が進展している。Delphin ら¹⁾、Knöchel²⁾らによる²²Naと²⁴Naの分離、Schmidhalter らによる³⁹Kと⁴¹Kの分離³⁾、Jepson ら⁴⁾、Heumann ら⁵⁾による⁴⁰Ca、⁴⁴Ca、⁴⁸Caの分離、Jepson ら⁶⁾、著者ら⁷⁾、西沢ら⁸⁾による⁶Liと⁷Liの分離などの例がある。

著者らは、イオン交換樹脂によるリチウム同位体分離の研究を実施し、連続置換クロマトグラフィ装置によるリチウム同位体分離の実証⁹⁾および交換塔のスケールアップ研究¹⁰⁾を経て、イオン交換法技術を確立した。この方法の欠点は、分離係数が1.003程度と小さいことである。イオン交換樹脂のかわりにクラウン化合物を使うと分離係数は1.03程度と大きくなることから、これを応用すると、より高性能な分離プロセスになることが期待される。イオン交換樹脂とクラウン化合物では、イオンの結合のしかたが異なる。前者はイオン結合、後者は錯形成である。リチウム吸着帯を長距離移動させて所定の濃縮度に到達させるためには置換クロマトグラフィという特殊なクロマトグラフィ条件を成立させなければならない。両者のこの違いは、置換クロマトグラフィ成立条件に決定的に影響した。両者は、ただ樹脂を交換させただけの違いではなく、溶液条件、分離特性などが異なる全く別のプロセスとなった。

本報告は、クラウン化合物を利用するリチウム同位体分離プロセスに関して行った実験結果をまとめたものである。第2章は、クラウン化合物による同位体分離の基礎的事項を整理する。第3章は、クリプタンド樹脂によるリチウム同位体分離プロセスの開発に関して、その主要課題である連続置換クロマトグラフィの成立と、分離実証を中心に記述する。第4章では、クラウンエーテルによる溶媒抽出プロセスに関する検討結果を整理する。

2. クラウン化合物による同位体分離の基礎

2.1 同位体効果

軽同位体である⁶Liがクラウン化合物との錯体側に、重同位体である⁷Liが水あるいはアルコール溶液側に濃縮する。Table 2.1.1にクラウン化合物の同位体分離係数の報告例を示す。NaはDelphinらの分離系では重同位体である²⁴Naが樹脂側に、軽同位体である²²Naがクラウン化合物を溶解するメチルアルコール側に濃縮する。また、Knöchelらの分離系では、大部分の場合、重同位体²⁴Naがクロロフォルム側に、軽同位体²²Naが水溶液側にそれぞれ濃縮するが、その逆の場合もある。Kは、Schmidhalterらの分離系では、軽同位体である³⁹Kが樹脂側に、重同位体の⁴¹Kがクラウン化合物を含むメチルアルコール-水混合溶液側に濃縮する。Caは、Jepsonらの分離系では、軽同位体⁴⁰Caがクラウン化合物を含む有機相側に、重同位体⁴⁴Caが水相側に濃縮する。Heumannらの分離系では、軽同位体⁴⁰Caがクラウン化合物の樹脂相側に、重同位体⁴⁴Ca, ⁴⁸Caが液相中に濃縮する。

重同位体と軽同位体が濃縮する方向の傾向性はNaとKでは逆である。DelphinとSchmidhalterはいずれもクラウン化合物をクロマトグラフィの溶離剤に添加する利用法をとっているが、Naの場合には、重同位体²⁴Naが樹脂側に、Kの場合には、軽同位体³⁹Kが樹脂側に濃縮しており逆の傾向である。Knöchelらの場合には、クロロフォルム相と水相からなる系にそれぞれの相への溶解度および空孔径の異なる各種のクラウン化合物を溶解させて実験している。重同位体および軽同位体が濃縮する相は定まってはいなくて、添加するクラウン化合物によって異なった結果が得られている。測定結果を見ると、水相に解けやすい15-C-5, 18-C-6, クリプタンド2.2.1, 2.2.2などによっても、濃縮の方向は定まらず、また空孔の大きさによっても濃縮の方向は定まってはいない。しかし、一般に、水溶性のクラウン化合物の方が、脂溶性のクラウン化合物よりも大きな同位体効果を与えているようである。Jepson, Heumann, 西沢, 著者らのCa, Liについては、いずれもクラウン化合物を含む有機相側、あるいは、クラウン化合物の樹脂側に軽同位体が濃縮し、それぞれの水溶液側あるいはメチルアルコール側に重同位体が濃縮している。

化学平衡における同位体効果では、重同位体は強い結合の側に、軽同位体は弱い結合の側に濃縮することが示されている。この原則が正しいとするならば、クラウン化合物を樹脂の形あるいは有機溶媒への添加物として利用する分離系では、それぞれ、水溶液側およびメチルアルコール溶液側の方が、各注目陽イオンは強く結合しているといえる。このことは陽イオンの水和、メチルアルコールとの水素結合の方が、樹脂あるいは有機溶媒中のクラウン化合物との結合より強い結合であることを表わしていると推察される。

Table 2.1.1 同位体分離係数測定例

| 元 素 | 分 離 係 数 | 分 離 系 | 報 告 者 |
|---------------------------------|---|---|-----------------------|
| $^{24}\text{Na}/^{22}\text{Na}$ | Aminex A7 樹脂／HClまたはHNO ₃ —クラウンエーテル—80% (樹脂側に ^{24}Na が濃縮) 1.0014 | メチルアルコール ジシクロヘキシリル 18-C-6, 10°C | Delphin ら |
| $^{24}\text{Na}/^{22}\text{Na}$ | クロロフォルム／水 (クロロフォルム側に ^{24}Na が濃縮する場合が多い) 1.066 1.031 1.007 1.005 0.976 1.052 1.030 1.03 1.0025 0.989 0.946 | 21-C-7 18-C-6 dicyclohexano 18-C-6 dicyclohexano 24-C-8 15-C-5 2.2.1 2.2.2 _B 2.2.1 2.2. _B 2 _B 2.2.2 _D 2.2.2 | Knöchel ら |
| $^{41}\text{K}/^{39}\text{K}$ | 陽イオン交換樹脂 K _R ⁺ ／メタノール・水(4:1)ークラウンエーテル 1.0118 1.0084 1.0074 | ジシクロヘキシリル 18-C-6 (-10°C) " (0°C) " (10°C) | Schmidhalter ら |
| $^{40}\text{Ca}/^{48}\text{Ca}$ | 有機相／水 1.008 クリプタント 2 _B 22／メタノールークロロホルムー水(70:30 VOL/VOL+1.65 VOL%水) | ジベンゾ 18-C-6 クリプタンド 2 _B 22 (-21°C) | Jepson ら Heumann ら |
| $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ | 1.0026 1.0042 1.0057 | " (0°C) " (+20°C) | |
| $^{48}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ | 1.0045 1.0077 1.0104 | " (-21°C) " (0°C) " (+20°C) | |

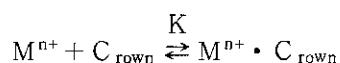
Table 2.1.1 (続き)

| 元 素 | 分 離 係 数 | 分 離 系 | 報 告 者 |
|-------------------------------|--|---|----------|
| $^{6}\text{Li}/^{7}\text{Li}$ | <p>Li 水溶液(aq) / Li - クリプタンド 221 - クロロフォルム(Org)</p> <p>1.026</p> <p>1.035</p> <p>1.041</p> | <p>Li Br</p> <p>Li TFA</p> <p>Li TFA + HTFA (TFA : トリクロロアセテート)</p> | Jepson ら |
| $^{6}\text{Li}/^{7}\text{Li}$ | <p>Li 塩をメチルアルコールに溶解 / Li - クリプタンド 2B21 ポリマー 蒸留、ポリマーから水を用い Li を回収。</p> <p>Li Cl</p> <p>1.047, 1.039, 1.034</p> <p>Li Br</p> <p>1.045, 1.041, 1.036</p> <p>Li I</p> <p>1.045, 1.041, 1.036</p> <p>クラウン化合物に Benzo - 15 - Crown - 5 を用いる。</p> <p>1.002</p> <p>1.014</p> <p>1.026</p> | <p>0 °C, 20 °C, 40 °C</p> <p>0 °C, 20 °C, 40 °C</p> <p>0 °C, 20 °C, 40 °C</p> <p>Li Cl 25 °C</p> <p>Li Br 25 °C</p> <p>Li I 25 °C</p> | 西沢ら |

2.2 イオン平衡

金属イオンの大きさに応じて金属イオン選択性を示すクラウン化合物は、本来イオン交換体ではなく、「イオン対抽出体」とも言うべき中性分子であって、イオン交換樹脂よりもリン酸トリプチル（TBP）などの含リン有機物による抽出分離で陽イオンが有機錯イオンを形成して抽出される系と類似している。ここで、クラウン化合物のイオン平衡の特徴を整理しておく。

クラウン化合物とアルカリおよびアルカリ土類金属イオンの相互作用は陽イオン-双極子間の静電力が支配的であって、遷移金属イオンにおけるような共有結合の寄与は少ないと考えられている。クラウン化合物の極性部分は金属イオンとの結合のため内部に向い、外側はエチレン鎖を主とする疎水部分でおおわれるため金属イオンの性質はマスクされている。下式で定義される錯体安定度定数K



$$K = \frac{[M^{n+} \cdot C_{\text{rown}}]}{[M^{n+}][C_{\text{rown}}]}$$

は、水中よりメチルアルコール中のはうが数オーダー大きい値を示す。陽イオンと溶媒との相互作用は、Bornの式

$$\Delta G_B = - \frac{Z^2 e^2}{2a} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right)$$

で近似される。aは錯陽イオンの半径で、陽イオンの半径と配位子の厚みを加えたもの、 ΔG_B はイオンを真空中から誘電率 ϵ の溶媒に移動したときの自由エネルギー変化である。この式によれば溶媒の誘電率が下がると ΔG_B が減少する。また、2価のイオンでは1価のイオンよりもその効果が4倍大きい。水中のLi⁺、Na⁺などのように、イオンが溶媒中で強く溶媒和しているときには、溶媒が変わると錯体の安定度は大きく変化する。また、錯体の親油性は陽イオンと対の陰イオンの効果を含めることが必要である。一般に軟らかい有機アニオンや大きな無機アニオン（MnO₄⁻など）は硬い無機アニオン（F⁻やCl⁻）に比べると錯体の親油性を大きく増加させる。

イオン対抽出系において有機相と水相に存在する化学種はFig. 2.2.1に示すようなものが考えられる。ただし、誘電率の小さい有機溶媒系では有機相中のイオン対 [M Cr⁺ A⁻] の解離は無視できる。ここにCrはC_{rown}を表す。

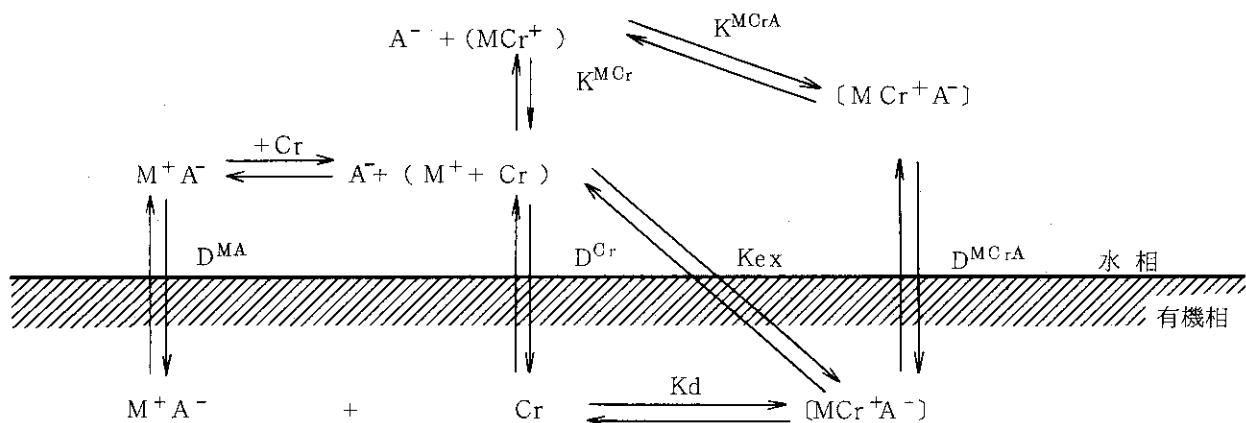


Fig. 2.2.1 イオン対抽出系 (Crはクラウン化合物)

2.3 交換速度

クラウン化合物の錯形成反応の速度論的研究は遅れている。特に、アルカリ金属イオンとの錯形成反応の場合は、錯体がさほど安定ではなく、また反応速度が非常に速く、さらに、この錯体が一般に無色であるため分光学的測定が不可能に近いことによって研究が立ち遅れているようである。

3. クリプタンド樹脂によるリチウム同位体分離実験(クロマトグラフィ法)

3.1 置換クロマトグラフィの原理

2相間の平衡関係を利用する同位体分離法では、一般に一段の分離係数が小さいため、これを次々と繰り返して分離効果を重畳することによって所定の濃縮度を達成する。この重畳プロセスの特性が非常に重要であり少しの差が装置設計に大きく影響するし、また、その分離法が工業的方法として適しているか否かの判断の基礎になる。

クロマトグラフィによる同位体分離の場合には、注目元素の吸着帯長さを一定にしたままで長距離移動させる置換クロマトグラフィ技術が必要である。イオン交換樹脂を使ってリチウム同位体分離を行う場合の置換クロマトグラフィをFig. 3.1.1 に示す。まず、塩酸で水素型に再生したイオン交換樹脂のカラム上端から水素イオンとの間に "Self-Sharpening Boundary" を形成するようなリチウム塩(これには、水酸化リチウムあるいはリチウムの弱酸塩を使用することができる。)を流して所定の長さのリチウム吸着帯を形成し、次に置換剤である酢酸ナトリウムを流すことによってリチウム吸着帯を H^+ と Na^+ で両端からはさむようにして長さ一定のまま移動させる。各イオンの配列は選択性の順 $Na^+ > Li^+ > H^+$ になっておりクロマトグラフィ中ずっとこの状態は変化しないが、リチウム吸着帯内のリチウム同位体は、最初は混合されたままのものが、吸着帯の移動とともに樹脂への親和性の差によって前後端へ分離される¹¹⁾。

クリプタンド樹脂をイオン交換樹脂のかわりに使えば濃縮係数を10倍以上にすることが可能である^{7,8)}。しかし、クリプタンド樹脂は錯形成反応であり、イオン交換樹脂はイオン交換反応であって、イオンとの結合状態が両者で全く異なっているため、クリプタンド樹脂の分離系に、イオン交換樹脂の系を適用して置換クロマトグラフィを行うことはできない。例えば、クリプタンド樹脂の再生にイオン交換樹脂の場合に使用する塩酸を使ったりしたら、その操作後のクリプタンド樹脂の吸着特性は操作前と全く異なってしまうような現象が現われる。クリプタンド樹脂をリチウム同位体分離に使えるようにすることは、それ独自の置換クロマトグラフィ成立条件を見付け出して、リチウム同位体分離を実証することである。

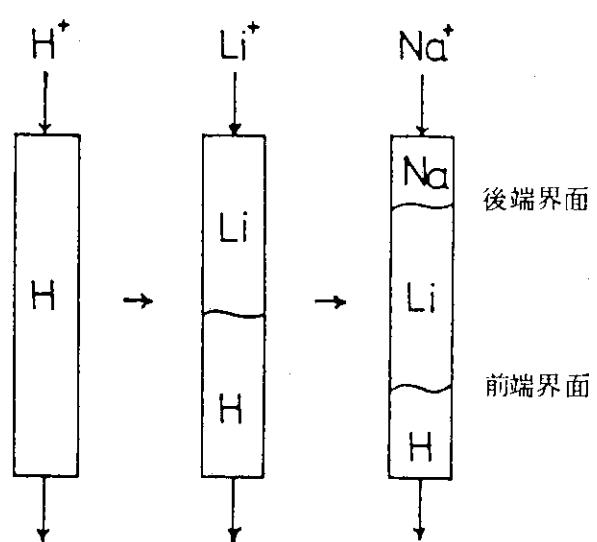


Fig. 3.1.1 置換クロマトグラフィによるリチウム同位体分離

3.2 リチウム同位体分離係数

クラウン化合物のリチウム同位体分離係数は、Jepsonらによって 1.026 ~ 1.041 と測定された^{6,12)}。

著者らは、クリプタンド樹脂を使う系によって置換クロマトグラフィを成立させ、その分離特性の研究を行う目的で、Fig. 3.2.1 に示すようなクリプタンド樹脂 2_B 21 (Merk社製商品名Kryptofix 221_B Polymer) と 2_B 22 (Kryptofix 222_B Polymer) を使って分離係数を測定した。Table 3.2.1 にその結果を示す。溶媒はメチルアルコール、温度は40°C、Break through法によって測定した。これによると、2_B 2.2 よりも 2_B 2.1 の方が分離係数が大きい。クリプタンドのアルカリ金属に対する錯体安定度定数KはFig. 3.2.2¹³⁾のようである。イオン半径 0.74 Å のLiに強く錯形成するのは 2.1.1 (空孔半径 0.8 Å), 2.2.1 (1.1 Å), 2.2.2 (1.4 Å) の順である。クリプタンド 2.1.1 が最も強くLiと錯形成するが市販の樹脂がないため、入手可能な 2_B 2.1 と 2_B 2.2 について実験を行った。強く錯形成するものの方が大きい分離係数を示すことから、使用した 2_B 2.1 の 1.023 ~ 1.032 よりも、さらに大きい分離係数が 2.1.1 で期待できるものと考えられる。リチウム錯体イオンと一緒に捕捉される陰イオンの種類で分離係数に大きな差は生じないが、この実験では LiI > LiBr > LiOH > CH₃COOLi の傾向がある。

西沢らは、クリプタンド樹脂 2_B 21 とベンゾ15クラウン5の分離係数を測定し、温度、対アニオンの影響などについて報告している^{8,14)}。Table 3.2.2 によるとベンゾ15クラウン5は、温度の上昇とともに分離係数が大きく低下し、また対アニオンについても I > Br > Cl の順で大きな差がある。それに比較してクリプタンド樹脂では、同様な傾向が見られるもののその差は小さい。これは、ベンゾ15クラウン5は2次元的にリチウムイオンと錯形成し、上下から外の影響を受けやすいのに比較して、クリプタンドの場合は3次元的に錯体を形成するために外周の影響を受けにくいものと考えられる。Fig. 3.2.3 にそれぞれの分離係数の温度依存性を示す。

Table 3.2.1 リチウム同位体分離係数(40°C)

| 樹脂 | | リチウム塩 | 分離係数 |
|----------|--------|-----------------------|--------|
| クリプタンド樹脂 | 2B.2.1 | CH ₃ COOLi | 1.023 |
| | 2B.2.1 | LiOH | 1.026 |
| | 2B.2.1 | LiBr | 1.030 |
| | 2B.2.1 | LiI | 1.032 |
| | 2B.2.2 | LiOH | 1.013 |
| イオン交換樹脂 | ゲル型樹脂 | CH ₃ COOLi | 1.0026 |
| | 多孔性樹脂 | CH ₃ COOLi | 1.0028 |

Table 3.2.2 Single stage separation factors for lithium halides-cryptand and-crown complexes

| | Temperature (°C) | LiCl | LiBr | LiI |
|--------------------------------|---------------------|-------------|-------------|-------------|
| Cryptand (2B, 2, 1) polymer | 0 | 1.047±0.003 | 1.045±0.003 | 1.045±0.002 |
| | 20 | 1.039±0.002 | 1.041±0.002 | 1.041±0.002 |
| | 40 | 1.034±0.002 | 1.036±0.003 | 1.036±0.002 |
| Benzo-15-crown-5† | 1 | — | — | 1.042±0.002 |
| | 25 | 1.002±0.002 | 1.014±0.002 | 1.026±0.002 |
| | 40 | — | — | 1.012±0.003 |

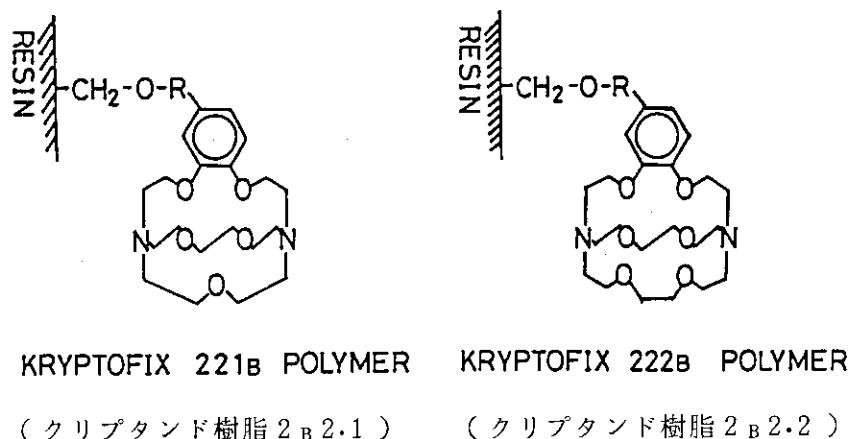
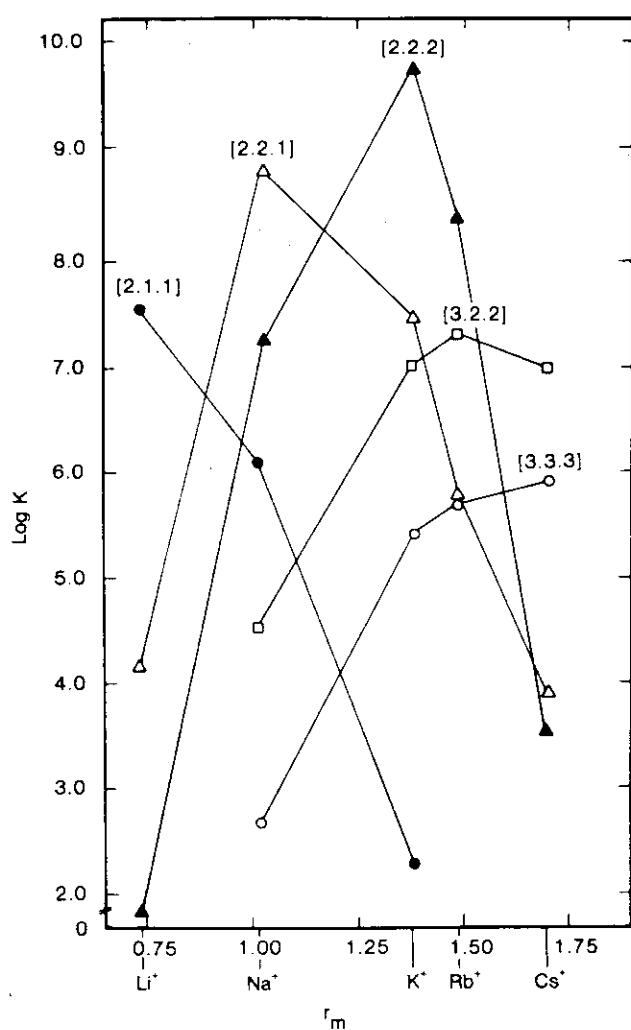
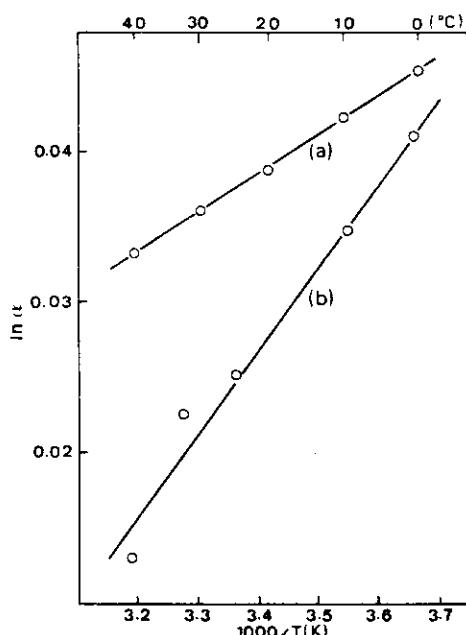


Fig. 3.2.1 クリプタンド樹脂の化学式

Fig. 3.2.2 Plots of $\log K$ versus cation radius (\AA) for reaction of monovalent cations with cryptands in 95% methanol at 25°C.

Equation (1) is simply replaced to ${}^6\text{Li}^+ + {}^7\text{Li}^+ = {}^6\text{Li}^+L + {}^7\text{Li}^+$, where L =macrocyclic ligands:
 (a) cryptand (2B, 2.1)-Li⁺ complex, (b) benzo-15-crown-5-Li⁺ complex.

Fig. 3.2.3 Van't Hoff plots of chemical exchange equilibria

3.3 カラムのイオン吸着特性

3.3.1 交換容量の測定

(1) 小型カラムによる交換容量の測定

クリプタンド樹脂の特性を知る上で、また、この樹脂を使った同位体分離プロセスを開発する上で、交換容量を正確に求めることは重要である。ここでは、リチウムの対陰イオンを変えて、つまり塩の種類を変えたLiメチルアルコール溶液について、Fig. 3.3.1に示すような手順によりクリプタンド樹脂_{2B21}の交換容量を測定した。

ガラス製の小型カラム（長さ 150 mm, 外径15mm）に樹脂を充填し、①カラムに水 3 ml/min × 1.5hr = 270mlを通して樹脂中の吸着イオンを溶離する。②メチルアルコールを充分量通液して水を押し出すとともに、樹脂をコンディショニングする。③リチウムのメチルアルコール溶液を充分量通液して、樹脂と平衡にする。④カラム内の液を排出した後、空隙部にある溶液もカラム下出口に真空タンクを接続した状態で一定量 (15atm·l) の空気をバージする。⑤カラムに270mlの水を通して樹脂内のリチウムイオンをすべて溶離させて、イオン量を測定する。使用したクリプタンド樹脂の体積は、メチルアルコール中では水中の1.24倍に膨張する。樹脂はメチルアルコールによく浸したもの 6.3 ml (この18mlが乾燥樹脂 7.16 g に相当する。) を上記の小型カラムに充填した。リチウム塩としては、LiOH, LiCl, LiBr, LiIを選んだ。

Fig. 3.3.2に実験結果を示す。交換容量はリチウム塩濃度とともに大きくなっている。これは、空気バージしても除去できずに樹脂表面に付着して残るLiイオンの影響によるものと考えられ、交換容量は、この直線を延長して横軸の濃度0のときの値を取った。得られた交換容量の値は、LiI > LiBr > LiCl > LiOHの順で大きくなっています。0.1 mol/l以下の濃度で交換容量に濃度依存性があると考えられる変化がみられた。LiClのデータを除けば全体として傾向のはっきりした結果が得られた。

Fig. 3.3.3は陰イオンの結晶イオン半径に対して各々の交換容量をプロットした図である。結晶イオン半径が大きくなるにしたがって交換容量はほぼ比例的に大きくなっている。

3.3.2 溶離特性

(1) カラム溶離実験

置換クロマトグラフィを実施する上では、吸着と同時に脱着特性についても重要である。Table 3.3.1に実験条件を示すように、内径8mm、長さ2mのパイレックスカラムにクリプタンド樹脂_{2B21}を充填し、温度40°Cにおける各種Li塩のメチルアルコール溶液の溶離特性を調べた。実験は、まず濃度約0.1 mol/lのリチウム塩でクリプタンド樹脂を飽和させ、これが溶媒であるメチルアルコールによってどの程度溶離するのか調べるために、空塔速度約1 m/hrでカラム上部よりメチルアルコールを流して溶離してくるイオン量を測定した。イオン濃度変化は、カラム出口につけた電気伝導度計によって測定した。Fig. 3.3.4～Fig. 3.3.7に伝導度変化の測定結果を示す。溶出液が約70mlになるまでは指示値の変化が無いのでこの図からは省略している。その後、伝導度は急速に低下する。伝導度の値が低い部分については測定器の誤差が大きくなるので削除した。グラフが示す下降勾配の大小がイオンの溶離のし易さに相当する。こ

のグラフから最小2乗法を用いて勾配を算出した結果をTable 3.3.2に示す。これから溶離のし易さは $\text{I} < \text{Br} < \text{OH}$ の順に大きくなることが明らかとなった。

西沢らは、本報告と同じ種類のクリプタンド樹脂の交換容量を測定する際にエチルアルコールをカラムに流して樹脂空隙部の溶液の除去を行っている。上記の実験結果から、エチルアルコールでも容易にクリプタンドに捕捉されたLiが溶離することが予測される。そこで、交換容量測定の手順を示すFig. 3.3.1の④と⑤の間に一定量のエチルアルコールを通液し、その他は前記と同様の条件で交換容量を測定した。Fig. 3.3.8は、通液したエチルアルコールの量を横軸にクリプタンド樹脂に残留したLi量を縦軸にして実験結果を整理したものである。 $\text{LiI} > \text{LiBr} > \text{LiCl}$ の順に樹脂中に残留する量が多いものの、いずれの場合においてもLiは溶媒によって溶離されることが判明した。この特性は、Li吸着帯を長さ一定のままカラム内を長距離移動させる必要がある置換クロマトグラフィを成立させる上で、大きな不安定要素である。今後、リチウム塩の種類、置換剤、保持イオンなどの選定と最適な組合せを探索することによってLi吸着帯が溶媒によって溶離される短所を補う必要がある。

Table 3.3.1 実験条件

| | | | | |
|----------------------------|-------------------|------|------|------|
| カラム長さ (cm) | 200 | | | |
| " 内径 (mm) | 8 | | | |
| クリプタンド樹脂 | 2B21 | | | |
| 充填高さ (cm) | 192.7 ~ 199.7 | | | |
| 温度 (°C) | 40 | | | |
| 溶離溶液 | メチルアルコール | | | |
| 再生液 | 純水 (酢酸 0.1 mol/l) | | | |
| コンディショニング | メチルアルコール | | | |
| 吸着剤 | LiOH | CsAc | LiBr | LiI |
| 濃度 (mol/l) | 0.11 | 0.12 | 0.10 | 0.09 |
| 溶離液 (メチルアルコール) 空塔速度 (m/hr) | 1.16 | 1.01 | 1.06 | 1.18 |
| 溶媒 | メチルアルコール | | | |

Table 3.3.2 実験結果

| 吸着剤 | LiOH | CsAc | LiBr | LiI |
|---------|--------|--------|--------|---------|
| 溶離曲線の勾配 | -1.639 | -1.786 | -1.120 | -0.7231 |

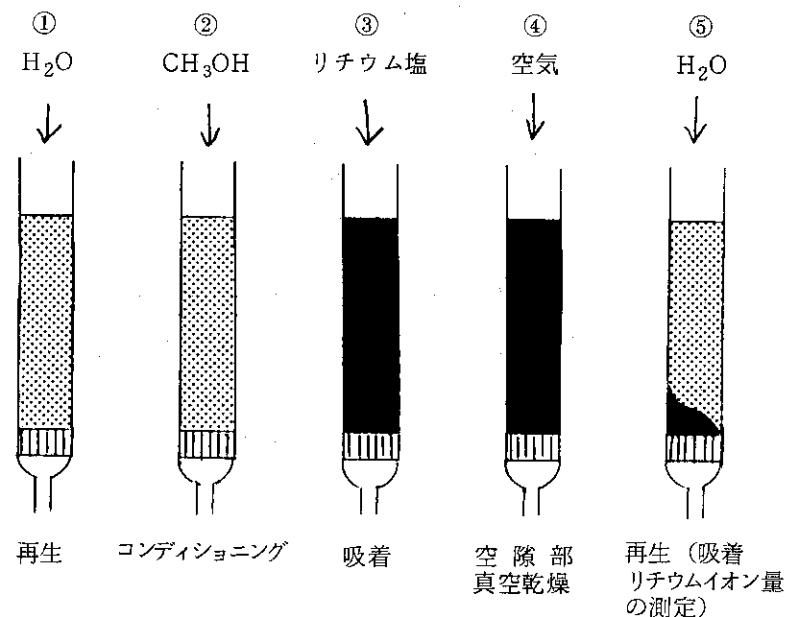


Fig. 3.3.1 クリプタンド 2_B21 の小型カラムを使用した場合の
交換容量測定操作手順(リチウムイオンの陰イオン
による違い)

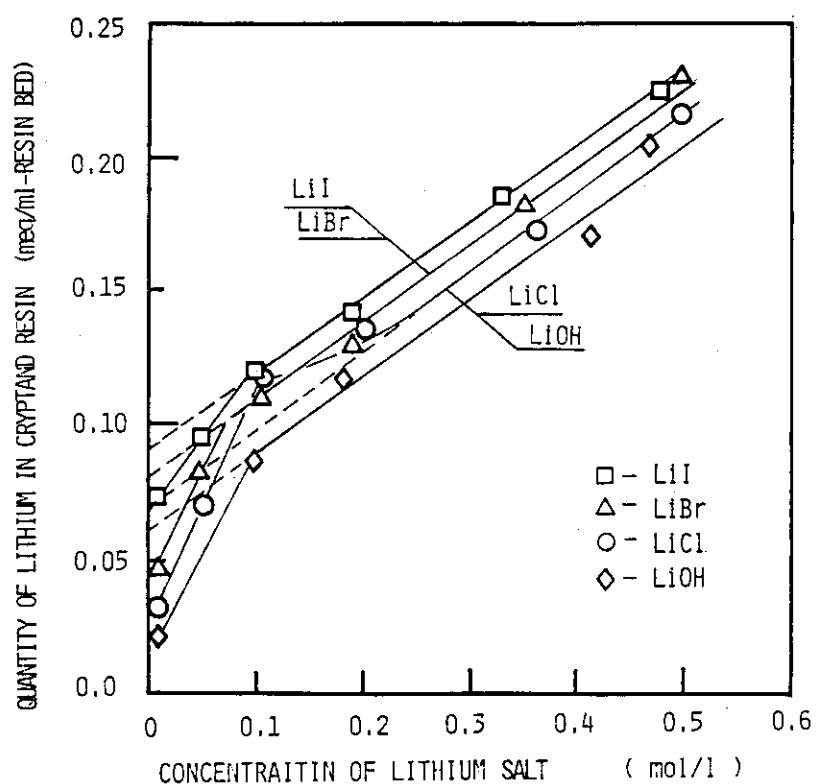


Fig. 3.3.2 リチウムの陰イオンを変えた場合の変換容量

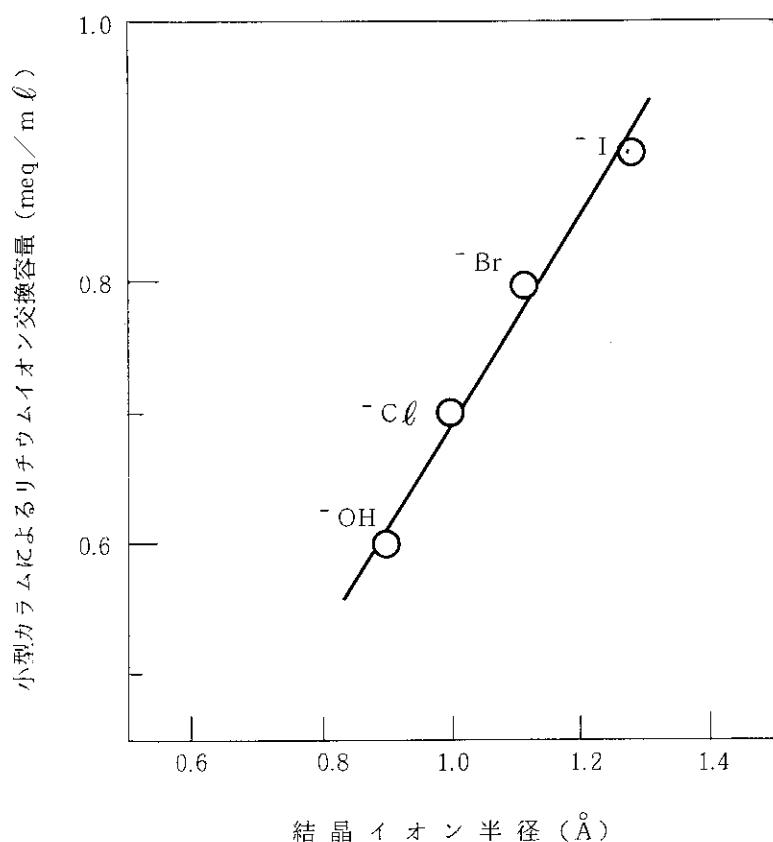


Fig. 3.3.3 リチウムの交換容量とイオン結晶半径の関係
(クリプタンド 2_B 21, 6.3 mℓ in CH₃OH, 小型カラムを使用した場合)

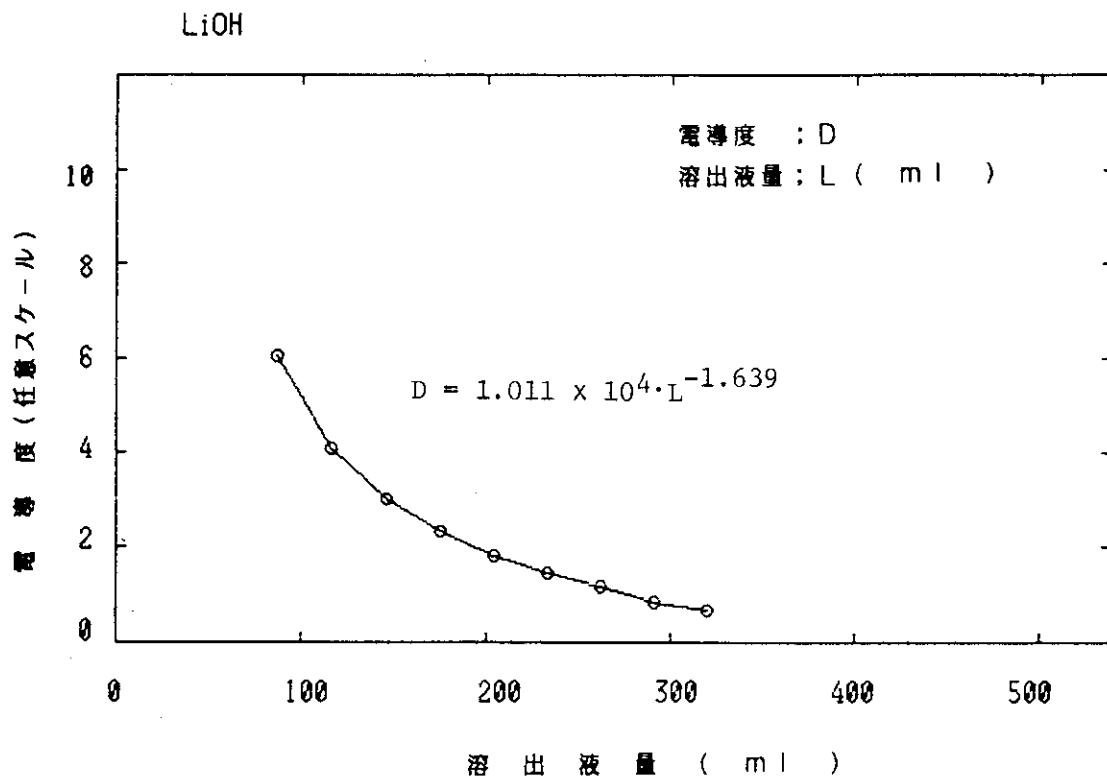


Fig. 3.3.4 メチルアルコールで押し出した時の吸着イオンの離れ易さ (LiOH)

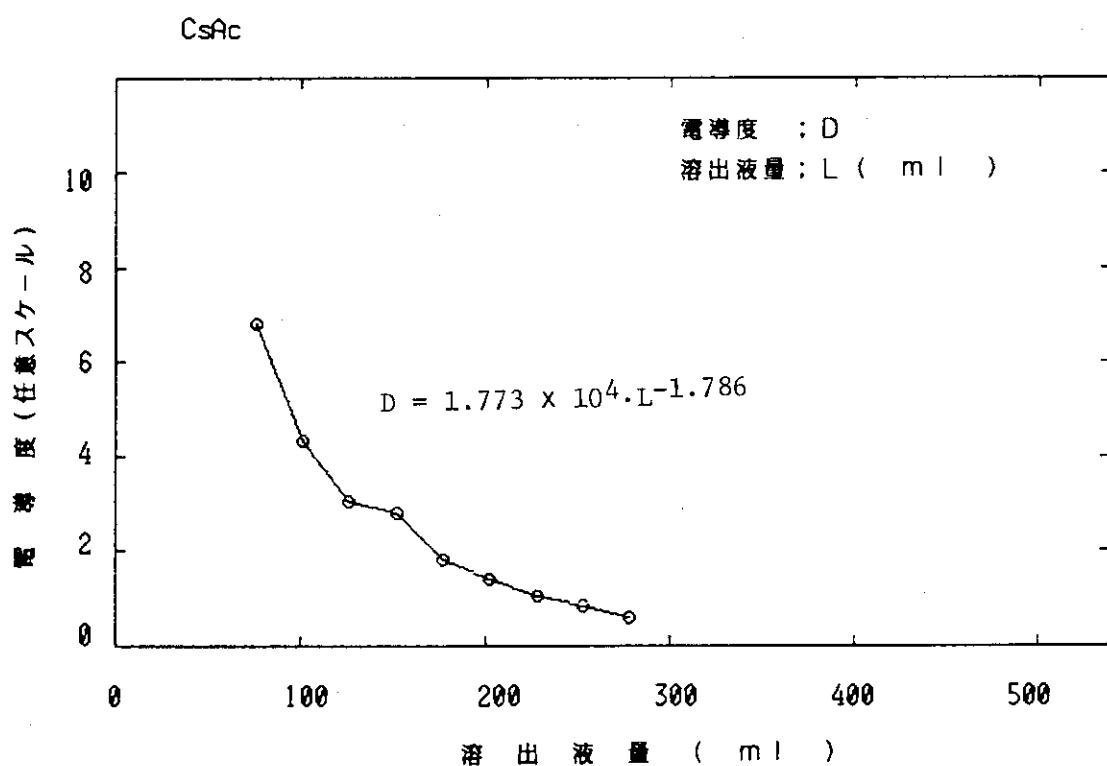


Fig. 3.3.5 メチルアルコールで押し出した時の吸着イオンの離れ易さ (CsAc)

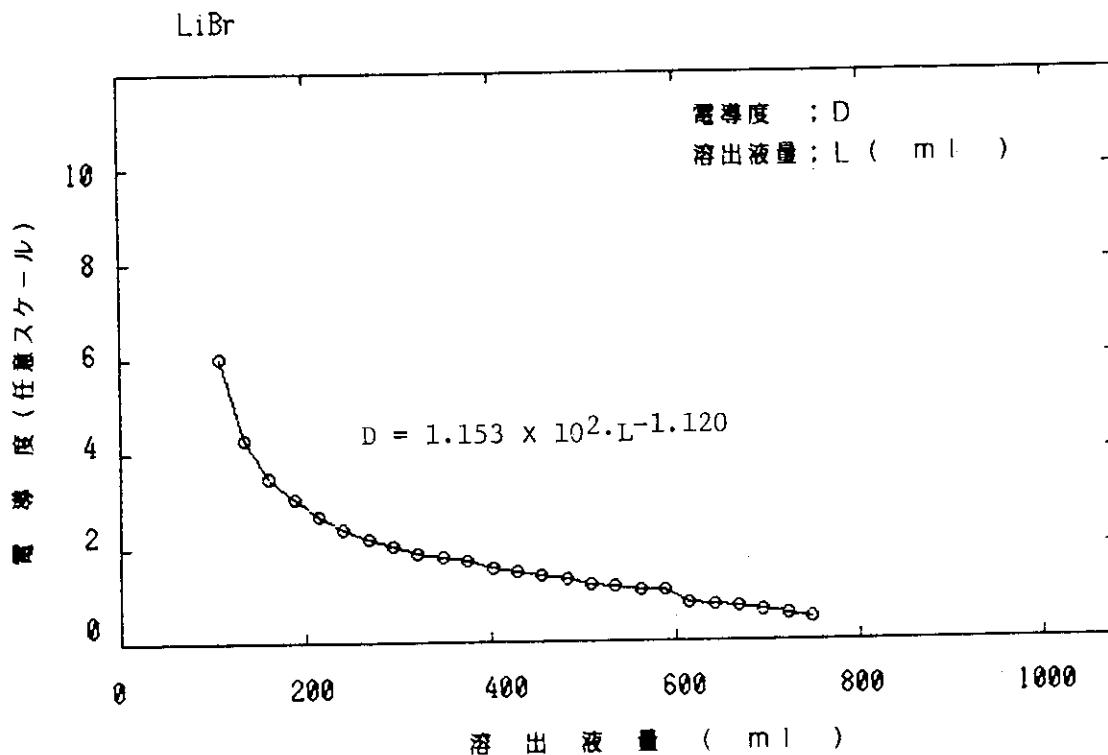


Fig. 3.3.6 メチルアルコールで押し出した時の吸着イオンの離れ易さ (LiBr)

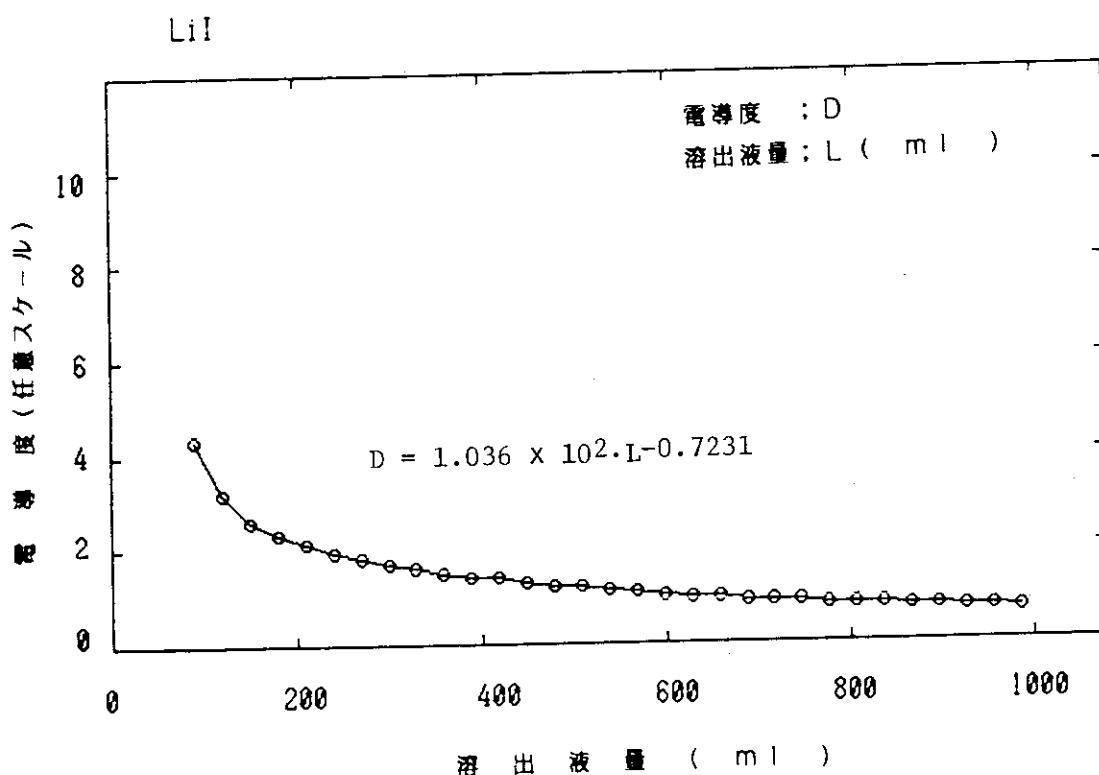


Fig. 3.3.7 メチルアルコールで押し出した時の吸着イオンの離れ易さ (LiI)

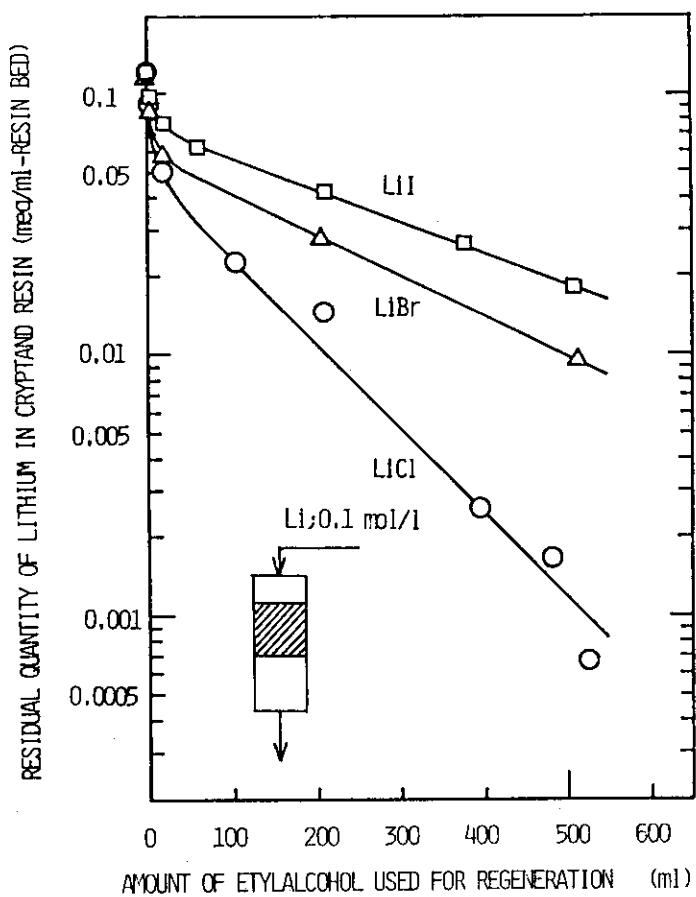


Fig. 3.3.8 クリプタンド 2_B 21 による吸着リチウムの溶離実験
(小型カラムを使用, 溶媒: エチルアルコール, 温度: 室温)

3.4 破過実験によるリチウム同位体分離

3.4.1 はじめに

化学交換法による工業的リチウム同位体分離プロセスとして、充填塔内を水銀アマルガムとりチウム水溶液を向流接触させるコレックスプロセス法がある。この方法は、大量の水銀を取り扱うとともに、充填塔内で水銀アマルガムとりチウム溶液が接触する際に水素を発生するという欠点を有している。著者らは、これに代り得る水銀を使わない工業的リチウム同位体分離法として、リチウム吸着帯を長さ一定のまま長距離移動させる置換クロマトグラフィ法が良い方法であると考え、開発研究を行なっているが、陽イオン交換樹脂を利用する置換クロマトグラフィでは、分離係数が小さいという欠点を持っている。クリプタンド樹脂の場合には、イオン交換樹脂と比較して分離係数が大きいため、置換クロマトグラフィを成立させれば、有望なプロセスとなり得る。本章ではリチウム塩の形、溶媒、操作条件などを変化させて、同位体分離を実証するとともに、Li吸着帯形状の観察などから置換クロマトグラフィプロセスの成立条件を実験によって探索することを目標とする。

3.4.2 使用したクリプタンド樹脂

Fig. 3.2.1 に、実験に使用したクリプタンド樹脂の構造を示した。樹脂は、メルク社製のクリプタンド 221_B, 222_Bポリマーであり、ステレン-ジビニルベンゼン共重合体を基体とするクリプタンドモノマーを化学的に結合させたもので、窒素を含む双環状の立体的な構造をしておりアルカリ金属イオンに強い選択性を示す。リチウムイオンは、構成する酸素原子の孤立電子対によって負に荷電している環中に Fig. 3.4.1 のようにはまりこんで錯体を形成する。構成する酸素原子数の違いにより、221_B, 222_Bと呼んでいる。

3.4.3 実験装置

装置の概要を Fig. 3.4.2 に示す。装置本体は、カラム内径 8 mmφ, 樹脂充填高さ 2 m のパイレックス製カラムより構成されており、溶液を、プランジャーポンプによりカラム内に送り込み、溶出液をフラクションコレクターで一定量ずつ採取した。溶出液の一部は、炎光分析法による Li 濃度測定に用い、他の一部はリチウム同位体比測定に用いた。カラムジャケット部に温水を流して 40°C 一定に保った。

3.4.4 実験方法

Fig. 3.4.3 に示すような方法で実験を行った。まず、クリプタンド樹脂のはいったカラムに、酢酸あるいは水を流して再生を行いあらかじめ吸着されている不純物を洗い流す。次にメチルアルコールにて、再生剤である酢酸、水を洗い流し、樹脂層を調整する。つづいて、保持イオンである酢酸セシウムのメチルアルコール溶液を流すことによって、リチウムイオンの保持帯を形成する。次に、各種のリチウム塩を流し破過実験を行う。さらにカラム内に残ったリチウム塩を、ナトリウム塩あるいは、ルビジウム塩で押し出す。

リチウム吸着帯前端および後端の溶離液を分析（それぞれ前端分析、後端分析と呼ぶ）するこ

とによって分離係数を求めた。実験条件はすべてTable 3.4.1にまとめて示した。

3.4.5 実験結果

(1) ^{221}B による分離実験

Fig. 3.4.4は、保持イオンとして、酢酸セシウムを使用し、酢酸リチウムのメチルアルコール溶液を流して破過させた場合の前端分析と、リチウムイオンを、酢酸ナトリウムのメチルアルコール溶液で押し出した場合の後端分析を同時に示したものである。下側は、このときの破過曲線、上側はリチウム吸着帯内の同位体濃度分布を示す。同位体濃度分布について見ると、2 mという短いカラムの結果としては、良い分離をしており、リチウム同位体比は0.06～0.12まで変化している。一方、破過曲線は後端分析でリチウム濃度が低下している。これは、酢酸ナトリウムの溶媒であるメチルアルコールによってリチウムイオンの一部が押し流されたものと思われる。このときの実験条件は、Table 3.4.1のRun-12F(前端分析)およびRun-12R(後端分析)に示してある。

Fig. 3.4.5(Run-8)とFig. 3.4.6(Run-14)は水酸化ナトリウムを使用したときの実験結果である。破過曲線は酢酸リチウムの場合と同様に、後端側においてリチウム吸着帯濃度の低下がみられたが、その低下は、酢酸リチウムの場合よりも小さいことがわかる。これは、酢酸リチウムより水酸化リチウムの方がクリプタンド樹脂に対する吸着力が強いためであると思われる。一方、リチウム吸着帯内での同位体濃度分布は0.06～0.12まで変化している。

Fig. 3.4.7(Run-11)は、臭化リチウムを使用した場合の結果である。臭化リチウムの場合も大きな分離が得られた。破過曲線について見ると、リチウム濃度の低下は、あるものの水酸化リチウム、酢酸リチウム吸着帯の場合に比較してその低下が少ないことがわかる。これは、溶媒のメチルアルコールに対して臭化リチウムが脱着しにくく、吸着力が強いことを示している。

Fig. 3.4.8(Run-9)は、保持イオンとして、酢酸セシウムを使用して、臭化リチウム溶液のメチルアルコールを流して、破過させた場合の前端分析結果である。破過曲線についてみると、Liイオンが予測よりも早く溶出してきており、溶出液量が150 ml近辺からさらに濃度が変化している。これはクリプタンド樹脂を再生する際にメチルアルコールを使用したために、それより前の分離実験で使用したナトリウムイオンがクリプタンド樹脂中に残っており、陰イオンのみが交換して、初め酢酸リチウムの形でリチウムイオンが溶出し、次に臭化リチウムが溶出してきたものと思われる。従って保持イオンであるセシウムイオンも吸着されずに、樹脂の空隙部分に残っていたもののみが溶出してきたものと思われる。溶出液のpHは、Liの前半と後半ではっきり異なっていることが明らかとなっている。

溶媒としてエチルアルコールを使用した場合の結果をFig. 3.4.9(Run-15)に示す。図は、リチウム塩として臭化リチウムのエチルアルコール溶液を流して破過させた前端分析と、これを、酢酸ナトリウムのエチルアルコール溶液で押出した後端分析である。破過曲線についてみると、前後端において比較的シャープな界面を示しているが、後端において、臭化リチウム吸着帯と酢酸ナトリウム吸着帯の間のあく現象がみられた。これは、溶媒であるエチルアルコールによって臭化リチウム吸着帯が流されたためであると思われる。また、リチウム吸着帯の同位体濃度分布は、Fig. 3.4.10に示すように0.06～0.11まで変化している。

一方、溶媒として、メチルアルコールを使用したFig. 3.4.7の結果では、ナトリウム吸着帯とリチウム吸着帯の間は離れることなく良好な分離が行なわれており、溶媒としては、エチルアルコールよりは、メチルアルコールの方が適しているものと思われる。次に、リチウム吸着帯を保持するイオンがない場合の実験結果をFig. 3.4.11(Run-13)に示す。この実験では、リチウム塩として、水酸化リチウムのメチルアルコール溶液を使用した。破過曲線についてみると保持イオンがない場合でも、リチウム吸着帯は、溶媒であるメチルアルコールに流されることはなく、シャープな界面を形成することがわかった。

Fig. 3.4.12(Run-16)にヨウ化リチウムを使用した場合の実験結果を示す。リチウム塩として、臭化リチウムを使用した場合には、かなり良い分離が行なわれており、ヨウ化リチウムの場合にもさらに良い分離が行なわれるものと期待される。Fig. 3.4.13は、このときのリチウム吸着帯の同位体濃度分布である。Fig. 3.4.12の破過曲線についてみると、後端側において、ヨウ化リチウム吸着帯は、溶媒であるメチルアルコール等に流されることはなく、逆に、前端分析の結果よりもリチウム濃度が上がり、置換型に近い結果となった。これは、臭化リチウムよりもヨウ化リチウムの方が交換容量が大きいためであると思われる。同位体濃度分布は、リチウム同位体比で 0.06 ~ 0.10 まで変化している。

(2) 222_Bによる分離実験

① 樹脂構造

樹脂構造はクリプタンド 221_B同様に、スチレン・ジビニルベンゼン共重合体を基体とするクリプタンド 222 モノマーをメリフィールドレジンに化学的に結合させたもので窒素を架橋とする双環状の立体的な構造をしており、アルカリイオン金属イオンに強い選択性を示す。内孔半径は、クリプタンド 222_Bポリマーの場合、1.4 Å であり、クリプタンド 221_Bポリマー 1.3 Å の場合よりも少し大きくなっている。

② 前後端分析実験

実験は、Fig. 3.4.14に示す装置で、Fig. 3.4.15の手順で行った。内径 8 mmφ, 高さ 2 m のパイレックス製カラムにクリプタンド樹脂 222_Bポリマーを充填し、十分量の水あるいは酢酸で再生した後メチルアルコールでコンディショニングを行い、Li溶液を流して前端分析を、そして次にLiを置換剤で溶離させて後端分析を行った。

Fig. 3.4.16は、温度40°Cで、0.11 mol/lの水酸化リチウムのメチルアルコール溶液を空塔速度 1.62 m/hr のスピードで流した場合の破過曲線とリチウム吸着体内の同位体濃度分布である。得られたリチウム同位体濃度分布より Spedding らが示している分離係数推算式

$$\epsilon = \sum_{i=1}^n \frac{V_i C_i (R_o - R_i)}{Q R_o}$$

$$\alpha = \epsilon + 1$$

を使って分離係数 α を求めてみると 1.013 と求められた。ここに、 V_i はフラクション液量、 C_i はリチウム濃度、 Q は樹脂層の全交換容量である。求められた分離係数はクリプタンド 221_B の分離係数 1.034 より少し小さい値であった。クリプタンド樹脂のイオン吸着特性は、陽イオンのイオン径がクリプタンド樹脂の内孔径にあったものほどより安定に強く吸着され

るので、 221_B に比較して内孔直径が大きい 222_B は、リチウム同位体分離係数が小さな値になったものと推察される。

Fig. 3.4.17は、リチウム塩として臭化リチウムを使用した場合の前端側と、これを置換剤酢酸ルビジウム溶液で押出した後端後の溶出曲線である。2 mの移動では、臭化リチウム吸着帯前後端において拡がることなく比較的シャープな界面を示した。しかし、置換剤である酢酸ルビジウムとリチウム吸着帯との間に離れる現象が見られ 222_B の場合は置換クロマトグラフィーが成立しなかった。リチウム吸着帯内の同位体濃縮の程度は、 221_B で臭化リチウムを使った場合と比較して小さな分離であった。これは分離係数の差によるものと考えられる。

Fig. 3.4.18は、ヨウ化リチウムを使用して行った場合の前後端分析結果である。ヨウ化リチウム吸着帯は、前端に於いて少しリーディングを起している。これは、置換剤である酢酸セシウムの再生を酢酸によって行ったために、水素イオンとクリプタンドが強く結合して、樹脂内に残留しており、この水素イオンが実験中に少しづつ溶離してくるためと推察される。同位体濃縮の程度は、図が示すように 221_B の場合より小さかった。

3.4.6 まとめ

以上の実験結果をまとめてTable 3.4.2に示す。酢酸リチウム、水酸化リチウム、臭化リチウム等を使って、 221_B で分離した場合の分離係数は、1.014～1.098と大きい値を示しており、 $\text{LiAc} < \text{LiOH} < \text{LiBr}$ の順に大きくなっている。 222_B について見ると、1.013と小さな値を示している。これは、 221_B に比較して内径半径が大きいためと思われる。交換容量も $\text{LiAc} < \text{LiOH} < \text{LiBr}$ の順に大きくなっているが、分離係数と同様の傾向を示している。これは、 LiBr がより強く結合することを意味している。一方、前端側と後端側では、分離係数は、後端側の方が大きくなっている。これは、置換剤の溶媒であるメチルアルコールによって吸着しているリチウムイオンの一部が洗い流され、より強く吸着しているものとの結合のみが残ったためと思われる。Table 3.4.3は、イオン交換樹脂法とクリプタンド樹脂法を比較したものである。分離係数は、イオン交換樹脂に比較して、クリプタンド樹脂の方が大きい、HETPはクリプタンド樹脂は大きく、イオン交換法は小さい。交換容量は、イオン交換樹脂では、クリプタンド樹脂に比較して20～50倍大きく吸着帯移動速度は多孔性イオン交換樹脂とクリプタンド樹脂は速い。しかし、処理量に比例する段間流量は、イオン交換樹脂では大きくとれるが、クリプタンド樹脂では小さい。また、分離の安定性は、イオン交換樹脂では安定しており置換クロマトグラフィーによる長距離移動も可能であるが、クリプタンド樹脂では、根本的に吸着特性が異なるため不安定であり置換クロマトグラフィーも完全でない。今後、さらに溶液組成、樹脂の種類等の検討を行い分離性能の改善を行っていく必要がある。

Table 3.4.1 実験条件

| | Run-8 _r | Run-8 _s | Run-9 |
|----------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 流速 (ml/hr) | 60.6 | 60.6 | 60.6 |
| 空塔速度 (m/hr) | 1.21 | 1.21 | 1.21 |
| 置換剤濃度 (mol/l) | — | 0.099 - NaOH + CH ₃ OH | — |
| 吸着帯濃度 (mol/l) | 0.104 - LiOH + CH ₃ OH | 0.104 - LiOH + CH ₃ OH | 0.994 - LiBr |
| 保持帯濃度 (mol/l) | 0.116 - CsAc + CH ₃ OH | — | 0.145 - CsAc + CH ₃ OH |
| 温度 (°C) | 40 | 40 | 40 |
| 吸着帶移動速度 (m/hr) | — | — | — |
| 吸着剤添加量 (ml) | — | — | — |
| 初期吸着帯長さ (cm) | — | — | — |
| 実際の吸着帯長 (cm) | — | — | — |
| サンプル (ml/本) | 2.02 | 2.02 | 2.02 |
| 樹脂充填長さ (cm) | 204.5 | 204.5 | 204.5 |

| | Run-11 _r | Run-11 _s | Run-12 _r |
|----------------|---|---|------------------------------------|
| 流速 (ml/hr) | 61.2 | 61.0 | 58.7 |
| 空塔速度 (m/hr) | 1.22 | 1.21 | 1.17 |
| 置換剤濃度 (mol/l) | — | 0.10 - NaCH ₃ COO + CH ₃ OH | — |
| 吸着帯濃度 (mol/l) | 0.094 - LiBr + CH ₃ OH | 0.094 - LiBr + CH ₃ OH | 0.0471 - LiAc + CH ₃ OH |
| 保持帯濃度 (mol/l) | 0.100 - CsCH ₃ COOO + CH ₃ OH | — | 0.0472 - CsAc + CH ₃ OH |
| 温度 (°C) | 40 | 40.0 | 40 °C |
| 吸着帶移動速度 (m/hr) | 0.76 | 0.70 | 0.67 |
| 吸着剤添加量 (ml) | — | — | — |
| 初期吸着帯長さ (cm) | — | — | — |
| 実際の吸着帯長 (cm) | — | — | — |
| サンプル (ml/本) | 2.04 | 2.032 | 1.958 |
| 樹脂充填長さ (cm) | 203.7 | 203.7 | 199.0 |

| | Run-12 _s | Run-13 | Run-14 _r |
|----------------|-----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| 流速 (ml/hr) | 59.0 | 58.9 | 60.0 |
| 空塔速度 (m/hr) | 1.18 | 1.17 | 1.19 |
| 置換剤濃度 (mol/l) | 0.041 - NaAc + CH ₃ OH | — | — |
| 吸着帯濃度 (mol/l) | 0.047 - LiAc + CH ₃ OH | 0.097 - LiOH + CH ₃ OH | 0.11 - LiOH + CH ₃ OH |
| 保持帯濃度 (mol/l) | — | — | 0.1 - CsAc + CH ₃ OH |
| 温度 (°C) | 40.0 | 40 | 40.0 |
| 吸着帶移動速度 (m/hr) | 0.45 | — | 0.87 |
| 吸着剤添加量 (ml) | — | — | — |
| 初期吸着帯長さ (cm) | — | — | — |
| 実際の吸着帯長 (cm) | — | — | — |
| サンプル (ml/本) | 1.968 | 1.964 | 2.0 |
| 樹脂充填長さ (cm) | 199.0 | 193.1 | 200.4 |

Table 3.4.1 (続き)

| | Run-14 _R | Run-15 _F | Run-15 _R |
|--------------------|-----------------------------------|---|---|
| 流速 (ml / hr) | 58.14 | 58.56 | 60 |
| 空塔速度 (m / hr) | 1.16 | 1.17 | 1.19 |
| 置換剤濃度 (mol / l) | 0.098 - RbAc + CH ₃ OH | - | 0.085 - NaAc + C ₂ H ₅ OH |
| 吸着帯濃度 (mol / l) | 0.11 - LiOH + CH ₃ OH | 0.1 - LiBr + C ₂ H ₅ OH | 0.10 - LiBr + C ₂ H ₅ OH |
| 保持帯濃度 (mol / l) | - | - | - |
| 温度 (°C) | 40.0 | 40 | 40 |
| 吸着帯移動速度 (m / hr) | 0.74 | 0.70 | 58.3 |
| 吸着剤添加量 (ml) | - | - | - |
| 初期吸着帯長さ (cm) | - | - | - |
| 実際の吸着帯長 (cm) | - | - | - |
| サンプル (ml / 本) | 1.938 | 1.952 | 2 |
| 樹脂充填長さ (cm) | 204.0 | 199.7 | 199.7 |

| | Run-16 _F | Run-16 _R |
|--------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| 流速 (ml / hr) | 59.3 | 58.7 |
| 空塔速度 (m / hr) | 1.18 | 1.18 |
| 置換剤濃度 (mol / l) | - | 0.097 - RbAc + CH ₃ OH |
| 吸着帯濃度 (mol / l) | 0.093 - LiI + CH ₃ OH | 0.093 - LiI + CH ₃ OH |
| 保持帯濃度 (mol / l) | - | - |
| 温度 (°C) | 40 | 40 |
| 吸着帯移動速度 (m / hr) | 0.68 | 0.76 |
| 吸着帯添加量 (ml) | - | - |
| 初期吸着帯長さ (cm) | - | - |
| 実際の吸着帯長 (cm) | - | - |
| サンプル (ml / 本) | 1.978 | 1.956 |
| 樹脂充填長さ (cm) | 194.7 | 194.7 |

Table 3.4.2 実験結果

| LITHIUM SALT (mol/l) | RESIN | EXCHANGE CAPACITY (meq/ml-resin bed) | ELUENT (mol/l) | RETAINING REAGENT (mol/l) | SEPARATION FACTOR |
|--------------------------------|------------------|---|--------------------------------|---------------------------------|----------------------|
| LiA_C 0.094 | 221 _B | 0.050 | - | CsA_C 0.047 | 1.014 |
| | | | NaA_C 0.041 | - | 1.033 |
| LiOH 0.110 | 221 _B | 0.056 | - | CsA_C 0.100 | 1.054 |
| | | | RbA_C 0.098 | - | 1.032 |
| LiBr 0.094 | 221 _B | 0.087 | - | CsA_C 0.100 | 1.051 |
| | | | NaA_C 0.098 | - | 1.098 |
| LiOH 0.100 | 222 _B | 0.165 | - | - | 1.013 |

Table 3.4.3 イオン交換樹脂法とクリプタンド樹脂法の比較

| ADSORBENT | ION-EXCHANGE RESIN OF HIGH CROSSLINKAGE | | CRYPTAND RESIN |
|---|---|----------------------|------------------------|
| | GEL-TYPE RESIN | MACRORETICULAR RESIN | |
| SEPARATION FACTOR | 1.003 | 1.003 | 1.04 |
| HETP | SMALL-MEDIUM | SMALL | LARGE |
| EXCHANGE CAPACITY | LARGE | MEDIUM | SMALL |
| SPEED OF MOVING BAND | MEDIUM-FAST | FAST | FAST |
| INTERSTAGE FLOW RATE | LARGE | LARGE | SMALL |
| REAGENT | INEXPENSIVE | INEXPENSIVE | EXPENSIVE |
| STABILITY OF OPERATION (AS DISPLACEMENT CHROMATOGRAPHY) | STABLE (COMPLETED) | STABLE (COMPLETED) | UNSTABLE (PROGRESSING) |

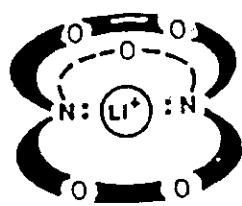


Fig. 3.4.1 リチウム・221 クリプタンドの錯体

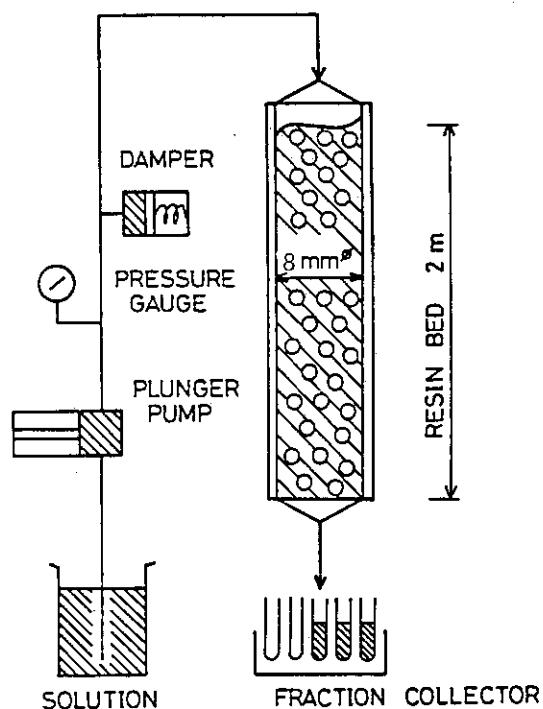


Fig. 3.4.2 実験装置

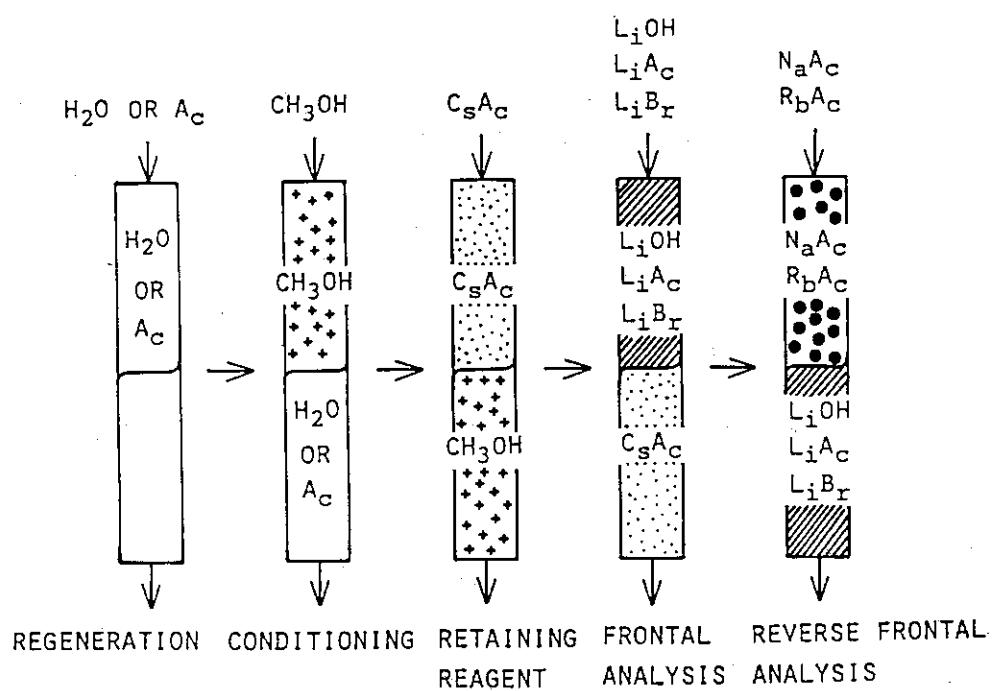


Fig. 3.4.3 実験方法

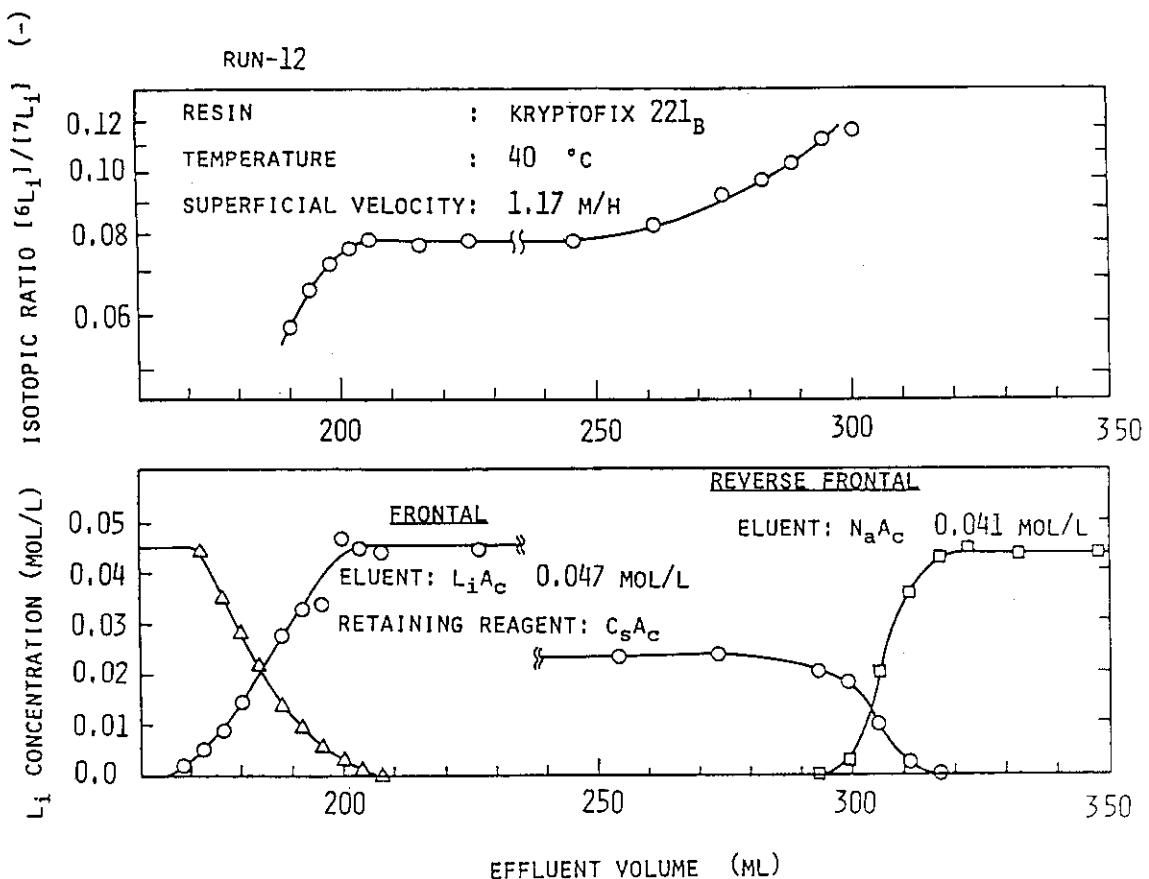


Fig. 3.4.4 CsAc-LiAc-NaAc 系の実験結果

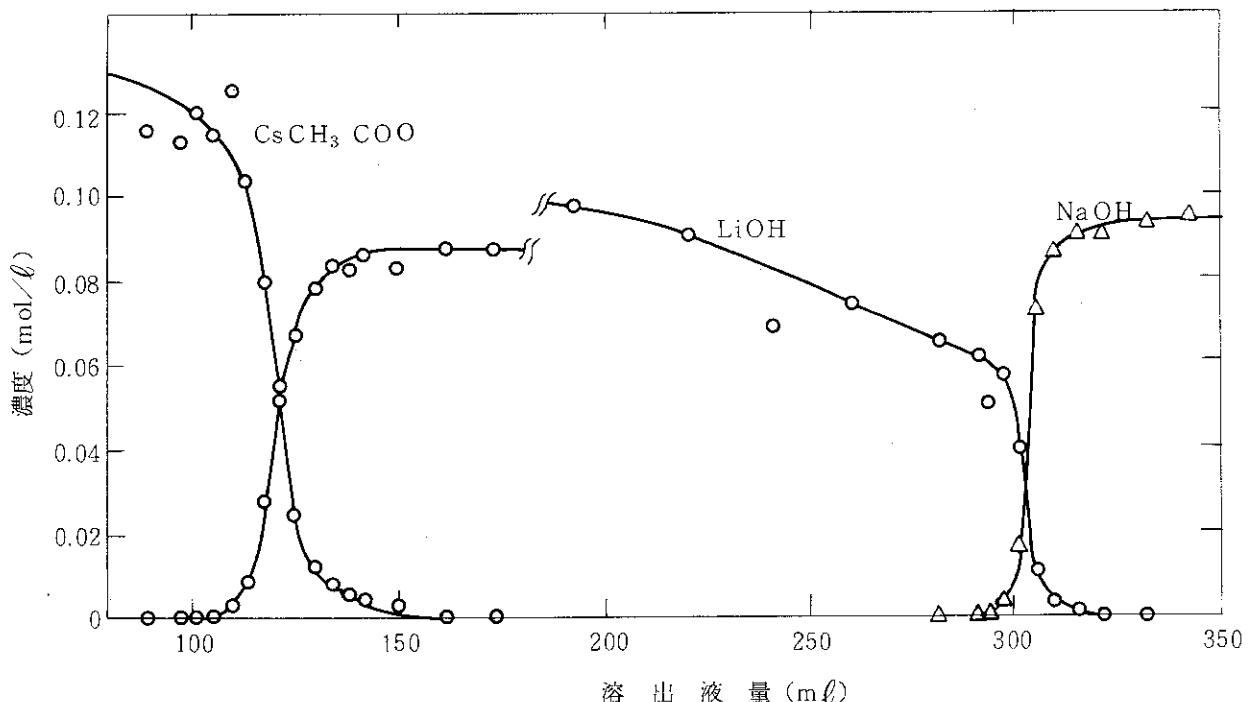


Fig. 3.4.5 CsAc-LiOH-NaOH 系の実験結果

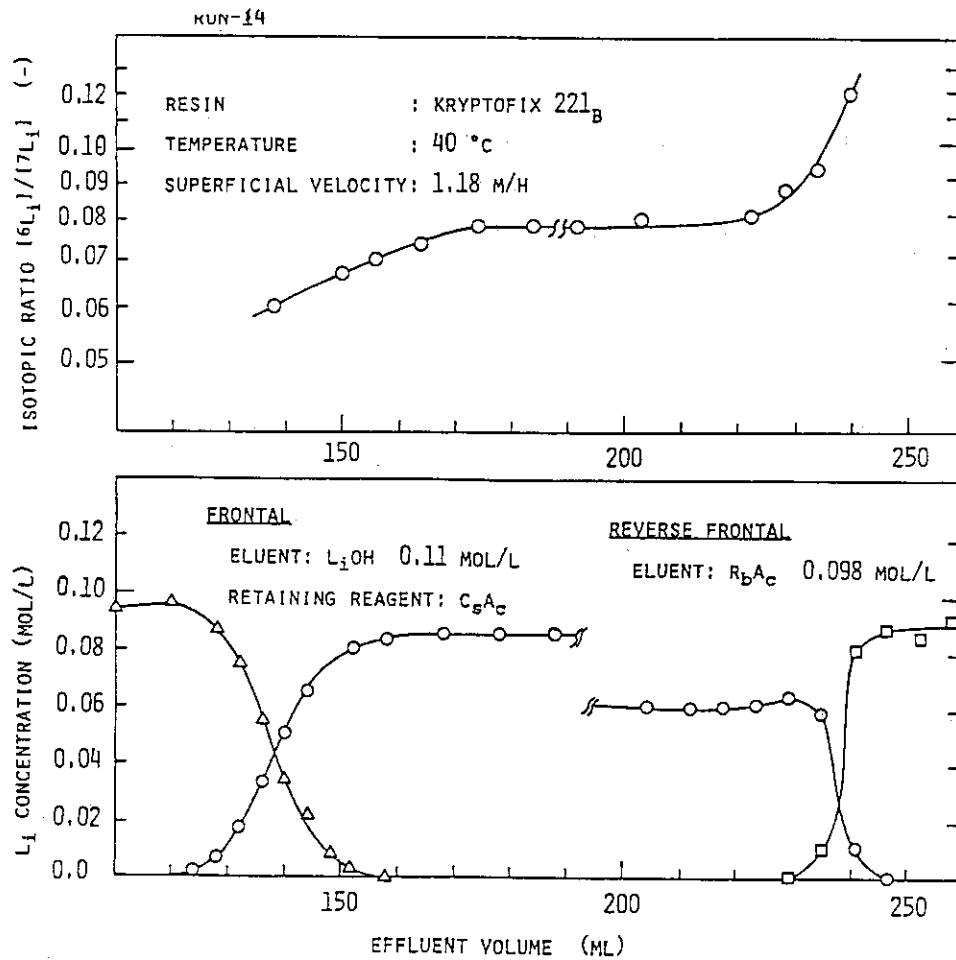


Fig. 3.4.6 CsAc-LiOH-RbAc 系の実験結果

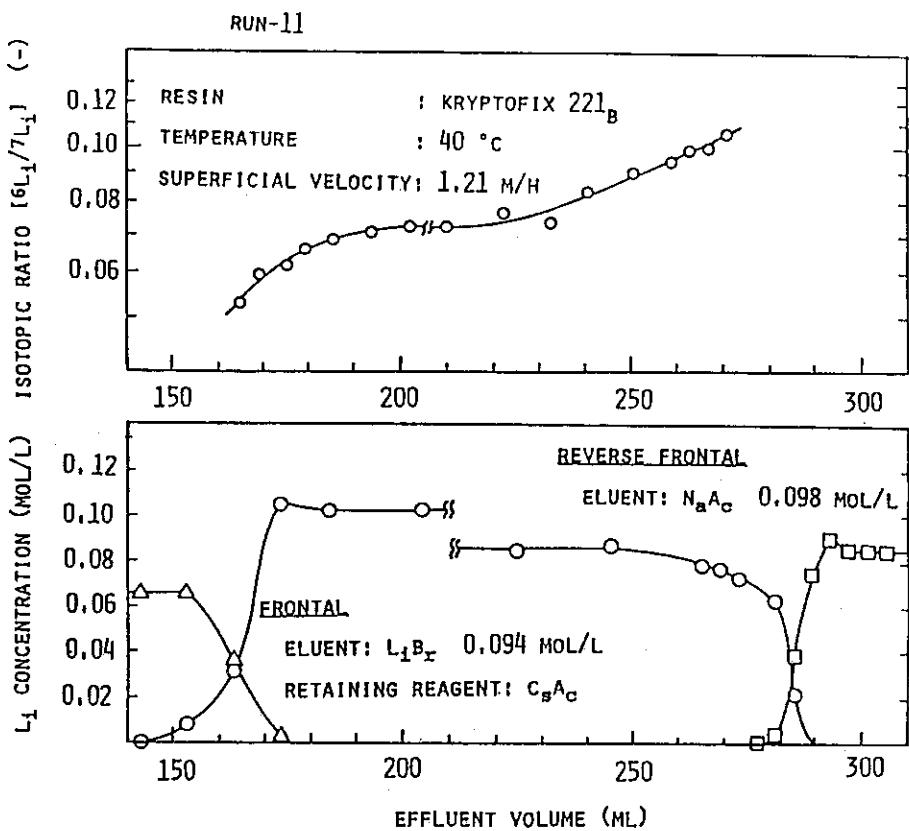


Fig. 3.4.7 CsAc-LiBr-NaAc 系の実験結果

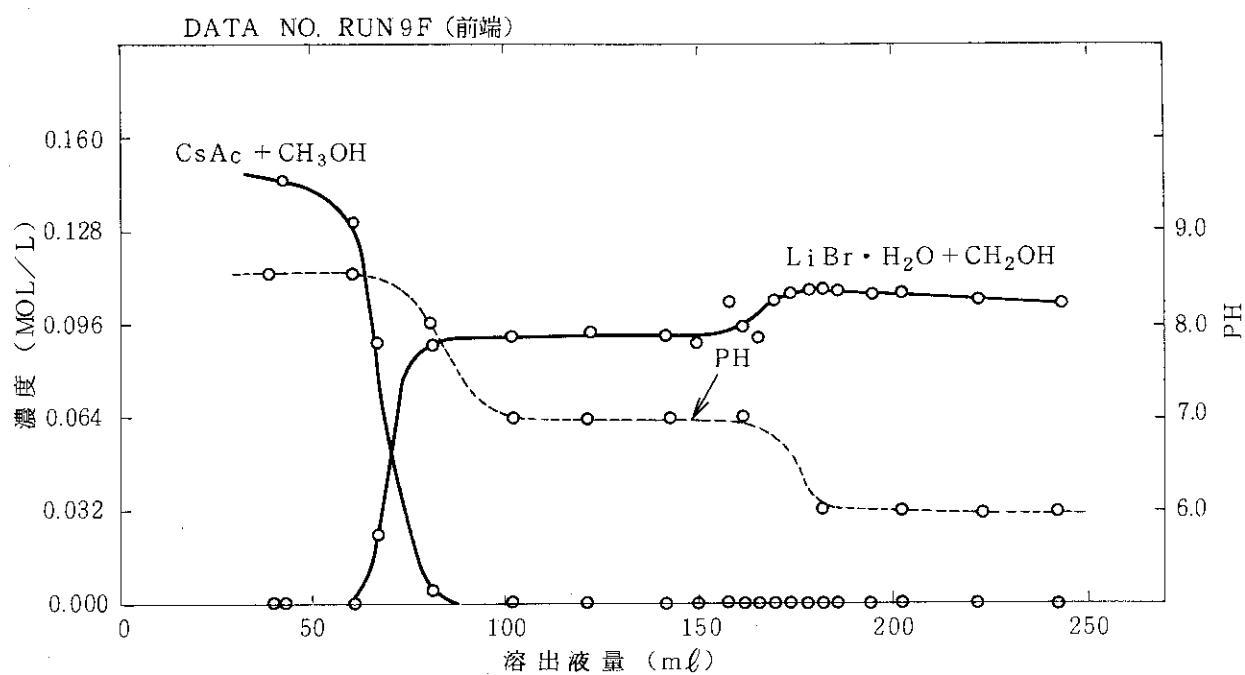


Fig. 3.4.8 CsAc-LiBr 系の実験結果

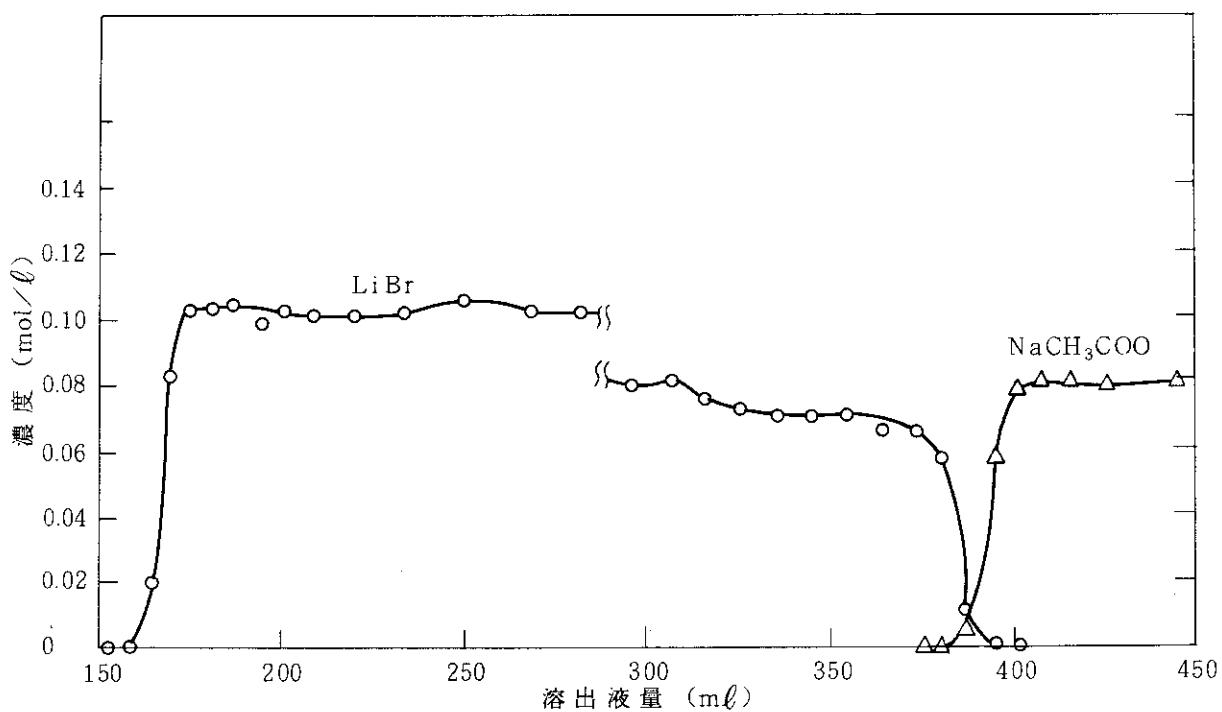


Fig. 3.4.9 溶離曲線

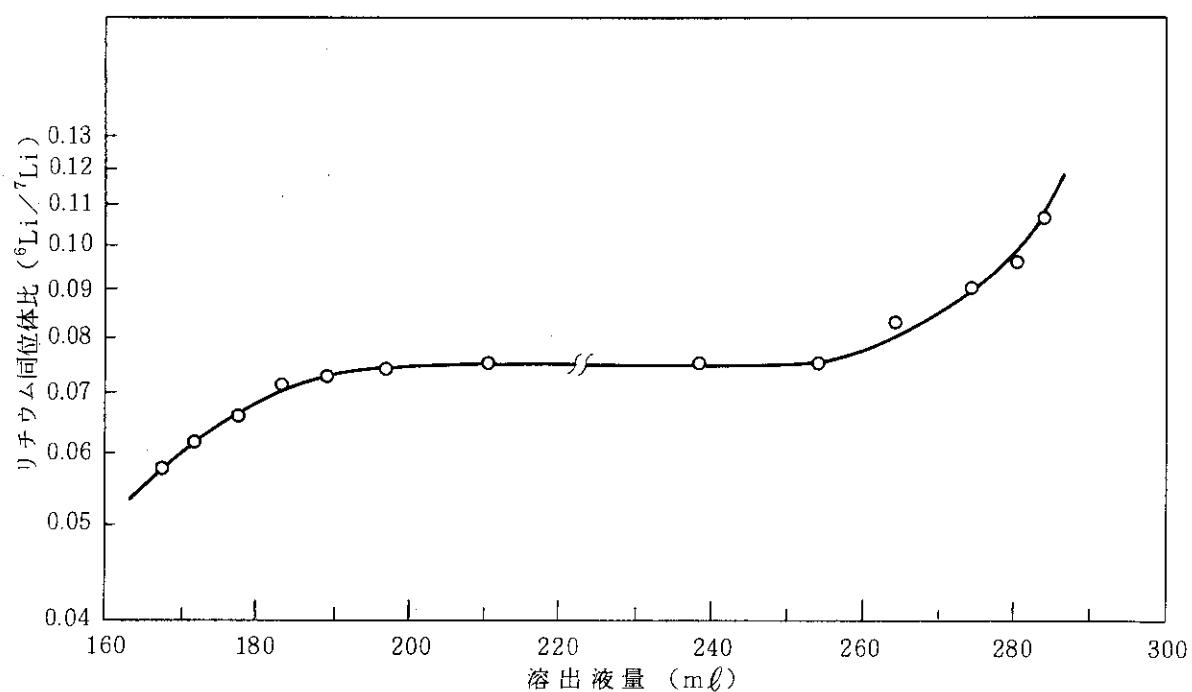


Fig. 3.4.10 リチウム同位体濃度分布

RUN 13 F 1983.8.10 CE. AC*L I. OH 0.1M

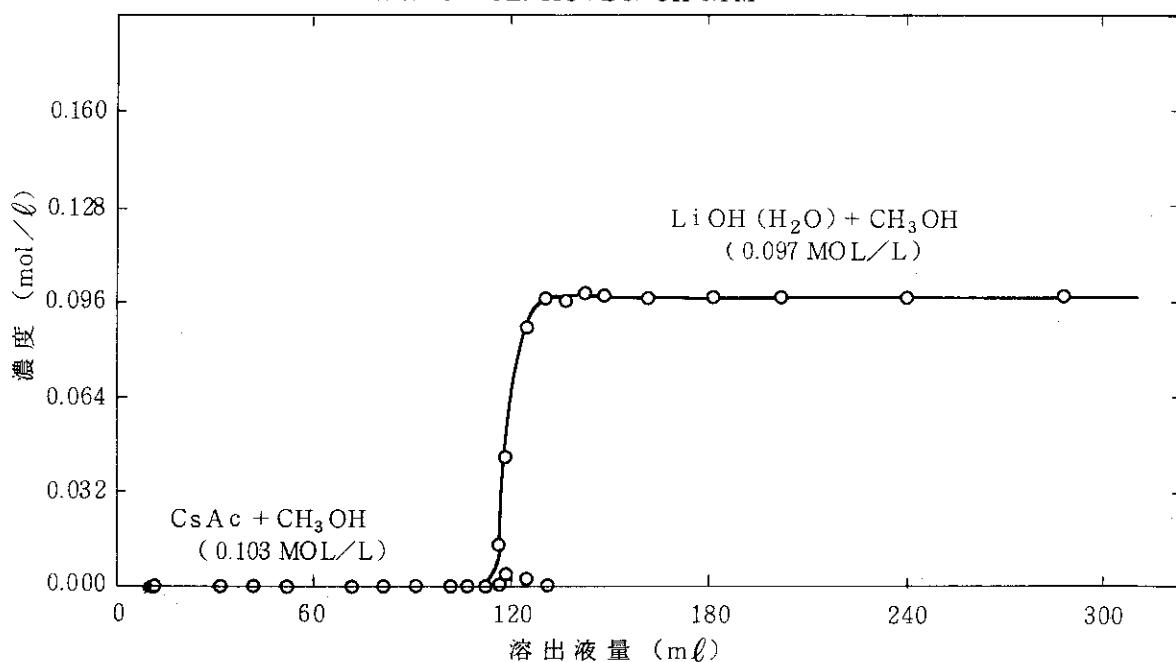


Fig. 3.4.11 溶離曲線

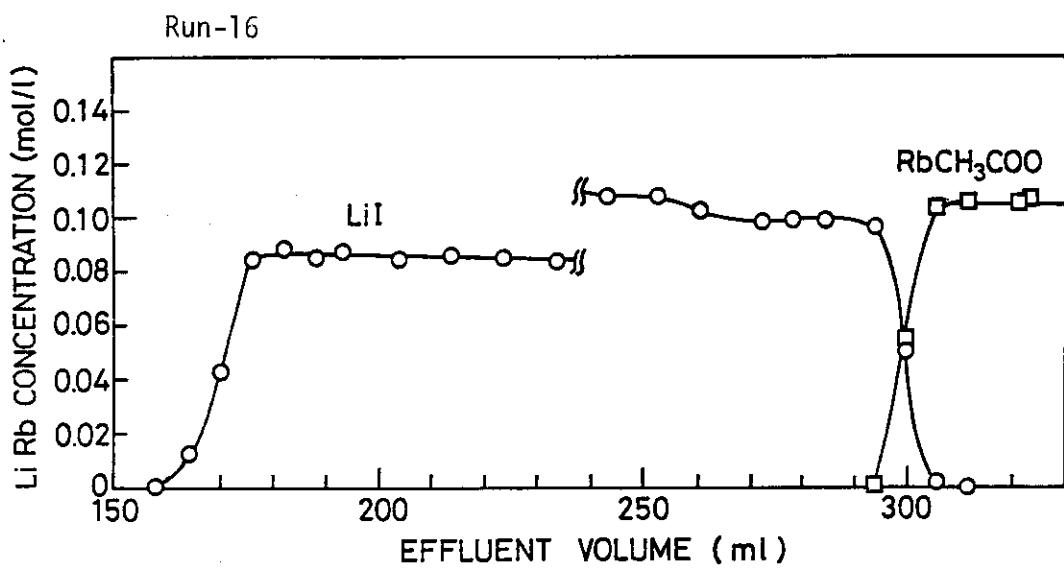


Fig. 3.4.12 溶離曲線

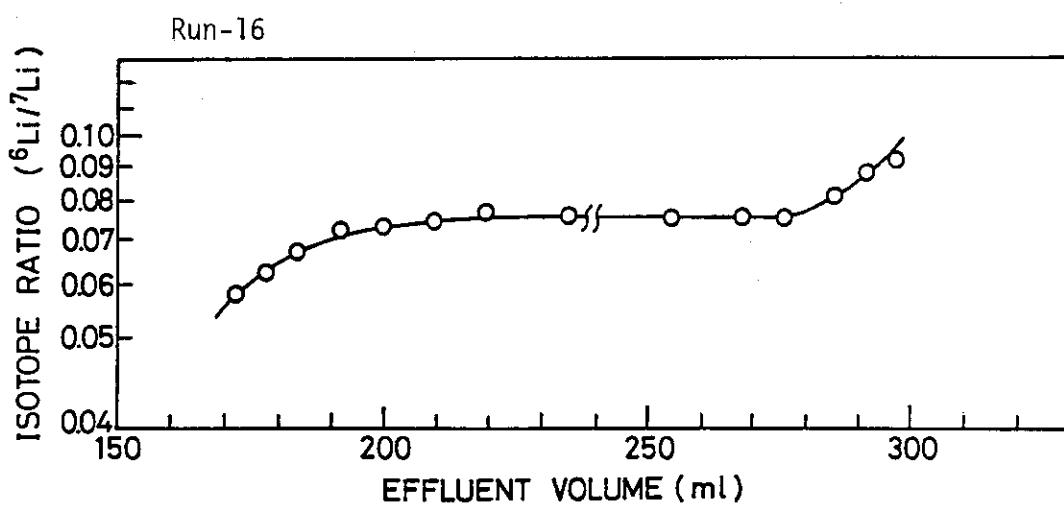


Fig. 3.4.13 リチウム同位体濃度分布

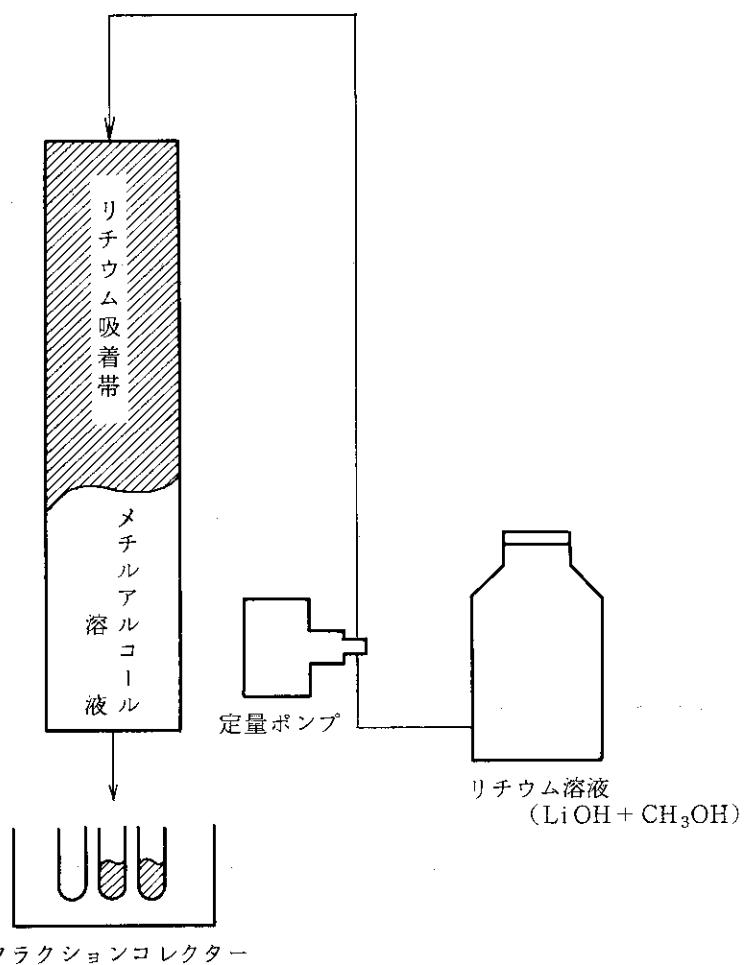


Fig. 3.4.14 実験装置の概略図

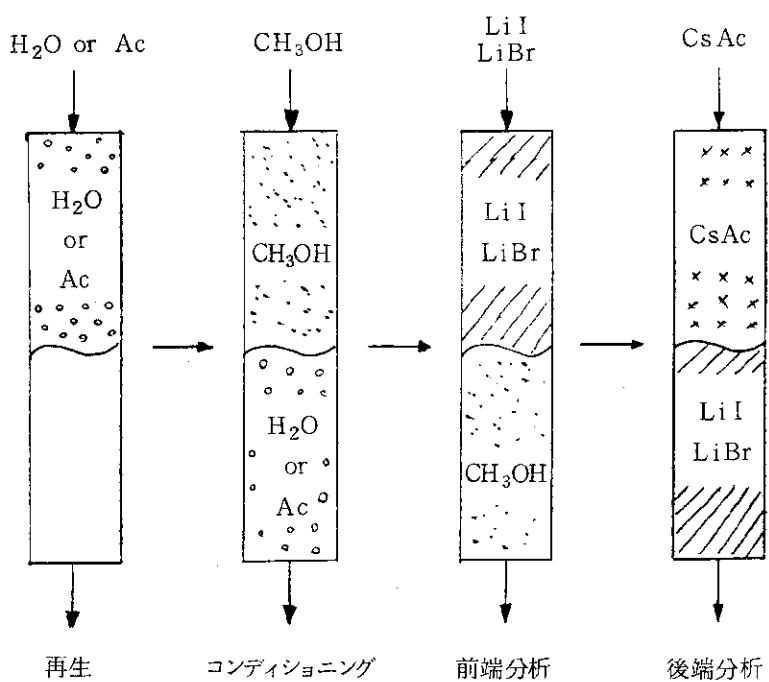


Fig. 3.4.15 実験方法

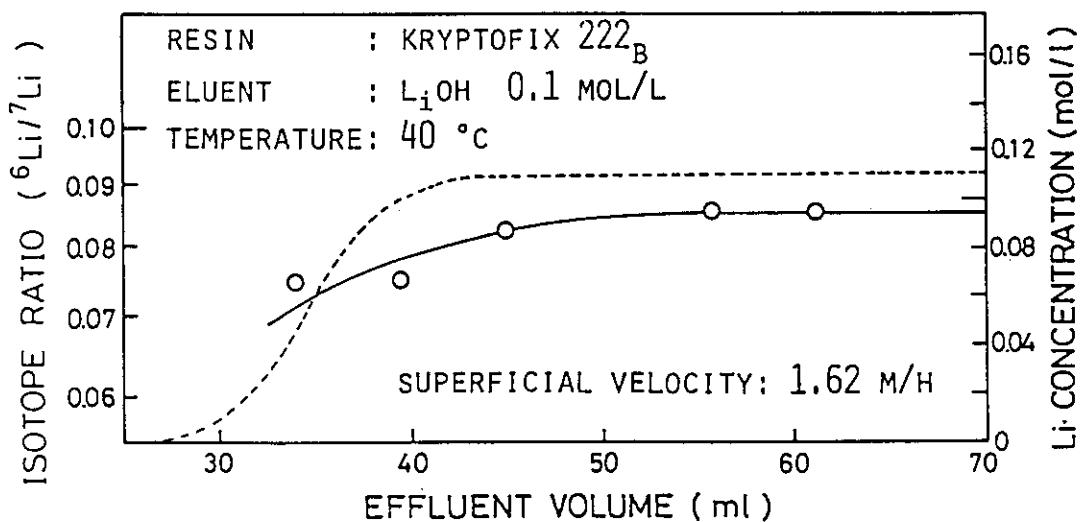


Fig. 3.4.16 前端分布

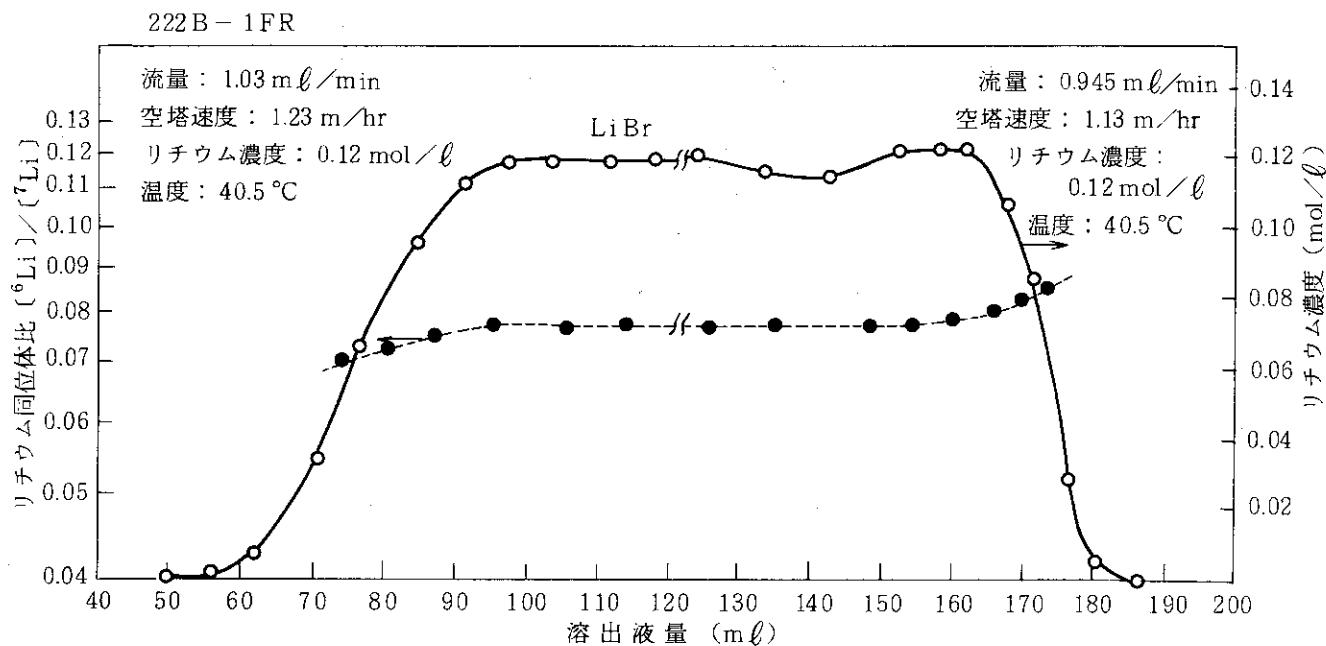


Fig. 3.4.17 臭化リチウムによる溶出曲線

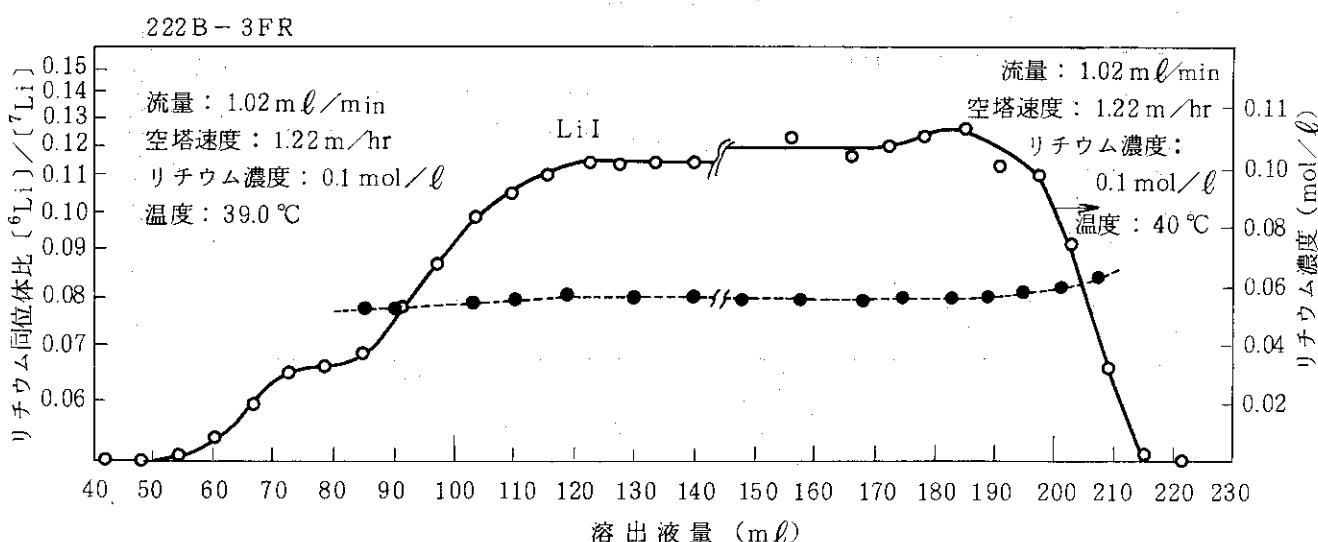


Fig. 3.4.18 ヨウ化リチウムによる溶出曲線

3.5 吸着帯移動によるリチウム同位体分離

3.5.1 はじめに

クロマトグラフィーによってリチウム同位体を有用な濃度まで分離・濃縮するためには普通の分析に使われる溶離型のクロマトグラフィーではなくて、置換型のクロマトグラフィーによって吸着帯を長さ一定のままで長距離移動させるサーキット形式の連続装置によらなければならない。クラウン化合物の一種のクリプタンド樹脂は分離係数が大きく、また、今までの研究で不完全ではあるものの、置換型のクロマトグラフィーが成立し、実用的な分離プロセスになり得ることも分かってきた。そこで、サーキットによる分離濃縮の可能性を見い出すために、とりあえず、全長 4 m のカラムでリチウム吸着帯を移動させることによって分離実証を行ったのでその実験結果について述べる。ここで使用したクリプタンド樹脂は酸素原子のエーテル結合からなる立体的な構造を持っている 2_b21クリプタンドモノマーを樹脂に固定したものである (Fig. 3.5.1 参照)。リチウムイオンは酸素原子に囲まれた空孔内にすっぽりととりこまれることによって吸着される。従って、クリプタンド樹脂の吸着能力はこの空孔内の大きさと深く関係している。また、クリプタンドモノマーは全体として電気的に中性であり、この点は解離した交換基を持つイオン交換樹脂とは大きく異なっている。

3.5.2 実験方法および装置

Fig. 3.5.2 にリチウム同位体分離の基本原理を示す。この方法はリチウム 6 が樹脂に固定されているクリプタンドモノマーにより多く吸着されることを分離の原理としている。ここに X⁻ は陰イオンでありリチウムイオンとともに吸着されて電気的中性を保つ。この 1 段の分離を次々と繰り返すことによってクロマトグラフィーを行うもので、まず、よくコンデショニングしたクリプタンド樹脂に一定量のリチウム塩で吸着帯を作り、その後から、リチウムよりも強く吸着するイオンでこの吸着帯を強制的に移動させる。吸着帯の移動に伴ってより強く樹脂に吸着するリチウム 6 が後端側に分離され、より弱く吸着するリチウム 7 が前端側に濃縮されて吸着帯内に濃度分布が形成される。溶媒としては、イオンの吸着特性を改善する目的でメチルアルコールを使用し、また、置換剤には、今回、酢酸ルビジウムを使用した。

Fig. 3.5.3 は今回使用したリチウム同位体分離実験装置を示したもので、内径 0.8 cm のカラム 4 本を直列につないだものであり、ジャケットに恒温水を通して、温度を一定に保つようになっている。ここに、③はコンデショニングされた樹脂、②がリチウム吸着帯、そして①が置換剤である。リチウム吸着帯の前端は保持イオンを使わないでプロセスを簡略化した。また置換剤で満たされたクリプタンド樹脂は水を用いて再生した。この点、塩酸を使わなければならないイオン交換樹脂を使う場合に比較して非常に経済的になっている。

Li 同位体比の分析は、中空陰極放電管（ホロカソードランプ）を光源とする発光分光分析法により、また、イオン分析は炎光分析法によって行った。

3.5.3 実験目的

リチウム塩に LiI, LiBr, LiOH, LiCl などを使用し、置換剤にはクリプタンド樹脂 2_b21 に対して

錯体安定度定数がLiより少し大きく、また溶媒のメチルアルコールにも溶け易い酢酸ルビジウムを用いた。リチウム塩の種類、吸着帯移動速度、温度、水分含有量などを変えてリチウム同位体濃縮度を測定し、これらの因子の影響を調べた。また、リチウム吸着帯の形状変化を観察して長距離移動に耐えられるかどうかの検討を行った。

3.5.4 実験結果と検討

(1) 実験結果

実験の一覧表をTable 3.5.1に示す。ここに U_B は吸着体移動速度を表わす。Table 3.5.2には各実験条件を、Fig. 3.5.4～Fig. 3.5.18には溶離曲線を、Fig. 3.5.19～Fig. 3.5.25には同位体濃度比の分布を示した。それぞれ、実験のRun番号で対応させてある。

リチウム塩の違いによる分離への影響については、LiIはFig. 3.5.27(RUN18FR), LiBrはFig. 3.5.28(RUN22FR)とFig. 3.5.5 (RUN19FR), LiOHはFig. 3.5.29(RUN20FR), LiClはFig. 3.5.9 (RUN23FRC)をそれぞれ参照して比較する。いずれも第4塔のカラム下端から溶出したLiとRbイオン濃度(一部にはLi同位体濃度も含む)の分布を示した。Li同位体比は吸着帯の前端で約0.05、後端で約0.12となり、未だ分離は途中であるものの移動距離が短いにもかかわらずよい分離が得られている。

(2) リチウム吸着帯形状

リチウム吸着帯形状は部分的に濃度の低下があるもののほぼ矩形状のクロマトグラムを示しており、いずれも長距離移動に耐え得るものと考えられる。吸着帯の伸びを評価するためにFig. 3.5.26に示すように、吸着帯の濃度 a 、溶出長さ b 、置換剤濃度 d を用いて $a/(b*d)$ なる形状係数を作り、Table 3.5.3に整理して示した。LiIとLiOHについてリチウム吸着帯形状を比較すると、LiIの場合はLiOHの場合に比較して吸着帯の長さが短くなっている、その分だけ濃度が濃くなっている。LiOHはそれとは逆に吸着帯の濃度高さが低く、長く伸びている。この現象の原因としては、交換容量、並びに溶媒のメチルアルコールによるLi吸着帯の溶離の仕方などが塩の種類によって異なることが挙げられる。

リチウム塩と吸着帯形状係数($a/(b*d)$)の関係を更に詳細に検討するために別のカラム実験を行った。その結果得られた形状係数を交換容量に対してプロットしたものをFig. 3.5.30に示した。塩化リチウムを除けば吸着帯形状係数は、各塩のリチウム交換容量に比例しており、 $I>Br>OH$ の順に大きくなる傾向を示している。塩素イオンの場合のずれについてはいまだ原因は不明である。Fig. 3.5.31には、吸着帯形状係数(吸着帯高さを代表する値)の温度依存性を示した。これらの結果について明確な結論を得るためにには更にデータを蓄積することが必要であろう。

リチウム吸着帯が、移動に伴ってどこまでも伸びて行ってしまうことはサーフィットによる連続分離プロセスを完成させるためには大きな障害となる。現在までの実験結果から判断する限り、連続プロセスとして最適な塩は、交換容量が最も大きいLiIであると考えられる。

(3) 同位体分離係数およびHETPの算出

Fig. 3.5.27からFig. 3.5.29に示す同位体濃度分布から明らかのように、この分離は未だ途中であり非定常状態である。この濃度分布を使用してFig. 3.5.32で説明する方法によって同位体

分離係数とHETPの算出を行った。この場合には、通常の前端分析法にあるような明瞭な供給液の同位体濃度Ro値を得ることができないため、濃度分布曲線の中間点（プラート部）に仮のRo値をとり、これを変数として計算式に代入した。Fig. 3.5.33は、RUN19とRUN21について計算した結果を示す。濃縮係数 ϵ は、Ro値を変化させることによって変化するが、ここではその最小値を取ることとした。交換容量qの値は実験値を使用した。Table 3.5.4にその結果をまとめて示した。参考として、交換容量を0.1 meq/mlで一定とした場合の計算結果も示した。

① 塩の種類の影響

陰イオンの異なる4種類のリチウム塩、CH₃COOH, LiOH, LiBr, LiIについて、上記の方法で求めた分離係数と理論段高さHETP(cm)をTable 3.5.5に整理した。分離係数は、バラツキはあるもののほぼ1.02～1.05の範囲にあった。今回の結果では分離係数の大きさはLiOH>LiBr>LiIの順でありTable 3.4.2の結果と異なっている。また、HETPの大きさはLiOH>LiI>LiBrの順である。HETPの計算式は分離係数を含むため、得られたHETPの値は分離係数の値に影響されている。分離係数に及ぼす塩の種類の影響を検討するためにはさらにデータの蓄積を行って検討を重ねる必要がある。

イオン交換樹脂のプロセスによって著者らが求めたHETPと比較すると、クリプタンド樹脂の場合は10倍程度大きくなっている。これは、クリプタンド樹脂の交換容量がイオン交換樹脂の20～30分の1程度に小さく、また粒径が3.5倍（使用したクリプタンド樹脂の平均粒径は350 μm, イオン交換樹脂は100 μm）であるため液混合の影響を受け易いことが原因と考えられる。

② 吸着帯移動速度U_Bの影響

Fig. 3.5.34には、LiIとLiBrについて吸着帯移動速度を0.6～3 m/hrの範囲で変化させた場合のHETPを示す。吸着帯移動速度が1.5 m hr以下では、HETPは吸着帯移動速度とともに大きくなる傾向を示すが、それ以上で3 m/rの範囲では大きくなっていない。

③ 溫度の影響

LiBrを用いて、10から40°Cの範囲で得られた理論段高さHETPをFig. 3.5.35に示す。一般的な傾向として、温度の上昇とともにHETPは小さくなる。得られたデータも同様の傾向を示した。

④ 水分の影響

水分はクリプタンド樹脂に吸着されたリチウムイオンを溶離する作用があるため、分離性能を低下させる可能性がある。そこでヨウ化リチウム塩として無水のものを使用し、水分含有量を0.1%と5%に調整して同位体分離実験を行い、その結果から理論段高さHETPを求めてFig. 3.5.36に示した。水分量が5%程度混入してもリチウム同位体分離性能の低下は大きくないことが確認された。

3.5.5 まとめ

① 全長4mのクリプタンド樹脂カラムでリチウム吸着帯を移動させることにより、リチウムの同位体分離を行ったところ安定した性能が得られ、サーキットによる連続濃縮の可能性が示された。

- ② リチウム塩の種類によるリチウム同位体濃縮の程度の差は小さいが吸着帯の伸びは沃化リチウムが最も小さく吸着帯の長距離移動に適していることが明らかとなった。
- ③ ヨウ化リチウムに水分を5%添加した場合でも、同位体分離性能は大きく低下するがないことを確認した。
- ④ 今後、クリプタンド樹脂の交換容量を大きくすることと粒径を小さくすることが分離性能向上につながるものと考えられる。

Table 3.5.1 吸着帯分離実験一覧表

| RUN No. | リチウム 塩 形 | 温 度 (°C) | U_B (m/hr) | 同位体 分 析 | HETP (cm) | 実 験 の 目 的 |
|------------|-------------|-------------|-----------------|------------|--------------|--------------------|
| 18 FR | Li I | 42 | 0.721 | ○ | 1.82 | 塩および水分の影響 |
| 19 " | Li Br | 42 | 0.672 | ○ | 1.48 | 塩および温度 " |
| 20 " | Li OH | 40.5 | 0.715 | ○ | 2.13 | 塩 " |
| 21 " | Li Br | 20.5 | 0.659 | ○ | 1.29 | 温度 " |
| 22 " | Li Br | 10.0 | 0.685 | ○ | 2.24 | 温度 " |
| 23 " | Li Cl | 40 | 0.714 | | | 吸着帯形状 " |
| 24 " | Li I | 40.5 | 1.60 | ○ | 2.17 | U_B 変化 " |
| 25 " | Li I | 41.0 | 3.15 | ○ | 2.13 | U_B 変化 " |
| 26 " | Li Br | 40.0 | 2.96 | ○ | 1.80 | U_B 変化 " |
| 27 " | Li I | 40.0 | 0.96 | | | 水分(4.7%)変化 " |
| 28 " | Li I | 40.0 | 0.816 | ○ | 2.17 | 水分(5%)変化 " |
| 29 " | Li I | 40.0 | 3.00 | | | U_B 変化による吸着帯形状 " |
| 30 " | Li Br | 40.0 | 1.88 | | | U_B 変化 " |
| 31 " | Li Br | 40.0 | 0.732 | | | U_B 変化 " |
| 32 " | Li Br | 40.0 | 2.97 | | | U_B 変化 " |

Table 3.5.2 実験条件

| | (RUN18FR) | (RUN19FR) | (RUN20FR) |
|------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| Li 溶液濃度 (mol/l) | LiI(無水) 0.105 | LiBr 0.105 | LiOH·H ₂ O 0.096 |
| 置換剤液濃度 (mol/l) | CH ₃ COORb 0.116 | CH ₃ COORb 0.10 | CH ₃ COORb 0.092 |
| カラム長さ (mm) | 406.7 | 406.7 | 402.7 |
| 流量 (ml/min) | 0.990 | 0.977 | 1.008 |
| 空塔速度 (m/hr) | 1.181 | 1.166 | 1.203 |
| 吸着帶移動速度 (m/hr) | 0.721 | 0.672 | 0.715 |
| 温度 (°C) | 42.0 | 42.0 | 40.5 |
| 1サンプルの採取時間 (min) | 2 | 2 | 2 |

| | (RUN21FR) | (RUN22FR) | (RUN23FRC) |
|------------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------|
| Li 溶液濃度 (mol/l) | LiBr 0.11 | LiBr 0.105 | LiCl(無水) 0.1 |
| 置換剤液濃度 (mol/l) | CH ₃ COORb 0.096 | CH ₃ COORb 0.095 | CH ₃ COORb - |
| カラム長さ (mm) | 401.7 | 407.9 | 406.9 |
| 流量 (ml/min) | 0.992 | 0.970 | 1.003 |
| 空塔速度 (m/hr) | 1.184 | 1.158 | 1.197 |
| 吸着帶移動速度 (m/hr) | 0.659 | 0.685 | 0.714 |
| 温度 (°C) | 20.5 | 10.0 | 40.0 |
| 1サンプルの採取時間 (min) | 2 | 2 | 2 |

| | (RUN24FR) | (RUN25FR) | (RUN26FR) |
|------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Li 溶液濃度 (mol/l) | LiI 0.098 | LiI 0.096 | LiBr 0.093 |
| 置換剤液濃度 (mol/l) | CH ₃ COORb 0.102 | CH ₃ COORb 0.094 | CH ₃ COORb 0.092 |
| カラム長さ (mm) | 406.0 | 406.0 | 403.4 |
| 流量 (ml/min) | 2.275 | 4.104 | 3.998 |
| 空塔速度 (m/hr) | 2.716 | 4.899 | 4.772 |
| 吸着帶移動速度 (m/hr) | 1.600 | 3.15 | 2.959 |
| 温度 (°C) | 40.5 | 41.0 | 40.0 |
| 1サンプルの採取時間 (min) | 1 | 0.5 | 0.5 |

Table 3.5.2 (続き)

| | (RUN27FR) | (RUN28FR) | (RUN29FR) |
|------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Li 溶液濃度 (mol/l) | LiI(無水) 0.106 | LiI(無水) 0.105 | LiI(無水) 0.11 |
| 置換剤液濃度 (mol/l) | CH ₃ COORb 0.102 | CH ₃ COORb 0.116 | CH ₃ COORb 0.104 |
| カラム長さ (mm) | 409.4 | 409.4 | 401.7 |
| 流量 (ml/min) | 1.254 | 1.068 | 4.109 |
| 空塔速度 (m/hr) | 1.497 | 1.275 | 4.90 |
| 吸着帯移動速度 (m/hr) | 0.959 | 0.816 | 3.00 |
| 温度 (°C) | 40.0 | 40.0 | 40.0 |
| 1サンプルの採取時間 (min) | 2 | 2 | 0.5 |

| | (RUN30FR) | (RUN31FR) | (RUN32FR) |
|------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Li 溶液濃度 (mol/l) | LiBr 0.089 | LiBr 0.090 | LiBr 0.0855 |
| 置換剤液濃度 (mol/l) | CH ₃ COORb 0.109 | CH ₃ COORb 0.092 | CH ₃ COORb 0.088 |
| カラム長さ (mm) | 405.0 | 404.5 | 409.0 |
| 流量 (ml/min) | 2.588 | 1.012 | 4.138 |
| 空塔速度 (m/hr) | 3.089 | 1.208 | 4.939 |
| 吸着帯移動速度 (m/hr) | 1.882 | 0.732 | 2.969 |
| 温度 (°C) | 40.0 | 40.0 | 40.0 |
| 1サンプルの採取時間 (min) | 1.0 | 2 | 0.5 |

Table 3.5.3 Li 塩形および操作温度の変化とLi 吸着帯高さの影響
(カラム長さ 4 m, クリプタンド 2_B 21, 吸着帯分離実験)

| R U N . N o | | 18 FR | 19 FR | 20 FR | 21 FR | 22 FR | 23 FRC |
|--|--|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Li 吸 着 帶 | リチウム 塩 形 | Li I | Li Br | Li OH | Li Br | Li Br | Li Cl |
| | 操 作 濃 度 (°C) | 40 | 40 | 40 | 20 | 10 | 40 |
| | a. リチウム 吸着 帯 平均 濃度 (mol/l) | 0.082 | 0.0704 | 0.0655 | 0.0657 | 0.0763 | 0.0879 |
| | b. " 溶出 液量 (ml) | 103.5 | 115.08 | 121.1 | 118.3 | 105.35 | 102.32 |
| | c. " 溶出先端液量 (ml) | 290.7 | 301.17 | 281.7 | 298.7 | 292.8 | 296.92 |
| | E. " 中間点の溶出液量 (ml) | 342.5 | 358.71 | 342.3 | 357.85 | 345.5 | 348.1 |
| Rb 吸 着 帶 | リチウム溶液の原液濃度 (mol/l) | 0.105 | 0.105 | 0.096 | 0.11 | 0.105 | 0.1 |
| | ルビジウム 塩 形 | RbAc | RbAc | RbAc | RbAc | RbAc | RbAc |
| | d. ルビジウム 吸着 帯 平均 濃度 (mol/l) | 0.112 | 0.0958 | 0.103 | 0.102 | 0.101 | 0.109 |
| リチウム吸着帯高さ $\frac{a}{b \cdot d}$ $\left(\frac{\text{meq/ml}}{\text{meq/ml}} \right) \times 10^{-3}$ | ルビジウム溶液の原液濃度 (mol/l) | 0.116 | 0.10 | 0.092 | 0.096 | 0.095 | — |
| | リチウム吸着帯高さ $\frac{a}{b \cdot d}$ $\left(\frac{\text{meq/ml}}{\text{meq/ml}} \right) \times 10^{-3}$ | 7.07 | 6.368 | 5.939 | 5.445 | 7.17 | 7.80 |

Table 3.5.4 吸着帯分離実験(非定常時)のHETP(cm)算出結果
(q 0.1 : 0.1 meq/ml, qex. DATA; 実験値meq/mlの交換容量)

| 項目 | | | RUN | | 18 FR | 19 FR | 20 FR | 21 FR | 22 FR | 24 FR | 25 FR | 26 FR | 28 FR | | | |
|-------------------------------------|------------------------------------|------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|--|--|--|
| 塩形 | | | Li I | | Li Br | Li OH | Li Br | Li Br | Li I | Li I | Li Br | Li I | Li I | | | |
| 溶出液量 (ml) | 前端部 | Δv | 309 | 318 | 302 | 320 | 308 | 310 | 306 | 309 | 293 | | | | | |
| | | | 269 | 287 | 272 | 293 | 283 | 275 | 254 | 277 | 264 | | | | | |
| | 後端部 | Δv | 403 | 422 | 409 | 422 | 412 | 416 | 383 | 394 | 379 | | | | | |
| | 前端部 | Δv | 383 | 398 | 386 | 398 | 382 | 389 | 349 | 363 | 352 | | | | | |
| | | | 20 | 24 | 23 | 24 | 30 | 27 | 34 | 31 | 27 | | | | | |
| | 平均 値 Δv | | 30 | 27.5 | 26.5 | 25.5 | 27.5 | 31.0 | 43.0 | 31.5 | 28.0 | | | | | |
| 流量 (ml/min) | | | 0.99 | 0.977 | 1.008 | 0.992 | 0.97 | 2.275 | 4.104 | 3.998 | 1.068 | | | | | |
| U _B (cm/min) | | | 1.20 | 1.12 | 1.192 | 1.098 | 1.142 | 2.667 | 5.25 | 4.932 | 1.36 | | | | | |
| 吸着帯長さ (cm) | 前 端 部 | 48.48 | 35.54 | 35.48 | 29.88 | 29.43 | 41.03 | 66.52 | 39.48 | 36.93 | | | | | | |
| | 後 端 部 | 24.24 | 27.5 | 27.2 | 26.56 | 35.32 | 31.65 | 43.49 | 38.24 | 34.38 | | | | | | |
| | 平 均 値 | 36.36 | 31.5 | 31.34 | 28.22 | 32.4 | 36.34 | 55.01 | 38.86 | 35.66 | | | | | | |
| 分離係数 (-) | R_0 (-) | | 0.080 | 0.078 | 0.074 | 0.075 | 0.075 | 0.080 | 0.084 | 0.077 | 0.075 | | | | | |
| | $V_i C_i$ (meq) | | 8.998 | 8.047 | 7.978 | 7.818 | 7.958 | 7.970 | 7.493 | 7.629 | 8.146 | | | | | |
| | $V_i C_i (R_1 - R_2)$ (meq) | | 0.1396 | 0.1013 | 0.0853 | 0.0966 | 0.1051 | 0.0987 | 0.0784 | 0.0775 | 0.0939 | | | | | |
| | 前 端 | R_1 | 0.08 | 0.078 | 0.074 | 0.075 | 0.075 | 0.080 | 0.084 | 0.077 | 0.075 | | | | | |
| | | R_2 | 0.028 | 0.035 | 0.037 | 0.0395 | 0.043 | 0.0495 | 0.042 | 0.038 | 0.047 | | | | | |
| | $\ell n \frac{R_1}{R_2}$ | | 1.0498 | 0.8014 | 0.693 | 0.6412 | 0.5563 | 0.4801 | 0.693 | 0.7062 | 0.467 | | | | | |
| | 後 端 | R_1 | 0.178 | 0.184 | 0.145 | 0.220 | 0.144 | 0.150 | 0.154 | 0.142 | 0.140 | | | | | |
| | | R_2 | 0.08 | 0.078 | 0.074 | 0.075 | 0.075 | 0.080 | 0.084 | 0.077 | 0.075 | | | | | |
| | $\ell n \frac{R_1}{R_2}$ | | 0.7997 | 0.8582 | 0.6727 | 1.076 | 0.6523 | 0.6286 | 0.6061 | 0.612 | 0.6242 | | | | | |
| | 平均値 $\ell n \frac{R_1}{R_2}$ | | 0.9247 | 0.8298 | 0.6828 | 0.8586 | 0.6043 | 0.5544 | 0.6496 | 0.6591 | 0.5456 | | | | | |
| | ε (-) (q : 0.1 meq/ml) | | 0.0427 | 0.0318 | 0.0285 | 0.0319 | 0.0342 | 0.0302 | 0.0229 | 0.0248 | 0.0304 | | | | | |
| 理論段数 (q : 0.1 meq/ml) | ε (-) (q : ex. DATA) | | 0.0474 | 0.0397 | 0.0475 | 0.0399 | 0.0427 | 0.0336 | 0.0254 | 0.0310 | 0.0338 | | | | | |
| | 前 端 部 | 25.1 | 25.6 | 24.66 | 20.42 | 16.54 | 16.14 | 30.61 | 28.83 | 15.59 | | | | | | |
| | | 後 端 部 | 19.13 | 27.41 | 23.94 | 34.26 | 19.39 | 21.13 | 26.77 | 24.98 | 20.84 | | | | | |
| | 平 均 値 | 22.11 | 26.5 | 24.3 | 27.34 | 17.97 | 18.64 | 28.69 | 26.91 | 18.22 | | | | | | |
| 理論段数 (q : ex. DATA) | 前 端 部 | 22.67 | 20.58 | 14.93 | 16.39 | 13.30 | 14.53 | 27.63 | 23.13 | 14.05 | | | | | | |
| | | 後 端 部 | 17.27 | 22.04 | 14.50 | 27.50 | 15.60 | 19.02 | 24.16 | 20.05 | 18.78 | | | | | |
| | 平 均 値 | 19.97 | 21.31 | 14.71 | 21.94 | 14.45 | 16.77 | 25.89 | 21.59 | 16.41 | | | | | | |
| HETP (cm) (q : 0.1 meq/ml) | 前 端 部 | 1.93 | 1.39 | 1.44 | 1.46 | 1.78 | 2.54 | 2.17 | 1.37 | 2.37 | | | | | | |
| | | 後 端 部 | 1.27 | 1.00 | 1.14 | 0.775 | 1.82 | 1.498 | 2.485 | 1.531 | 1.65 | | | | | |
| | 平 均 値 | 1.645 | 1.19 | 1.29 | 1.03 | 1.80 | 1.95 | 1.92 | 1.44 | 1.96 | | | | | | |
| HETP (cm) (q : ex. DATA) | 前 端 部 | 2.14 | 1.73 | 2.38 | 1.82 | 2.21 | 2.82 | 2.41 | 1.71 | 2.63 | | | | | | |
| | | 後 端 部 | 1.404 | 1.25 | 1.88 | 0.97 | 2.26 | 1.66 | 1.80 | 1.91 | 1.83 | | | | | |
| | 平 均 値 | 1.821 | 1.48 | 2.13 | 1.29 | 2.24 | 2.17 | 2.13 | 1.80 | 2.17 | | | | | | |

Table 3.5.5 各塩形のリチウム同位体分離係数とHETP (40°C)

| SALT | CAPACITY (meq/mℓ) | ISOTOPE SEPARATION FACTOR (-) | | HETP (-) | |
|-------|----------------------|----------------------------------|-------|-------------|--|
| | | COLUMN LENGTH | | | |
| | | 2 m | 4 m | | |
| Li Ac | 0.05 | 1.043 | | — | |
| | | 1.014 | | — | |
| Li OH | 0.06 | 1.050 | | — | |
| | | 1.037 | | — | |
| | | | 1.025 | 2.13 | |
| Li Br | 0.08 | 1.035 | | — | |
| | | 1.033 | | — | |
| | | | 1.040 | 1.48 | |
| Li I | 0.09 | 1.032 | | — | |
| | | 1.024 | | — | |
| | | | 1.047 | 1.82 | |

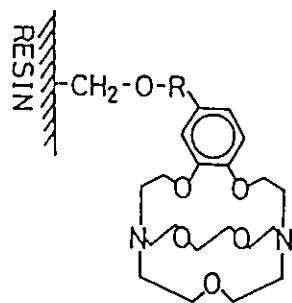


Fig. 3.5.1 2B 2.1 クリプタンド樹脂

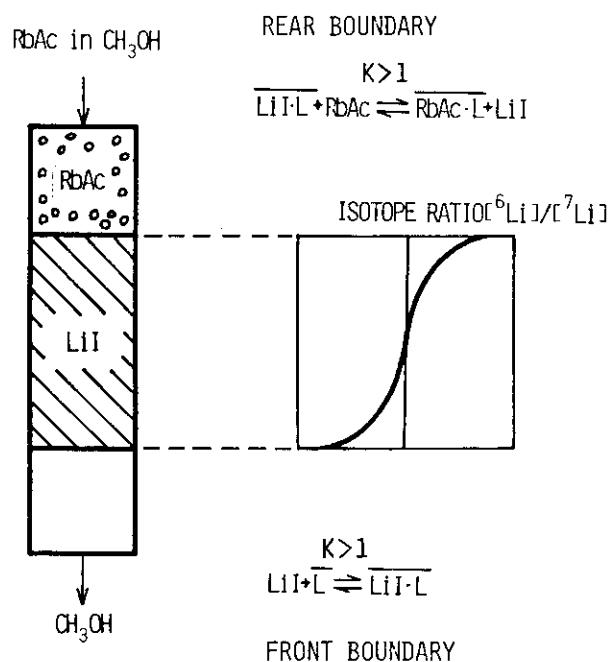
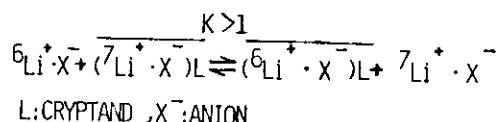


Fig. 3.5.2 リチウム同位体分離の基本原理

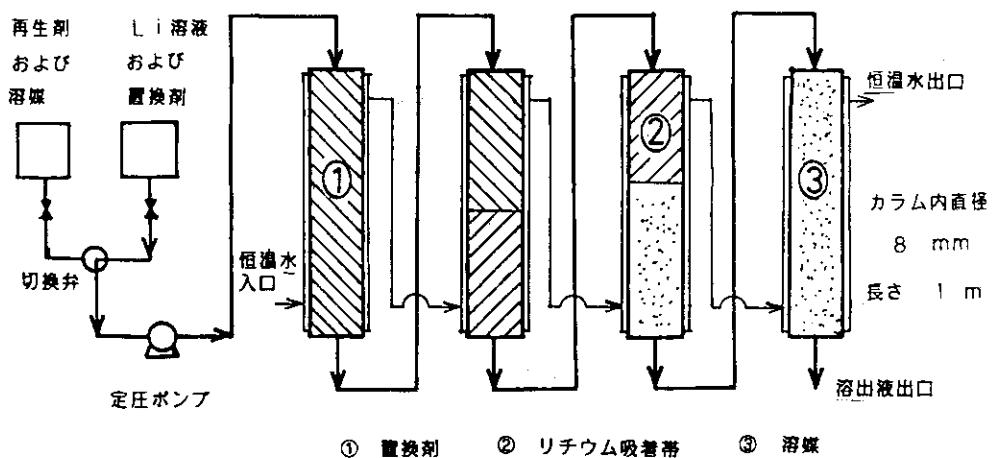


Fig. 3.5.3 リチウム同位体分離実験装置

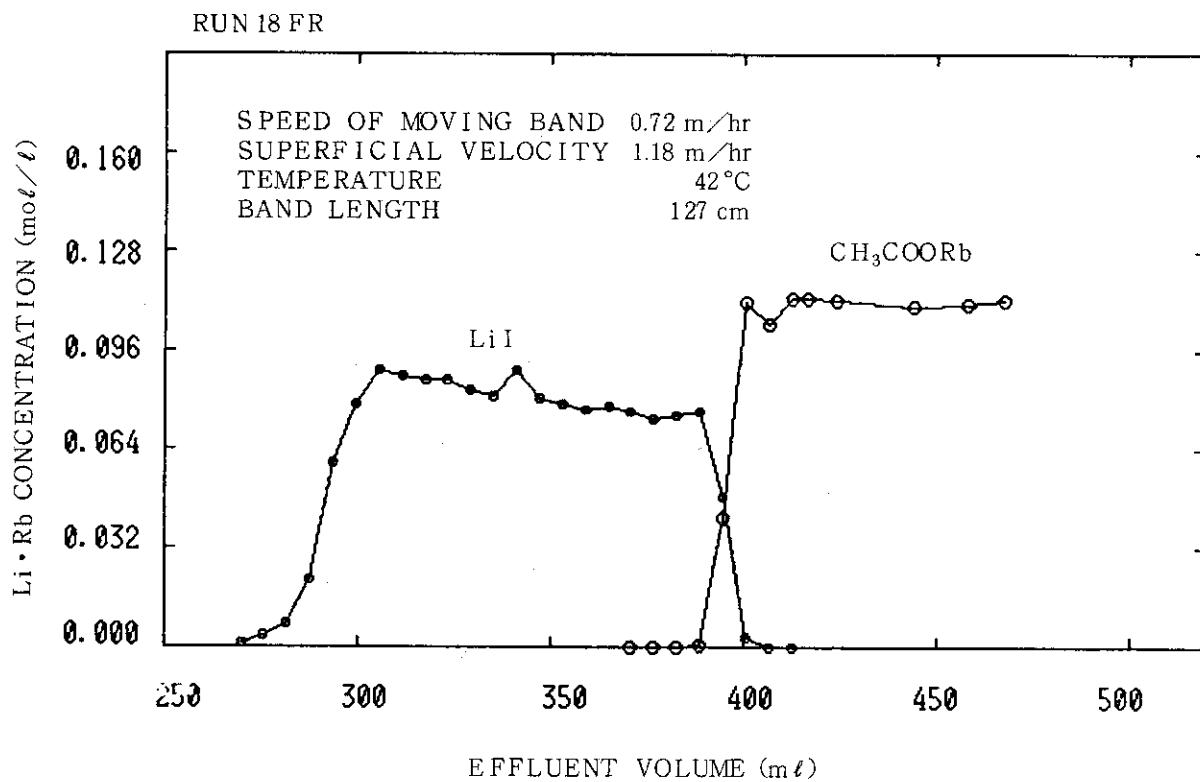


Fig. 3.5.4 溶離曲線 (LiIを無水にした場合)

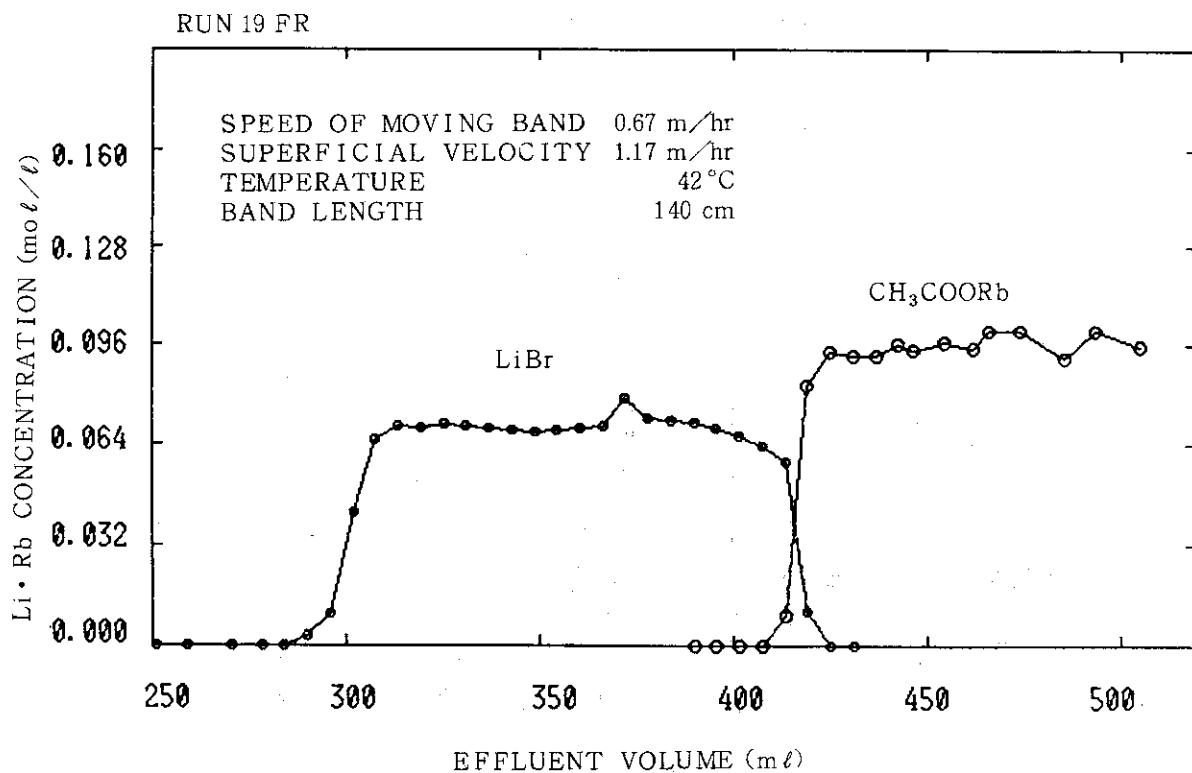


Fig. 3.5.5 溶離曲線 (LiBr, 40°Cとした場合)

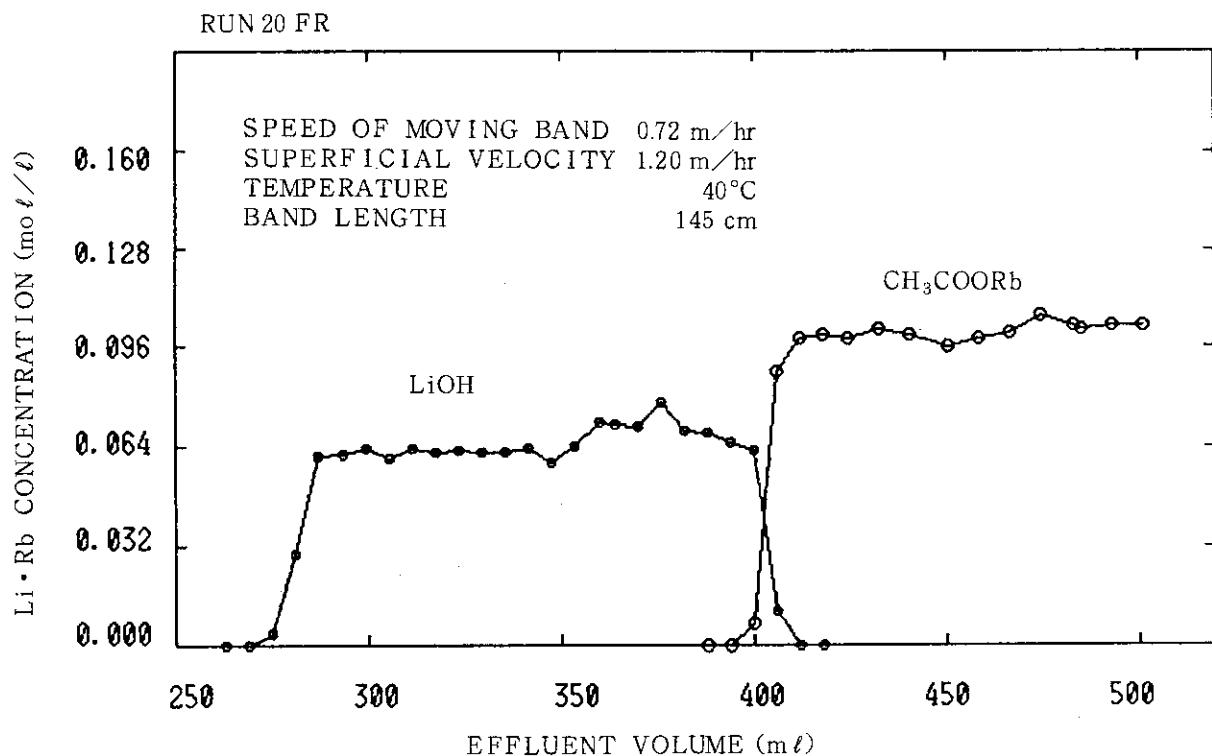


Fig. 3.5.6 溶離曲線 (LiOHを使用した場合)

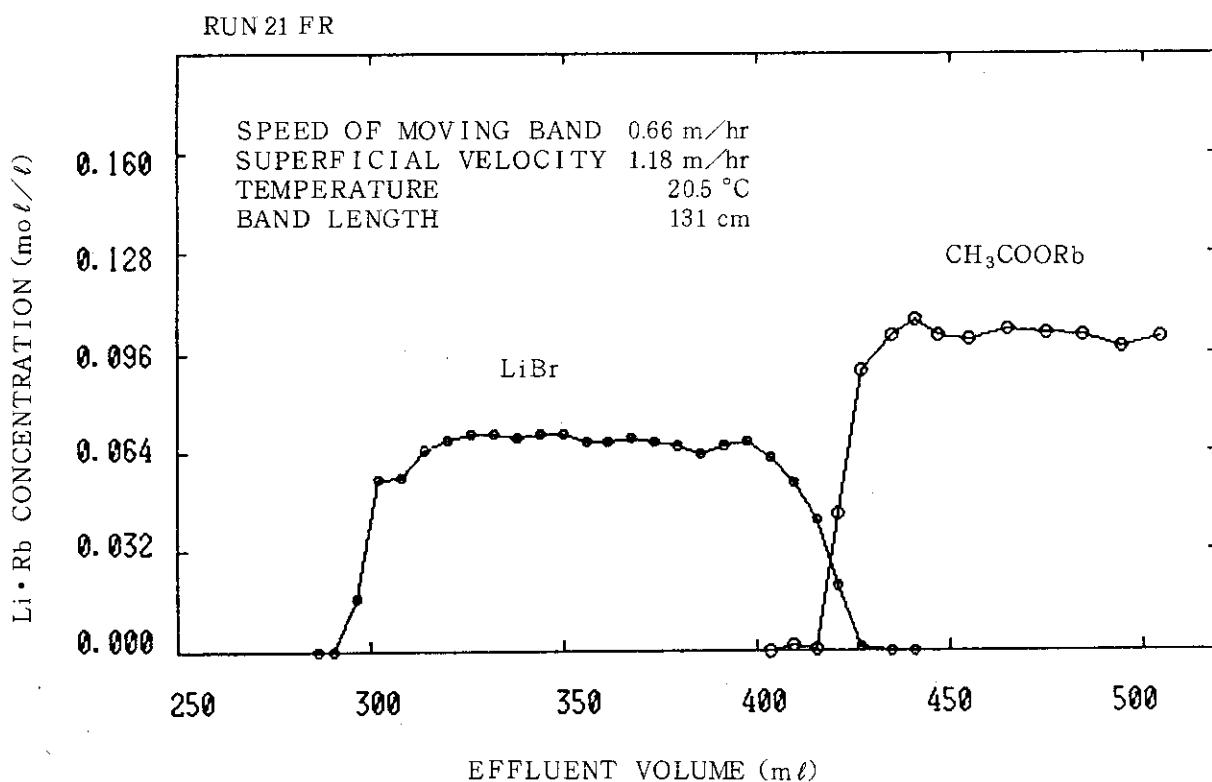


Fig. 3.5.7 溶離曲線 (LiBrで温度を20°Cに下げた場合)

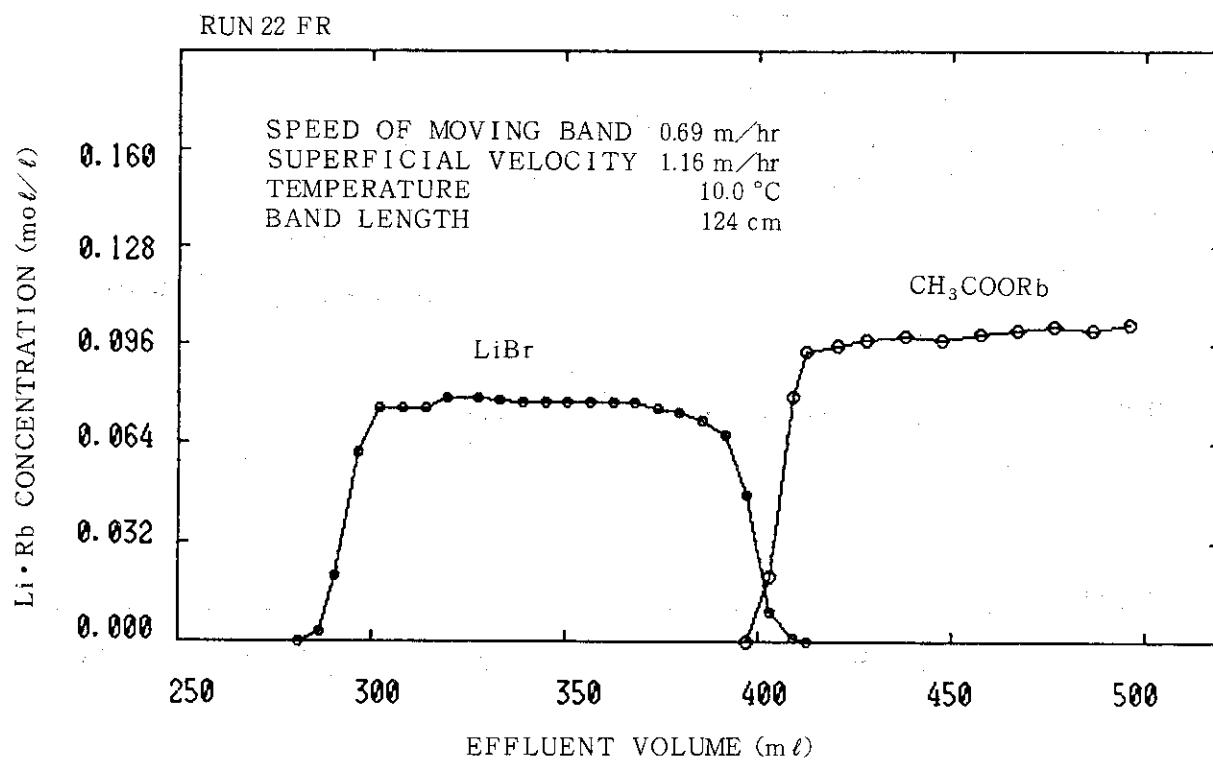


Fig. 3.5.8 溶離曲線 (LiBrで温度を10°Cに下げた場合)

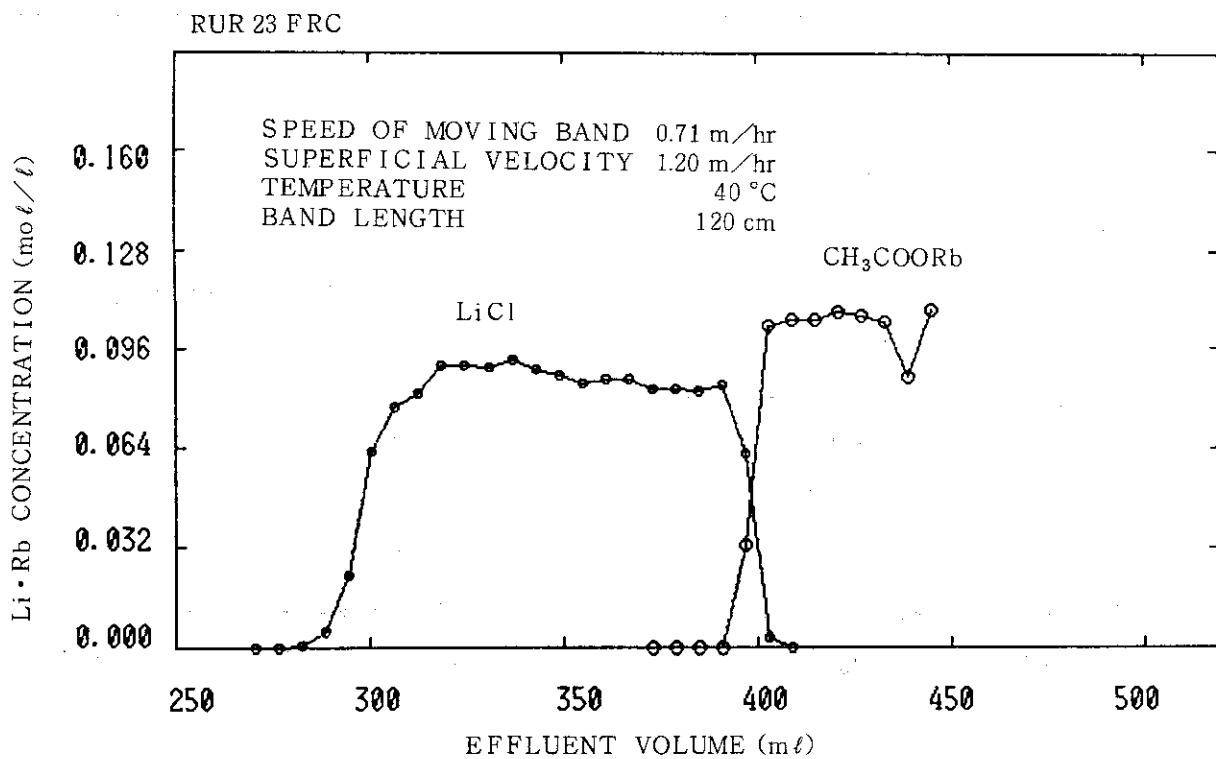
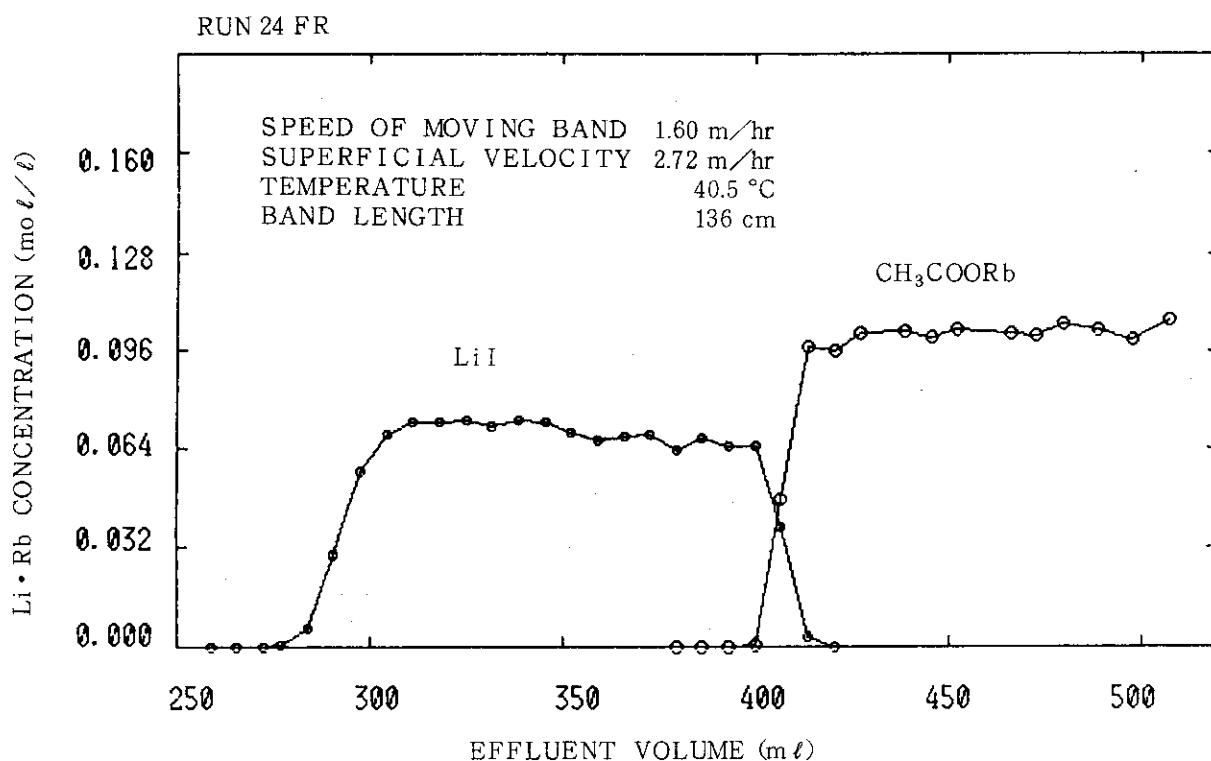
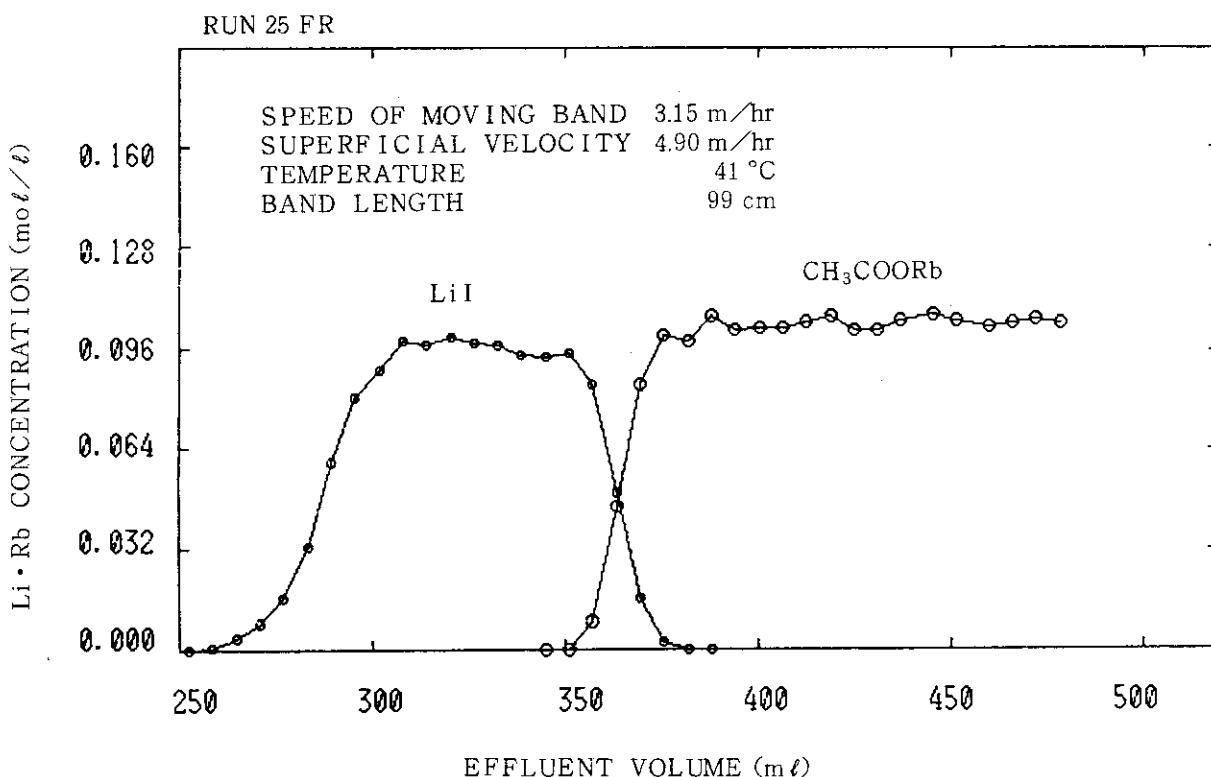


Fig. 3.5.9 溶離曲線 (LiClを用いた時の溶離の状態)

Fig. 3.5.10 溶離曲線 (LiIでU_Bを1.6 m/hrに上げた場合)Fig. 3.5.11 溶離曲線 (LiIでU_Bを3.2 m hrと増大した場合)

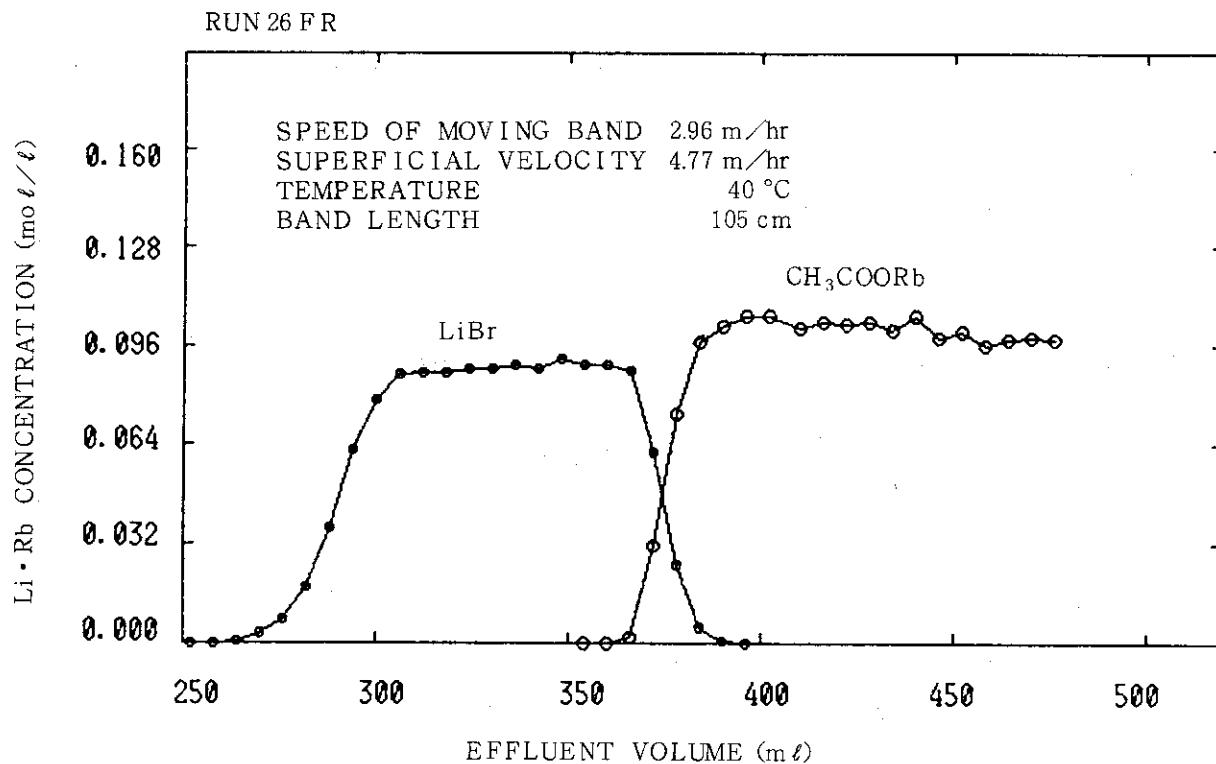
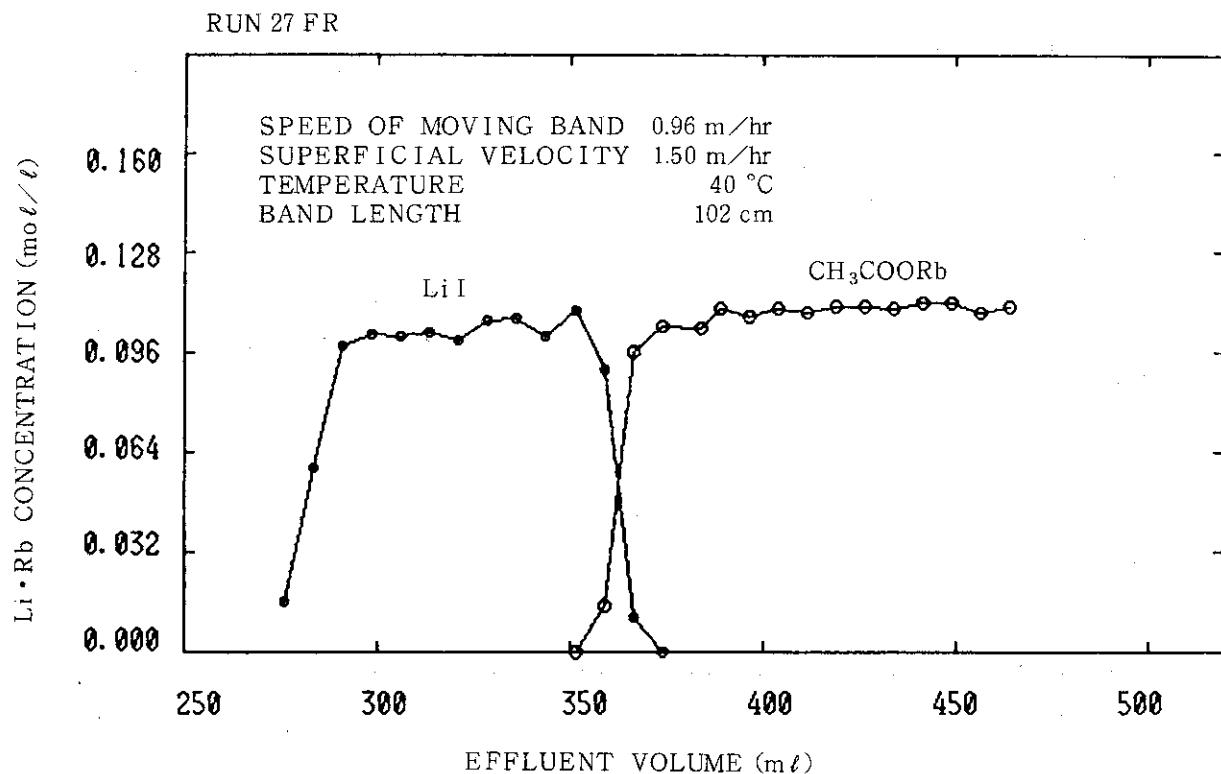
Fig. 3.5.12 溶離曲線 (LiBrで U_B を 3 m/hr とした場合)

Fig. 3.5.13 溶離曲線 (LiIに水分を 4.7 % 加えた場合)

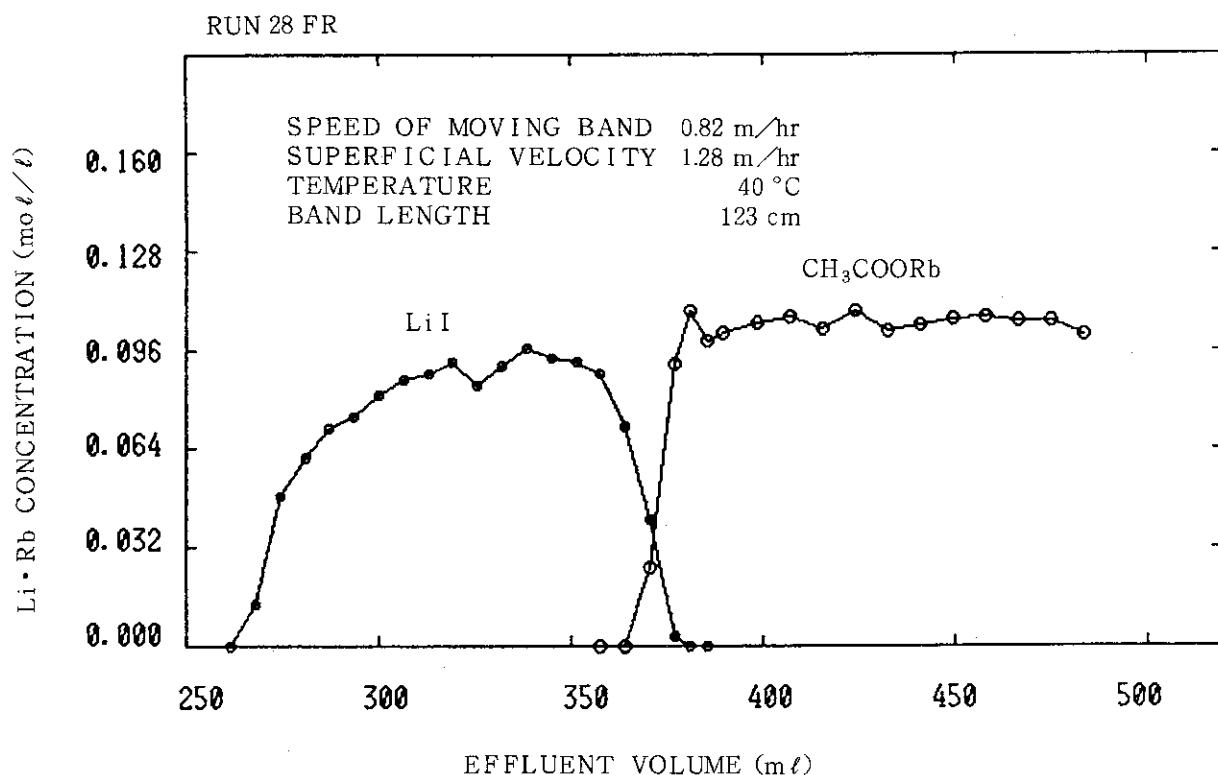


Fig. 3.5.14 溶離曲線 (LiI に水分を 5 % 添加した場合で
リチウム同位体分離の影響を調べた)

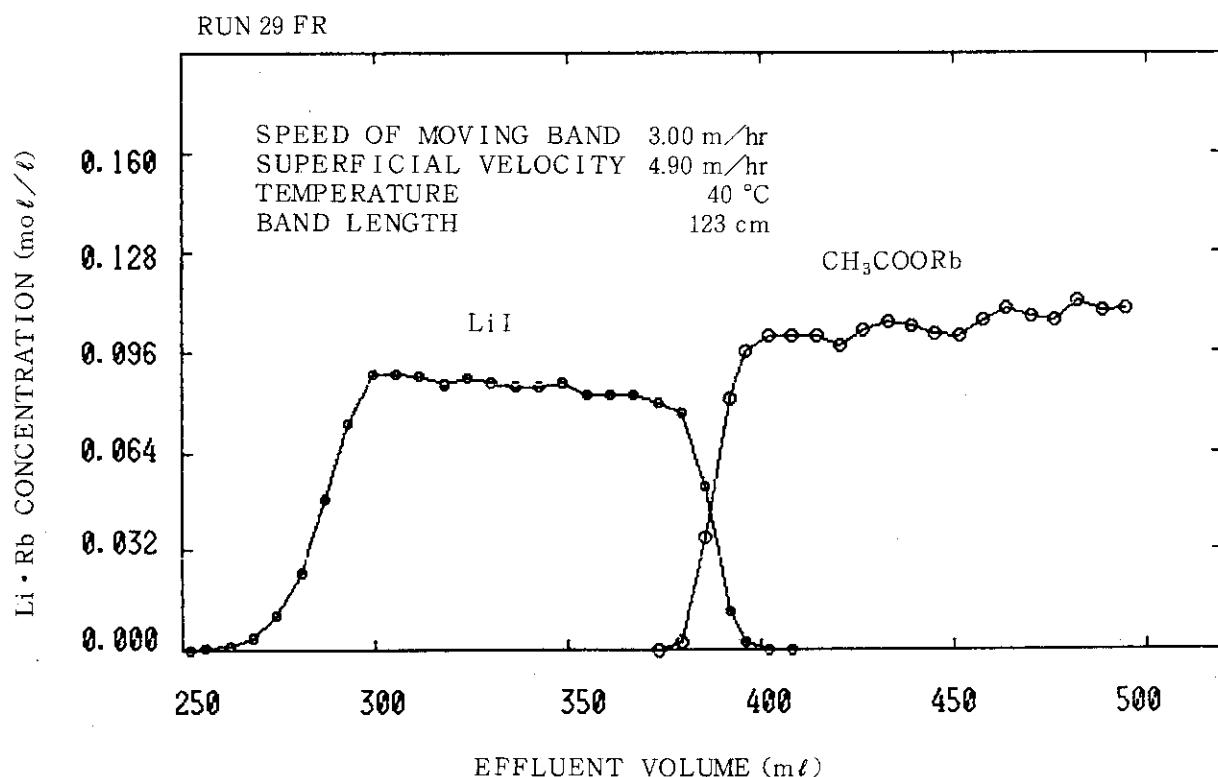
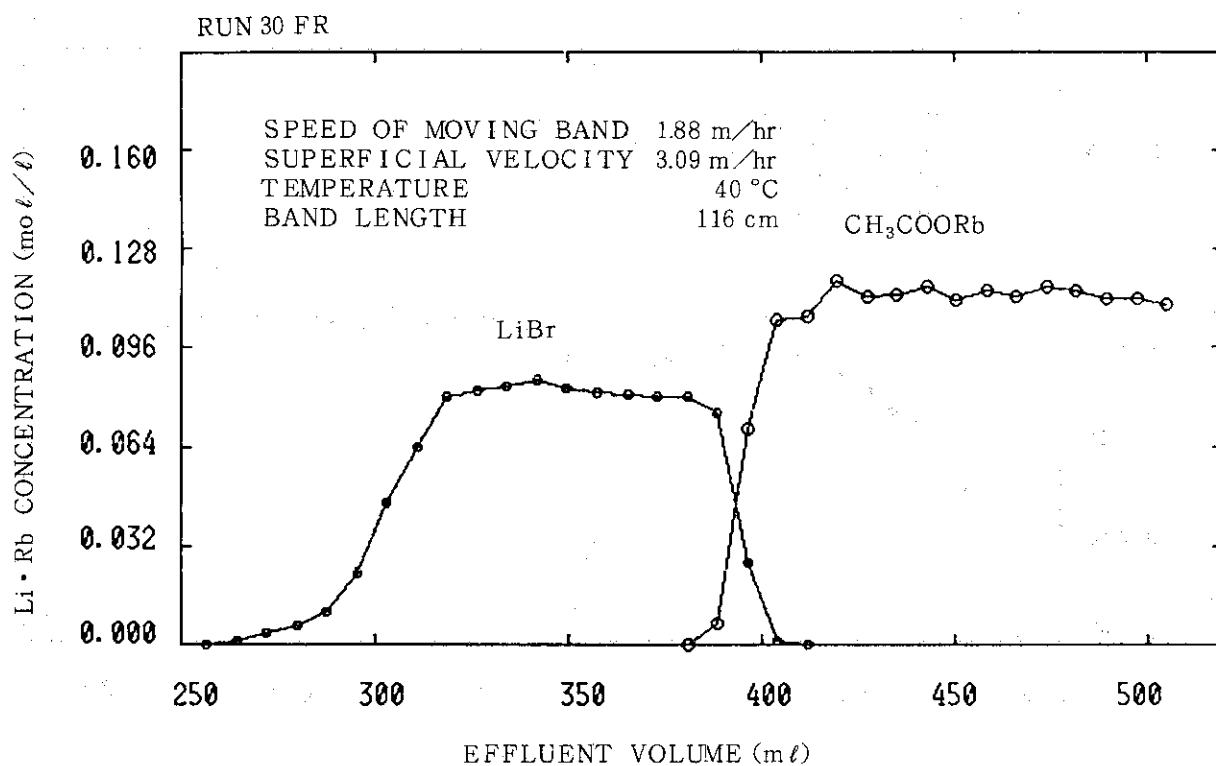
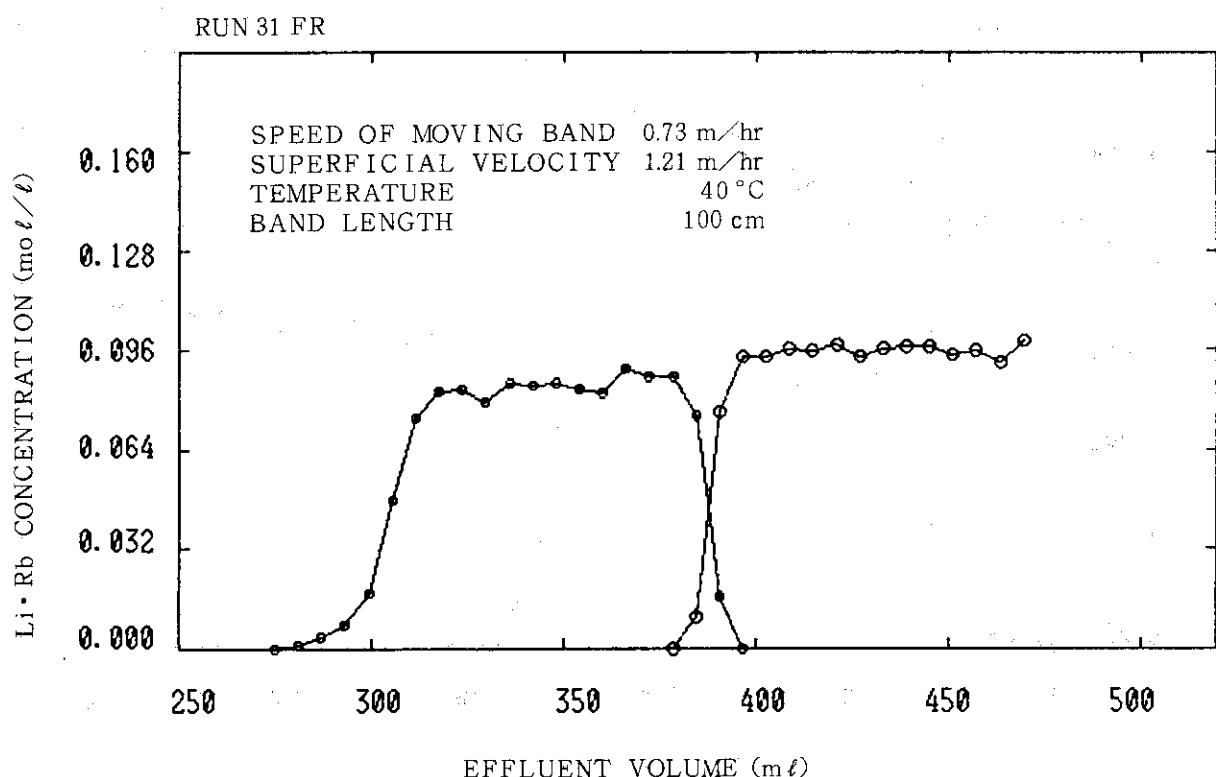
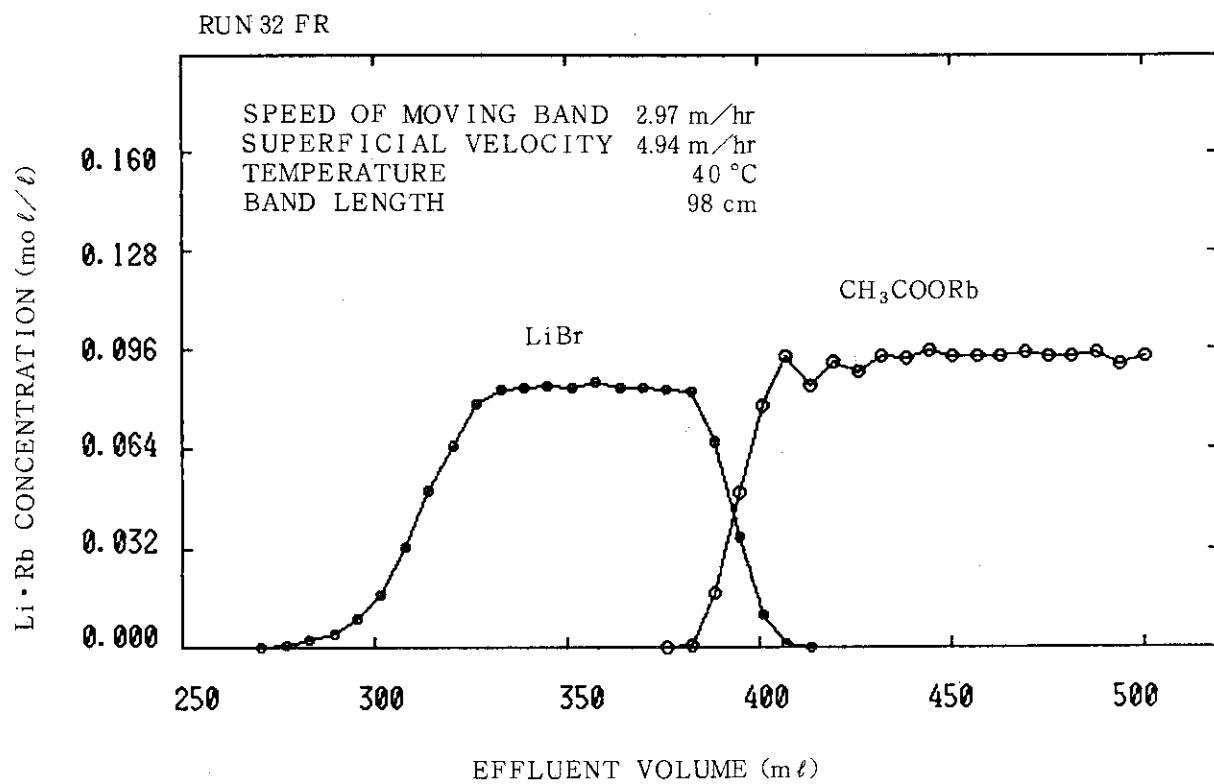


Fig. 3.5.15 溶離曲線 (LiI で U_B 3 m/hr の追加実験)

Fig. 3.5.16 溶離曲線（新しい樹脂を用いLiBrのU_Bを変えた場合）Fig. 3.5.17 溶離曲線（新しい樹脂でU_Bを変えた場合）

Fig. 3.5.18 溶離曲線(新しい樹脂で U_B を変えた場合)

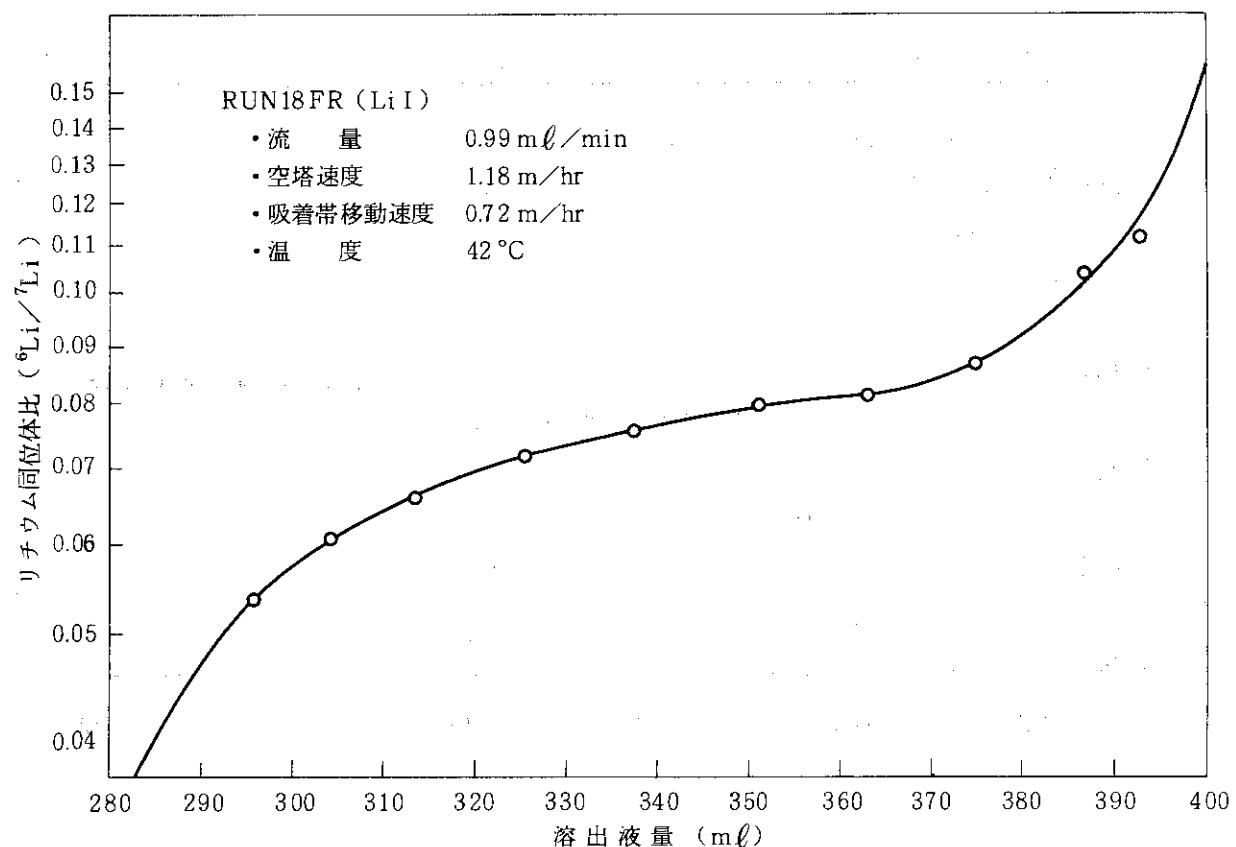


Fig. 3.5.19 同位体濃度分布 (LiIを無水にした場合)

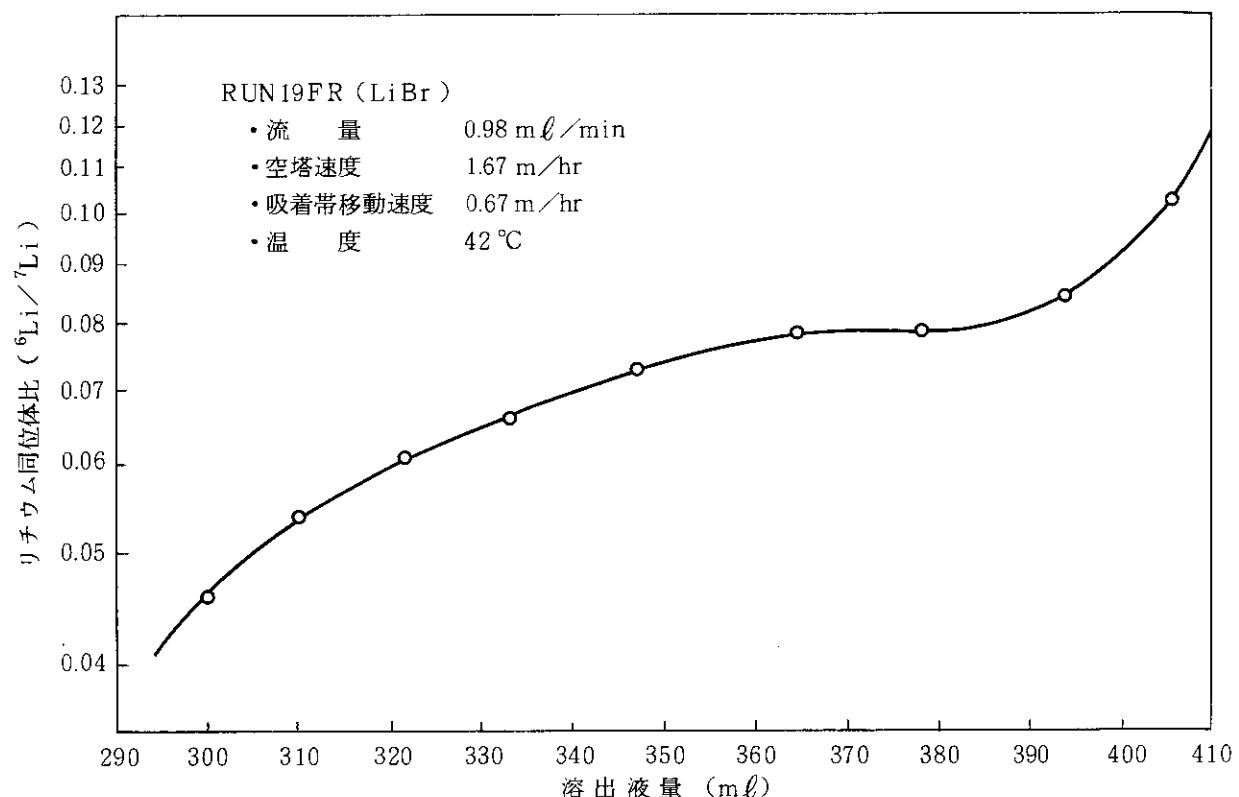


Fig. 3.5.20 同位体濃度分布 (LiBrで40°Cとした場合)

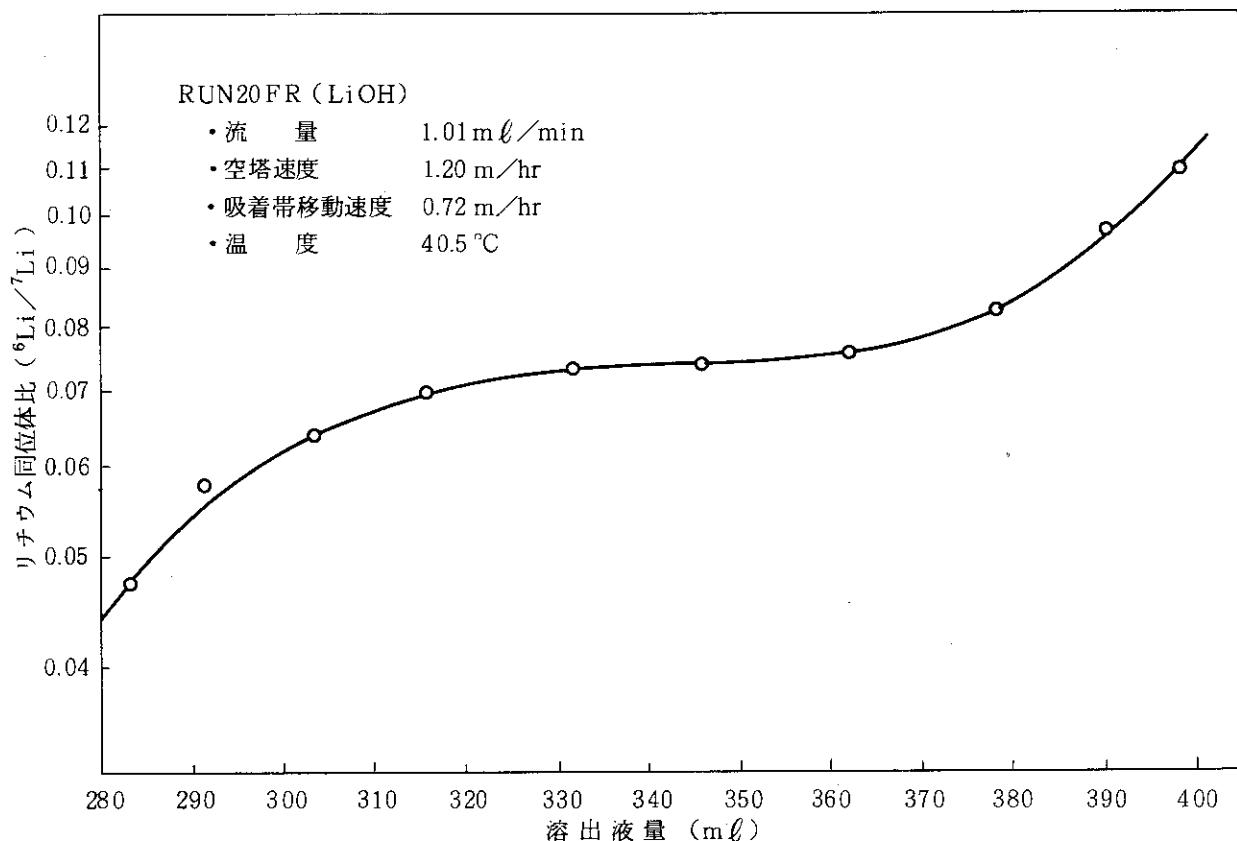


Fig. 3.5.21 同位体濃度分布 (LiOHを使用した場合)

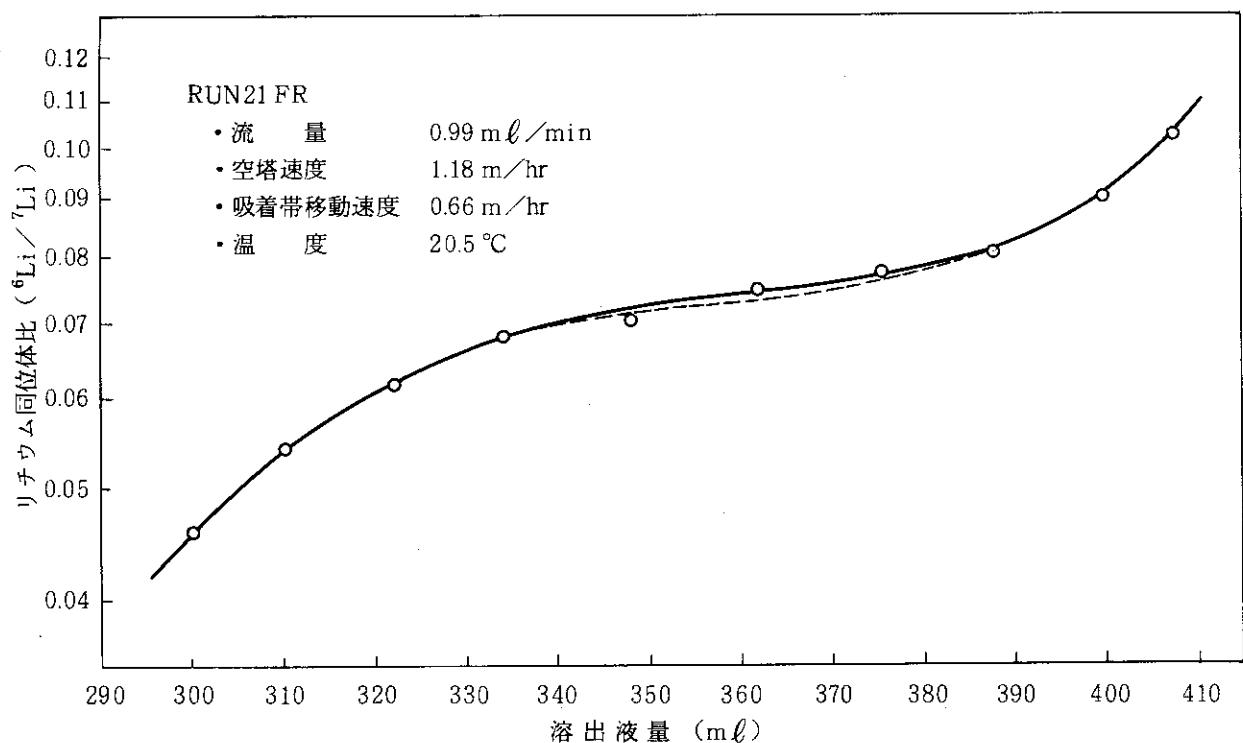


Fig. 3.5.22 同位体濃度分布 (LiBrで温度を20°Cに下げた場合)

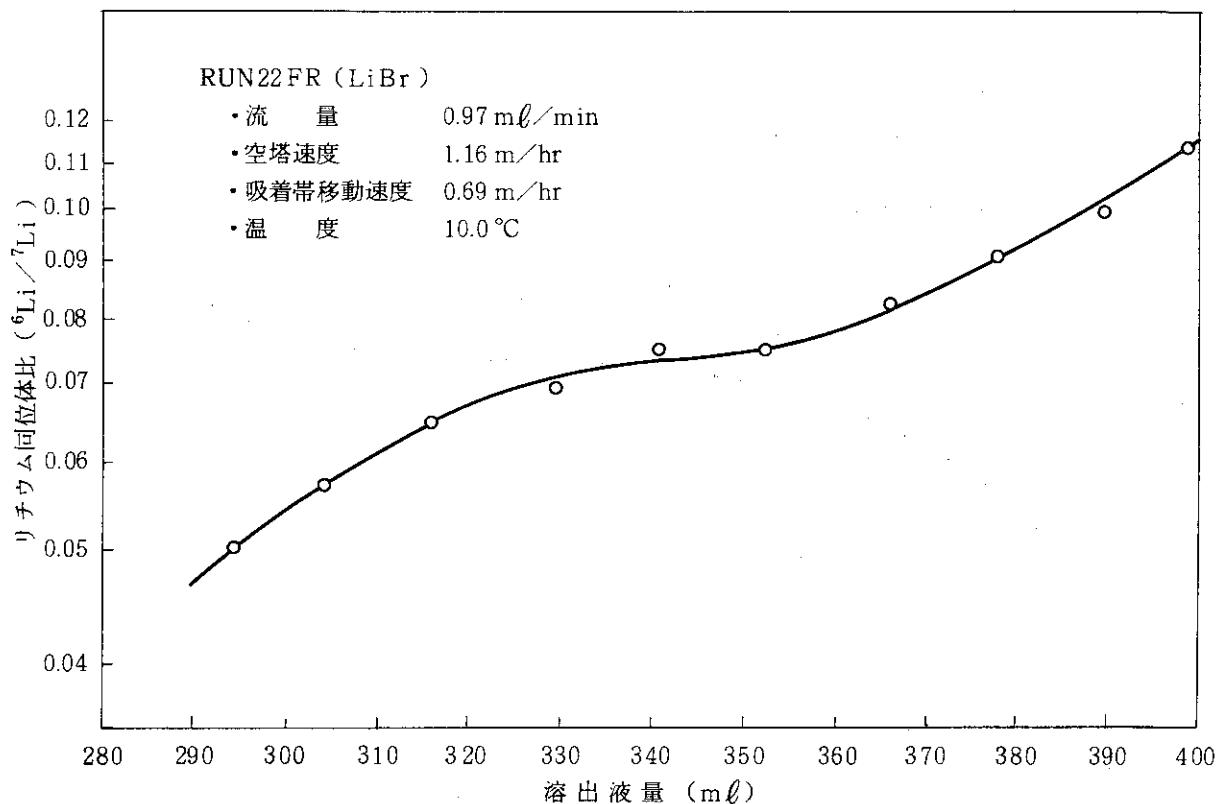


Fig. 3.5.23 同位体濃度分布 (LiBr で温度を10°Cに下げた場合)

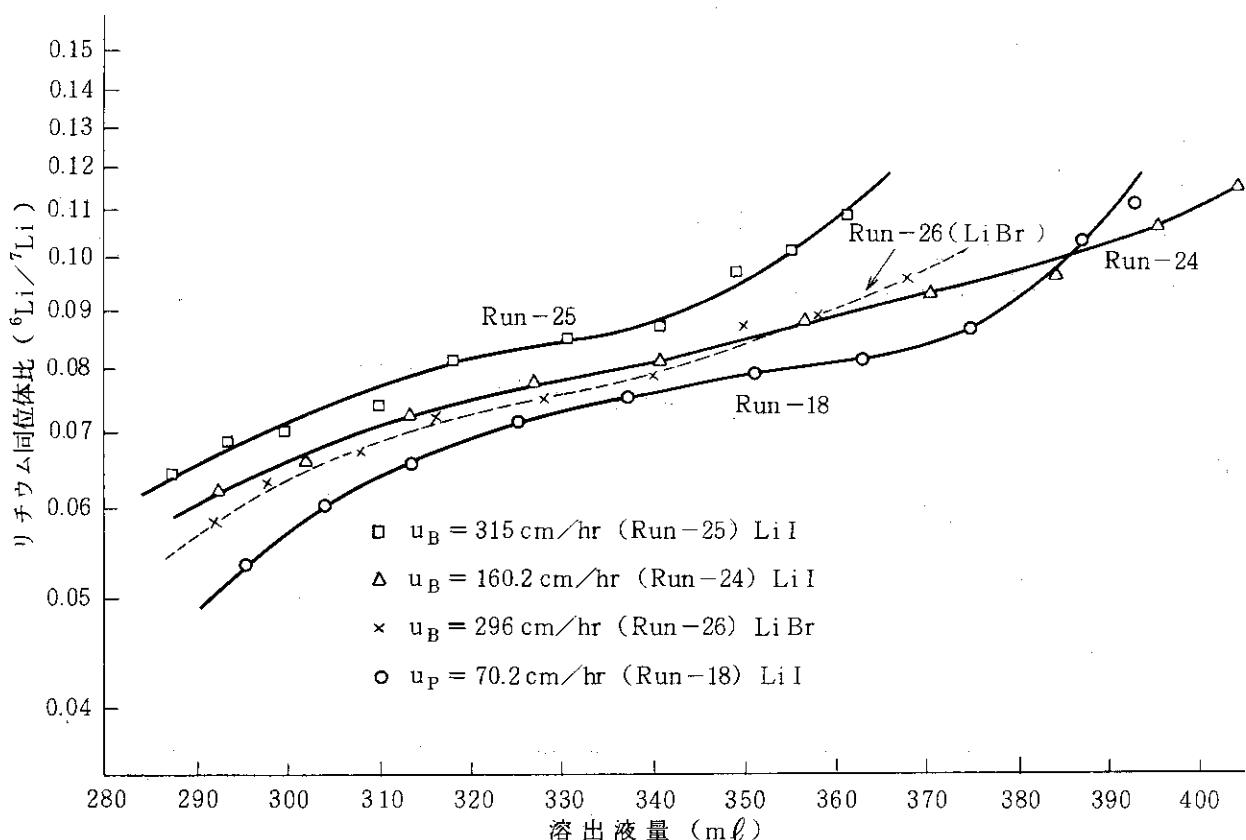


Fig. 3.5.24 同位体濃度分布 (U_B を変えた場合の比較)

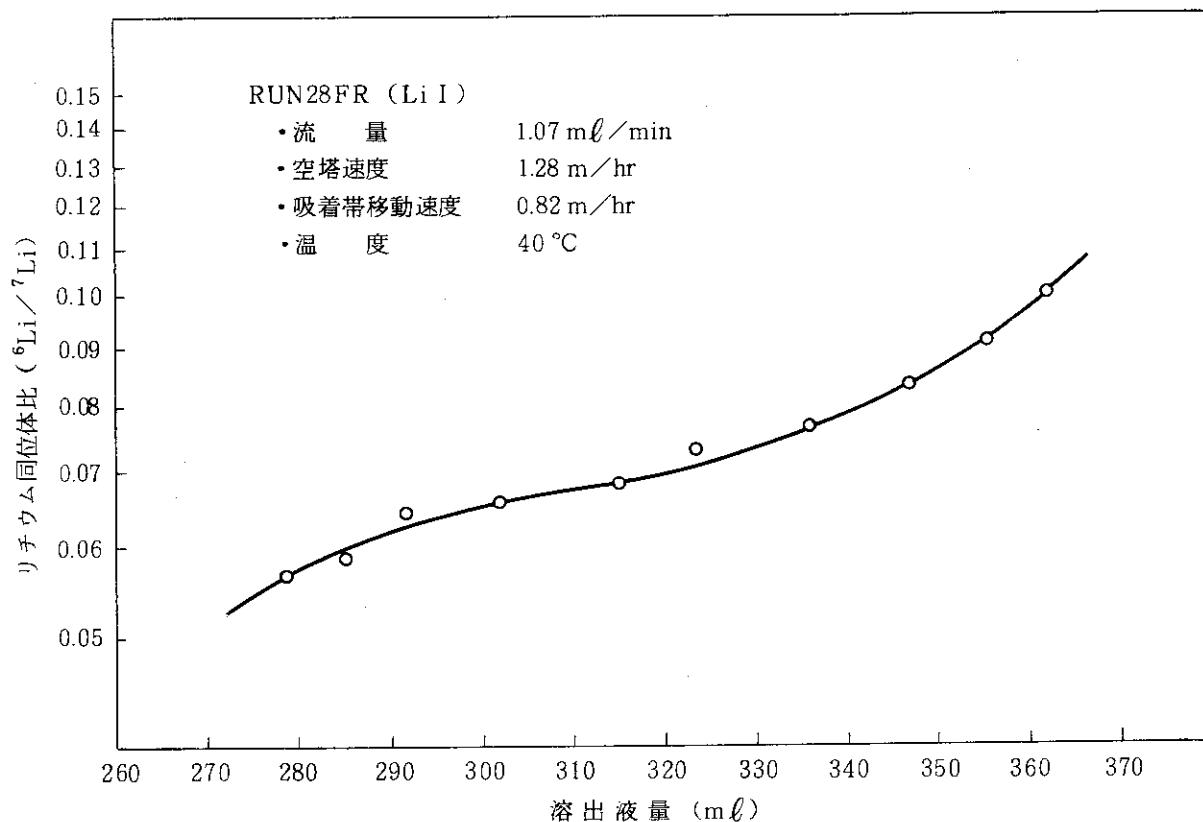
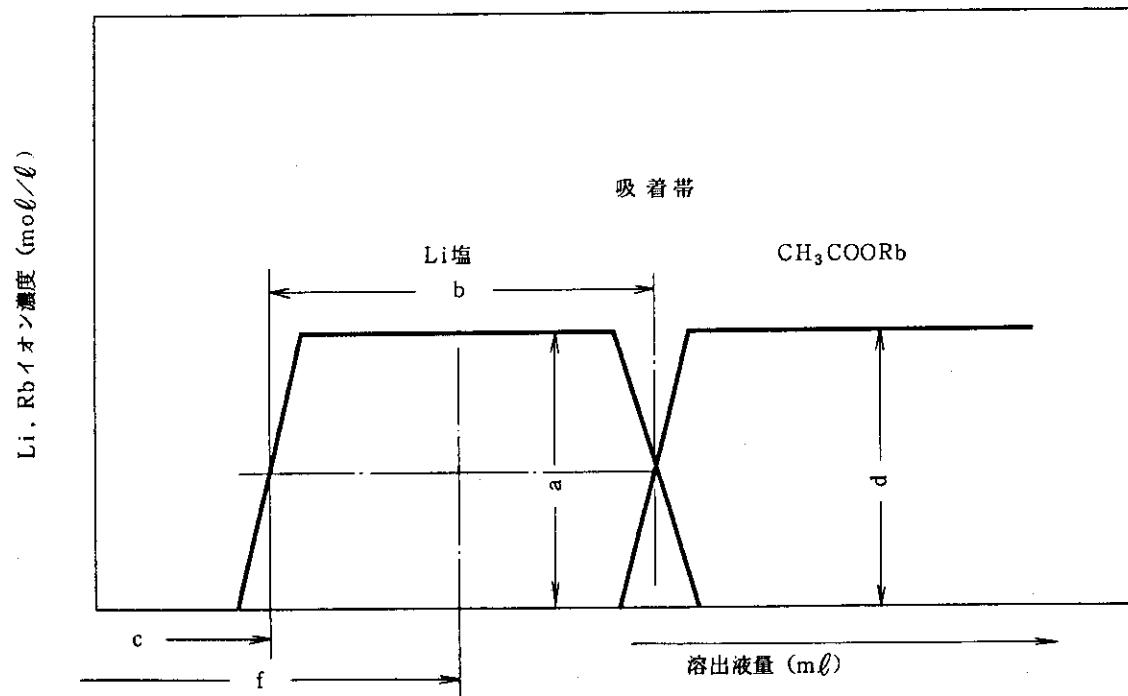


Fig. 3.5.25 同位体濃度分布 (LiIに水分を5%添加した場合で同位体の分離に対する影響)

Fig. 3.5.26 Li塩形および操作温度の変化とLi吸着帯高さの影響
(カラム長さ4m, クリプタンド2_B21, 吸着帯分離実験)

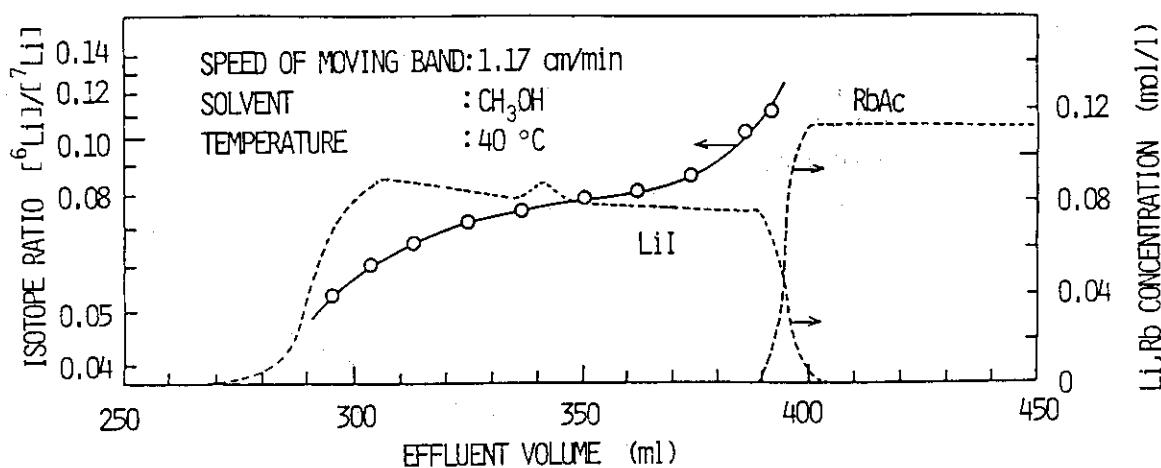


Fig. 3.5.27 吸着帯分離実験 (RUN 18 FR)

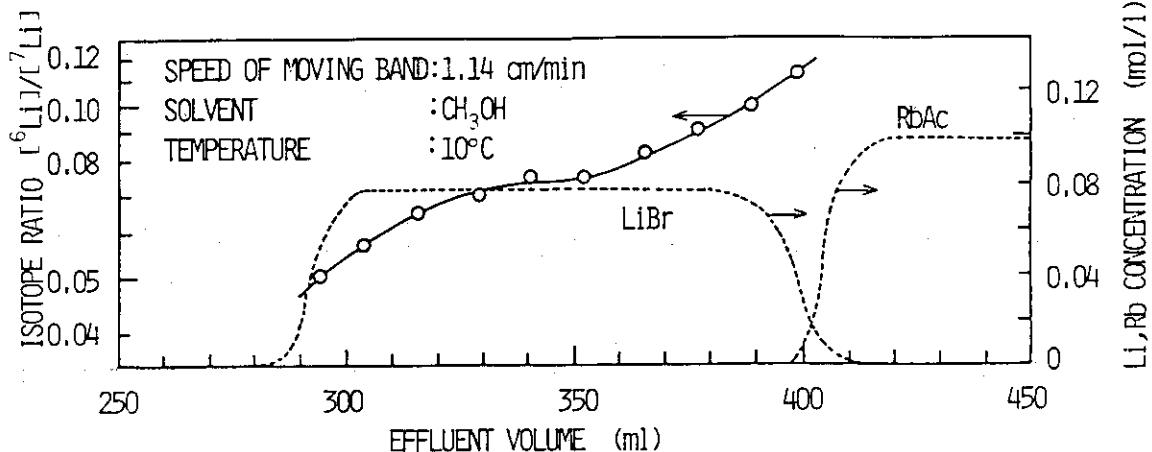


Fig. 3.5.28 吸着帯分離実験 (RUN 22 FR)

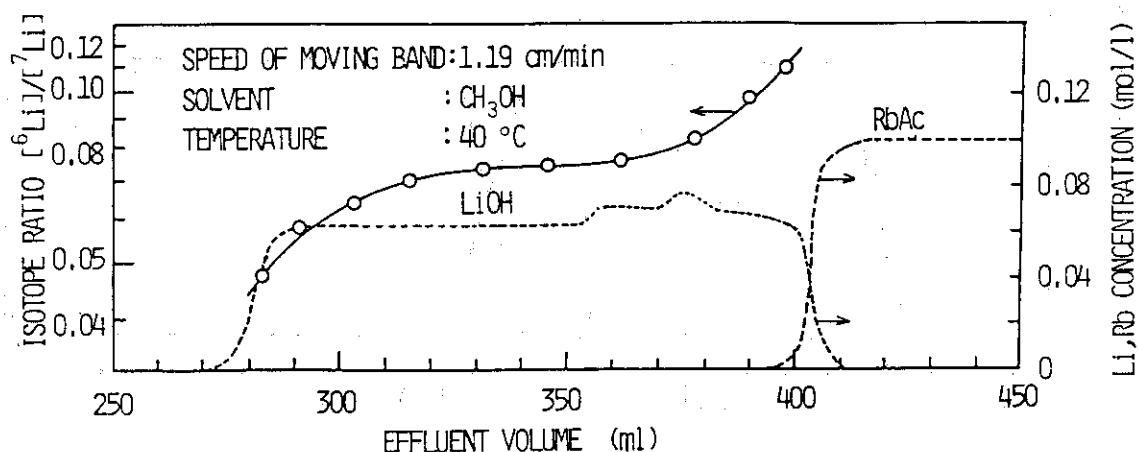


Fig. 3.5.29 吸着分離実験 (RUN 20 FR)

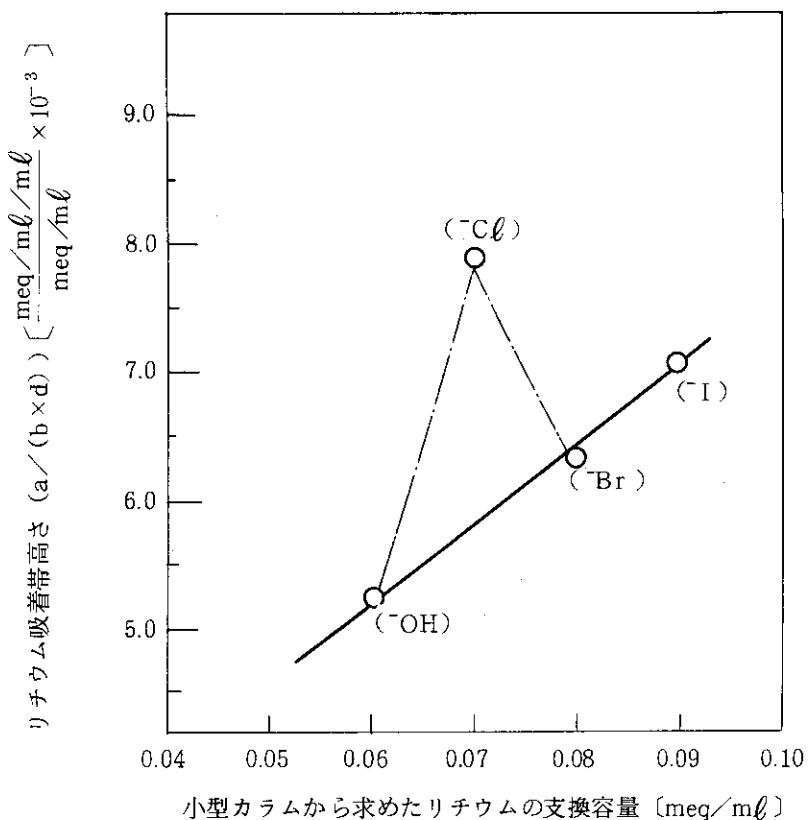


Fig. 3.5.30 リチウム吸着帶分離実験のリチウム吸着度と交換容量との相間
(クリプタンド 2_B 21, カラム長さ 4 m, 溶媒; メチルアルコール)

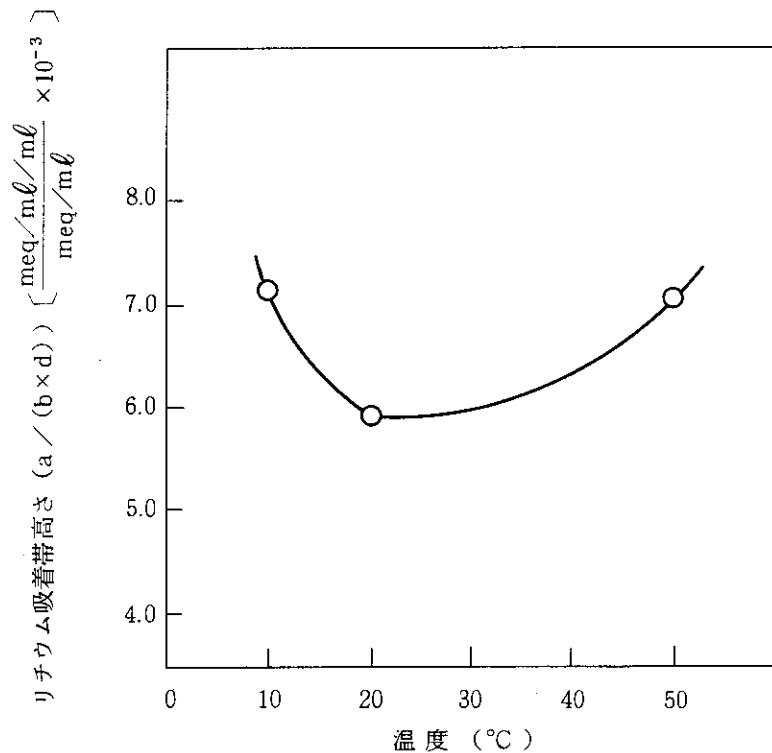


Fig. 3.5.31 リチウム吸着帶分離実験のリチウム吸着度と操作温度条件の相間
(クリプタンド 2_B 21, カラム長さ 4 m, 溶媒; メチルアルコール)

前端分析法による分離係数の求め方

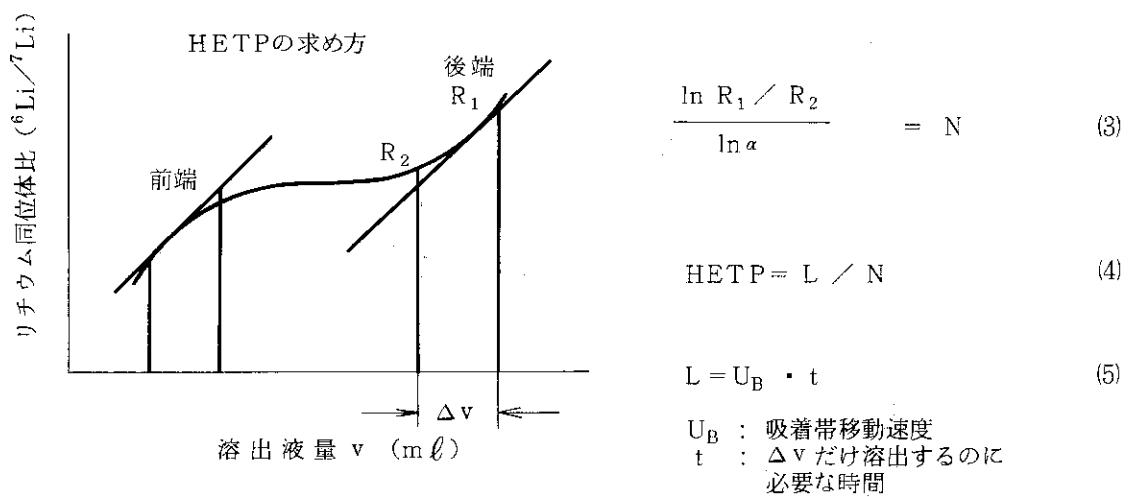
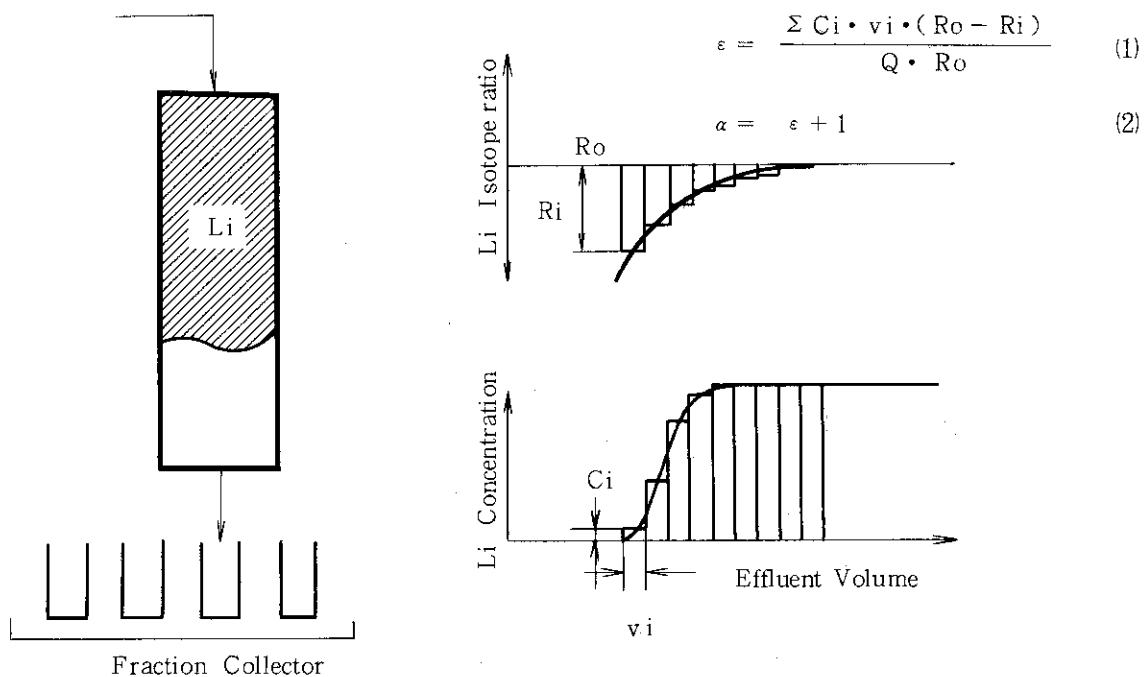


Fig. 3.5.32 吸着帯分離実験のHETP算出

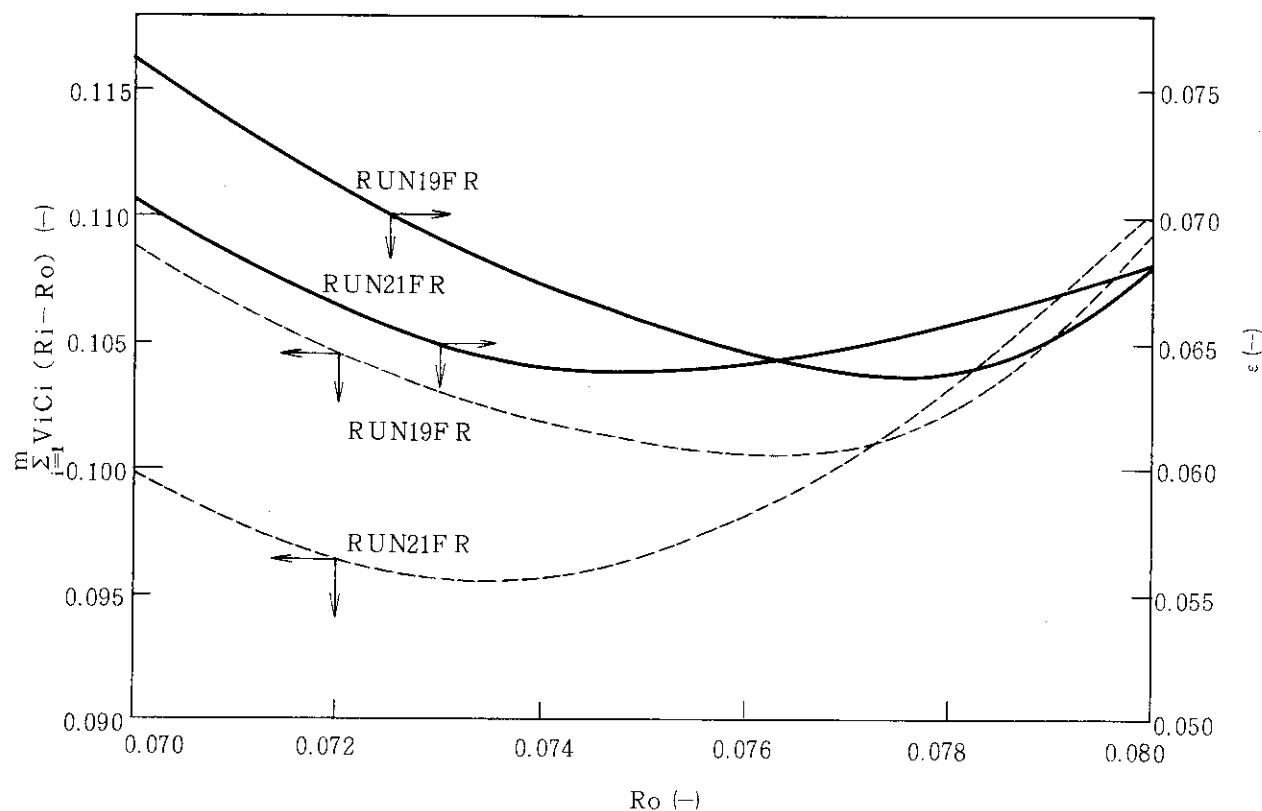
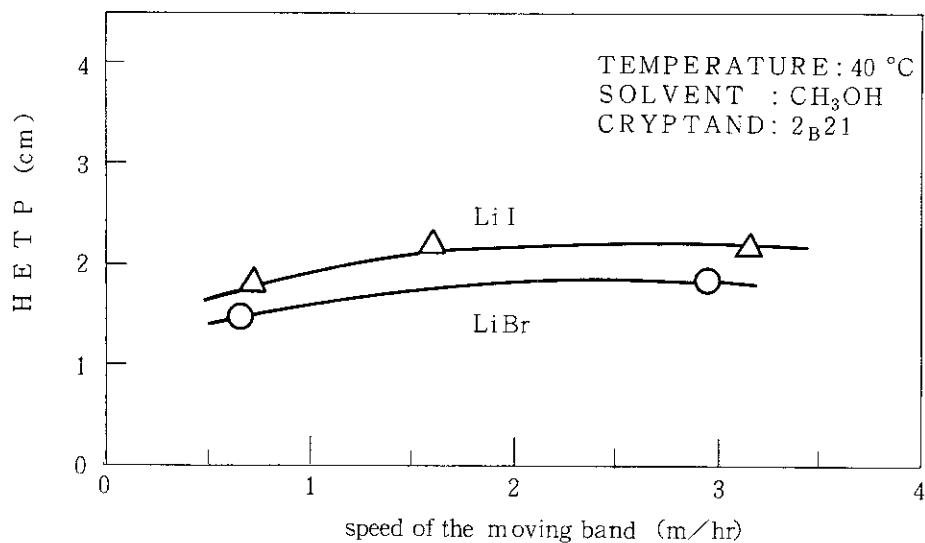
Fig. 3.5.33 R_o を変動させた時の分離係数 $\varepsilon (-)$ 

Fig. 3.5.34 HETP の吸着帯移送速度依存性

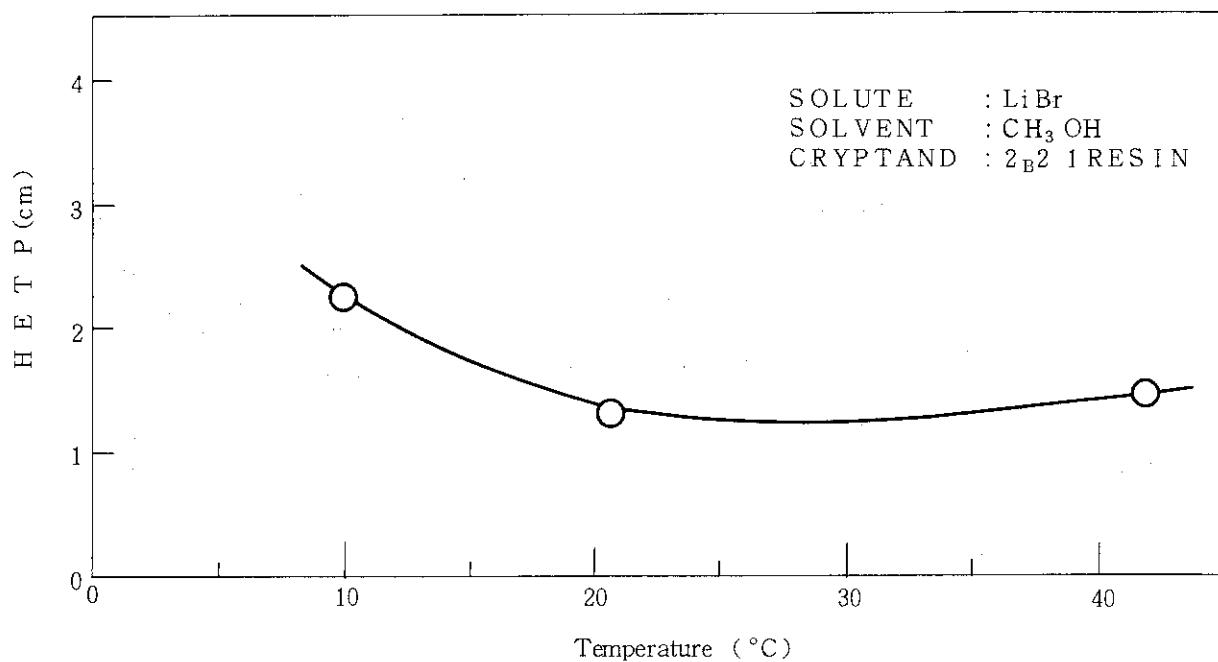


Fig. 3.5.35 HETPの温度依存性

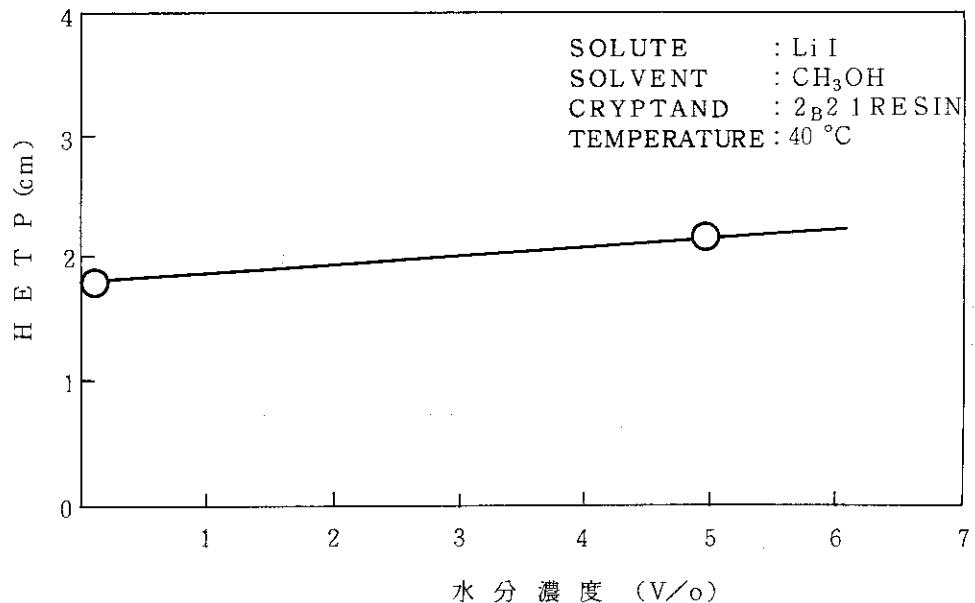


Fig. 3.5.36 HETPの水分依存性

3.6 連続置換クロマトグラフィー用サーキットによるリチウム同位体分離

3.6.1 サーキットの製作と運転方法の検討

(1) はじめに

クリプタンド樹脂のリチウム同位体分離係数は 1.01 ~ 1.05 と大きく、イオン交換樹脂の場合の10倍以上の濃縮係数を持つため、分離効果を効率よく重畳するプロセスを開発すれば高性能で経済的なリチウム同位体分離法をつくりだすことができるものと期待される。前章までに置換クロマトグラフィーによる効率的な重畠プロセスの成立条件について報告してきたが、本章では、本格的なリチウム同位体分離プロセスの研究を行うためにリチウム吸着帯の長距離移動を可能にする連続置換クロマトグラフィー用サーキットを製作して、操作条件とリチウム同位体分離特性の関係について検討した。

(2) 実験装置

リチウム同位体分離を対象とし、置換クロマトグラフィーによって長期にわたる連続同位体分離実験ができるような実験装置を製作した。Fig. 3.6.1 にその概略フローシートを示す。装置本体は、塔径 8 mmφ、樹脂充填高さ 2 m、ジャケット付のパイレックス製カラム 6 塔より構成されている。各塔には、3 個、全部で 18 個の切換バルブを有しており、自動制御装置からの信号によって流路の自動切換が行われる。全系は、内径 1 mmφ、外径 3 mmφ のテフロンチューブで連結されている。リチウム原液、置換剤、樹脂の調整剤や再生剤などの溶液は、それぞれのプランジャー式定量ポンプによって系内に供給される。カラムジャケット内及び置換剤を供給するライン上に取り付けられた熱交換器に、恒温水を循環することによって系内を 5 ~ 40°C の範囲で一定温度に保つことができる。使用した溶媒は回収タンクにより回収される。

(3) 操作方法

操作は、吸着帯形成、置換、再生、コンディショニングの順に行う。まず、十分にコンディショニングしたクリプタンド樹脂に一定量のリチウム溶液を流し吸着帯を形成し置換剤（たとえば、アルカリ塩）で置換する。吸着帯が移動した後方は、置換剤で満たされているために繰り返し使用するためには水によって再生し、つづいて、メチルアルコール溶液にてコンディショニングして、樹脂層を調整しておく必要がある。これらの操作は、マイクロコンピューターとタイマーを内蔵する自動制御装置により、自動 4 方切換弁を切換えることによって行われる。サーキット内のカラムを繰り返し使用することによって、リチウム吸着帯の長距離移動が可能なようになっている。

(4) サーキット運転上の検討課題

サーキットにより、リチウム吸着帯の長距離移動を行う場合、Table 3.6.1 に示すような、置換条件、再生条件、コンディショニングの条件、泡の発生、及びタイムスケジュール等を検討する必要がある。クリプタンド樹脂の場合、置換剤としては、リチウムイオンより大きな錯体安定度定数を持つナトリウム、ルビジウム、カリウム等が使用できるものと考えられる。再生剤としては、酢酸、水が、コンディショニング剤としては、クリプタンド樹脂に対して大きな吸着力を持たないメチルアルコールが使用できるものと考えられる。また、再生時からコンディショニング、すなわち、水からメチルアルコールに変るところで泡が発生しやすいため、

これをおさえる必要がある。タイムスケジュールは、吸着帯移動速度に対応して、置換時間、再生時間、コンディショニング時間等を設定する必要がある。

安定で高性能なサーキット運転を実現するためには、これらのうちから最適な条件を見い出す必要がある。

(5) 実験結果

① 置換剤の検討

サーキット運転条件を検討するために、まず、置換剤 (RbAc , KI , RbBr) を利用して、once-through の分離実験を行った。Fig. 3.6.2 は、置換剤に 0.105 mol/l のヨウ化カリウムを使用して、吸着帯移動速度 48 cm/hr のスピードで臭化リチウム吸着帯を 12 m 移動した場合の溶出曲線と、リチウム吸着帯内の同位体濃度分布である。溶出曲線は、臭化リチウム吸着帯前後端において比較的シャープな界面を示しているが、臭化リチウム吸着帯とヨウ化カリウム吸着帯との間があく現象が見られた。これは、リチウムとカリウムでは、錯体安定度定数の差が 100 倍程度あるので、移動速度にその違いが生じたものと思われる。従って、実際にサーキット運転により、リチウム吸着帯の長距離移動を行う場合には、その差は更に大きく離れてくることが推測される。カリウムよりもさらに大きな安定度定数を持つナトリウムを採用する場合にはこの傾向が更に強まり、サーキット運転上都合が悪くなる可能性がある。リチウム同位体濃度分布については、この場合定常状態に近い直線上の分布が得られている。このときの実験条件は、Table 3.6.2 に示す。

置換剤に酢酸ルビジウムを使用した場合の溶出曲線を Fig. 3.6.3 に示す。この実験では、リチウム吸着帯とルビジウム吸着帯の間は離れることなく比較的シャープな置換型に近い曲線が得られたが、リチウム吸着帯先端において、臭化リチウム吸着帯がリーディングする傾向を示した。確認のため溶出液の一部を pH 測定したところ、Fig. 3.6.4 に示すように、リチウム吸着帯先端において弱酸性のものが流出していることが明らかとなった。これは、クリプタンド樹脂を再生するのに酢酸を使用しているために、樹脂中に残留していた酢酸が流出してきてリチウム吸着帯のリーディングを引き起こす原因となったものと思われる。一方、リチウム吸着帯内のリチウム同位体濃度分布は、Fig. 3.6.5 に示すように非定常ではあるがほぼ定常状態に近い直線上の濃度分布が得られた。このときの実験条件は、Table 3.6.3 に示す。

次に、置換剤に臭化ルビジウムを使用すると Fig. 3.6.6 に示すように、リチウム吸着帯が変形する現象がみられた。これは、リチウム吸着帯が移動する際に、クリプタンド樹脂上部液溜り部のところを、吸着帯移動速度 1.94 m/hr のスピードで通過させたために、あるいは、クリプタンド樹脂の中に空気が混入して、そこでの液混合の影響が溶出曲線に現れたものと思われる。置換剤に臭化ルビジウムを採用した場合には、同位体分離性能自体は良いのであるが、分離操作の後、水で再生するときに問題が発生した。Fig. 3.6.7 はこの再生時の溶出曲線を示す。横軸は通液量、縦軸は、ルビジウム濃度である。はじめ樹脂の空隙部に存在している臭化ルビジウムが流出し、次に樹脂中に吸着している臭化ルビジウムが再生剤である水によって押し出され再生されるが、メチルアルコールから水に変化するところで、急激な濃度変化が起り、沈澱が発生した。これは臭化ルビジウムが溶媒であるメチルアルコール

に溶けにくいために生じたものと思われる。この沈殿によって、フィルター、配管等が閉塞してしまうので臭化ルビジウムは、サーキット運転には適さない。置換剤は溶媒であるメチルアルコールや再生剤である水に十分解ける必要がある。

② 再生剤の検討

クリプタンド樹脂の再生剤としては、水あるいは酢酸などが使用され得る。Fig. 3.6.8 は置換剤にヨウ化カリウム及び酢酸ルビジウムを使って、これを水及び酢酸で再生した場合の溶離曲線を示したものである。縦軸は電導度で溶質濃度を代表している。横軸は、水及び酢酸の通液量である。水で再生すると酢酸ルビジウムの方が早く再生でき、ヨウ化カリウムの方は、大きなテーリングを引いて落ちにくいことがわかる。一方、酢酸で再生すると両方ともシャープに落ちることがわかるが、酢酸がクリプタンド樹脂中に残っていると、リチウム吸着帯のリーディングを引き起こす可能性があり、また再生後、更に水洗操作を行わなければならず、操作が複雑となる。従って、水を十分流すことによって再生することとした。また、充填樹脂量は、交換塔 2 本で約 200 ml であるから、樹脂量の 3 倍以上流せばよいことも明らかとなつた。

③ 水の影響

この実験では、置換剤に水が混入した場合、リチウム吸着帯にどのような影響を及ぼすかについて検討した。Fig. 3.6.9 は置換剤に酢酸ルビジウム溶液を使用し、これに 7 % の水を加え、ヨウ化リチウムの吸着帯を押し出した場合の溶離曲線を破線、リチウム吸着帯内の同位体濃度分布を実線、水の量を▲印で示したものである。横軸は、酢酸ルビジウムの通液量、縦軸は、リチウム、ルビジウム濃度、リチウム同位体比、水の量などを示す。リチウム吸着帯の移動距離が 409.4 cm と短いわりには、リチウム吸着帯内では十分な同位体分離が行われているが、リチウム吸着帯は吸着帯前端において変形が起こっており、長距離移動には耐えることができないものと考えられる。従って、コンディショニング並びに置換剤への水の混入はできるだけ少なくした方が良いと思われる。

④ 泡の検討

再生時からコンディショニング、すなわち水からメチルアルコールに変化するところで泡が発生した。このような泡は、リチウム吸着帯が移動してきた際、ここでの吸着帯の拡がりが大きく、分離そのものにも影響するのでこれを押さえる必要がある。泡の発生原因としては、再生剤の水とコンディショニングのメチルアルコールでは粘性係数及び浸透性が違うので、カラム上部から液を供給してカラム下部から大気放出するように運転される場合に、水からメチルアルコールに変化する時点で、圧力損失が変化してカラム内圧力が急に低下するため溶存ガスの放出があるものと考えられる。

泡の発生を防ぐには流路出口に抵抗物をおいて、系内圧力を一定に保つ必要があることがわかった。抵抗物としては、ラインフィルター等が考えられる。

3.6.2 サーキット運転によるリチウム同位体分離実験

(1) 実験結果

once-through の実験結果をもとに、リチウム吸着帯を移動させると同時に、吸着帯移動後

の再生、再生後のコンディショニングを行うサーキット運転を行った。Fig. 3.6.10に、このときの溶出曲線、Table 3.6.5に実験条件を示した。

この実験では、吸着帯として臭化リチウム、置換剤として酢酸ルビジウムを使用した。リチウム吸着帯長さは、置換剤による押し出し中に、定位置に取り付けた電気伝導度により測定したところ、実測値は 107.6 cm であった。これは吸着帯移動速度 55.2 cm/hr と前後端界面の通過時間 1.95 hr の積で求めた。装置内に仕込まれたリチウムの全量は、臭化リチウム溶液 80 ml と溶質濃度 0.09 meq/ml から

$$0.09 \times 80 = 7.2 \text{ meq}$$

である。従って吸着帯展開中の単位容積あたりのリチウムホールドアップ q meq/ml-bed は、

$$q = 7.2 / \pi \left(\frac{0.8}{2} \right)^2 107.6 = 7.2 / 54.1 = 0.133 \text{ meq/ml-bed}$$

である。置換剤の 0.1 M 酢酸ルビジウムの注入速度は、空塔速度で 0.9 m/hr であるが、完全なクロマトグラフィーでないため溶出時のリチウム濃度は 0.084 M であった。吸着帯移動速度が 55.2 cm/hr とわかっていることから物質収支より吸着帯展開中の単位容積あたりのリチウムホールドアップ q' meq/ml-bed を求めると

$$\pi \left(\frac{0.8}{2} \right)^2 \times 90 \times 0.084 = \pi \left(\frac{0.8}{2} \right)^2 \times 55.2 \times q'$$

$$q' = 0.138 \text{ meq/ml-bed}$$

となり、前の値 q より 3.8 % 程度大きくなっている。これは、 q を求める際、樹脂充填長さの全長ではなく、その中に含まれている樹脂上部の液溜り部も含んでいるためであると思われる。ちなみに、実験後樹脂上部液溜り部を測定したところ、カラム 1 塔平均で 7.9 cm であった。これは、カラム長さ 205 cm からみると約 4 % にあたり、ほぼ誤差内におさまることがわかる。

再生は、水を 5.7 m/hr で 2 時間流す。これは理論所要量の

$$\pi \left(\frac{0.8}{2} \right)^2 \times 570 \times 2 / 0.09 \times \pi \left(\frac{0.8}{2} \right)^2 \times 205 \times 2 = 31$$

約 31 倍に相当することとなり、完全な再生が行われているものと考えられる。

コンディショニングは、メチルアルコールを樹脂層体積の約 8.5 倍流すことによって、再生剤の水を洗い流す。置換剤の供給温度は、カラムジャケット及び置換剤供給ラインに取り付けられた熱交換器に温水を流すことによって 40.5 °C 一定とした。各流量は、実験の間常に一定であり置換剤流量は 0.75 ml/min、再生剤流量は 4.76 ml/min、コンディショニング流量は 5.13 ml/min である。各操作のタイムスケジュールは、置換操作が 180 min、再生操作が 120 min、コンディショニング操作が 170 min である。リチウム吸着帯は、最初は置換剤である酢酸ルビジウムを満たすまで移動しないが一旦動きはじめると一定のタイムスケジュールに従い、再生、コンディショニングを繰り返しながら、吸着帯移動速度 55.2 cm/hr のスピードでカラム

ム内を移動する。樹脂層高さは、運転初期には平均1塔あたり205 cmであるが、再生剤の水による樹脂の収縮などによって変化し、Table 3.6.4に示すように運転終了時には197.1 cmまで短くなっている。カラム上部の液溜り部は7.9 cmであった。このような液溜り部は、リチウム吸着帯が移動する際ここで液混合が大きく、分離性能の低下にもつながるので出来るだけ小さくおさえる必要がある。

Fig. 3.6.11は、吸着帯移動速度を193.8 cm / hrと速くした場合の溶出曲線である。吸着帯移動速度を速くしても安定なクロマトグラフィーが得られることがわかった。このときの実験条件をTable 3.6.6に、吸着帯内のリチウム同位体濃度分布をFig. 3.6.12に示す。

(2) 同位体濃度分布の比較

Fig. 3.6.13は、サーチット運転で得られた同位体濃度分布とonce-throughの分離実験で得られたりチウム同位体濃度分布を比較したものである。置換剤条件、吸着帯移動速度 U_B は異なるが、吸着帯12 mの移動ではほぼ定常状態に近い直線上の濃度分布が得られた。図中◆印は、吸着帯移動速度が48 cm / hrのときの濃度分布であるが吸着帯移動速度が71.4 cm / hrと速くなると傾きは小さくなる。サーチット運転の実験では、吸着帯移動速度が55.2 cm / hrであるが、そのときの同位体濃度分布はonce-through時の71.4 cm / hrのときの同位体濃度分布とほぼ同じ傾きを持っている。once-throughの実験では、バルブを通さずにテフロンチューブで連結して実験をしているが、サーチット運転のときには、リチウム吸着帯が移動する際に多数の切換バルブ及び樹脂上部液溜り部(6カ所)を通るために、これによる逆混合の影響が現われたものと考えられる。従って、交換容量の小さなクリプタンド樹脂では液混合の影響を受けやすく、同位体濃度分布に大きな影響を及ぼすものと思われる。クリプタンド樹脂の場合、実験結果から理論段高さHETPは2~3 cmと求められた。これは、イオン交換樹脂の場合の10倍程度大きい値である。クリプタンド樹脂の場合には、交換容量が0.09 meq/mlとイオン交換樹脂の2.66 meq/mlに比較して小さく、逆混合の影響を受け易いものと推察される。

(3) まとめ

クリプタンド樹脂を充填剤とした置換クロマトグラフィーについて実験的に検討してきたが次のことがわかった。

①クリプタンド樹脂を使用するサーチットによる同位体分離が実証されたことによって、本プロセスの確立に向かって大きく前進した。

②クリプタンド樹脂の場合の理論段高さは、2~5 cmとイオン交換樹脂の場合よりも10倍程度大きいこと。従って、これを小さくするための樹脂並びに操作条件上の検討が必要であること。

③クリプタンド樹脂の吸着特性は陽イオンのみならず陰イオンについても考慮する必要があること。

④今までの実験の範囲では、置換剤は酢酸ルビジウムが最も適しているがもっと安価な置換剤を使えるような検討が必要であること等がわかった。

今後更に分離性能を向上させるための、操作条件の改良並びに分離特性の把握を行っていく必要がある。

3.6.3 クリプタンド樹脂によるリチウム同位体分離実験と経済試算

クラウン化合物の一種であるクリプタンド樹脂（221 B ポリマー）を使用した置換クロマトグラフィーによるリチウム同位体分離プロセスの分離性能を向上させるとともに、これまでに得られた結果を基礎にした想定プラントの経済試算を行った結果を報告する。

(1) クリプタンド樹脂とイオン交換樹脂の特徴の比較

著者らは、置換クロマトグラフィーによるリチウム同位体分離プロセスの開発研究を行ってきた。Table 3.6.7 に示すようにイオン交換樹脂を使うプロセスと、クリプタンド樹脂を使うプロセスについてそれぞれ検討した。クリプタンド樹脂の場合は、市販の 221 B ポリマー 350 μm のものを使用している。これは、陽イオン交換樹脂の場合の 100 μm より粗く、また交換容量は 0.1 meq/m³ と小さくなっている。このとき 1 段の平衡に到達し得る樹脂層高さ HETP は、イオン交換樹脂のときの数 mm に対して 5 cm と大きくなつた。

両者では、イオンの結合状態が異なり、クリプタンドでは、陽イオンの錯形成によるイオン対結合であり、イオン交換樹脂では、樹脂中の電離性交換基のイオン交換反応である。この相違を反映して溶媒はメチルアルコールと水、また再生剤は水と塩酸というように化学的に大きく異なる特徴を持っている。温度はどちらも 40°C で操作した。

(2) 実験装置

リチウム同位体分離実験は、すでに示した Fig. 3.6.1 の連続置換クロマトグラフィーサーキットによって行った。この実験装置は、内径 8 mmφ、高さ 2 m のパイレックス製カラム 7 塔より構成されており、リチウム原液でリチウム吸着帯を形成した後、置換剤の注入によってリチウム吸着帯を強制的に移動させる。置換剤、樹脂の調整剤や再生剤などの溶液はそれぞれの定量ポンプによって系内に供給される。

各塔間には、交換塔上下に 3 個、装置全体として 21 個の自動切換弁を配置しており、自動制御装置からのタイムスケジュールに従った信号によって流路の切換えを行い吸着帯の強制的移動、吸着帯移動後の再生、再生後のコンディショニング等の操作を行い、サーキット内カラムを繰り返し使用してリチウム吸着帯の長距離移動を可能にしてある。また、系内温度はカラムジャケット部に温水を流すことによって 5 ~ 40°C の範囲で一定温度に調整できるようになっている。

(3) 粒径分布

Fig. 3.6.14 に実験に使用したクリプタンド樹脂 221 B ポリマーの粒径分布を示す。メチルアルコール中と水中では多少粒径が異なるが、分離時の条件であるメチルアルコールにつけたときの平均粒径は、350 μm であった。クリプタンド 221 B モノマーは、樹脂のマトリックスにあたかもイオン交換樹脂の交換基のように結合されており酸素でとりかこまれた空洞にリチウムイオンがとり込まれる。

(4) 実験結果

連続置換クロマトグラフィーサーキット装置 (Fig. 3.6.1) を使用して分離性能を向上させるための操作条件を検討した。

クリプタンド樹脂のイオン吸着特性が特殊であり、理論的な予測が不可能であるために、これまで試行錯誤的に種々の化学系で分離実験を繰り返してきた。そのうち、もっとも安定した

特性を示した分離系は、臭化リチウム吸着帯を酢酸ルビジウムのメチルアルコール溶液で置換するものであった。しかし樹脂相への親和性が大きいヨウ化物を使うと交換容量が大きくできると予測されたためにFig. 3.6.15に示すようにリチウム吸着帯としてヨウ化リチウム、置換剤としてヨウ化ナトリウムで実験を行ってみた。ところがこの系では良好な分離は行われなかった。リチウム吸着帯は後端において置換剤であるヨウ化ナトリウムの間が離れる現象が見られ置換クロマトグラフィーが成立しなかった。この現象は、リチウムイオンとナトリウムイオンでは錯体安定度定数が約1000倍違いカラム内の移動速度の差が大きすぎるためと思われる。また、リチウム吸着帯先端においては、大きなリーディングを示している。この原因としては、強く吸着しているナトリウムを再生するのに酢酸が必要であるが、酢酸で再生すると樹脂が水素イオンとクリプタンドが、非常に強く結合してしまって実験のたびに少しずつ流出してきたためと考られる。しかし、この水素イオンをきれいに除去し、また、ナトリウムイオンよりも少し安定度定数が小さいルビジウムイオンを置換剤に使って実験してみると、Fig. 3.6.16に示すように、リチウム濃度 0.2 mol/l と今までの濃度 0.1 mol/l の倍の条件でも良好な分離が得られた。しかし、リチウムの同位体分離の程度は、今までの臭化リチウムによる場合と比較して大きくは改善されなかった。化学系は異なるが、リチウム濃度を変えて実験して得られた同位体濃度分布より10cm長さあたりの分離度を整理してみると、Fig. 3.4.17のようになる。横軸は、リチウム濃度、縦軸は、10cm当たりの分離度及びHETPである。リチウム濃度が大きくなると、分離度は、小さくなっている。クリプタンド樹脂のリチウム同位体分離係数は、リチウムの化学系に大きな依存性がないことがわかっているので、これは物質移動上あるいは、液混合上の特性に濃度依存性があったものと考えられる。

濃度が高くなるにつれて分離度が悪くなる現象は、複雑な過程を含んでいるかもしれないが、ここでは液混合の影響とみなして、HETP推算式を実験データに合うように修正してみた。

Fig. 3.6.18は、HETPを溶液中の溶質濃度と樹脂中の濃度、すなわち交換容量 q_0 に対する比に対してプロットしたものである。HETPは、粒内拡散の項と境膜拡散の項・逆混合の項に濃度の補正項を加えたものであり、ここでは液流速が 1.35 m/hr^{-1} と 0.65 m hr^{-1} の場合について、樹脂粒径 $100 \mu\text{m}$, $200 \mu\text{m}$, $300 \mu\text{m}$ について示してある。クリプタンド樹脂の場合 $350 \mu\text{m}$ で溶液中の溶質濃度と樹脂中の濃度比が $0.5 \sim 2.0$ と比較的高いところで実験を行っているが、イオン交換樹脂の場合には、樹脂粒径 $100 \mu\text{m}$ で溶液中の溶質濃度と樹脂中の濃度比は 0.19 であり、HETPはかなり小さくなっている。クリプタンド樹脂の場合も樹脂粒径を $350 \mu\text{m}$ から $100 \mu\text{m}$ に小さくし、また、交換容量 q_0 を大きくして溶液中の溶質濃度と樹脂中の濃度比を小さくすることによって、分離性能が良くなるものと期待される。Fig. 3.6.19は、同様の計算を吸着帯移動速度を変えた場合について、樹脂粒径 $100 \mu\text{m}$, $350 \mu\text{m}$ について示す。

図では溶液中と樹脂の溶質濃度比をパラメーターとして $0.25 \sim 2.0$ まで変化させている。樹脂粒径が $350 \mu\text{m}$ のとき、HETPは吸着帯移動速度とともにかなり大きくなっているが、粒径を $100 \mu\text{m}$ に細かくすれば、かなり広い範囲で吸着移動速度に対してHETPは大きく変化しないことがわかる。Table 3.6.8とTable 3.6.9にこれまでのonce-throughとサーキット運転で行った実験条件及びその結果を示す。

(5) 経済試算

以上のような操作条件とそのときに得られると予測される分離性能を基礎として、リチウム同位体分離プラントの経済試算を行った。分離系としては、Table 3.6.10に示すように、実験で実証することに成功した安定な分離系（LiBr-RbAc系）を採用し、⁷Li製品濃度99.9%，⁶Li製品濃度90%の製品、水酸化リチウムを年間1 tの規模で生産する場合を想定した。このとき、ルビジウム、リチウムに対する交換容量をクリプタンド樹脂の開発要素を見込んで0.1 eq/lから0.4 eq/lまで変化させた。分離係数は、1.05、理論段高さは、3 cmとした。また、このときの吸着帯移動速度は2 m/hrとした。一方、樹脂の再生は、水にて行い溶媒としては、メチルアルコールを使用することとした。このプラントでは、Fig. 3.6.20に示すように、天然から90%まで⁶Liを濃縮するのに必要なリチウム吸着帯の必要長さは、3 m程度である。Fig. 3.6.21は、交換樹脂容量が分離コストに及ぼす影響を示したものである。分離コストは、変動費（運転費）と固定費から成っているが、この変動費の内の原料費の内訳を左側に示した。交換容量が0.1 eq/lから0.4 eq/lに4倍に増大すると、酢酸ルビジウム溶液濃度を4倍、循環液量を1/4にできるため、メチルアルコールの消費が少なくなると同時に、充填樹脂量が著しく減少するため原料費は大きく減り、変動費が0.1 eq/lのときの37%まで減少している。また、樹脂充填量の減少に伴い装置が小型になるため、固定費も小さくなり分離コストとして0.1eq/lのときの41%まで減少している。このとき、原料費の大部分を占める酢酸ルビジウムをより安価なヨウ化ルビジウムへ変えることにより、分離コストはさらに低下して、今まで最も安価なプロセスと言われているアマルガム法と同等の分離コストになるという試算結果を得た。このように、交換容量が大きく、HETPを小さくするような樹脂の開発を行うことによって、この分離プロセスの経済性を大きく高めることができることがわかった。

Table 3.6.1 サーキット運転上の検討課題

| | |
|----------------|-------------------|
| ① 置換条件 | Na, Rb, K, 等 |
| ② 再生条件 | 酢酸, 水 |
| ③ コンディショニングの条件 | メチルアルコール |
| ④ 泡の発生 | 再生→コンディショニングの時に発生 |
| ⑤ タイムスケジュール | 吸着帯移動速度に対応 |

Table 3.6.2 実験条件(circuit-3)

| | |
|----------------|------------------------------------|
| 流速 (mℓ/hr) | 44.2 |
| 空塔速度 (m/hr) | 0.88 |
| 置換剤濃度 (mol/ℓ) | 0.104 - KI + CH ₃ OH |
| 吸着帯濃度 (mol/ℓ) | 0.0855 - LiBr + CH ₃ OH |
| 保持帯濃度 (mol/ℓ) | — |
| 温度 (℃) | 40.0 |
| 吸着帯移動速度 (m/hr) | 48.0 |
| 吸着剤添加量 (mℓ) | 80 |
| 初期吸着帯長さ (cm) | |
| 実際の吸着帯長さ (cm) | 147.2 |
| サンプル (mℓ) | 2.95 mℓ/本 |
| 樹脂充填長さ (cm) | 1230.0 |

Table 3.6.3 実験条件(circuit-1)

| | |
|----------------|-----------------------------------|
| 流速 (mℓ/hr) | 52.8 |
| 空塔速度 (m/hr) | 1.05 |
| 置換剤濃度 (mol/ℓ) | 0.087 - RbAc + CH ₃ OH |
| 吸着帯濃度 (mol/ℓ) | 0.086 - LiBr + CH ₃ OH |
| 保持帯濃度 (mol/ℓ) | |
| 温度 (℃) | 40.0 |
| 吸着帯移動速度 (m/hr) | 74.4 |
| 吸着剤添加量 (mℓ) | 80 |
| 初期吸着帯長さ (cm) | |
| 実際の吸着帯長 (cm) | 167.4 |
| サンプル (mℓ) | 2.64 mℓ/本 |
| 樹脂充填長さ (cm) | 1224.2 |

Table 3.6.4 樹脂層高さ

| カラム No. | 樹脂層高さ (実験前) | 樹脂層高さ (終了時) | 液溜り部 |
|---------|----------------|----------------|---------|
| 1 | 205 cm | 194.3 cm | 10.7 cm |
| 2 | 205 | 195.0 | 10.0 |
| 3 | 205 | 199.2 | 5.8 |
| 4 | 205 | 200.9 | 4.1 |
| 5 | 205 | 197.0 | 8.0 |
| 6 | 205 | 196.1 | 8.9 |
| 合計 | 1230 cm | 1182.5 cm | 47.5 cm |

Table 3.6.5 サーキット実験条件

○クリプタンド樹脂

| | | |
|-----------|----------------------|-------------------------|
| 名 称・粒 径 | クリプトフィックス 221 B ポリマー | 250 ~ 500 μm |
| 樹 脂 量 | 618 (mℓ) (6塔) | |
| 交 換 容 量 | 0.09 (meq/mℓ) | |
| 全 交 換 容 量 | 55.62 (meq) | |

○リチウム吸着帯

| | |
|-----------|--------------|
| 吸 着 帶 長 さ | 112 (cm) |
| 移 動 速 度 | 57.4 (cm/hr) |

○置 換 操 作

| | |
|---------|--------------------|
| 薬 剤 | 酢酸ルビジウム・メチルアルコール溶液 |
| 濃 度 | 0.1 (mol/ℓ) |
| 流 速 | 45.0 (mℓ/hr) |
| 空 塔 速 度 | 0.90 (m/hr) |
| 所 要 時 間 | 3.0 (hr) |

○再 生 操 作

| | |
|---------|-------------|
| 薬 剤 | 純水 |
| 流 速 | 287 (mℓ/hr) |
| 空 塔 速 度 | 5.70 (m/hr) |
| 所 要 時 間 | 2.0 (hr) |

○コンディショニング操作

| | |
|---------|-------------|
| 薬 剤 | メチルアルコール |
| 流 速 | 308 (mℓ/hr) |
| 空 塔 速 度 | 6.13 (m/hr) |
| 所 要 時 間 | 2.83 (hr) |

○操 作 温 度

40.5 (℃)

○操 作 壓 力

Max 1.0 (kg/cm² G)

Table 3.6.6 実験条件(サーキット実験)

サーキット実験(circuit-6)

実験条件

| | | |
|--------------|---|-------------------------|
| ○クリプタンド樹脂 | | |
| 名 称 | クリプトフィックス 221B ポリマー | 250 ~ 500 μm |
| 全樹脂量 | $1230 \text{ cm} \times 3.14 \times (0.4)^2 = 618 \text{ m}\ell$ | |
| 全樹脂層長さ | 1230 cm | |
| 交換容量 | 0.09 meq/m ℓ | |
| 全交換容量 | $0.09 \times 618 = 55.6 \text{ meq}$ | |
| ○リチウム吸着帯 | | |
| 吸 着 量 | 80 m ℓ | |
| 濃 度 | 0.090 mol/ ℓ (LiBr) | |
| 初期吸着帯長さ | $L = QC / \pi R^2 (q + \varepsilon c)$ $= 80 \times 0.09 / 3.14 \times (0.4)^2 \times (0.09 + 0.58 \times 0.09)$ $= 100.8 \text{ cm}$ | |
| 実際の吸着帯長さ | $3.23 \text{ cm/min} \times 48 \text{ min} = 155.04$ | |
| 吸着帯移動速度 | $U_B = 193.8 \text{ cm/hr} = 323 \text{ cm/min}$ | |
| ○置換操作 | | |
| 塔 数 | 4 塔置換 | |
| 薬 剤 | 酢酸ルビジウム・メチルアルコール溶液 | |
| 濃 度 | 0.1 mol/ ℓ | |
| 流 速 | 2.47 m ℓ /min (148.2 m ℓ /hr) | |
| 空 塔 速 度 | 2.95 m/hr | |
| 所 要 時 間 | $T_3 = 60$ | |
| 所要時間内の溶出量 | $2.47 \times 60 = 148.2 \text{ m}\ell$ | |
| ○再生操作 | | |
| 塔 数 | 2 塔再生 | |
| 薬 剤 | 純水 | |
| 流 速 | 14.3 m ℓ /min (858.0 m ℓ /hr) | |
| 空 塔 速 度 | 17.1 cm hr | |
| 所 要 時 間 | $T_5 = 50 \text{ min}$ | |
| 溶 出 液 量 | $14.3 \text{ m}\ell \text{/min} \times 50 = 715 \text{ m}\ell$ (樹脂量の約 7.1 倍) | |
| ○コンディショニング操作 | | |
| 塔 数 | 1 塔コンディショニング | |
| 薬 剤 | メチルアルコール | |
| 流 速 | 15.0 m ℓ /min (900 m ℓ /hr) | |
| 空 塔 速 度 | 17.9 m hr | |
| 所 要 時 間 | $T_6 = 55 \text{ min}$ | |
| 溶 出 液 量 | $15 \times 55 = 825 \text{ m}\ell$ | |
| ○温 度 | 40.5 °C | |
| ○压 力 | | |
| 置 換 | 0.2 kg/cm ² G | |
| 再 生 | 12 kg/cm ² G | |
| コンディショニング | 9 kg/cm ² G | |

Table 3.6.7 クリップタンド樹脂とイオン交換樹脂の特徴

| 樹脂 項目 | クリップタンド樹脂 (221Bポリマー) | イオン交換樹脂 (DIAION SK-116) |
|--------------|-------------------------|----------------------------|
| 分離係数 | 1.034 | 1.003 |
| 樹脂粒径(μm) | 350 | 100 |
| 交換容量(meq/ml) | 0.1 | 2.66 |
| HETP(cm) | 5.0 | ~0.5 |
| イオン結合 | 錯形成 | イオン交換 |
| 溶媒 | メチルアルコール | 水 |
| 再生剤 | 水 | 塩酸 |
| 温度(℃) | 40 | 40 |

Table 3.6.8 サーキット運転条件

| サー キット No | リチウム塩 (mol/l) | 置換剤 (mol/l) | 流速 (ml/hr) | 空塔速度 (m/hr) | 吸着帯 移動速度 (m/hr) | 吸着帯 長さ (cm) | 温度 (°C) | 樹脂充填 高さ (cm) |
|-----------------|------------------|----------------|---------------|----------------|-----------------------|-------------------|------------|--------------------|
| 1 | LiBr 0.086 | RbAc 0.0865 | 52.8 | 1.05 | 0.71 | 178.4 | 40.0 | 1224.2 |
| 2 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 3 | LiBr 0.086 | KI 0.104 | 44.2 | 0.88 | 0.48 | 146.7 | 40.0 | 1230.0 |
| 4 | LiBr 0.100 | RbAc 0.080 | 161.4 | 3.21 | 2.11 | 161.5 | 40.0 | 1225.0 |
| 5 | LiBr 0.092 | RbAc 0.100 | 45.0 | 0.90 | 0.58 | 138.2 | 40.5 | 1230.0 |
| 6 | LiBr 0.090 | RbAc 0.100 | 148.2 | 2.95 | 1.99 | 158.5 | 40.0 | 1207.6 |
| 7-1 | LiBr 0.093 | RbAc 0.105 | 67.8 | 1.35 | 0.73 | 112.1 | 40.0 | 203.0 |
| 7-2 | LiBr 0.092 | RbAc 0.102 | 68.4 | 1.36 | 0.87 | 121.8 | 40.0 | 406.0 |
| 7-3 | LiBr 0.090 | RbAc 0.098 | 67.8 | 1.35 | 0.90 | 144.0 | 40.0 | 609.0 |
| 7-4 | LiBr 0.092 | RbAc 0.103 | 68.4 | 1.36 | 0.92 | 153.0 | 40.0 | 810.0 |
| 7-6 | LiBr 0.094 | RbAc 0.117 | 70.2 | 1.40 | 0.95 | 177.0 | 40.0 | 1212.0 |
| 8 | LiBr 0.095 | RbAc 0.100 | 70.8 | 1.41 | 0.98 | 203.4 | 40.0 | 2858.6 |
| 9 | LiBr 0.056 | RbAc 0.056 | 67.8 | 1.35 | 0.61 | 94.5 | 40.0 | 1230.0 |
| 10 | LiBr 0.105 | RbI 0.095 | 69.0 | 1.37 | 0.78 | 102.6 | 40.0 | 1230.0 |
| 11 | LiI 0.200 | RbI 0.205 | 32.4 | 0.64 | 0.54 | 155.2 | 40.0 | 1230.0 |
| 12 | | | | | | | | |
| 13 | | | | | | | | |

Table 3.6.9 サーキット実験結果

| サーキット No | リチウム 塩 | 置換剤 | 吸着帯移動速度 U_B (cm/hr) | 空げき率リチウム濃度 c (mol/l) | 同位体比 ϵ (-) | 同位体比 R_s (-) | チウム交換容量 q (meq/ml) | 吸着帯長理論段数 L (cm) | 理論段高実際の吸 着帯長さ H (cm) | 樹脂充填 高さ H (cm) | 流速 Q (ml/min) | | | |
|-------------|-----------|------|-----------------------------|------------------------------|---------------------------|----------------------|----------------------------|-------------------------|---------------------------------|---------------------------|-----------------------|-------|--------|------|
| | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | LiBr | RbAc | 71.4 | 0.0808 | 0.36 | 0.0995 | 0.0559 | 0.09 | 54.0 | 17.2 | 3.14 | 178.4 | 1224.2 | 0.88 |
| 3 | LiBr | KI | 48.0 | 0.0790 | 0.70 | 0.0787 | 0.0376 | 0.09 | 43.3 | 22.1 | 1.96 | 146.7 | 1230.0 | 0.74 |
| 5 | LiBr | RbAc | 55.2 | 0.0753 | 0.43 | 0.0803 | 0.0447 | 0.09 | 49.0 | 17.5 | 2.80 | 138.2 | 1230.0 | 0.75 |
| 6 | LiBr | RbAc | 193.8 | 0.0910 | 0.53 | 0.0757 | 0.0541 | 0.09 | 52.4 | 10.0 | 5.24 | 158.5 | 1207.6 | 2.47 |
| 7-6 | LiBr | RbAc | 91.2 | 0.0932 | 0.57 | 0.0767 | 0.0467 | 0.09 | 51.8 | 14.8 | 3.50 | 176.8 | 1212.0 | 1.17 |
| 8 | LiBr | RbAc | 95.4 | 0.0973 | 0.55 | 0.1080 | 0.0632 | 0.09 | 54.0 | 16.0 | 3.38 | 203.4 | 2858.6 | 1.18 |
| 9 | LiBr | RbAc | 61.2 | 0.0327 | 0.58 | 0.0769 | 0.0502 | 0.09 | 40.0 | 12.8 | 3.13 | 94.5 | 1230.0 | 1.13 |
| 10 | LiBr | RbI | 78.0 | 0.0920 | 0.58 | 0.0817 | 0.0576 | 0.09 | 40.0 | 10.5 | 3.83 | 102.6 | 1230.0 | 1.15 |
| 11 | LiI | RbI | 53.4 | 0.1860 | 0.58 | 0.0728 | 0.0566 | 0.09 | 40.0 | 7.5 | 5.33 | 155.2 | 1230.0 | 0.54 |

Table 3.6.10 分離プラントの条件

| | |
|---------|--------------------------------|
| 分離系 | LiBr-RbAc |
| プラント能力 | 1000 kg ⁷ Li/yr |
| 濃縮度 | ' Li 製品 99.9% ' Li 製品 90.0% |
| 製品形態 | LiOH, H ₂ O |
| 樹脂交換容量 | 0.1~0.4 eq/l (Li, Rb) |
| 分離係数 | 1.05 |
| 理論段高さ | 3 cm |
| 吸着帯移動速度 | 2 m/hr |
| 樹脂粒径 | 200 μm |
| 再生剤 | H ₂ O |
| 溶媒 | CH ₃ OH |

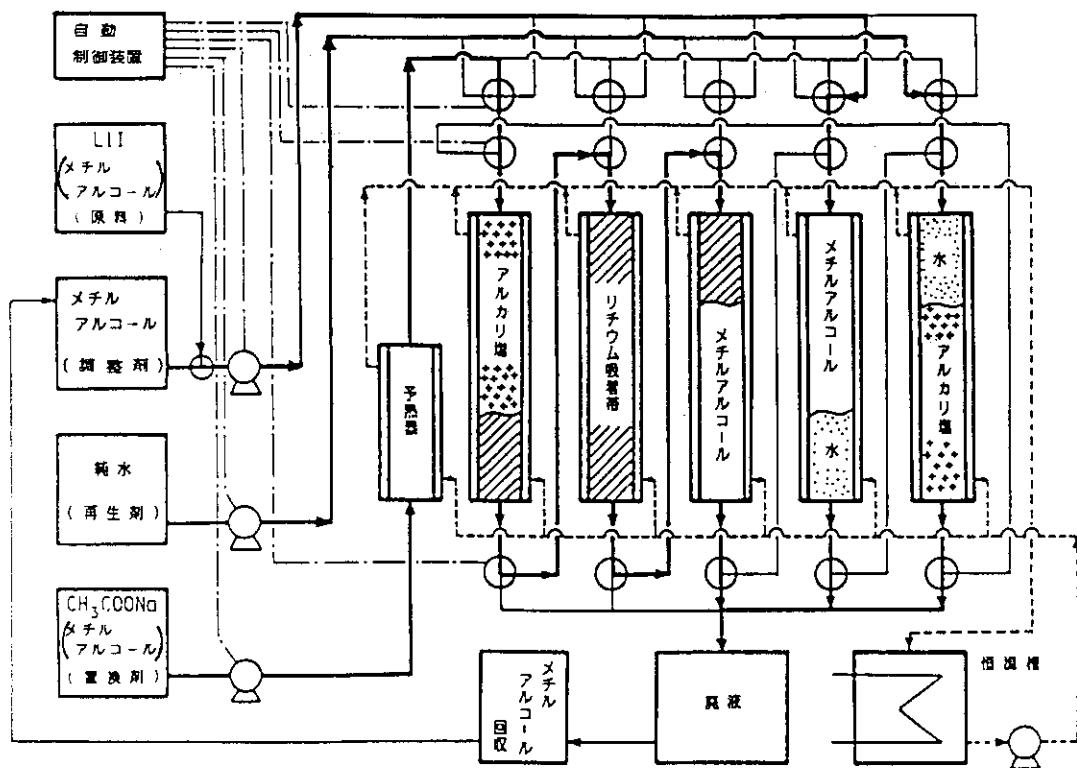


Fig. 3.6.1 クリプタンド樹脂を使用する連続クロマトグラフィーサーキット

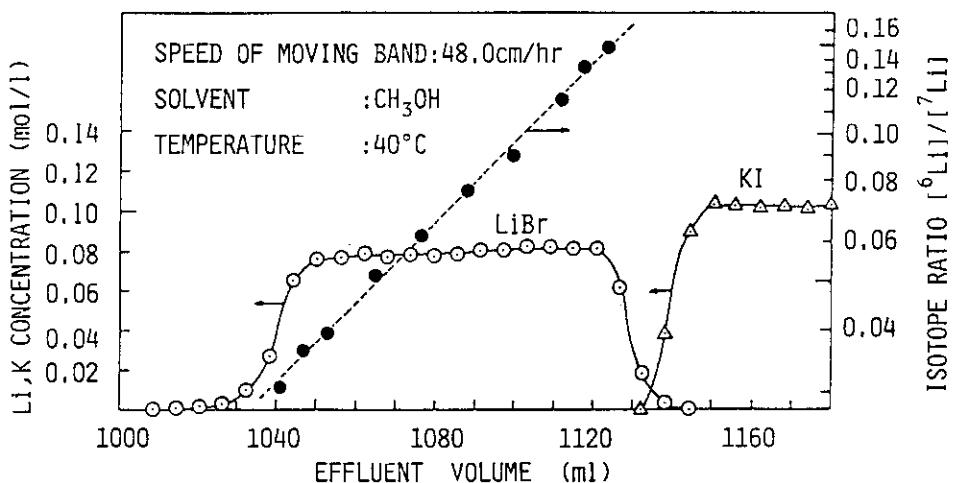


Fig. 3.6.2 LiBr-KI系による溶出曲線及び同位体濃度分布

HOLD BACK ION:CH₃OH
DIAMETER COL.(MM):8.0
Q.(MEQ):

DISPLACEMENT ION:LiBr,Rb RISIN:クリフ・トライクス 221B
FLOW RATE(ML/MIN):0.88 LV.(M/HR):1.75
TEMPERATURE(°C):40.0 RUN.NO.:CIRC01

RISIN.L(MM):12242
UB.(M/HR):

RUN.CIRC01

1984.8.22

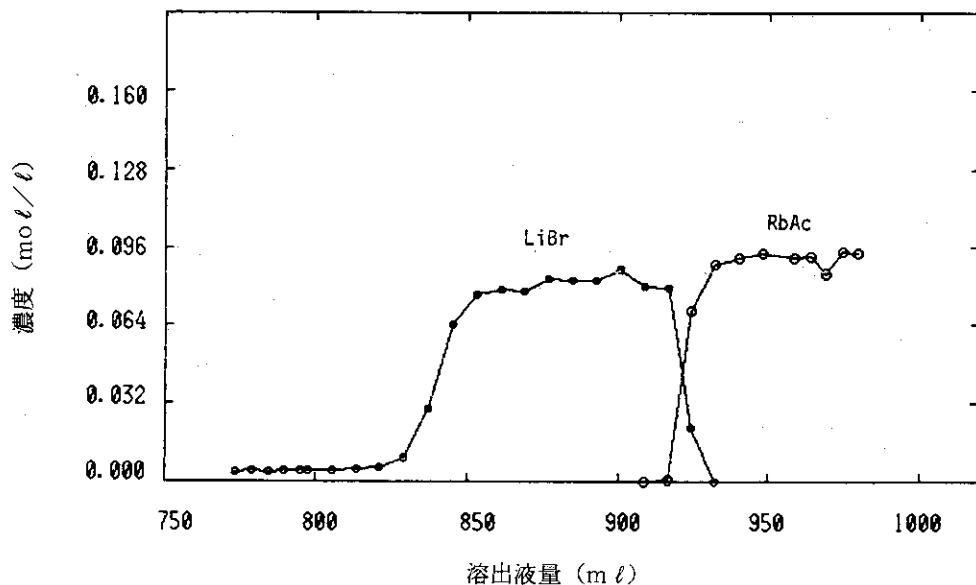
CH₃OH LiBr. 0.086mol/l

Fig. 3.6.3 リチウム吸着帯を12m移動した場合の溶出曲線 (LiBr-Rb系)

原 液 PH(-)
Rb Ac 5.5
Li Br 5.9
RUN. CIRC-01 84. 8. 22 exp.

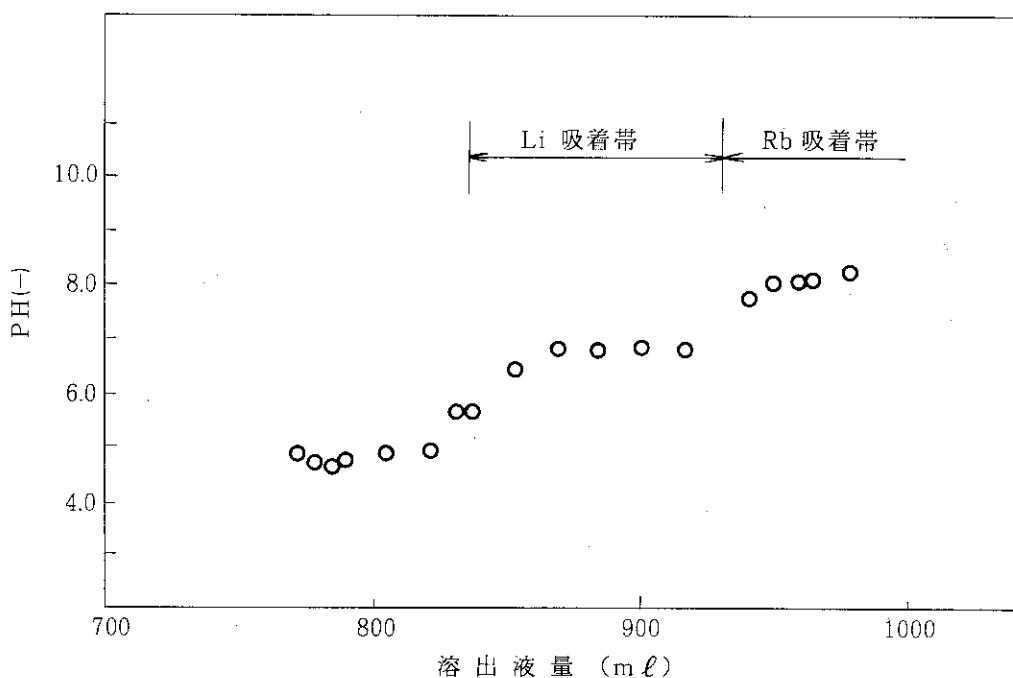


Fig. 3.6.4 PH計による測定結果

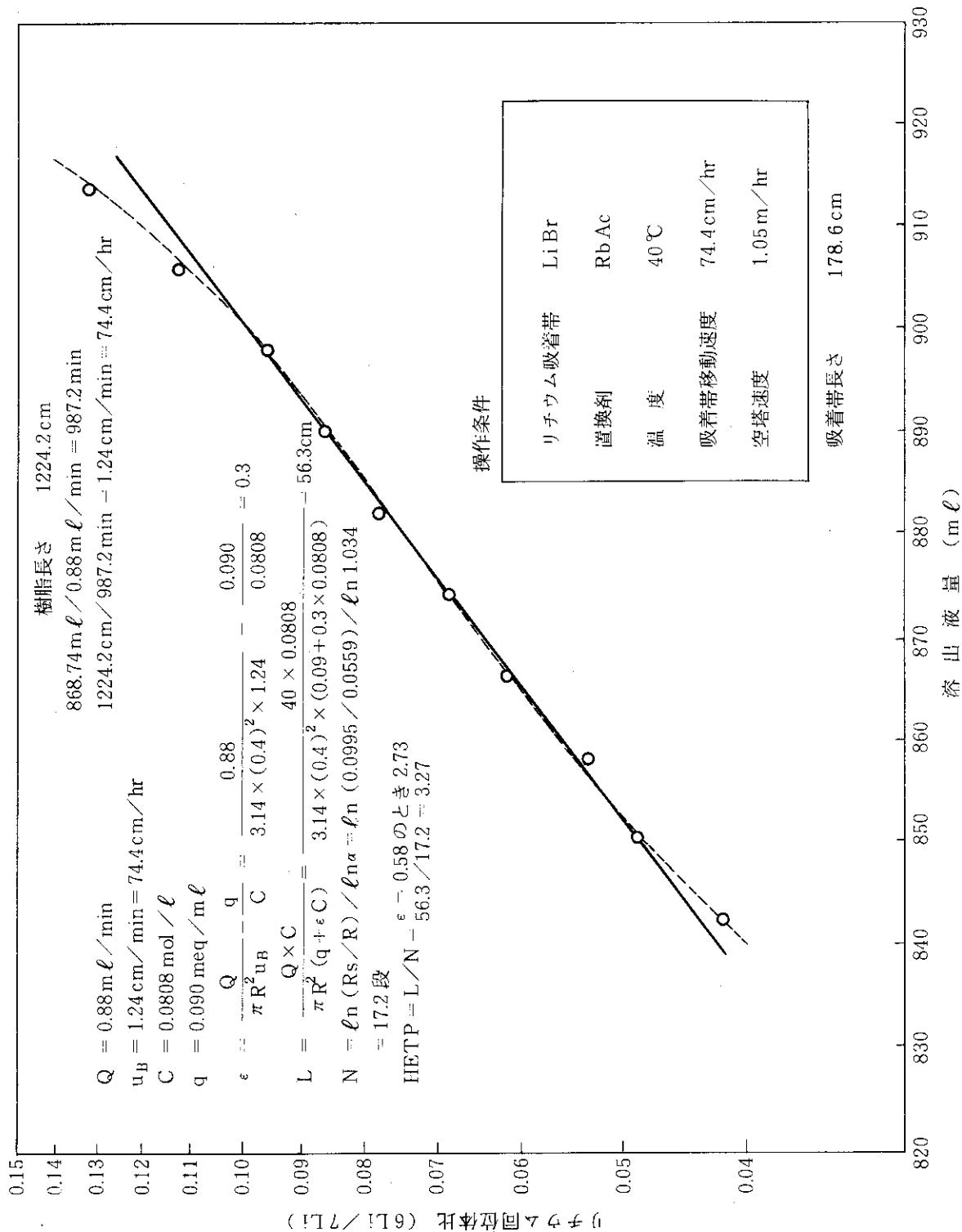


Fig. 3.6.5 リチウム吸着帯を12m移動した場合のリチウム吸着帯内の同位体濃度分布

HOLD BACK ION:CH₃OH DISPLACEMENT ION:LiBr, RbBr RISIN:クリフ・トワイクス 221B
 DIAMETER COL.(MM):8.0 FLOW RATE(ML/MIN):2.69 LV.(M/HR):~~5.05~~ 3.21
 Q.(MEQ): TEMPERATURE(°C):40.0 RUN NO.: CIRC04
 RISIN.L(MM):12250
 UB.(M/HR):

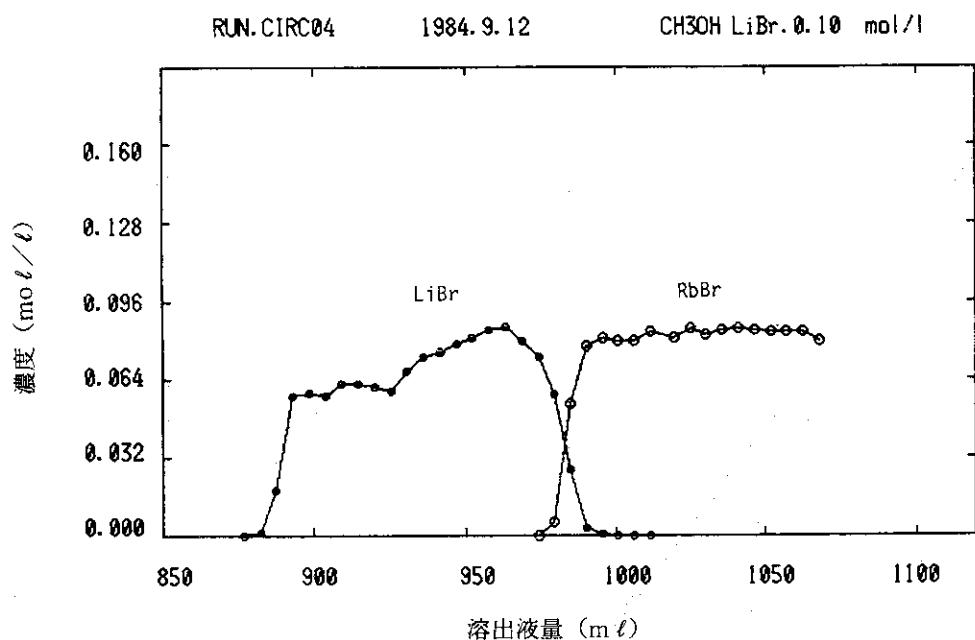


Fig. 3.6.6 リチウム吸着帯を12m移動させた場合の溶出曲線
 (LiBr - RbBr)

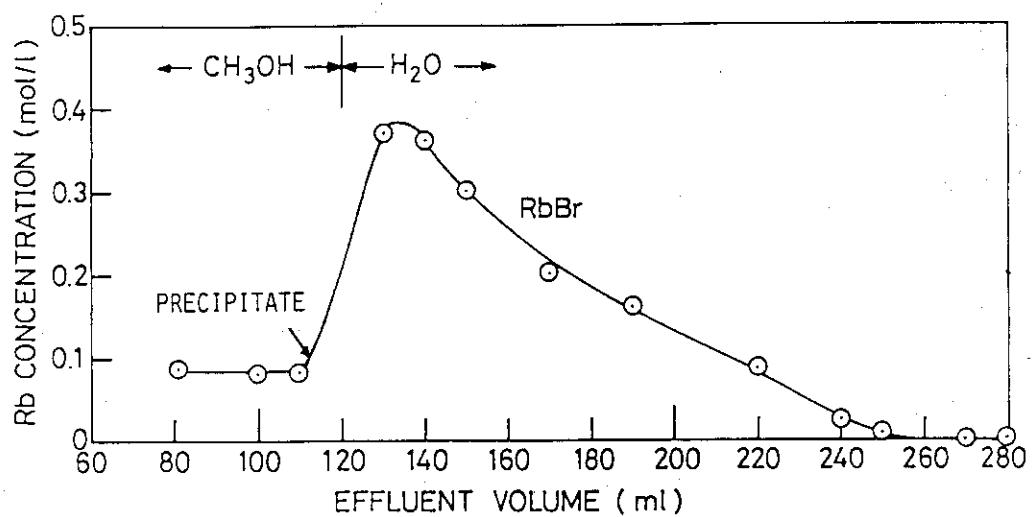


Fig. 3.6.7 RbBrの再生時における溶離曲線

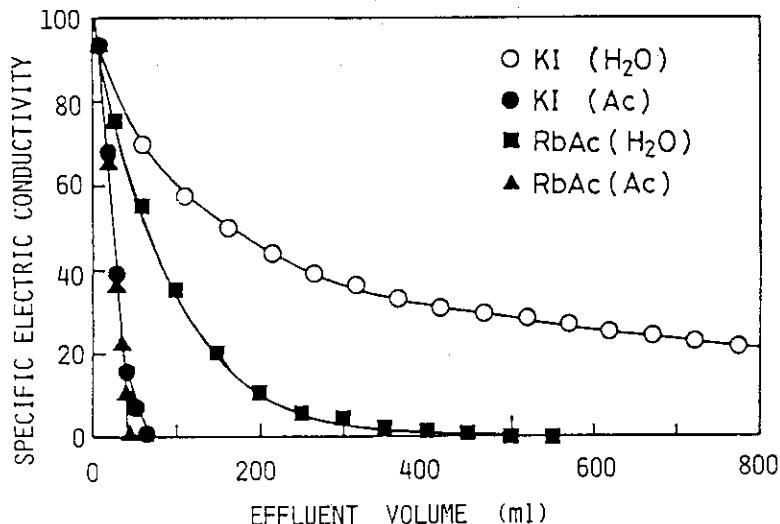


Fig. 3.6.8 再生時における溶離曲線

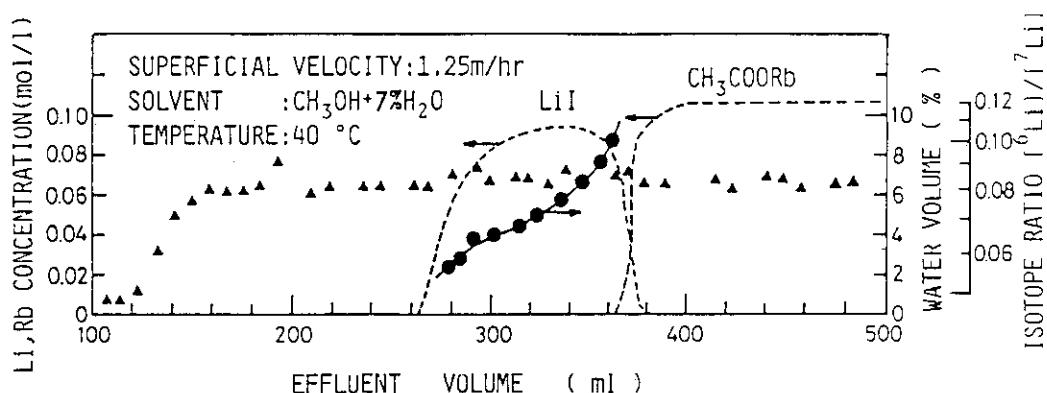


Fig. 3.6.9 置換剤に水が混合した場合の影響

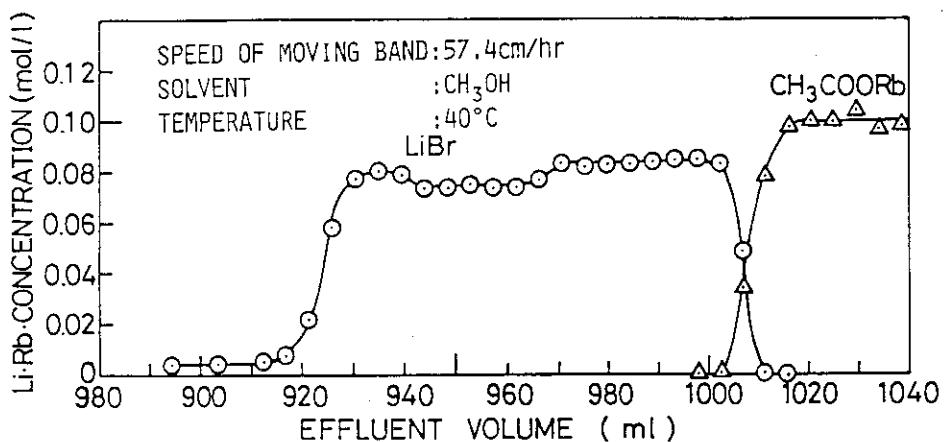


Fig. 3.6.10 サーキット実験による溶離曲線

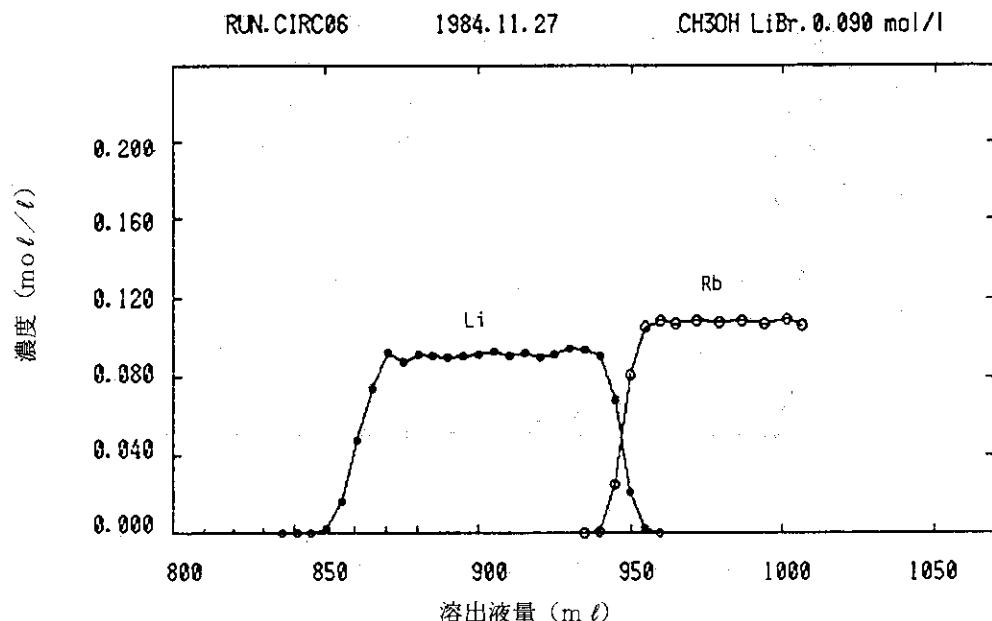


Fig. 3.6.11 吸着帯移動速度を速くした場合の溶離曲線

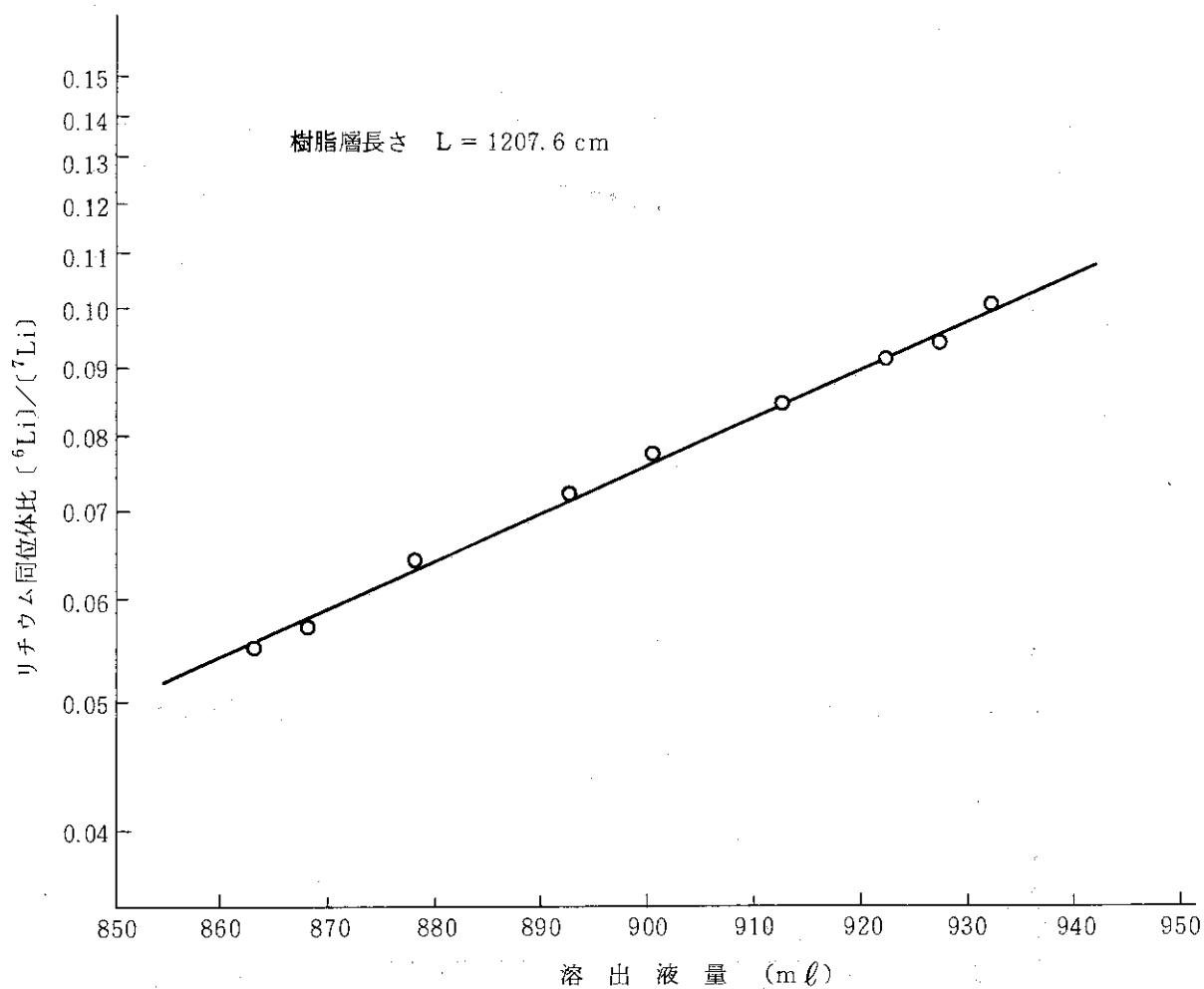


Fig. 3.6.12 吸着帯移動速度を速くした場合の同位体濃度分布

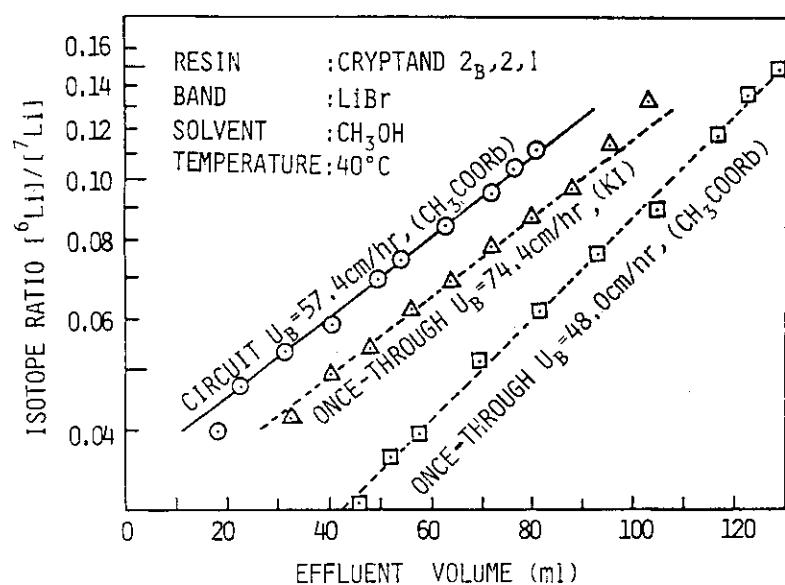


Fig. 3.6.13 同位体濃度分布

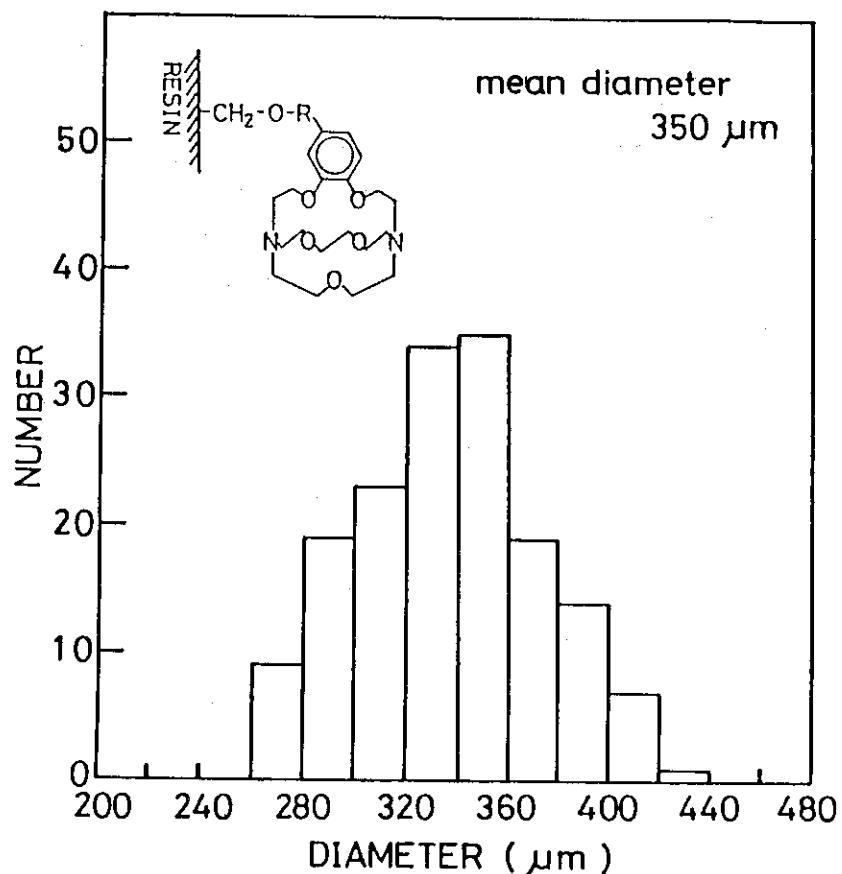


Fig. 3.6.14 クリプタンド樹脂の粒径分布

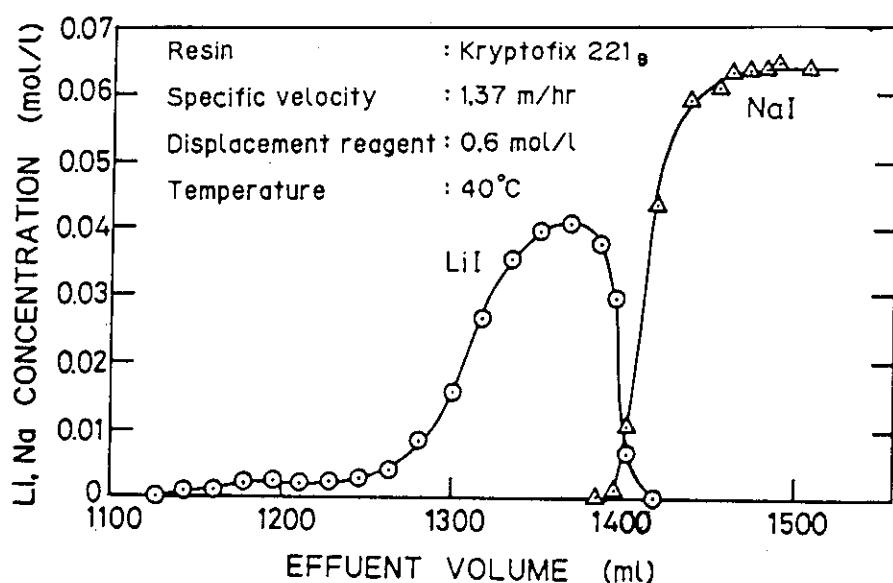


Fig. 3.6.15 LiI-NaI の溶出曲線

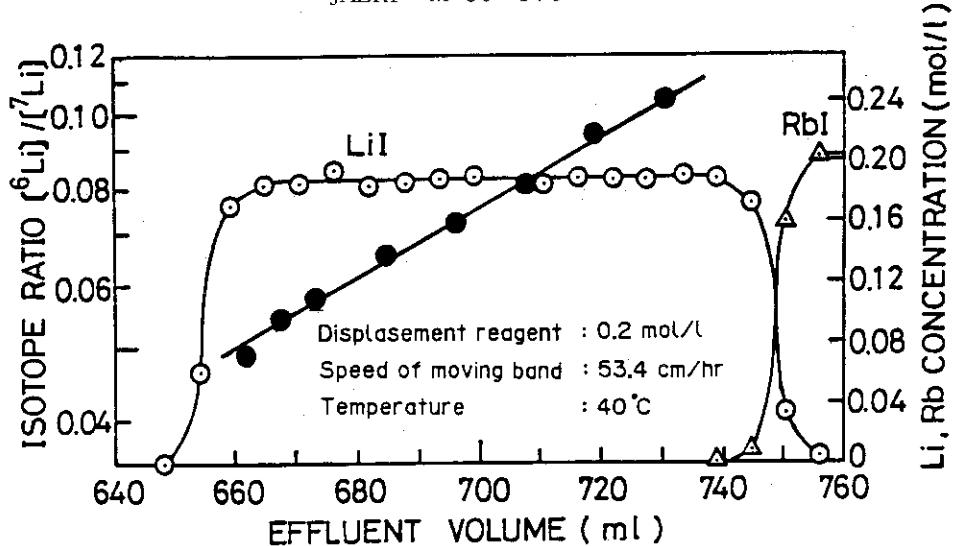


Fig. 3.6.16 LiI - RbI 系による実験結果

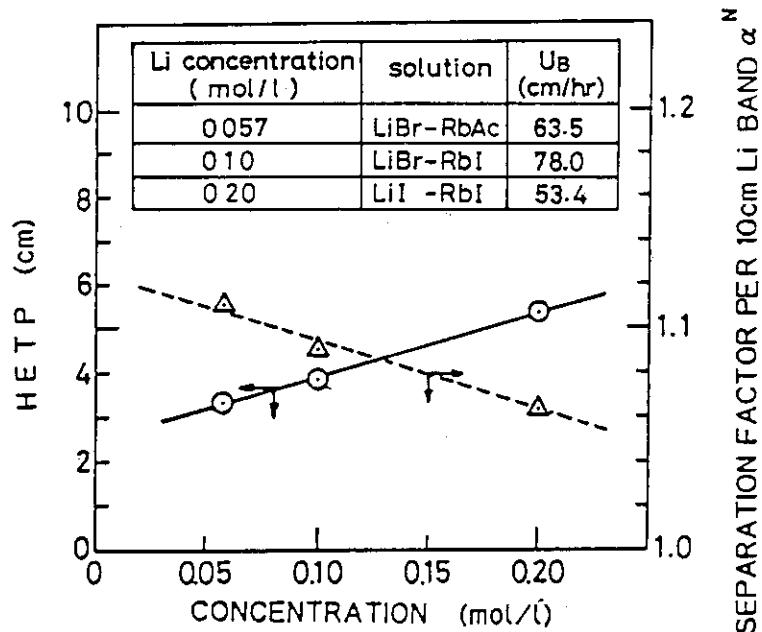
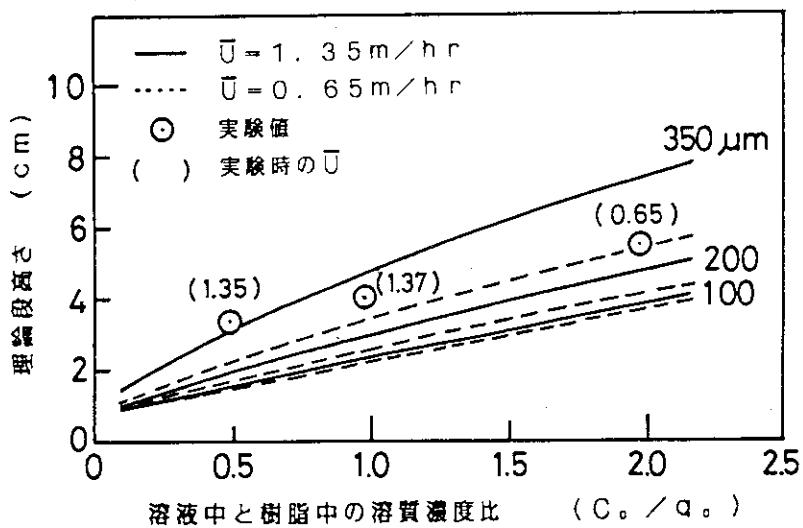


Fig. 3.6.17 リチウム濃度を変えた場合の分離度及びHETPの変化

$$H = \left(\frac{C_0}{q_0 + \epsilon C_0} \right) \frac{0.071 r_0^2 \bar{U}}{D} + \left(\frac{q_0}{q_0 + \epsilon C_0} \right) \frac{0.133 r_0 \bar{U}}{D(1+70r_0\bar{U})} + \frac{\epsilon E}{\bar{U}} + (1.40(C_0/q_0) + 0.73)$$

Fig. 3.6.18 理論段高さと溶質濃度比 (C_0 / q_0) 関係

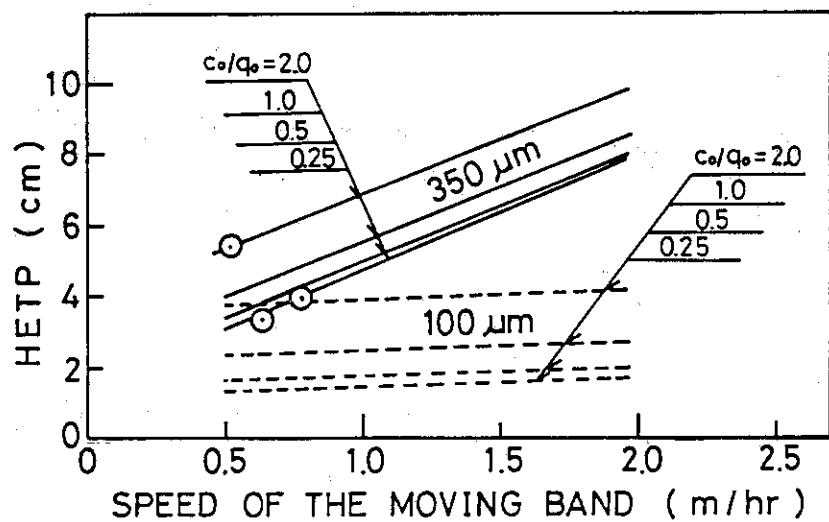


Fig. 3.6.19 吸着帯移動速度と理論段高さの関係

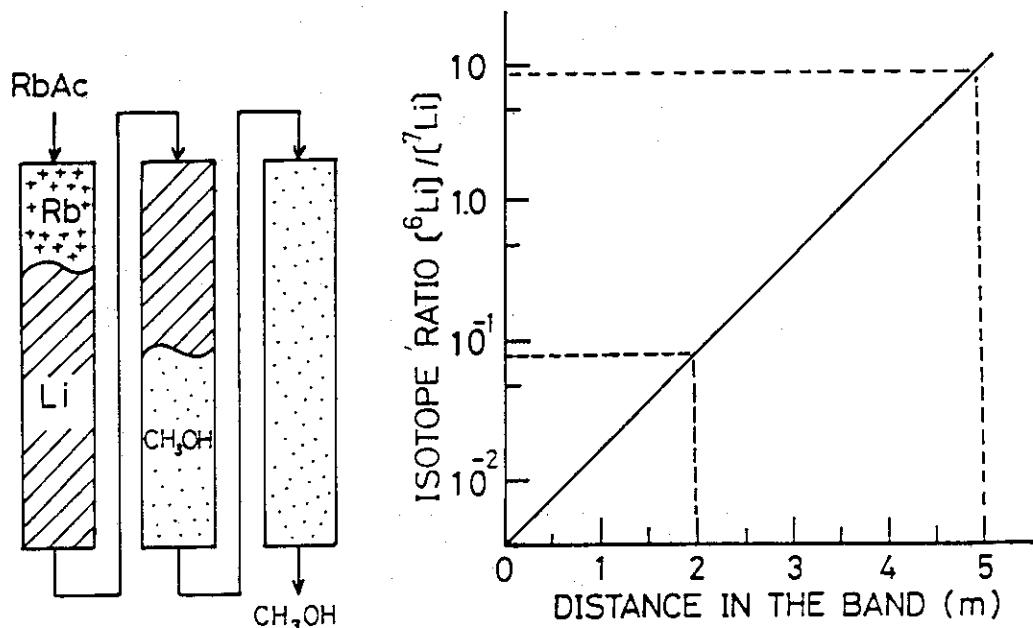


Fig. 3.6.20 吸着帯長さとリチウム同位体分離度の関係

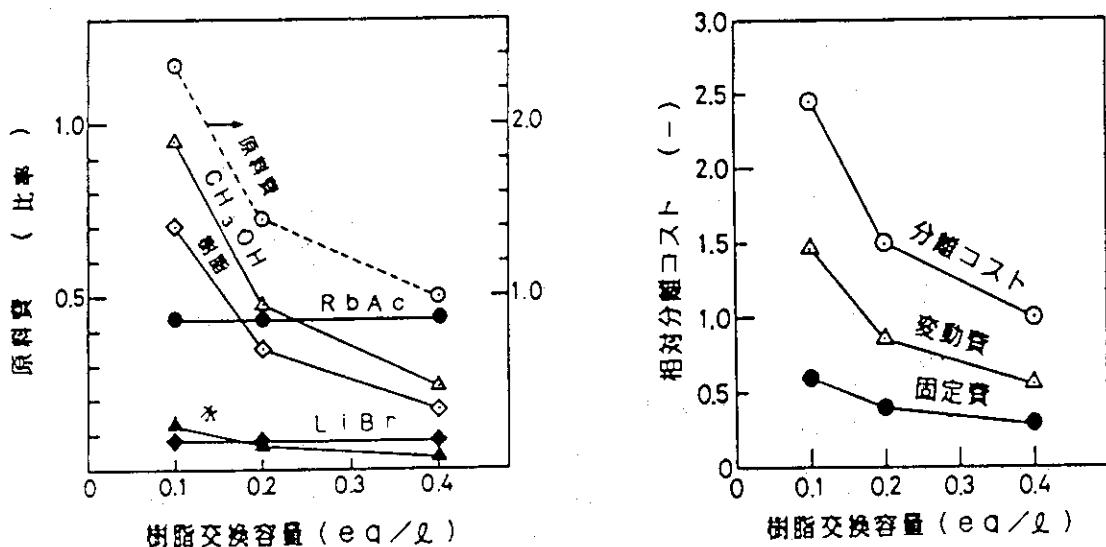
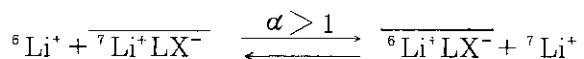


Fig. 3.6.21 樹脂交換容量が分離コストに及ぼす影響

4. 有機溶媒に可溶なクラウン化合物による リチウム同位体分離プロセス(溶媒抽出法)

4.1 同位体分離係数及びイオン平衡

溶媒抽出によるリチウム同位体分離プロセスの基本原理は



で表わされる。ここに⁻は有機相を表わし、⁻のない方は水相である。分離係数 α は

$$\alpha = \frac{[{}^6\text{Li}]/[{}^7\text{Li}]}{[{}^6\text{Li}] / [{}^7\text{Li}]}$$

で定義される。Mound Lab. のJepsonらは、Li塩の水溶液とLi-クリプタンド(221)錯体のクロロフォルム(CHCl_3)溶液との間での同位体分離係数を各種の塩を用いて測定し、 LiBr で1.026、 LiTFA (リチウムトリフルオロアセテート)で、1.035、 LiTFA+HTFA で1.041をそれぞれ得ている。 ${}^6\text{Li}^+(221)$ は脂質溶解性であるため、クロロフォルムに溶解する。多少水にも溶解するが、対イオンとして脂質溶解性の陰イオンを選べば、この錯体はほとんど有機相に分配して安定な水-有機2相系になると報告している。しかし、 Li^+ と錯体を作ったクリプタンドは水溶性が増し分離係数を低下させることも報告されている。また、クロロフォルム中の221の濃度は0.15 mol/lで実験しているが、リチウムイオンの分配係数が非常に小さいために有機相中リチウムイオン濃度はこれよりかなり低い。西沢らは、benzo-15-crown-5を使ってクロロフォルム-水系の各種塩によるリチウムの分配係数(分配比)と同位体分離係数を測定している(Table 4.1.1)が、分配係数は大きくても LiSCN の1/185すなわち0.0054程度であり、 LiI で0.00158(1/633)、 LiBr で 5.10×10^{-5} (1/19,600)である。これらの値はbenzo-15-crown-5の濃度が0.186 mol/l、温度25°Cで測定された。クラウン化合物の濃度を上げるとFig. 4.1.1に示すように分配係数は上昇するが、クラウン化合物は高分子化合物であり、0.2 mol/l程度でもかなり高濃度であるものをさらに濃くすると有機相は粘稠度を増して抽出操作が困難になる。

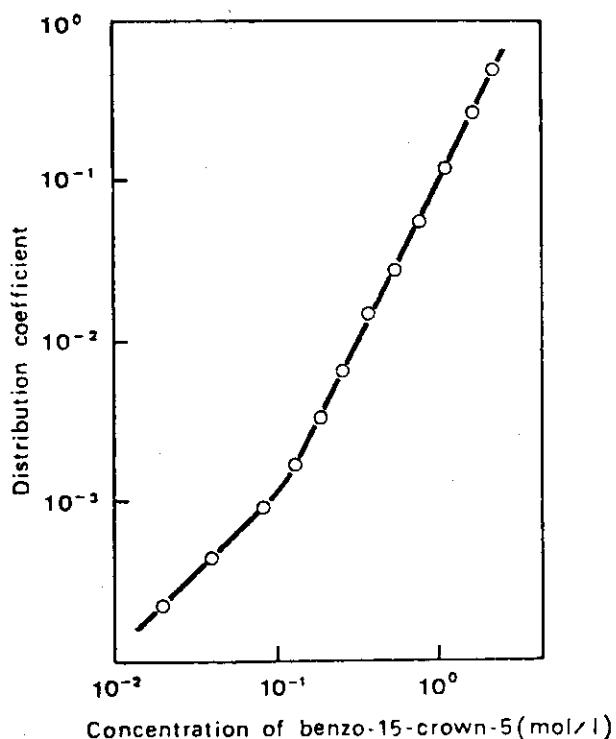
Table 4.1.1 Distribution coefficients of lithium salts and separation factors with benzo-15-crown-5^(a) at 25°C

| Chemical species | Distribution coefficient D ^(b) | Separation factor α ^(c) |
|-----------------------|---|---|
| LiCl | 1.62×10^{-5} | 1.002 ± 0.002 |
| LiBr | 5.10×10^{-5} | 1.014 ± 0.002 |
| LiI | 1.58×10^{-3} | 1.026 ± 0.002 |
| LiSCN | 5.40×10^{-3} | 1.032 ± 0.002 |
| LiTFA | 1.36×10^{-5} | 1.035 ± 0.002 |
| LiDFA | 1.01×10^{-5} | 1.023 ± 0.001 |
| LiCH ₃ COO | <math>3.0 \times 10^{-8} | — |

(a) Initial concentration of benzo-15-crown-5
 $= 0.186 \text{ mol/l}$

(b) $D = [\text{Li}]_{\text{org}} / [\text{Li}]_{\text{aq}}$

(c) $\alpha = ([{}^6\text{Li}] / [{}^7\text{Li}])_{\text{org}} / ([{}^6\text{Li}] / [{}^7\text{Li}])_{\text{aq}}$



Initial concentration of LiI in the aqueous phase is 2.0 mol/l. Distribution coefficient D of the extraction is represented as; $\ln D = n \ln L_0 + C$, where L_0 is the concentration of benzo-15-crown-5 in CHCl₃, C constant and n means the number of ligands forming a complex ion. n is 0.97 below 0.1 mol/l that means Li⁺[crown] complex is formed and n is 1.97 above 0.1 mol/l that means Li⁺[crown]₂ complex is formed.

Fig. 4.1.1 $\ln D$ vs. $\ln L_0$

4.2 プロセスの概要

クラウン化合物を使う溶媒抽出リチウム同位体分離プロセスを想定して考案した概略フローシートをFig. 4.2.1に示す。クロロフォルムの有機相と水相を向流に接触させる同位体分離部と濃度調整方式による上部及び下部の還流部から成る。リチウムの分配係数を大きくし、また、抽出操作を効率良くするためにメチルアルコールが添加してある。同位体分離部第1塔上部より流出する⁷Liを濃縮したリチウム水溶液は、静置槽で相分離した後ヒーターへ導き、水・メチルアルコールを蒸気として下部還流部へリサイクルするとともにリチウム溶液を濃縮する。⁷Li製品が一部抜かれるが、この濃縮リチウム水溶液は、下部還流部よりリサイクルされたリチウムを含まないクラウン化合物・クロロフォルムと接触してリチウム・クラウン化合物錯体を形成する。濃縮リチウム水溶液も、リチウムを負荷した有機相とともに同位体分離部第1塔上部へ注入される。濃縮リチウム水溶液は上部還流部内をリサイクルするが、有機相は同位体分離部を流下して水相との間の同位体交換平衡を重畳する。途中、天然同位体組成と等しいところへ原料が注入される。⁶Liを濃縮して、同位体分離部最下塔下部より流出する有機相はリチウム逆抽出部において、上部還流部よりリサイクルされたリチウムを含まない水・メチルアルコール溶液と接触することによって、リチウム全量を水相へ放出する。得られたリチウム水溶液はヒーターへ導いて濃度調整した後、一部を⁶Li製品として抜き出して、リサイクルアルコールでアルコール濃度を調整した後、同位体分離部へ還流される。

このプロセスで同位体分離を行わせるためには、多くの検討課題がある。同位体分離部で両相を向流接触させるためには、下降する有機相中のリチウム量と上昇する水相中のリチウム量が等しくなければならない。ところが、リチウムの分配係数が100分の1であるため、水相流量を有機相流量の数100分の1にして運転しなければならない。これは、通常の抽出カラムの操作条件から大きくはずれた条件であり、逆拡散が大きくて工学的に高い分離性能が期待できない。この場合には、抽出カラムではなくて、水相内部循環方式の多段のミキサセトラの方が安定に操作できるであろうが、所定の濃縮度を得るためにかなり多数の段が必要となり装置的にも複雑になる。また、このプロセスの流量は、上部還流部にあるヒーターの蒸発能力で決定される。還流操作に相変化を含むことの技術的、経済的不利をカバーする開発が必要となる。

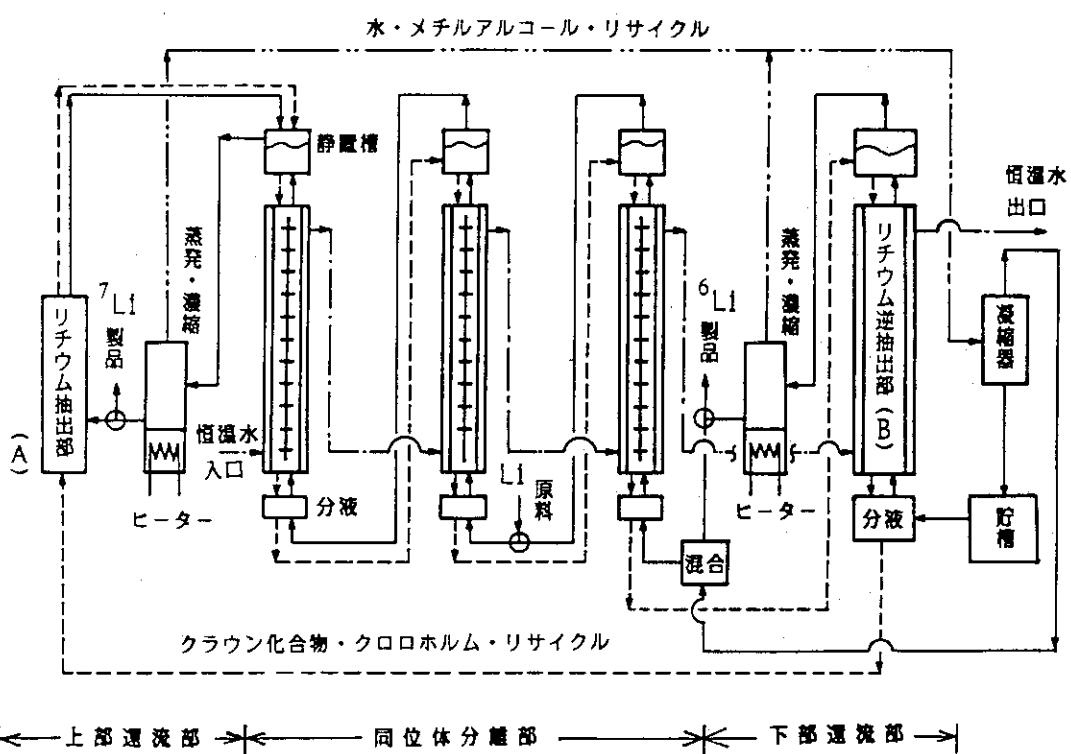


Fig. 4.2.1 クラウン化合物を使う溶媒抽出リチウム同位体分離プロセス

4.3 分離器の流動特性

(1) ホールドアップ

溶媒抽出法によるリチウム同位体分離はクラウン化合物に対する吸着力がリチウム 6 とリチウム 7 の間で、わずかな差が生ずることが分かっているので、この原理を利用して、有用なリチウムの同位体分離・濃縮を行おうとするものである。操作は水相中に溶解したリチウムイオンを有機相に溶かしたクラウン化合物に、吸着、あるいは、水相に溶離させる等、これらを繰り返し行うことによって達成できる。今回は、1 塔を模擬して流動特性試験を行った。まず、有機相を塔底部より、また、水相を塔頂部より、定量ポンプにより送り込み水相側を分散相にし、上下動板を作動させ、できるだけ水相の粒径をこまかくしていくことによって、イオンの吸脱着効果をできるだけ大きくとる。これは有機相中の水相ホールドアップ量を増すことによって達成される。液組成、上下動板の回転数、液流量等を変化させてホールドアップ量との相関を調べた。液組成としては水相に純水を使用し有機相にクロロホルムの系を用いることにしたがこれは、使用するクラウン化合物は水に不溶でクロロホルムに溶解するものを選択することを考慮に入れて、クラウン化合物の損失をできるだけ少なくおさえるためである。有機相中のクラウン化合物中にリチウムイオンを吸着させる工程があるが、これはメチルアルコールを加えることによってリチウムイオンの吸着量が増すことが分かっているので、ここでは第 3 成分としてメチルアルコールを添加した場合の流動特性実験を行った。実験装置としては、Fig. 4.3.1 及び Table. 4.3.1 に示すように水相を塔頂部の静置槽より塔底部に送るためのポンプ、配管、逆止弁等を配置し、また有機相を塔底部から塔頂へ送るために同様のポンプ等を配置した。メチルアルコールの添加割合は、水とメチルアルコールを加えたものに対してクロロホルムとの体積比を 1 対 1 の割合におさえて、メチルアルコールの水に対する体積比を 0 %, 40 %, 70 % と変えた。ホールドアップを測定し易いように装置の都合上充填液総量を 1,700 ml ~ 2,000 ml の範囲とした。ホールドアップ量の測定方法は静置槽の外壁に予め、目盛板を張り付けておき、上下動板の運転開始後、ホールドアップ量が定常になった時に水相と有機相の界面の上昇高さの変化量から体積を計算して求めたものである。塔底部静置槽のホールドアップ量が大きすぎるために塔底部相内には体積の調整を行う目的でガラスビーズ粒径 3 mm を約 500 ml を充填した。上下動板の回転用モータ回転数測定のために予めモータ回転数を検定用ストロボで校正しておいた (Fig. 4.3.2 を参照)。

Fig. 4.3.3 に実験結果をまとめて示した。各メチルアルコールの添加量に対して水相ホールドアップ量と水相流量との相関を上下動板の回転数をパラメータにして示した。これらの中から、メチルアルコールを添加しない場合については Fig. 4.3.4 に、メチルアルコールを 40 % 添加した場合を Fig. 4.3.5 に、メチルアルコールを 70 % 添加した場合を Fig. 4.3.6 に分類して図示した。以上の実験結果をまとめると、クロロホルム中に水を分散側においていた場合、メチルアルコールを添加することにより上下動板部分における水のホールドアップ量は大幅に改善でき、メチルアルコールを 70 % 添加した時の水相ホールドアップ量は 32 % にも上昇することが分かった。また、上下動板回転数の増加に対してホールドアップ量は指数的に上昇していることが分かった。Fig. 4.3.7 は、ホールドアップとアルコール濃度の関係を示した。アルコール濃度を

上昇させればホールドアップは大きくなるが、両相の混合状態はエマルジョン状になり、相分離は困難となる。

4.4 今後の課題と問題点

溶媒抽出法によるリチウム同位体分離プロセスでは同位体交換が溶液系で行われるために交換速度が速くて、かつ、連続抜き出し方式の装置となり、核燃料再処理のピューレックスプロセスあるいはフランスが開発した化学的ウラン濃縮プロセスであるCHEMEXプロセスのように実現しやすいという意見がある。しかし、これらの方針が成功しているのは、有機相と水相間のウランの分配比が1以上に大きく、かつ、抽出工学的にも安定した分離系が開発されているからである。同位体分離のように1段の分離係数が小さい場合には、多数段の重畠と還流操作が必要になる。核燃料再処理の場合には、分離係数が大きいために段数は10数段でよく、かつ、還流は不要である。CHEMEXプロセスの場合には、還流操作はpH制御とウランの酸化環元反応を組み合せた方式が開発され、抽出装置も高性能パルスカラムが開発されている。本報告のリチウム同位体分離プロセスの場合には、有機相と水相間のリチウム分配比（分配係数）が 10^{-3} 程度に極端に小さく、そのために、向流接触方式の抽出塔で分離する場合には、操作条件が変則的になり高い分離性能が望めない。さらに、安定な還流機構の開発ができていない。最近、液液系でリチウムの同位体交換平衡定数を測定した報告が見られるが、同位体交換平衡定数の大きさだけで工業的な可能性を議論するのは誤りと言わなければならない。溶媒抽出法によるリチウム同位体分離プロセスの開発を意図するとき、①リチウム分配比を大きくする化学的条件の探索、②安定な還流機構の開発、③高性能抽出器の開発、④連続式リチウム同位体分離システムによる工学実証が是非とも必要である。

Table 4.3.1 抽出塔の仕様

- 塔径 $50\phi \text{mm}$
- 有効抽出部 1000 mm
- 軽液静置部 300 mm
- 重液静置部 300 mm
- 多孔板 $50\phi \text{ mm}$ 穴径 $7\phi - 23\text{ヶ}$ 個数 33ヶ 間隔 25mm
- モーター 70W インダクションモーター Max. 1500r.p.m
- ギヤーヘッド $5:1$
- ストローク数 (往復数) $0 \sim 300 \text{回} \cancel{\text{min}}$ 無段变速
- ストローク長 $0 \sim 50\text{mm}$ 可変
- 液面計

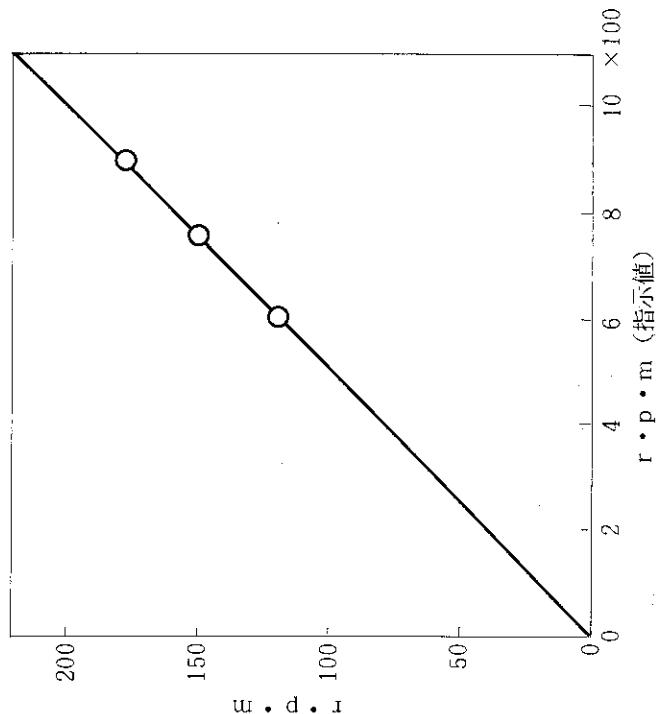


Fig. 4.3.2 回転数の較正

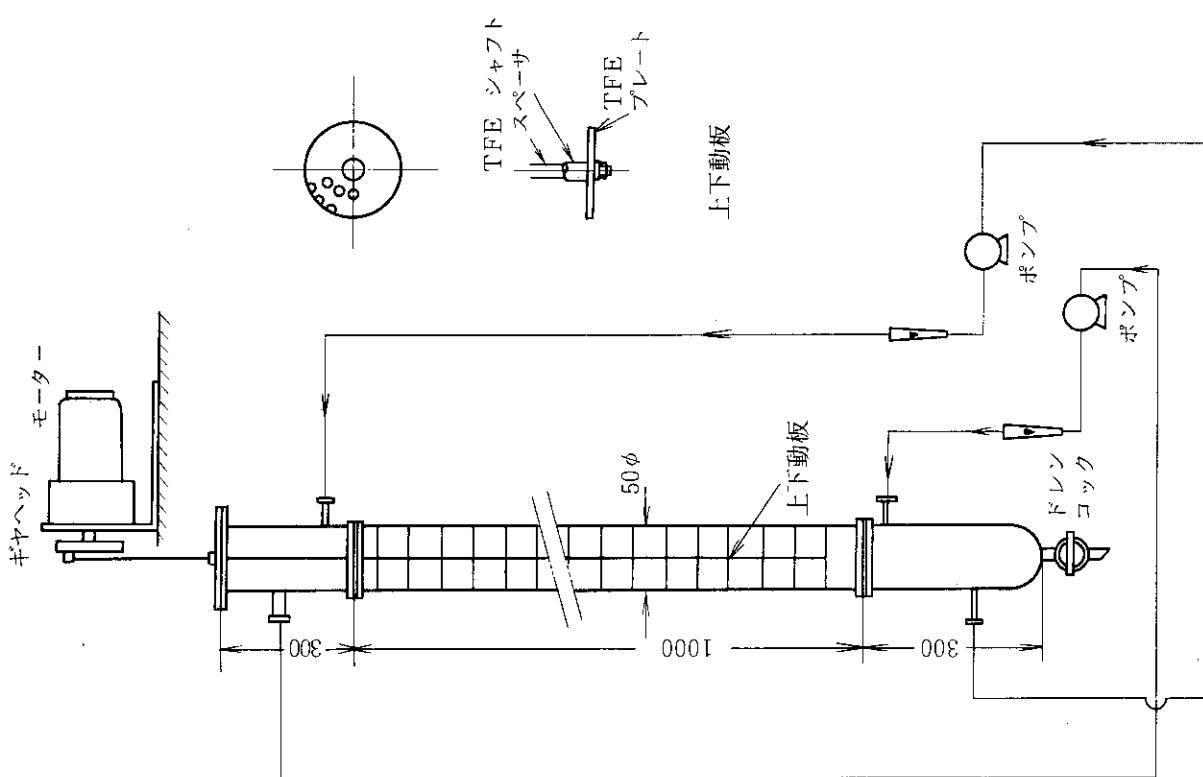


Fig. 4.3.1 抽出塔概略図

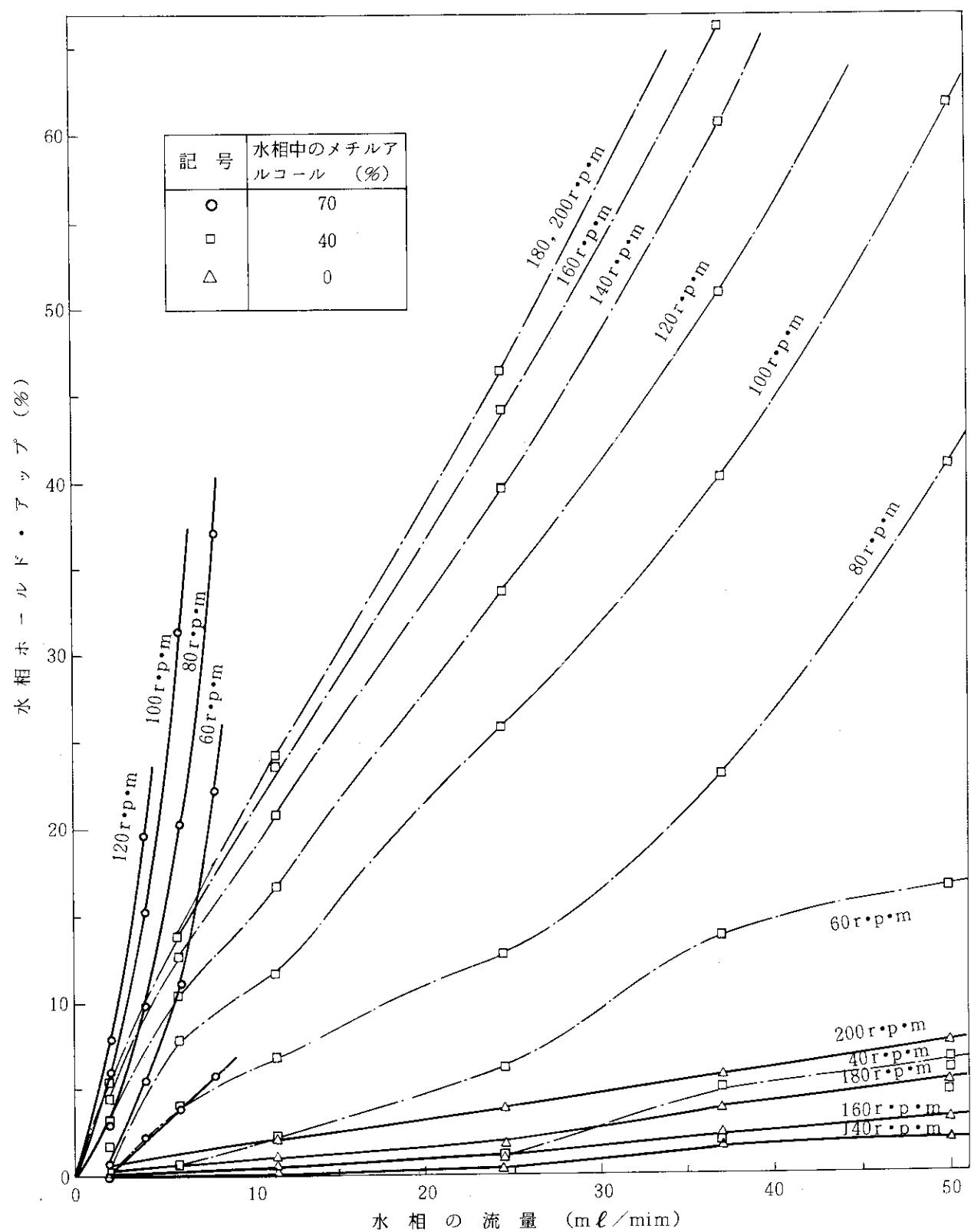


Fig. 4.3.3 水相の流量と上下動板回転数を変えた時の水相ホールドアップ量の関係

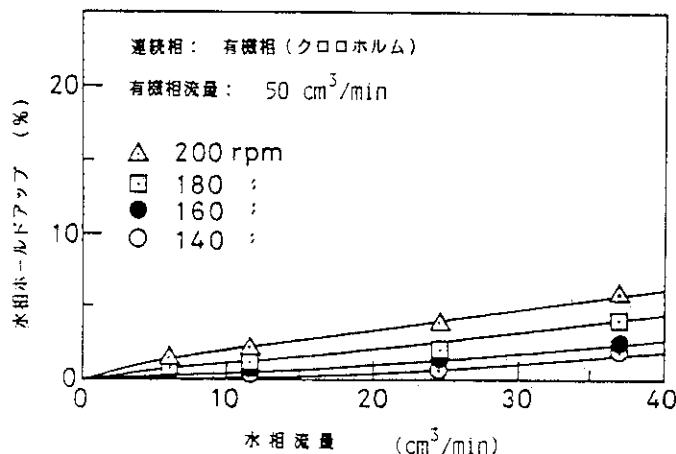


Fig. 4.3.4 水相流量および上下動板回転数を変えた時の水相ホールドアップ量

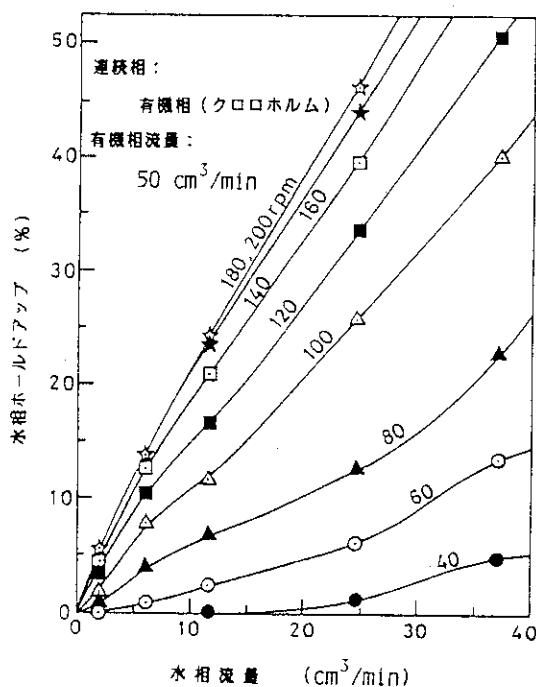


Fig. 4.3.5 水相流量および上下動板回転数を変えた時の水相ホールドアップ量

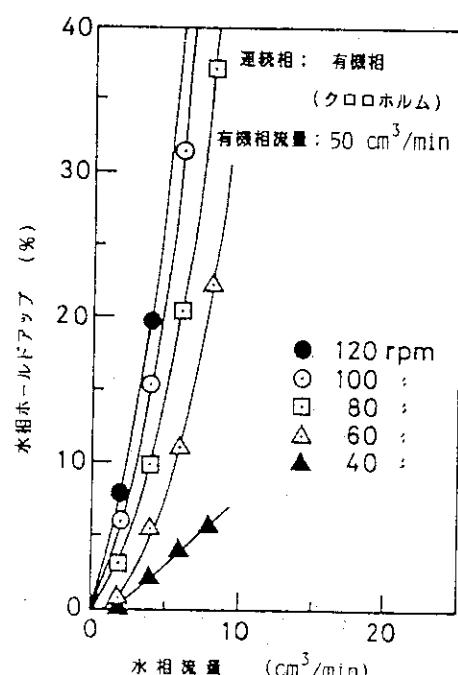


Fig. 4.3.6 水相流量および上下動板回転数を変えた時の水相ホールドアップ量

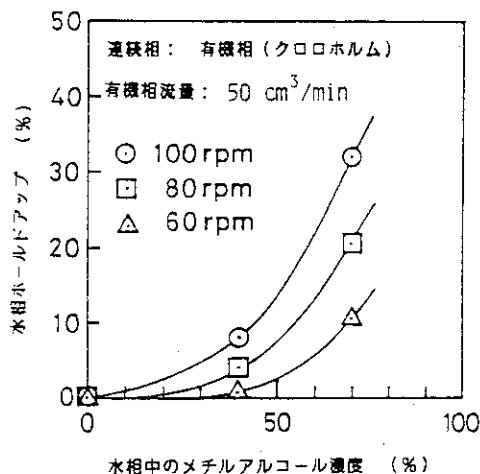


Fig. 4.3.7 水相中にメチルアルコールを加えた時の水相ホールドアップの影響

謝 詞

本研究を進める上で御指導を賜った核物質管理センターの岩本多實理事、並びに、報告書をまとめるにあたり御指導いただいた日本原子力研究所燃料・材料工学部の近藤達男部長、同位体分離研究室の有澤孝室長に深く感謝いたします。

参 考 文 献

- (1) Delphin, et. al., Anal. Chem., 50(7), 843(1978).
- (2) Knöchel, et. al., J. A. C. S., 103, 5707(1981).
- (3) Schmidhalter, et. al., Helvetica Chimica Acta, 65(6), 1687(1982).
- (4) Jepson, et. al., J. Inorg. Nucl. Chem., 38, 1175(1976).
- (5) Heumann, Schiefer, Angew. Chem., 92, 406(1980).
- (6) B. E. Jepson, G. A. Cairns, : MLM-2622, 1979.
- (7) S. Fujine, K. Saito, and K. Shiba, J. Nucl. Sci., Technol., 20(5), 439(1983).
- (8) K. Nishizawa, H. Watanabe, S. Ishino, and M. Shinagawa, J. Nucl. Sci. Technol., 21(2), 133(1984).
- (9) S. Fujine, K. Saito, and K. Shiba, Sep. Sci. Technol., 17(11), 1309(1982).
- (10) S. Fujine, K. Saito, K. Shiba, and T. Itoi, Solv. Ex. Ion Ex. 1(1), 113(1983).
- (11) S. Fujine, Sep. Sci. Technol., 17(8), 1049(1982).
- (12) B. E. Jepson, G. C. Shockley, : MLM-2727, 28(1980).
- (13) R. M. Izatt, J. J. Christensen(Ed.), "Progress in Macroyclic Chemistry", Vol. 2, 1981, P55.
- (14) K. Nishizawa, S. Ishino, H. Watanabe, and M. Shinagawa, J. Nucl. Sci. Technol., 21(9), 694(1984).

謝 辞

本研究を進める上で御指導を賜った核物質管理センターの岩本多實理事、並びに、報告書をまとめるにあたり御指導いただいた日本原子力研究所燃料・材料工学部の近藤達男部長、同位体分離研究室の有澤孝室長に深く感謝いたします。

参 考 文 献

- (1) Delphin, et. al., Anal. Chem., 50(7), 843(1978).
- (2) Knöchel, et. al., J. A. C. S., 103, 5707(1981).
- (3) Schmidhalter, et. al., Helvetica Chimica Acta, 65(6), 1687(1982).
- (4) Jepson, et. al., J. Inorg. Nucl. Chem., 38, 1175(1976).
- (5) Heumann, Schiefer, Angew. Chem., 92, 406(1980).
- (6) B. E. Jepson, G. A. Cairns, : MLM-2622, 1979.
- (7) S. Fujine, K. Saito, and K. Shiba, J. Nucl. Sci., Technol., 20(5), 439(1983).
- (8) K. Nishizawa, H. Watanabe, S. Ishino, and M. Shinagawa, J. Nucl. Sci. Technol., 21(2), 133(1984).
- (9) S. Fujine, K. Saito, and K. Shiba, Sep. Sci. Technol., 17(11), 1309(1982).
- (10) S. Fujine, K. Saito, K. Shiba, and T. Itoi, Solv. Ex. Ion Ex. 1(1), 113(1983).
- (11) S. Fujine, Sep. Sci. Technol., 17(8), 1049(1982).
- (12) B. E. Jepson, G. C. Shockley, : MLM-2727, 28(1980).
- (13) R. M. Izatt, J. J. Christensen(Ed.), "Progress in Macroyclic Chemistry", Vol. 2, 1981, P55.
- (14) K. Nishizawa, S. Ishino, H. Watanabe, and M. Shinagawa, J. Nucl. Sci. Technol., 21(9), 694(1984).

付録 報告リスト

本報告書の内容について、今までに公表した報告を以下に示す。

- 1) Lithium Isotope Separation by Displacement Chromatography Using Cryptand Resin, S. FUJINE, K. SAITO, and K. SHIBA ; Journal of Nuclear Science and Technology, 20(5), pp. 439-440(1983).
- 2) リチウム同位体を分離する方法, 藤根幸雄, 斎藤恵一朗, 柴 是行; 日本特許出願58-019259(1983).
- 3) クリプタンド樹脂を利用するリチウム同位体の分離法, 藤根幸雄, 清水 徳, 斎藤恵一朗, 柴 是行; 日本特許出願59-153910(1984).
- 4) Method of Lithium Isotope Separation, S. FUJINE, K. SAITO, and K. SHIBA ; US patent SN-575, 981(1984).
- 5) クラウンポリマーを吸着剤とする置換クロマトグラフィーLi同位体分離, 斎藤恵一朗, 藤根幸雄, 柴 是行; 日本原子力学会, 昭和57年秋の分科会, K21。
- 6) クリプタンド樹脂によるLi同位体分離, 斎藤恵一朗, 藤根幸雄, 清水 徳, 柴 是行; 日本原子力学会, 昭和58年秋の分科会, J65。
- 7) クリプタンド樹脂を充填したカラム内のバンドエリューションによるLi同位体分離, 清水徳, 藤根幸雄, 斎藤恵一朗, 柴 是行; 日本原子力学会, 昭和59年年会, H8。
- 8) クリプタンド樹脂を充填剤とする連続置換クロマトグラフィー用サーキット, 斎藤恵一朗, 藤根幸雄, 清水 徳, 柴 是行; 日本原子力学会, 昭和59年秋の分科会, F83。
- 9) クリプタンド樹脂を用いた連続置換クロマトグラフィーサーキットによるLi同位体分離, 藤根幸雄, 清水 徳, 斎藤恵一朗, 柴 是行; 日本原子力学会, 昭和60年年会, H37。
- 10) クリプタンド樹脂によるリチウム同位体分離の実験と経済試算, 斎藤恵一朗, 藤根幸雄, 清水 徳, 柴 是行; 日本原子力学会, 昭和60年秋の分科会, H35。