

JAERI- M

9 7 3 5

イオン交換法によるリチウム  
同位体分離プロセスの概要

1981年10月

藤根幸雄・斉藤恵一郎・成瀬雄二・柴 是行  
小菅正夫\*・糸井利明\*・吉川友彦\*

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

イオン交換法によるリチウム同位体分離プロセスの概要

日本原子力研究所東海研究所燃料工学部  
藤根幸雄・斉藤恵一朗・成瀬雄二<sup>+</sup>  
柴 是行・小菅正夫<sup>\*</sup>・系井利明<sup>\*</sup>  
吉川友彦<sup>\*</sup>

(1981年9月18日受理)

置換クロマトグラフィによるリチウム同位体分離プラントの概略的設計を行った。従来、得られているデータを基礎に、 $100\text{kg-}^7\text{Li}/\text{Year}$  生産規模のプラントの建設費および分離費を試算し、その経済性について検討した。

また、自動制御方式による連続式置換クロマトグラフィ実験装置を試作し、置換クロマトグラフィ操作が、安定に作動することを確認した。

これらの結果から、本方法がリチウム同位体分離法として有望であることが明らかとなった。

---

<sup>+</sup> 核融合研究部

<sup>\*</sup> 三菱化成工業株式会社

The Outline of the Processes for Lithium Isotope Separation  
by Ion Exchange Method

Sachio FUJINE, Keiichiro SAITO, Yuji NARUSE<sup>+</sup>, Koreyuki SHIBA  
Masao KOSUGE<sup>\*</sup>, Toshiaki ITOI<sup>\*</sup> and Tomohiko KITSUKAWA<sup>\*</sup>

Division of Nuclear Fuel Research,  
Tokai Research Establishment, JAERI

(Received September 18, 1981)

A plant of lithium isotope separation by displacement chromatography is preliminary designed. The construction expenses of a 100 kg <sup>7</sup>Li/year plant and the unit cost of separation are estimated on the basis of the data taken from the literature, and the feasibility is studied.

Experimental equipment of continuous displacement chromatography is set up and is tested with the stable automatic operation.

These results indicate that the ion exchange method is promising for industrial lithium isotope separation.

Keywords; Isotope Separation, Lithium Isotopes, Displacement Chromatography, Ion Exchange, Cost Estimation, Plant Design, Feasibility Study

---

+ ) Division of Thermonuclear Fusion Research, Tokai Research Establishment, JAERI

\* ) Mitsubishi Chemical Industries Limited.

## 目 次

1. はじめに .....	1
2. イオン交換法によるリチウム同位体分離に関する既往の研究 .....	3
3. リチウム同位体分離プラントの概略設計 .....	8
3.1 各種クロマトグラフィの比較 .....	8
3.2 基本設計条件 .....	10
3.3 プロセス設計 .....	14
3.4 プラントの概要 .....	14
4. 経済性の検討 .....	22
4.1 コスト試算 .....	22
4.2 技術因子が分離コストに及ぼす影響 .....	24
4.3 考察および今後の課題 .....	29
5. 連続式置換クロマトグラフィ実験装置 .....	30
5.1 実験装置の概要 .....	30
5.2 運転状況 .....	31
6. まとめ .....	41
謝 辞 .....	41
参考文献 .....	42

## Contents

1. Introduction .....	1
2. The past studies for lithium isotope separation by ion exchange method .....	3
3. Preliminary design of a plant for lithium isotope separation .....	8
3.1. Comparison of chromatographic techniques .....	8
3.2. Standard conditions of the design .....	10
3.3. Design of the processes .....	14
3.4. The outline of the plant .....	14
4. Economic studies .....	22
4.1. Cost estimation .....	22
4.2. The influences of technical factors on the unit cost of separation .....	24
4.3. Discussion and problems .....	29
5. Experimental equipment of continuous displacement chromatography .....	30
5.1. The outline of the experimental equipment .....	30
5.2. Operation conditions .....	31
6. Conclusion .....	41
Acknowledgement .....	41
References .....	42

## 1. はじめに

近年、ウラン同位体分離を目的とした化学交換法の技術的進歩に伴い、その方法の経済性に関する議論が進んでいる。しかし、本法は、従来より、おもに軽元素の同位体分離法として最も有望視されているものであり、水素<sup>(6,7)</sup>をはじめリチウム<sup>(28~64)</sup>、ホウ素<sup>(8~23)</sup>、窒素<sup>(14~23)</sup>、酸素<sup>(24~26)</sup>、カリウム<sup>(27)</sup>等の同位体分離に関する研究が行なわれている。化学交換法と一口に言っても、その中には、気液平衡を利用する方法、液体クロマトグラフィ、ガスクロマトグラフィ、溶媒抽出法、電気泳動法等、各種の方法がある。

リチウム同位体分離の試みは古く、1930年代にさかのぼる、以来、現在に至るまで種々の方法が多く研究者によって検討されて来たが、これらの方法のうち、検討例が多くかつ一応の成果が得られている①水銀法<sup>(28~34)</sup>、②電気泳動法<sup>(35~37)</sup>、③分子蒸留法<sup>(38~40)</sup>、④イオン交換法<sup>(41~64)</sup>について原理、特徴、問題点をTable 1に示した。

このうち、水銀法についてはアマルガム交換法を採用することで技術的には工業規模のリチウム同位体分離が充分可能であると考えられている。しかしながら工業化を想定した場合、水銀による環境汚染の危険性があり、近年苛性ソーダ製造プラントにおいても非水銀プロセスへの転換が推進されていることから、水銀を用いたリチウム同位体分離法の採用は公害防止の観点から極めて難しいと考えられる。溶融塩向流電気泳動法は、濃縮到達度は ${}^7\text{Li}$  9.9.974%、 ${}^6\text{Li}$  95%以上と非常に高い値を得ている。しかし、過去の検討結果はいずれも実験室規模のものであり、このプロセスの工業化すなわちスケールアップは、構造材料の選択、熱収支等に大きな問題を抱え、かつエネルギー多消費型プロセスであるということも、この方法を取り上げることを難しくしている。分子蒸留法についても電気泳動法と同様にエネルギー多消費型プロセスであるという問題を抱えている。イオン交換法については、未知未解決の点が多く、特に置換クロマトグラフィによるリチウム同位体分離については、その検討例が少ないだけに今後の検討に依る所が大きいと考えられるが、上述の3つの方法に比べ、スケール・アップが容易で、システムとして考え易いこと、電力消費が少ないこと等の特徴を有し、更に、近年クロマトグラフィ用イオン交換樹脂の開発が進み、高性能のクロマトグラフィ用イオン交換樹脂の入手が可能であると共にそれらを用いた液体クロマトグラフィによる物質の分離精製に関する工学的研究も進み、技術的蓄積が増しつつある。従って、本方法の経済的優位性が示され、連続置換クロマトグラフィ装置が安定に作動することが実証されるならば、実用プラントの建設も、そう遠い未来のことではないと思われる。

Table 1 Methods for Lithium Isotope Separation

方法	原理	特徴	問題点	原理図
電解法 水銀法	<ul style="list-style-type: none"> <li>リチウムが水銀とアマルガムを形成する速度が<sup>6</sup>Liと<sup>7</sup>Liで差があるのを利用する。</li> <li>水銀陰極に<sup>6</sup>Liが濃縮される。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>分離係数 1.05~1.09</li> <li>システム化スケールアップが容易</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>水銀使用のため環境問題から新規実施困難</li> <li>解凍が効率が低下するので電解槽がたくさん必要</li> </ul>	
	<ul style="list-style-type: none"> <li>水銀電解法で作ったリチウムアマルガムとリチウム化合物水溶液間の同位体平衡係数に<sup>6</sup>Liと<sup>7</sup>Liで異なるのを利用する。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>分離係数 1.04~1.09</li> <li>システム化スケールアップが容易</li> <li>電解法と共にラボスケールの検討例が多い。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>環境問題から新規実施困難</li> <li>解凍をさせるためDMSO, DMF, プロピルアミンを用いなければならない。</li> </ul>	
電気泳動法	<ul style="list-style-type: none"> <li>熔融塩に電場をかけると<sup>6</sup>Liと<sup>7</sup>Liでは泳動速度に差があることを利用する。</li> <li>陰極に<sup>6</sup>Li, 陽極に<sup>7</sup>Liが濃縮</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>同位体間の泳動速度差が大きい。</li> <li>ラボスケールの実験例多く濃縮度も高い。</li> <li>例 <sup>7</sup>Li 99.97% <sup>6</sup>Li 95%</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>エネルギー消費大</li> <li>高温材料の選定</li> <li>ヒートバランスを考慮したスケールアップが難しい。</li> </ul>	
分子蒸留法	<ul style="list-style-type: none"> <li>同位体間の蒸気圧の差を利用する。</li> <li>気相に<sup>6</sup>Liが濃縮</li> <li>(例) 気相 10<sup>-4</sup> Torr</li> <li>蒸発面 450°C 分離係数 1.08</li> <li>" 532 " " 1.052</li> <li>" ~627°C " 1.064</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>分離係数が大きい。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>エネルギー消費大で真空排気系等設備費大</li> <li>蒸発面と凝縮面等装置上の工夫を要する。スケールアップ困難。</li> </ul>	
イオン交換法	<ul style="list-style-type: none"> <li>溶液と交換体との同位体効果, 溶液中での同位体効果, 交換体内での同位体効果の相互作用により<sup>6</sup>Liと<sup>7</sup>Liが分離される。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>分離係数 1.001~1.01</li> <li>スケールアップが容易</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>分離係数が小さい。</li> <li>変動費, 固定費が現状では高い。</li> <li>定常状態に至るまで時間を要する。</li> </ul>	



## 2. イオン交換法によるリチウム同位体分離に関する既往の研究

イオン交換法によるリチウム同位体分離研究は、TaylorとUrey<sup>(41)</sup>の実験に始まり現在にいたっている。代表的な分離係数の測定結果は、Table 2に示した。

Tabl 2 Isotope separation factors for ion exchange reactions of Li

Author	Ion exchange resin used	Separation factor
Taylor & Urey <sup>(41)</sup>	Decarso	1.022
Glueckauf <sup>(42)</sup>	Zeo Karb	>1
Gross & Jurry <sup>(44)</sup>	Dowex 50 (X10)	1.0065
Session	Decarso	1.0058
Studier <sup>(45)</sup>	Dowex 50	1.0025
Blanco	Dowex 50 W	1.0015~1.005
Davies	Zeo Karb 225	>1
Perret	Dowex 50 (X12), Amberlite IRC-50	1.001~1.002
Rozand	Dowex 50, Zeolite	1.002~1.004
Lee <sup>(52)</sup>	Dowex 50, X2-24	1.0003~1.0047
Linder <sup>(57)</sup>	Ionac C-100	1.0049
Kakihana <sup>(58)</sup>	Diaion SK, Dowex	1.000~1.006
Powell <sup>(65)</sup>	Dowex 50 W (X24)	1.0026±0.0003
Nikolaev	KU-2 type resin	1.0010~1.0055
Knyazew	KU-2 type resin	1.0013~1.0039
Ciric	Amberlite IR-120	0.999~1.019
Hagiwara <sup>(60)</sup>	Dowex 50 W	1.0018~1.0076
	Diaion PK240	

リチウム同位体分離の研究は1950年代から60年代にかけて非常に多くみられるが、当時のイオン交換樹脂は性能的にあまり良いとはいえない。また、分析技術、試験方法等、研究者によりまちまちなので一律的な評価はできないが、各因子の分離性能へ及ぼす影響について文献よりまとめると次のようになる。

## (1) イオン交換体物性に関する因子

## ① 樹脂母体構造；(ゲル, ポーラス, ハイポーラス)

ポーラス, ハイポーラスは比較的近年開発されたこともあつて研究例は少く, ほとんどがゲル型の研究である。そのなかでHagiwara<sup>(64)</sup>はDiaion SK-116 (ゲル型)とPK240 (ポーラス型)について検討しているがその差異の詳細は明らかではない。

② 交換基の種類；(R-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>; R-COO<sup>-</sup>)

Table 3に示すLeeの実験があるだけで他に見あたらない, 無機イオン交換体が秀れた数値を示しているが, 化学的安定性, 操作性を考慮すると, スルホン酸型強酸性陽イオン交換樹脂の方が工業的には適していると考えられる。

Table 3 Summary of Separation of Lithium Isotopes on Ion Exchange Resins Having Different Functional Groups<sup>(52)</sup>

Exchanger	Mesh size	Column dimensions, I.D.×Length, (mm)	Flow rate (cm/sec)	Eluent	No. of Plates	$\alpha$
IRC-50 (Amberlite)	100	15 × 630	$4.9 \times 10^{-3}$	0.1NNH <sub>4</sub> Cl	80	1.0020
CS-100 (Duolite)	270	19 × 1190	$2.5 \times 10^{-3}$	0.1NNH <sub>4</sub> Cl pH 8.2	100	1.0026
Zeo Karb (Permutit)	80-270	15 × 570	$1.1 \times 10^{-3}$	0.1NNH <sub>4</sub> Cl	70	1.0023
Decalso (Permutit)	200-270	12.5 × 1125	$8.8 \times 10^{-3}$	0.25NNH <sub>4</sub> Cl	80	1.0047
Zirconium phosphate	30	24 × 1150	$4.4 \times 10^{-3}$	0.25NHC1	55	1.0016
Bio-Rex 62 (Duolite C-62 AG)	200-400	21.5 × 1260	$2.8 \times 10^{-3}$	0.25NNH <sub>4</sub> Cl	480	1.0005
Bio-Rex (Duolite C-63 AG)	200-400	21.5 × 1210	$1.4 \times 10^{-3}$	0.25NNH <sub>4</sub> Cl	1000	1.0003
Dowex 50-16x	50-100	26 × 1485	$1.1 \times 10^{-3}$	0.25NNH <sub>4</sub> Cl	818	1.0023

## ③ 樹脂の架橋度

Table 4に示すLee<sup>(53)</sup>の実験の他に, HagiwaraとKakihana<sup>(58)</sup>の実験がある。スルホン

Table 4 Summary of Dowex 50 Experiments to Determine the Effect of Crosslinking on  $\alpha$ <sup>(53)</sup>

Cross-linking	Mesh size	Column dimensions (mm×mm)	Eluent	Flow rate, (cm/sec)	Lithium loading, (mg)	Plates N'	$(\text{Li}^6/\text{Li}^7)_{\text{res.}}$ $(\text{Li}^6/\text{Li}^7)_{\text{aq.}}$ ( $\alpha$ )
4x	200-400	15 × 650	0.1NHC1	$2.3 \times 10^{-3}$	16	1000	1.0010
8x	50-100	34 × 542	0.3NHC1	$9.4 \times 10^{-4}$	58	730	1.0016
12x	200-400	19 × 1100	0.3NHC1	$2.0 \times 10^{-3}$	176	500	1.0027
16x	50-100	34 × 507	0.3NHC1	$5.7 \times 10^{-4}$	115	460	1.0037
24x	100-200	15 × 1650	0.3NHC1	$3.4 \times 10^{-3}$	87	138	1.0038
2x	50-100	34 × 492	0.25NNH <sub>4</sub> Cl	$7.9 \times 10^{-4}$	95	533	1.0006
4x	50-100	26 × 1498	0.25NNH <sub>4</sub> Cl	$1.0 \times 10^{-3}$	368	538	1.0010
8x	50-100	34 × 494	0.25NNH <sub>4</sub> Cl	$8.0 \times 10^{-4}$	59	637	1.0018
16x	50-100	26 × 1485	0.25NNH <sub>4</sub> Cl	$1.1 \times 10^{-3}$	360	816	1.0023

酸型強酸性陽イオン交換樹脂は架橋度が高くなるに従い選択性の差が大きくなる傾向があるが、リチウム同位体の分離係数も、架橋度が高くなるに従い大きくなる。

#### ④ 粒径

Hagiwara<sup>(60)</sup>は前端分析法でDowex 50×12の20~50, 50~100, 230~400 meshについて分離係数を測定し、小粒径で分離係数が若干大きくなり、かつHETPも小さくなることを報告している。しかし、小粒径を使用すると、圧損が急激に上昇する(Fig. 1)ので操作性が悪くなる、従って、粒径は圧損との兼合いで決められるべきである。

#### (2) 展開剤の条件

##### ① 展開剤の種類

Lee<sup>(54)</sup>は展開剤の種類について陽イオンと陰イオンについて実験し、陽イオンは価数が上がるほど、分離係数が大きくなるが、陰イオンの影響はほとんど無いと報告(Table 5, Table 6)している。一方、Hagiwara<sup>(60)</sup>は陽イオン(Na<sup>+</sup>, Ca<sup>++</sup>, Ba<sup>++</sup>)および陰イオン(OH<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>)について同様の検討を行い、陽イオンの影響は殆どなくむしろ陰イオンでその影響がみられ、強酸よりも弱酸系陰イオンがすぐれた分離係数を与えると報告している。

Table 5 Summary of Experiments to Determine the Effect of the Nature of the Eluting Cation on  $\alpha$ <sup>(54)</sup>

Eluting cation	Resin mesh size	Column dimensions, (mm×mm)	Flow rate, (cm/sec)	Plates	$\alpha$
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	50-100	26 × 1485	1.1×10 <sup>-3</sup>	800	1.0023
K <sup>+</sup>	200-400	19 × 1085	1.6×10 <sup>-3</sup>	500	1.0029
NH <sub>3</sub> OH <sup>+</sup>	50-100	17 × 519	3.6×10 <sup>-3</sup>	200	1.0033
H <sup>+</sup>	50-100	34 × 507	5.7×10 <sup>-3</sup>	500	1.0037
Ca <sup>2+</sup>	200-400	12.5×1210	6.8×10 <sup>-3</sup>	80	1.0037
Cu <sup>2+</sup>	200-400	12.5×1175	2.4×10 <sup>-3</sup>	100	1.0045
Cr <sup>3+</sup>	200-400	12.5×1175	3.9×10 <sup>-3</sup>	100	1.005
Al <sup>3+</sup>	200-400	12.5× 973	8.5×10 <sup>-3</sup>	100	1.005

Table 6 Summary of Experiments to Determine the Effect of the Nature of the Anion on  $\alpha$ <sup>(54)</sup>

Anion	Sample break-through number	Flow rate, (cm/sec)	Plates	$\alpha$
Potassium salts				
OH <sup>-</sup>	141	1.5×10 <sup>-2</sup>	350	1.0037
Cl <sup>-</sup>	144	1.6×10 <sup>-3</sup>	500	1.0029
F <sup>-</sup>	199	.....	••	
HCOO <sup>-</sup>	220	1.5×10 <sup>-3</sup>	600	1.0028
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	223	1.2×10 <sup>-3</sup>	700	1.0027
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	257	1.4×10 <sup>-3</sup>	1100	1.0027
Ammonium salts				
Citrate		5.9×10 <sup>-3</sup>	80	1.0029
Cl <sup>-</sup>		1.1×10 <sup>-3</sup>	800	1.0023

## ② 溶媒の種類

Kakihana<sup>(58)</sup>は水-アセトン, 水-メタノール系で分離係数を測定し, ある混合範囲で水溶液より良い結果が得られると報告している。一方Nandan<sup>(59)</sup>は水-アセトン, 水-メタノール, 水-イソプロパノール, 水-DMSO (dimethyl sulfoxide) について行い水-メタノールは水溶液より良いが他の系は悪い結果を得たと報告している。

## (3) 操作条件

## ① 展開剤濃度

Lee<sup>(55)</sup>は濃度が高くなると分離係数が小さくなると報告 (Fig.2) している。同様に Hagiwara<sup>(60)</sup>も酢酸カルシウムを展開剤として実験し, 0.1~0.5 mol/l が適当と報告している。

## ② 展開剤流量

展開剤流量は特に検討されていないが Hagiwara<sup>(64)</sup>によれば, 流速を早くするとリチウム吸着帯界面の乱れが大きくなり, 長距離移動する場合悪い結果を与える。また, 圧損は流速に比例するので操作性にも考慮を要する。研究報告での流速は 0.1~5 m/hr で行われ, 特に 0.5~2.5 m/hr での実験例が多い。

## ③ 温度

Lee<sup>(56)</sup>は温度が上がると分離係数が小さくなると報告 (Fig.3) している。Hagiwara<sup>(60)</sup>も同様の結果を得ている。しかしながら, 操作温度は, HETP, 分離係数の兼合いで決定されるべきである。

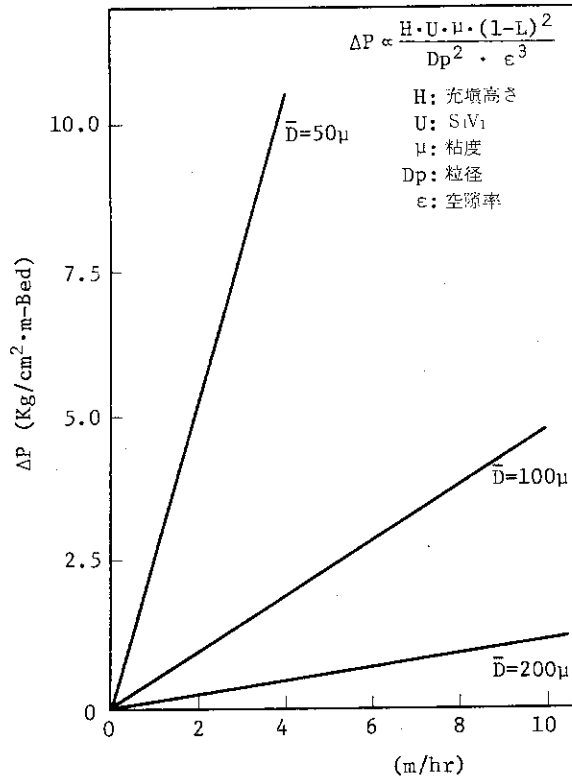


Fig. 1 Pressure Drop vs. Superficial Velocity  
(Parameter : Resin diameter)

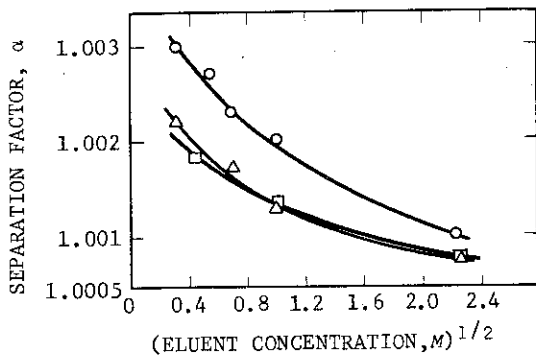


Fig. 2  $\alpha$  as a function of eluent concentration (55)

- Dowex 50 - X12, HCl
- Dowex 50 - X12,  $\text{NH}_4\text{OOCCH}_3$
- △ Zeo Karb, HCl

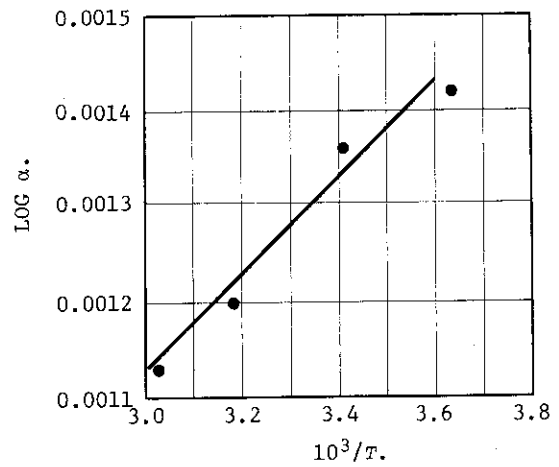
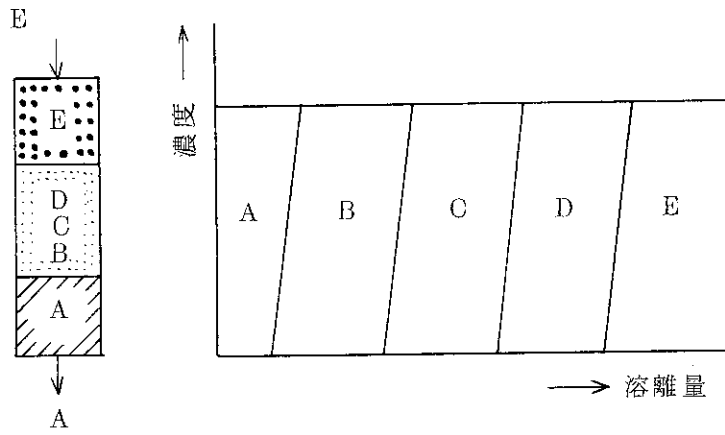


Fig. 3 The log of  $\alpha$  as a function of  $10^3/T$ . (56)

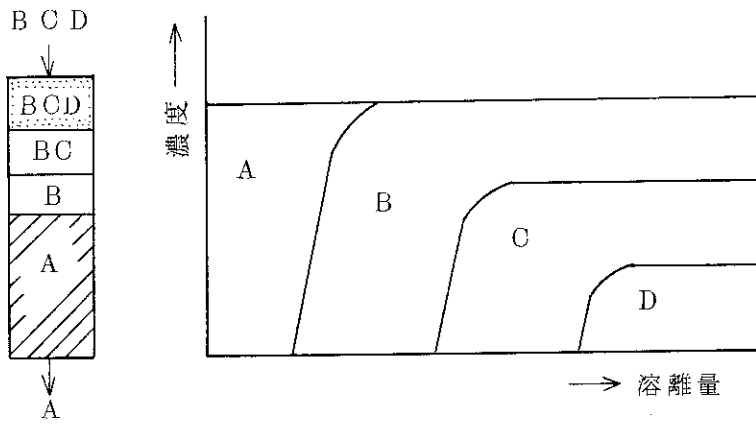
### 3. リチウム同位体分離プラントの概略設計

#### 3.1 各種クロマトグラフィの比較

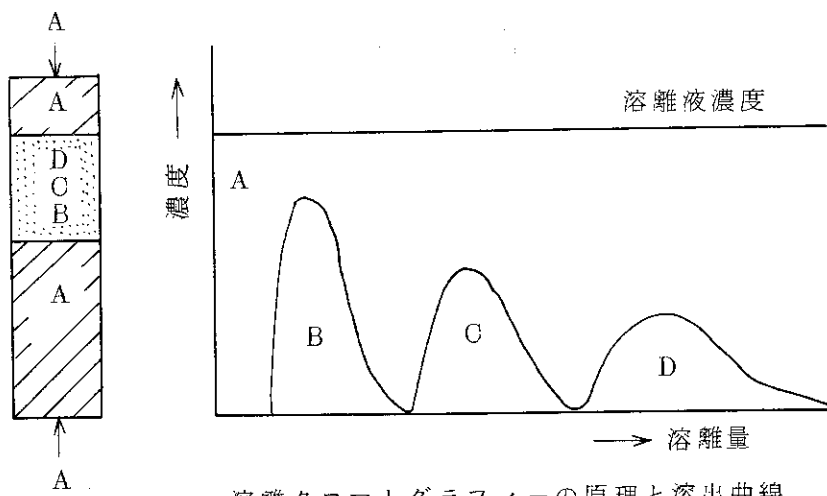
イオン交換体を用いたカラムクロマトグラフィには溶離クロマトグラフィと置換クロマトグラフィがあるが、ウラン同位体やリチウム同位体の分離を工業規模のイオン交換クロマトグラフィで行う場合、比較的大容量の処理が可能であること、イオン交換樹脂の利用率が高いこと等の利点を有する置換クロマトグラフィが最適であると考えられる。Fig.4に、置換クロマトグラフィ、前端分析、溶離クロマトグラフィの各原理と溶出曲線の比較を示す。置換クロマトグラフィでは、試料溶液をカラムに添加したあと含まれる成分のいずれよりも強い選択性を持つ成分で展開溶離すると、選択性に十分な差がある場合には、吸着帯の分離が起こり、各々の成分がほぼ純粋な形で溶出する。展開中の各イオンの吸着帯界面はSelf-Sharpening Boundaryを形成し矩形状となる。但し、溶離クロマトグラフィのようにピークが離ればなれになることはない。前端分析法では、分離しようとする混合試料を連続的に通し、各イオンの選択性の差によって、置換クロマトグラフィの前端界面近傍と類似の分離が行われる。前端分析は、最初にカラムから溶出してくる成分のみは純粋になり得るが、2番目以後は重なるため、各成分の単離には適当ではないが、分離係数の測定等、置換クロマトグラフィの実験条件設定のために利用できる。溶離クロマトグラフィはカラムの上端に試料を添加し、溶離液Aで展開溶離する。ピーク状の溶離曲線が得られ微量の物質の分離に適しており、うまく行なわれれば単一成分が完全に単離できる。溶離剤Aの選択性が最も小さいため、吸着帯の前端では鮮明な境界を形成するが後端では不鮮明になる。溶離クロマトグラフィでは、分離するイオン間にイオン交換樹脂に対する選択性の差がある程度ないとうまく分離が行なわれない。置換クロマトグラフィの方が、溶離クロマトグラフィに比べて大容量の物質の分離に適しており、工業規模のクロマトグラフィを考えた場合、この方法が最も適している。



置換クロマトグラフィーの原理と溶出曲線



前端分析法の原理と溶出曲線



溶離クロマトグラフィーの原理と溶出曲線

Fig. 4 Comparison of Displacement, Breakthrough and Elution (Selectivity  $A < B < C < D < E$ )

### 3.2 基本設計条件

置換クロマトグラフィによるリチウム同位体分離の操作条件を従来の研究結果を参考に選ぶと次のようになる。

- ① イオン交換樹脂は高架橋度で小粒径とする。
- ② イオン交換樹脂の交換容量は高い方が好ましい。
- ③ 展開剤陽イオンは展開後の再生の行い易さを考慮した上で、できるだけ選択性の大きなものを選ぶ。
- ④ 展開剤の陰イオンは弱酸性のものが好ましい。
- ⑤ 展開剤濃度は低い方がよい。
- ⑥ 展開流速は遅い方がよい。
- ⑦ 展開温度は分離係数からは低い方が、HETPからは高い方がよい。

これらをもとに操作条件を設定すると、次のようになる。

イオン交換樹脂；スルホン酸型強酸性陽イオン交換樹脂

架橋度；16～25%

粒径；50～200 $\mu$

展開剤；酢酸ナトリウム，酢酸アンモニウム

展開剤濃度；0.1～0.5 mol/l

展開温度；10～30°C

そこで、PWR型原子炉一次冷却水のpH調整用に利用される<sup>7</sup>Liを分離するプラントを想定し、概略設計を行う。プラント能力は、日本国内の全需要に対応できるように100kg-<sup>7</sup>Li/year，とする。なお、<sup>6</sup>Liについては核融合炉のトリウム生産用ブランケット材としての需要が、将来、考えられるため、設計条件として90%<sup>6</sup>Liの生産を考える。しかしながら、得られる<sup>6</sup>Li製品の経済価値は0と見なして試算する。プラントの基本設計条件を次に示す。

#### ① プラント能力

100kg-<sup>7</sup>Li/year，年間稼働時間 8000hr/year

#### ② 濃縮度(%)

天然組成  ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li} = 92.5/7.5$

<sup>7</sup>Li製品組成  ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li} = 99.9/0.1$

<sup>6</sup>Li製品組成  ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li} = 10.0/90.0$

#### ③ 分離係数およびHETP

分離係数 1.0075 HETP 0.3cm

但し、これらの値は萩原によって得られた結果のうち最も秀れた値である。

#### ④ 同位体分離に使用するイオン交換樹脂

スルホン酸型強酸性陽イオン交換樹脂

架橋度：20% 交換容量：2.5 meq/ml-Resin

平均粒径：200 $\mu$



## ⑤ 同位体分離装置の操作条件

展開剤：酢酸ナトリウム      展開剤濃度：0.5 mol/ℓ  
 展開流速：2.5 m/hr      展開温度：20°C  
 酢酸回収率：90%      再生剤：2N 塩酸  
 再生剤使用量：2 eq/eq-Resin (5 eq/ℓ-Resin)  
 再生流速：5 m/hr      水洗量：純水10 ℓ/ℓ-Resin  
 水洗流速：10 m/hr

## ⑥ 所要熱量計算の前提

展開温度：20°C  
 夏期平均温度：30°C (運転時間 3000 hr/year)  
 夏期最高温度：35°C  
 冬期平均温度：10°C (運転時間 3000 hr/year)  
 冬期最低温度：5°C  
 上記以外の平均温度：20°C (運転時間 2000 hr/year)

## ⑦ Li製品転換工程の前提

イオン交換樹脂：強塩基性陰イオン交換樹脂 (Diaion SA20A)  
 交換容量：1.4 eq/ℓ-Resin  
 貫流交換容量：0.8 eq/ℓ-Resin  
 再生剤：1N-水酸化ナトリウム  
 再生剤使用量：4.0 eq/eq-Resin (5.6 eq/ℓ-Resin)  
 再生流速：5.0 m/hr      水洗水量：純水20 ℓ/ℓ-Resin  
 水洗流速：10 m/hr      逆洗流速：10 m/hr  
 逆洗時間：15 min      処理流速：0.5 m/hr  
 押出水量：純水1.0 ℓ/ℓ-Resin  
 押出流速：0.5 m/hr

プロセスの概略は、Fig.5に示すとおりである。

プロセスに含むものは、

リチウム原料調整工程  
 展開剤調整工程  
 再生剤調整工程  
 同位体分離工程  
 リチウム製品転換工程  
 廃液中和処理工程

プロセスに含まないものは、

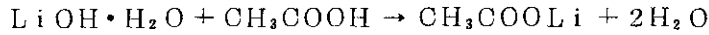
純水製造設備  
 原料および製品の貯蔵設備  
 生物処理設備

なお、電気、蒸気等コーティリティは既設のものを使用するものとする。

各工程の概要は次のとおりである。

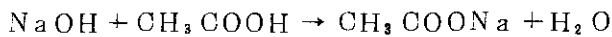
① リチウム原料調整工程

原料である天然リチウムを水酸化リチウムと酢酸より調整して、同位体分離工程に供給する工程である。この工程で起こる反応は、



② 展開剤調整工程

展開剤の酢酸ナトリウム溶液を調整するもので、水酸化ナトリウム受入槽、酢酸受入槽、回収酢酸貯槽、酢酸ナトリウム調整槽および酢酸ナトリウム貯槽から構成される。この工程で起こる反応は、

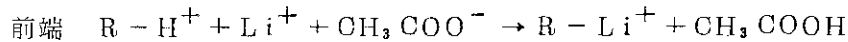
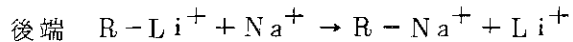


③ 再生剤調整工程

同位体分離用クロマトグラフィの展開済み交換塔の樹脂を再生するために再生剤を調整する工程で、塩酸受入槽、再生用塩酸調整槽および貯槽、水洗用純水貯槽から構成される。

④ 同位体分離工程（クロマトグラフィ）

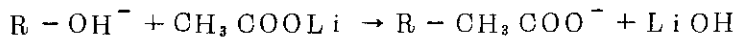
複数のイオン交換塔群よりなり、リチウム吸着帯の展開、使用済樹脂の再生、水洗を自動的に繰り返すことによって、リチウム同位体分離を連続的に行うものである。リチウム吸着帯の前端・後端では、それぞれ次のような反応が起こっている。



ここに、R-は、イオン交換樹脂の交換基を表わす。

⑤ リチウム製品転換工程

同位体分離工程より抜き出された酢酸リチウムを、 $\text{OH}^-$ 形陰イオン交換塔で水酸化リチウムに転換する工程で、酢酸リチウム貯槽、製品貯槽、イオン交換塔および再生剤調整槽より構成される。この工程で起こる反応は



⑥ 廃液中和工程

同位体分離工程および製品転換工程の廃液を連続的に中和処理するための工程で、廃液貯槽、中和用水酸化ナトリウム貯槽、中和用塩酸貯槽、廃液中和装置およびpHコントローラで構成される。

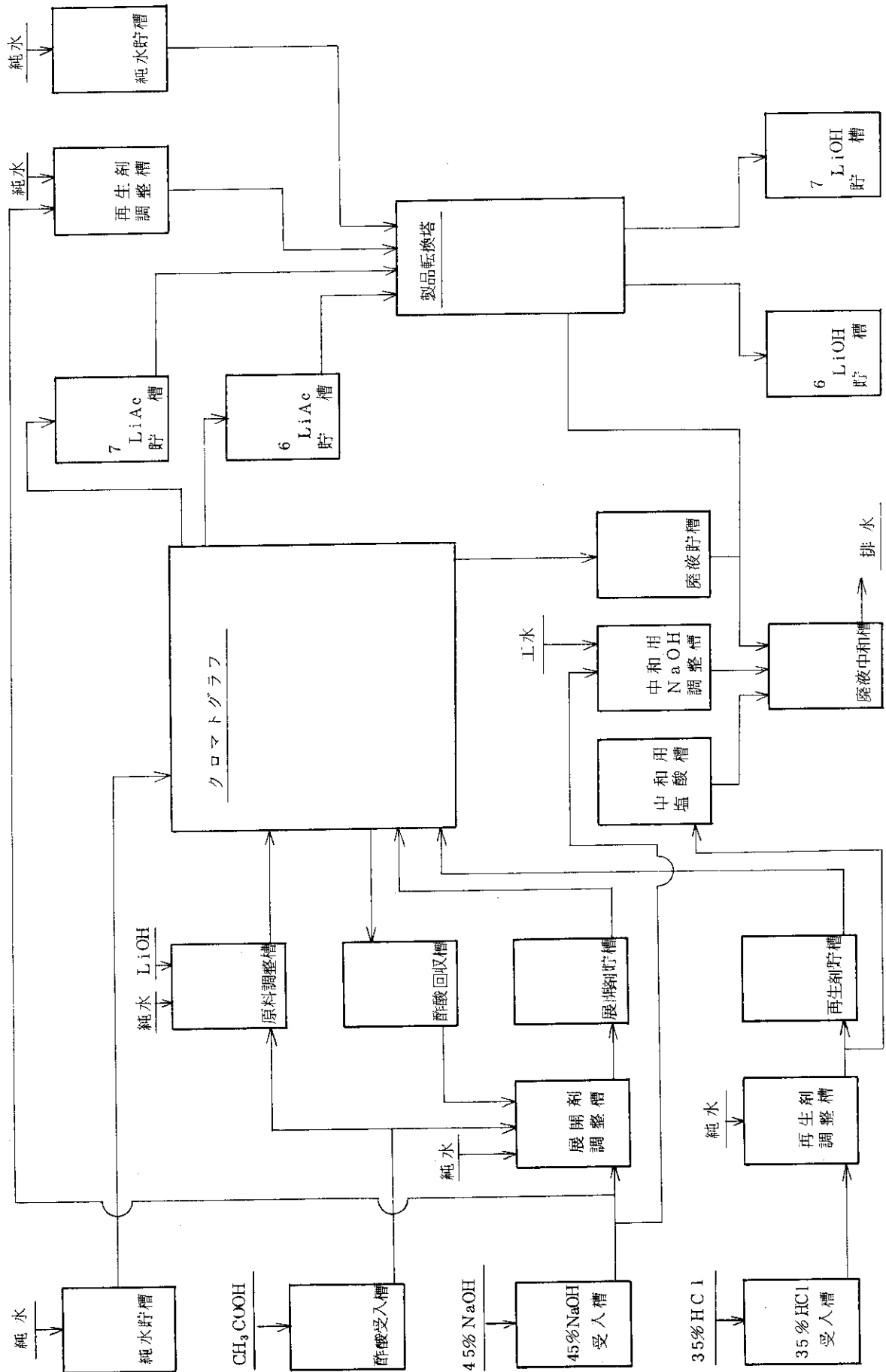


Fig. 5 Process flow diagram

### 3.3 プロセス設計

置換クロマトグラフィによるリチウム同位体分離プロセスは、蒸溜理論を用いて、以下の手順で計算する。

#### ① 最小所要段数の計算

分離係数 ( $\alpha$ ) と濃度 ( $x_p, x_F, x_w$ ) から、抜き出し・供給のない場合の定常状態の最小所要段数 ( $S_m$ ) を計算する。これは、全還流操作の場合の蒸溜塔に対する式

$$S_m = \frac{\ell_n \left( \frac{x_p}{1-x_p} \cdot \frac{1-x_w}{x_w} \right)}{\ell_n \alpha}$$

を使用する。

#### ② 最小還流比 ( $R_m$ ) の計算

$$R_m = \frac{1}{\alpha - 1} \left\{ \alpha \frac{x_p}{x_F} - \frac{1-x_p}{1-x_F} \right\} - 1$$

なる式を使用する。

#### ③ 還流比の設定

最小還流比の 1.5 倍とする。

#### ④ 全所要段数の計算

Gilliland の相関より求める。

#### ⑤ リチウム吸着帯長さの決定

全所要段数に HETP の値を乗じて求める。

#### ⑥ 物質収支の計算

プラント能力および展開剤濃度、還流比から還流量を求め、供給・抜き出しの物質収支を計算する。

#### ⑦ 所要薬剤量の計算

還流量、再生剤使用倍率、薬剤回収率等から所要薬剤量を計算する。

#### ⑧ 所要熱量の計算

展開剤流速等から所要熱量を計算する。

#### ⑨ 同位体分離用イオン交換塔設計

還流量と展開剤流速から所要塔径を求め、再生剤の利用効率等を考慮して塔数を決定する。

#### ⑩ ${}^7\text{Li}$ 製品転換イオン交換塔の設計

### 3.4 プラントの概要

#### (1) 同位体分離用イオン交換塔

所要段数および物質収支の計算結果を Fig.6 に示す。所要段数からリチウム吸着帯長さ (

HETP×所要段数)を計算すると571.2cmとなるので、吸着帯長さを6mとして塔設計を行う。イオン交換塔設計の前提として1塔の樹脂層高を2mとし、塔内に余分の空間を20%もうける。また、処理量と流速より塔径を計算する。イオン交換塔数は、樹脂層高からリチウム吸着帯が3塔必要となり、吸着帯前後に1塔ずつ余裕塔をもうける。さらに再生塔、水洗塔が各1塔必要となるので合計7塔となる。クロマトグラフィの定常時における原料供給・製品の抜き出し操作は14サイクルに1回、吸着帯先端が7塔下より1塔に移動する時に行うこととする。概略をTable 7に示す。

#### (2) 製品転換用イオン交換塔

製品転換用イオン交換塔は、上記製品の抽出量より計算する。 $^7\text{Li}$ の転換塔は1回の抽出量を4回に分けて処理することとする。 $^6\text{Li}$ は全量を1回で処理することとして計算する。イオン交換樹脂所要量は、1回の処理量に20%の余裕をもたせて求めた。また処理流速より塔径を計算した。塔高は逆洗空間を100%とり、樹脂層高の2倍とする。塔の概略をTable 7に示す。

#### (3) 所要薬剤量の計算

定常運転時における所要薬剤量を前提条件と運転方法に関する条件から計算した結果、Table 8を得る。

#### (4) 所要熱量の計算

同位体分離用イオン交換塔を $20^{\circ}\text{C}$ に保つために要する熱量を計算する。加熱および冷却に要する熱量は外気との温度差が $10^{\circ}\text{C}$ のとき、0.5M酢酸ナトリウムの比熱を $1\text{Kcal}/\text{kg}\cdot^{\circ}\text{C}$ とすると $7,850\text{Kcal}/\text{hr}$ である。冬期の温度調節に必要な蒸気量は、低圧蒸気( $130^{\circ}\text{C}$ ,  $3\text{Kg}/\text{cm}^2$ ,  $510\text{Kcal}/\text{kg}-\text{Steam}$ )を用いると $15\text{kg}-\text{Steam}/\text{hr}$ を要し、 $^7\text{Li}$ 製造に要する蒸気量は、 $462\text{kg}-\text{Steam}/\text{kg}-^7\text{Li}$ となる。夏期は冷凍機を用いると所要電力量は約 $4.0\text{kW}$ となり年間で $120\text{KWH}/\text{kg}-^7\text{Li}$ となる。

#### (5) プロセスフローシートおよび主要構成機器

Fig.7に、プロセスフローシート、Fig.8に主要機器の配置図を示す。また、Table 9に、主要構成機器のリストを示す。

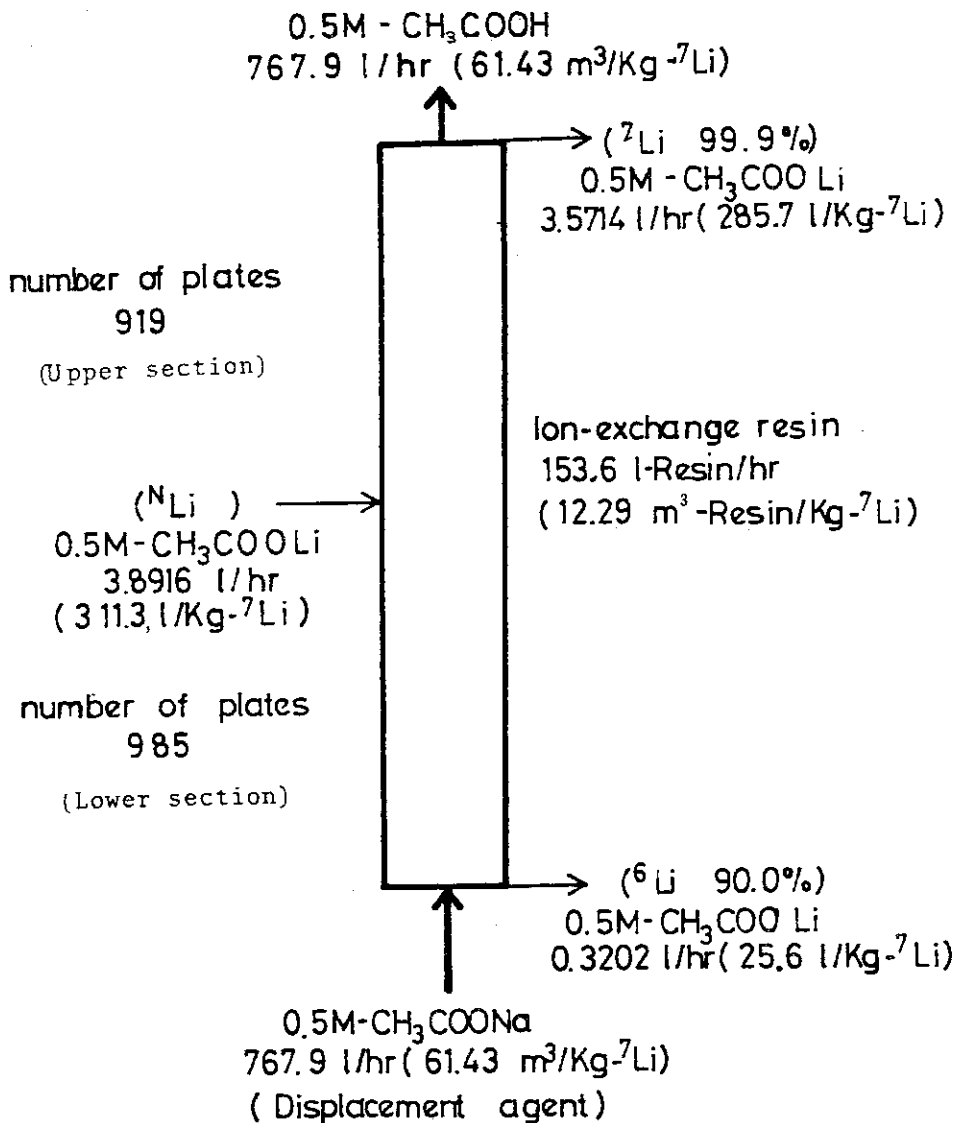


Fig.6 Material balance of lithium isotope separation process

Table 7 Design of Ion Exchange Columns

	同位体分離用交換塔	製品転換用交換塔																																	
		<sup>7</sup> Li	<sup>6</sup> Li																																
塔形	625 mm φ × 2400 mmH	500 mm φ × 2500 mmH	300 mm φ × 2500 mmH																																
塔数	7塔	1塔	1塔																																
イオン交換樹脂	強酸性陽イオン交換樹脂 4.3 m <sup>3</sup> -Resin	強塩基性陰イオン交換樹脂	強塩基性陰イオン交換樹脂																																
その他	<ul style="list-style-type: none"> <li>塔数の内訳</li> <li>展開塔 5塔</li> <li>( Li 吸着帯 3塔 )</li> <li>吸着帯前後 各1塔</li> <li>再生塔 1塔</li> <li>水洗塔 1塔</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li><sup>7</sup>Li 抽出量を4回に分けて処理するものとして計算した。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li><sup>6</sup>Li 抽出量全量を1回で処理する。</li> </ul>																																
	<ul style="list-style-type: none"> <li>原料供給製品抽出</li> <li>原料の供給製品の抽出は操作性を考え14サイクルに1回行うものとする。</li> <li><sup>7</sup>Li 抽出 1200 ℓ/回</li> <li>原料供給 1307.5 ℓ/回</li> <li><sup>6</sup>Li 抽出 107.6 ℓ/回</li> <li>イオン交換樹脂の年間補充量を10%とする。</li> <li>吸着帯移動速度4時間で2m</li> <li>再生は2塔直列で再生する。</li> </ul>	<p>操作法</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th rowspan="2"></th> <th colspan="2"><sup>7</sup>Li</th> <th colspan="2"><sup>6</sup>Li</th> </tr> <tr> <th>時間</th> <th>流速</th> <th>時間</th> <th>流速</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>再生</td> <td>1.28 hr</td> <td>5 m/hr</td> <td>1.30 hr</td> <td>5 m/hr</td> </tr> <tr> <td>水洗</td> <td>2.29</td> <td>10</td> <td>2.32</td> <td>10</td> </tr> <tr> <td>逆洗</td> <td>0.25</td> <td>10</td> <td>0.25</td> <td>10</td> </tr> <tr> <td>処理</td> <td>4.0</td> <td>0.5</td> <td>4.00</td> <td>0.5</td> </tr> <tr> <td>押出</td> <td>2.29</td> <td>0.5</td> <td>2.32</td> <td>0.5</td> </tr> </tbody> </table> <p><sup>7</sup>Liは上記操作を4回繰返し、1回の抽出量の処理が終る。</p>		<sup>7</sup> Li		<sup>6</sup> Li		時間	流速	時間	流速	再生	1.28 hr	5 m/hr	1.30 hr	5 m/hr	水洗	2.29	10	2.32	10	逆洗	0.25	10	0.25	10	処理	4.0	0.5	4.00	0.5	押出	2.29	0.5	2.32
	<sup>7</sup> Li			<sup>6</sup> Li																															
	時間	流速	時間	流速																															
再生	1.28 hr	5 m/hr	1.30 hr	5 m/hr																															
水洗	2.29	10	2.32	10																															
逆洗	0.25	10	0.25	10																															
処理	4.0	0.5	4.00	0.5																															
押出	2.29	0.5	2.32	0.5																															

Table 8 Consumption of Chemicals

	薬 剤 名				イオン交換樹脂		備 考
	LiOH (kg/kg- <sup>7</sup> Li)	CH <sub>3</sub> COOH (kg/kg- <sup>7</sup> Li)	NaOH (kg/kg- <sup>7</sup> Li)	HCl (kg/kg- <sup>7</sup> Li)	年間補充量 L-Resin	補充量 L-Resin/kg- <sup>7</sup> Li	
① 原料調整工程 0.5 M CH <sub>3</sub> COOLi	654	934 (184)			0295 (615)		NaOH は 45% 溶液を使用する事とする。 HCl は 35% 溶液を使用する事とする。
② 産物調整工程 0.5 M CH <sub>3</sub> COONa		1843	2731		5971		。物質収支より 3.8916L/hr の量を LiOH と CH <sub>3</sub> COOH から作成 。 ( ) 内数字は酢酸 90% 回収した時の補充量 。物質収支より 767.9L/hr の量を NaOH と CH <sub>3</sub> COOH から作成
③ 再生剤調整工程 2 N HCl 水洗量 小 計				6408 6408	2432 12299 14722		。 2eq/eq-Resin から計算した。この量では完全再生できないので 2 塔直列で再生する。 。 水洗量は 10L/L-Resin より計算した。
④ 製品転換工程 7 Li 転換 再生剤 水洗量 押出量 逆洗水 再生剤 水洗量 押出量 逆洗水 小 計			10667 971		1095 4286 0214 0468 01026 03905 00195 00421 66177		。再生剤は 4.0 eq/eq-Resin から計算したがここで消費される NaOH 量は、CH <sub>3</sub> COOLi を水酸化物に転換する理論量 ( 12.7kg 45% NaOH /kg- <sup>7</sup> Li ) であるので 93.97kg-45% NaOH/kg- <sup>7</sup> Li が廃液として 流れる。 。上記と同様の理由により 8.57kg-45% NaOH/kg- <sup>7</sup> Li が廃液として 流れる。
⑤ 廃液中和工程 クロマトグラフ再生廃液 " 酢酸 " 製品転換再生廃液 小 計			2631 276 -10254 290446				。再生液中の HCl の中和 。 10% 未回収分の中和剤、中和後は生物処理をするものとして 193kg · BOD/kg- <sup>7</sup> Li とする。 。転換工程の廃液中の NaOH 分を (-) 加算する。
⑥ イオン交換樹脂 同位体分離用 製品転換用 合 計	654	19334	575184	6408	4300 921 —	43 0921 —	。陽イオン交換樹脂の所要量の 10% を補充量とする。 。陽イオン交換樹脂の所要量の 30% を補充量とする。 。 CH <sub>3</sub> COOH 及び純水は展開調整の補充量をとった。



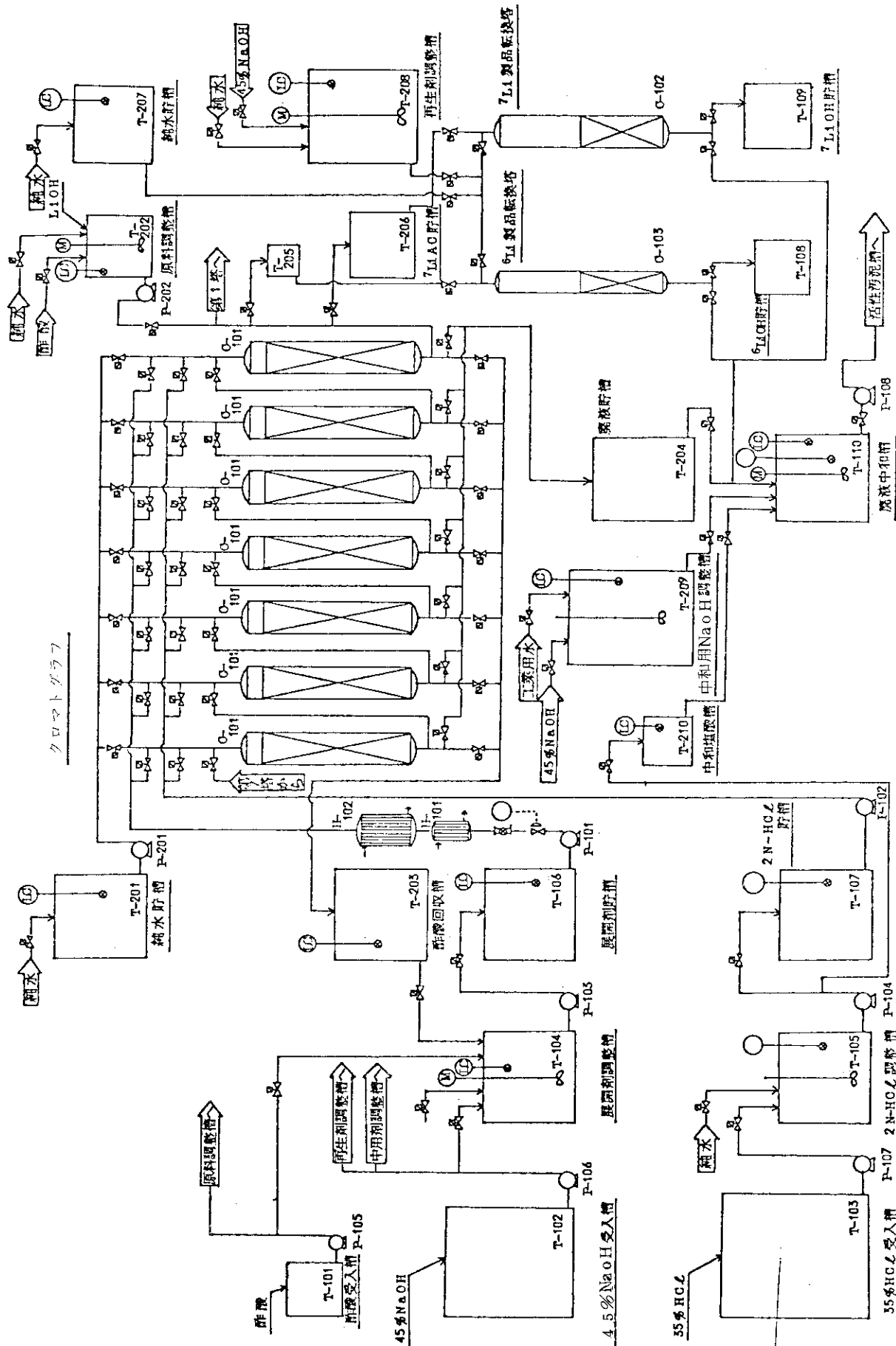


Fig. 7 Process Flow Sheet

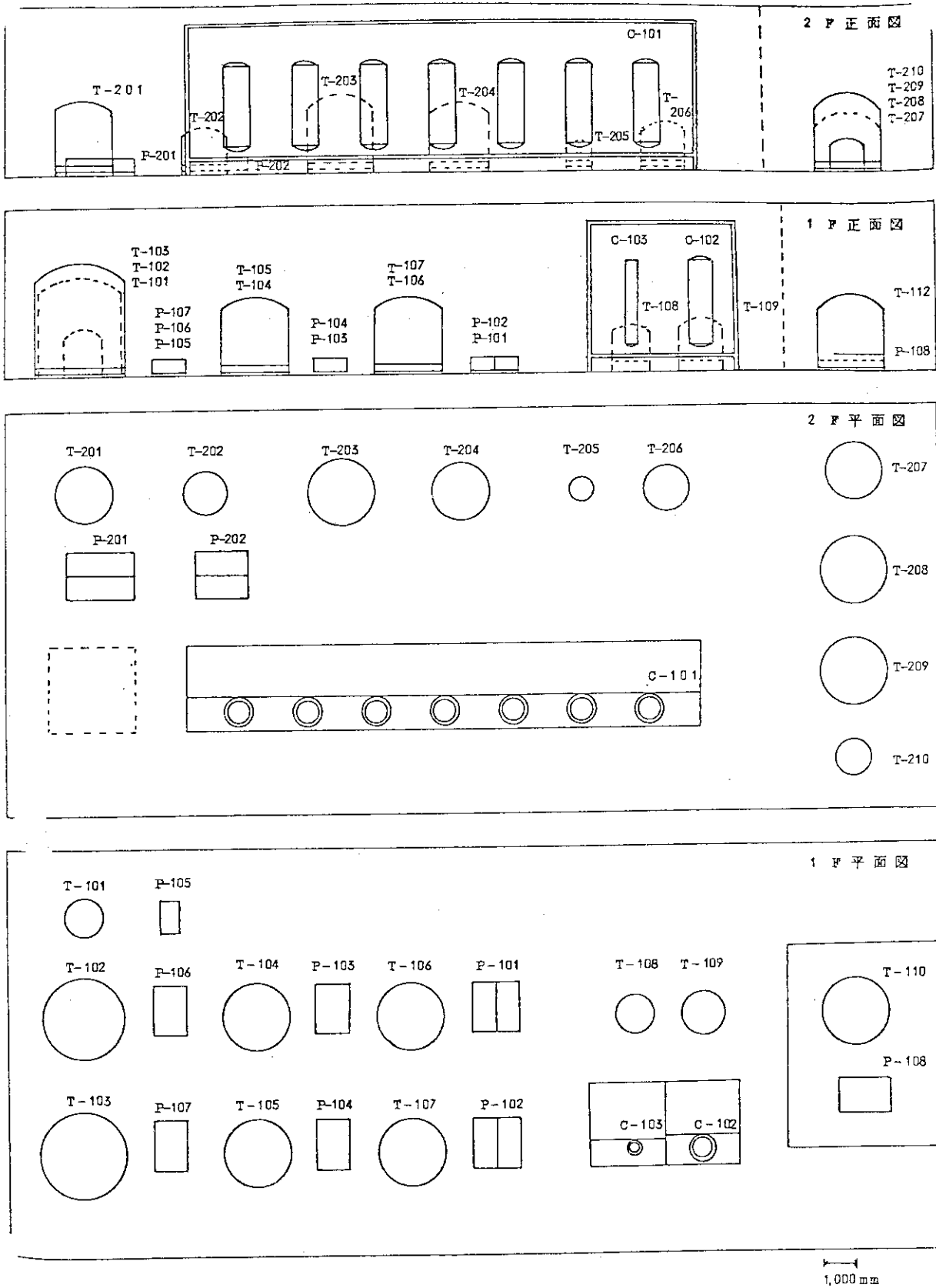


Fig. 8 Lay-out of the Plant

Table 9 List a machinery and tools

		名 称	仕 様	数量
1	C-101	同位体分離用交換塔	625mm $\phi$ ×2,400mmH, チタン製, 耐圧5 kg/cm <sup>3</sup>	7
2	C-102	<sup>7</sup> Li 製品転換用陰イオン塔	500mm $\phi$ ×2,500mmH, 硬質塩ビ製, 耐圧2 kg/cm <sup>3</sup>	1
3	C-103	<sup>6</sup> Li 製品転換用陽イオン塔	300mm $\phi$ ×2,500mmH, 硬質塩ビ製, 耐圧2 kg/cm <sup>3</sup>	1
4	P-101	展開剤供給ポンプ	1 m <sup>3</sup> /hr×40 mH <sub>2</sub> O, SUS 316, 1.5 kW, 巻ポンプ	2
5	P-102	再生剤供給ポンプ	2 m <sup>3</sup> /hr×30 mH <sub>2</sub> O, ゴムライ, 1.5 kW, "	2
6	P-201	水洗水供給ポンプ	4 m <sup>3</sup> /hr×30 mH <sub>2</sub> O, SUS 304, 1.5 kW, "	2
7	P-202	原料供給ポンプ	1 m <sup>3</sup> /hr×40 mH <sub>2</sub> O, SUS 316, 1.5 kW, "	2
8	P-103	展開剤移送ポンプ	5 m <sup>3</sup> /hr×20 mH <sub>2</sub> O, SUS 316, 1.5 kW, "	1
9	P-104	再生剤移送ポンプ	5 m <sup>3</sup> /hr×20 mH <sub>2</sub> O, ゴムライ, 1.5 kW, "	1
10	P-105	酢酸移送ポンプ	0.2 m <sup>3</sup> /hr×20 mH <sub>2</sub> O, SUS 316, 0.2 kW, "	1
11	P-106	45% NaOH移送ポンプ	1 m <sup>3</sup> /hr×30 mH <sub>2</sub> O, SUS 304, 1.5 kW, "	1
12	P-107	35% 酸移送ポンプ	2 m <sup>3</sup> /hr×20 mH <sub>2</sub> O, ゴムライ, 0.75 kW, "	1
13	P-108	廃液移送ポンプ	10 m <sup>3</sup> /hr×20 mH <sub>2</sub> O, FC, 1.5 kW, "	1
14	H-101	熱交換器(加温用)	A=1 m <sup>3</sup> , 多管式, SUS 316	1
15	H-102	熱交換器(冷却用)	A=6 m <sup>3</sup> , 多管式, SUS 316	1
16	T-101	酢酸受入槽	$\theta_T=336$ hr, 1 m <sup>3</sup> , 樹脂ライニング	1
17	T-102	45% NaOH受入槽	$\theta_T=168$ hr, 10 m <sup>3</sup> , SUS 304	1
18	T-103	35% 塩酸受入槽	$\theta_T=168$ hr, 15 m <sup>3</sup> , ゴムライニング	1
19	T-104	展開剤調整槽	$\theta_T=6$ hr, 5 m <sup>3</sup> , 攪拌機(0.75 kW)付, 樹脂ライニング	1
20	T-105	再生剤調整槽	$\theta_T=12$ hr, 5 m <sup>3</sup> , 攪拌機(0.75 kW)付, ゴムライニング	1
21	T-202	原料調整槽	$\theta_T=336$ hr, 1.5 m <sup>3</sup> , 攪拌機(0.2 kW)付, 樹脂ライニング	1
22	T-201	純水貯槽	$\theta_T=1$ hr, 4 m <sup>3</sup> , ゴムライニング	1
23	T-106	展開剤貯槽	$\theta_T=6$ hr, 5 m <sup>3</sup> , 樹脂ライニング	1
24	T-107	再生剤貯槽	$\theta_T=12$ hr, 5 m <sup>3</sup> , ゴムライニング	1
25	T-203	回収酢酸槽	$\theta_T=8$ hr, 6 m <sup>3</sup> , 樹脂ライニング	1
26	T-204	廃液貯槽	$\theta_T=4$ hr, 4 m <sup>3</sup> , 樹脂ライニング	1
27	T-208	製 槽	$\theta_T=336$ hr, 6 m <sup>3</sup> , 攪拌機(0.75 kW)付, SUS 304	1
28	T-207	製品転換塔用純水貯槽	3 m <sup>3</sup> , ゴムライニング	1
29	T-205	<sup>6</sup> Li 酢酸貯槽	$\theta_T=336$ hr, 0.2 m <sup>3</sup> , 樹脂ライニング	1
30	T-206	<sup>7</sup> Li 酢酸貯槽	$\theta_T=336$ hr, 1.5 m <sup>3</sup> , 樹脂ライニング	1
31	T-108	<sup>6</sup> Li 水酸化物製品貯槽	$\theta_T=70$ Day, 1 m <sup>3</sup> , SUS 304	1
32	T-109	<sup>7</sup> Li 水酸化物製品貯槽	$\theta_T=336$ hr, 3 m <sup>3</sup> , SUS 304	1
33	T-210	中和用塩酸貯槽	0.5 m <sup>3</sup> , ゴムライニング	1
34	T-209	中和用 NaOH 調整槽	$\theta_T=4$ hr, 6 m <sup>3</sup> , 攪拌機(0.75 kW)付, ゴムライニング	1
35	T-110	廃液中和槽	$\theta_T=4$ hr, 5 m <sup>3</sup> , 攪拌機(0.75 kW)付, pHコントローラ付, 樹脂ライニング	1

## 4. 経済性の検討

### 4.1 コスト試算

#### (1) 総建設費

プロセス設計結果をもとにリチウム同位体分離プラントの総建設費を計算する。総建設費は、同種の化学プラント建設費推算方法と同様にして、機器購入費に係数を掛けた値（機器建設費）に初期充填イオン交換樹脂費を加えた値とする。その結果機器購入費は、総額5,300万円と計算されるから、これに係数3.0を掛けて、充填イオン交換樹脂費2,200万円を加えると、総建設費は1.81億円となり、小規模のプラントで十分であることがわかる。Fig.9に総建設費の内訳を示す。

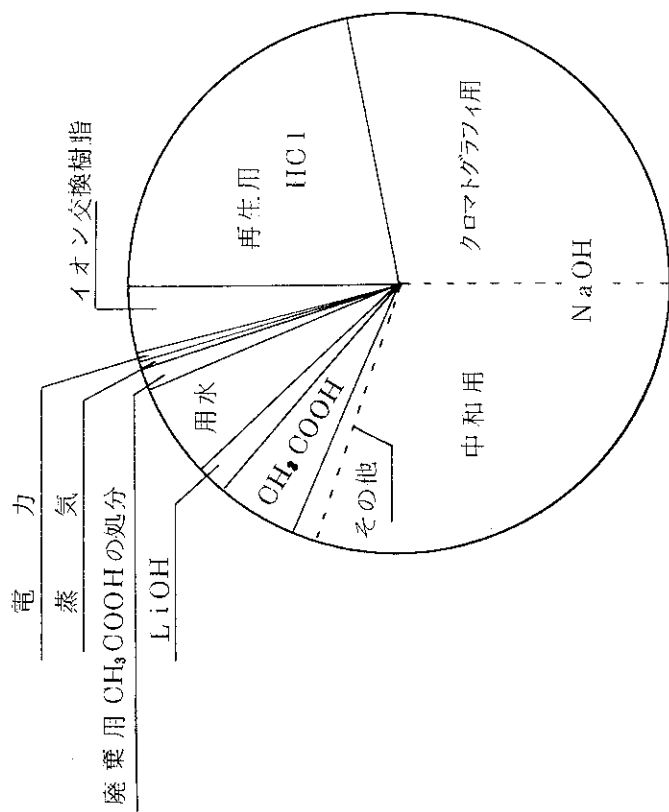
#### (2) 分離費

単位量のリチウム同位体分離を行うのに必要な総原価すなわち分離費を計算する。総原価（分離費）は、工場原価と一般管理費から成っている。工場原価は、運転費（変動費）と労務費および固定費から成っている。運転費（変動費）は、実際にリチウム同位体分離を行うのに必要な薬剤費、電力費、イオン交換樹脂補充費等であり、5,800万円程度になる。この内訳をFig.10に示す。固定費は、材修費、固定資産税及び保険、金利等である。Table 10に総原価算出の内訳表を示す。運転費の原価に対する寄与分は58万円/kg<sup>-7</sup>Li程度である。総原価は約140万円/kg<sup>-7</sup>Liである。なお、この推定は、<sup>7</sup>Liのみを評価し、<sup>6</sup>Liはゼロ評価としている。<sup>6</sup>Liの評価をプラスに評価すると原価はさらに低下する。

Table 10 Result of Economic Estimation

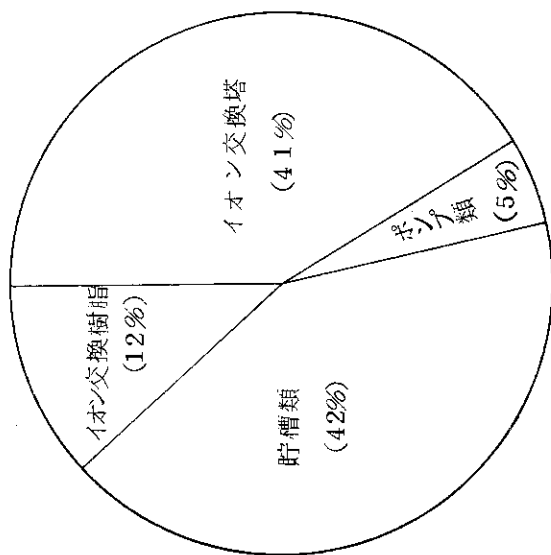
項 目	経 費 (単位千円)	製 品 当 り (千円/kg <sup>-7</sup> Li)	備 考	
総 建 設 費	イオン交換樹脂費	22,114.	建設費は機器購入費の約3倍として見積った。	
	建設費	158,886.		
	計	181,000.		
工 場 原 価	変動費	5,784.	○労務費は4直3交替4名、常昼者1名 計5人 4000千円/年・1人として算出した。 ○固定費は償却費 9% 16,290千円 材修費 3% 5,430 " 固定資産及び保険 1.7% 3,077 " 金利 10% 18,100 "	
	労務費	20,000.		200.
	固定費	42,900.		429.
	計	120,740.		1207.
一 般 管 理 費	18,100.	180.0	○工場原価の15%とした。	
総 原 価	138,810.	1,388.	分 離 費	

なお、これらの結果は、従来得られているデータを基礎に推定したものであるが、データが正しいならば、本法が十分な経済性を有することを示している。総原価は、現在の米国およびフランスの示している価格とほぼ同等である。最近の原子力用資材調達の困難な状況を考えるならば、本法の開発研究の意義は大きいと考えられる。



変動費 58万円/kg<sup>7</sup>Li

Fig. 10 Break-down of running cost



総建設費 1.8億円

Fig. 9 Break-down of construction expenses

## 4.2 技術因子が分離コストに及ぼす影響

分離費に影響を及ぼす、分離係数、HETP、 $^6\text{Li}$ 濃縮度、再生剤使用率、酢酸回収率およびイオン交換樹脂費等を変化させて、その影響について検討する。ここに各因子は、個々に独立したものとして取扱う。その他の変動要因はすべて基準条件とする。

### (1) 分離係数

分離係数は1.0075を基準条件として、1.005、1.015、1.020とした場合について計算した。

分離係数と変動費、固定費および総原価の関係をFig.11に示した。この結果から分離係数の変化は経済性に大きく影響し、分離係数が大きくなると安価になることがわかる。この計算には非定常時の費用について計算されていないので、定常到達時間を考えに含めると差がさらに大きくなると考えられる。なおここに分離係数は、萩原らの値を参考にしたものであり、かなり大きな値となっている。<sup>(44)</sup>

### (2) HETP

0.3 cmを基準条件として、1.0、0.75、0.5 および0.1 cmとした場合について計算した。Fig.12に示すように、この影響は大きい。本来、HETPは、吸着帯移動速度、温度などの変化につれて変わるもので、このように単独に変化するものではないが、HETPとクロマトグラフィ上の因子との関係については、データが不足しているためこのような評価方法になったものである。今後、さらに検討する必要がある。

### (3) $^6\text{Li}$ 濃縮度

$^7\text{Li}$ の製品濃度は99.9%に固定し $^6\text{Li}$ 濃度を変化させる。基準条件 $^6\text{Li}$ 90%に対して75%、50%および25%と変化させた。濃縮度の影響をFig.13に示した。 $^6\text{Li}$ の製品を零評価した場合、 $^6\text{Li}$ の濃縮度は低い方が得策であるが、高くしてもリチウム原料必要量と吸着帯長さの変化に起因する変動費への影響は小さい。吸着帯長さの変化による建設費への影響も小さなものであることがわかる。

### (4) 再生剤使用率

再生剤使用率は、基準条件2 eq/eq-Resinに対して3 eq/eq-Resin、1.5 eq/eq-Resinおよび1.2 eq/eq-Resinと変化させた。Fig.14に再生剤使用率の影響を示した。

再生剤使用率は、HCl 1 eq/eq-Resinが理論上最小であるが、実用上の最小値として1.2 eq/eq-Resinを考えた。理論量以上の過剰な塩酸は水酸化ナトリウムによって中和する方法をとっているため、再生剤量を多くすると中和用水酸化ナトリウムも多くなるため変動費が大きくなる。さらに中和剤用の槽類も大きくなり固定費も少し大きくなる。逆に再生剤量を少なくすると再生剤の利用効率を増すことで補わねばならなくなるため、クロマトグラフィ用交換塔の本数が増し、建設費が増大する。その限界は上記の通り、コスト、運転方法からみて、1.2 eq/eq-Resinと考えられる。

### (5) 酢酸回収率

酢酸回収率は基準条件90%に対して、50%、75%および95%と変化させた。また、酢酸ナトリウムのかわりに水酸化ナトリウムを展開剤として用いる場合についても試算した。

ただしこのとき、分離係数およびHETPは等しいと見なした。酢酸回収率の影響をFig.15に示す。

酢酸回収率を変えたとき、酢酸の補充量、および廃酢酸の処理費が増す。一方、固定費として酢酸受入槽と回収酢酸槽の容量が大きくなるが影響は小さなものである。

水酸化ナトリウムを展開剤として用いた場合の計算結果によれば変動費は、酢酸ナトリウム系で酢酸を回収する場合と大きな違いはないが、固定費については、イオン交換塔にチタンのような高価な材質ではなく、通常のコムライニング製交換塔を使用でき、かつ槽類の材質も安価なものを使用できるため大巾な低減が可能である。試算によれば総建設費が、基準条件の57%、分離費が、基準条件の80%になる。

#### (6) イオン交換樹脂費

イオン交換樹脂費は5,000円/ℓ-Resinを基準条件として、20,000, 15,000, 10,000, 2,000円/ℓ-Resinについて計算した。Fig.16にイオン交換樹脂費の影響を示す。初期充填用イオン交換樹脂費および補充用イオン交換樹脂費が変化することから、分離費へ影響する。製造方法の検討により、安価なりチウム同位体分離用イオン交換樹脂を供給できる技術の確立が必要である。

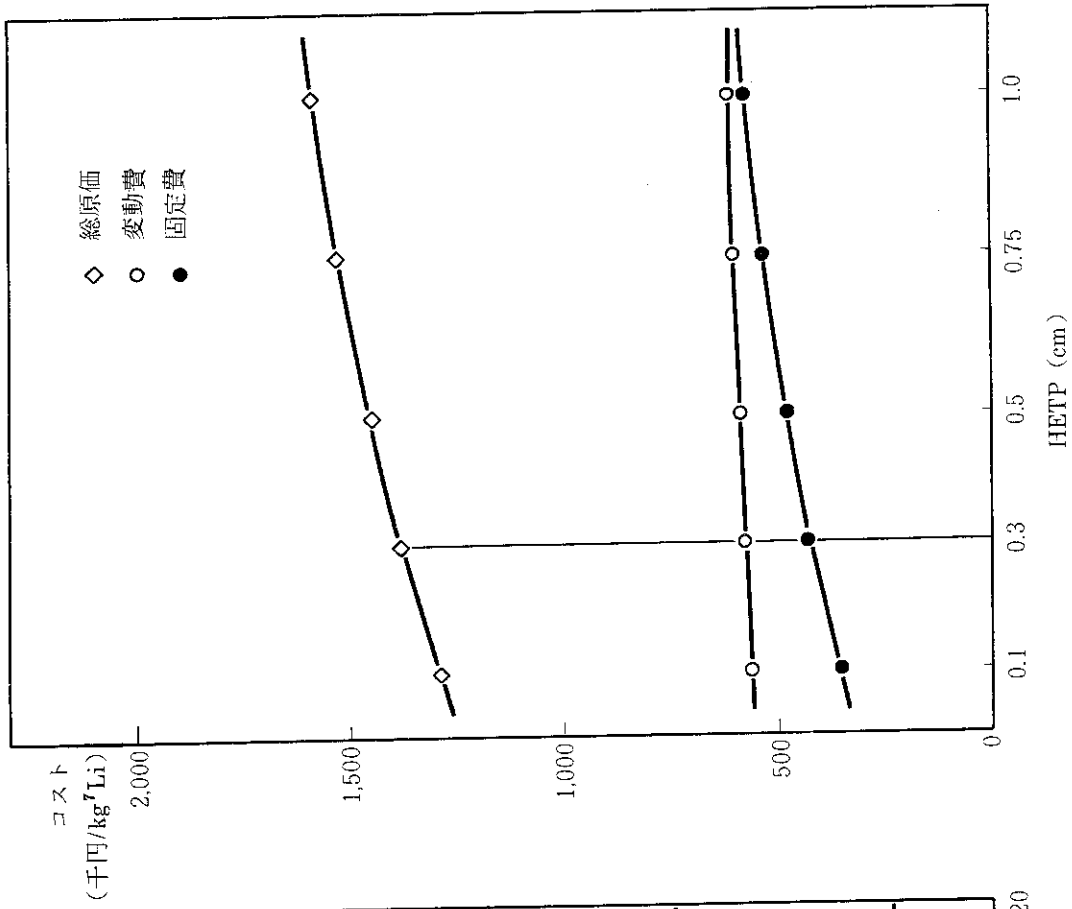


Fig.12 Separation Cost vs. HETP

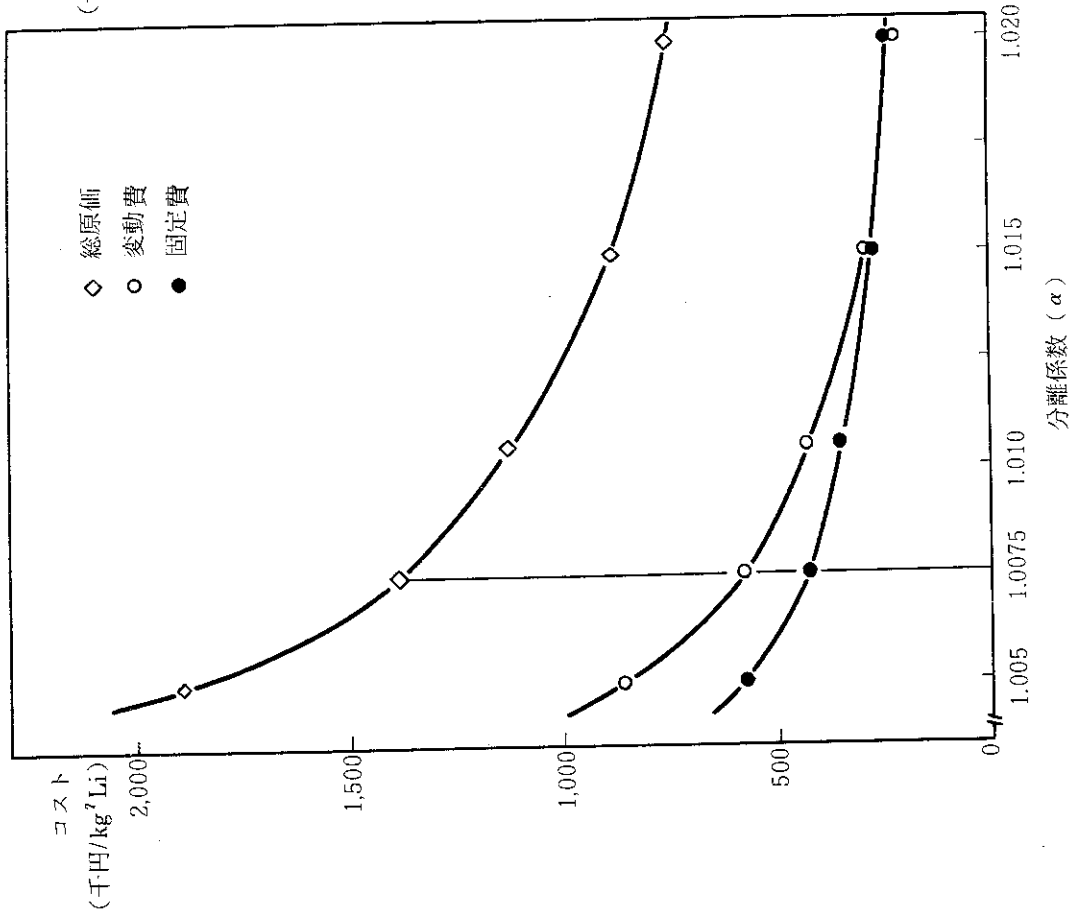


Fig.11 Separation Cost vs. Separation factor



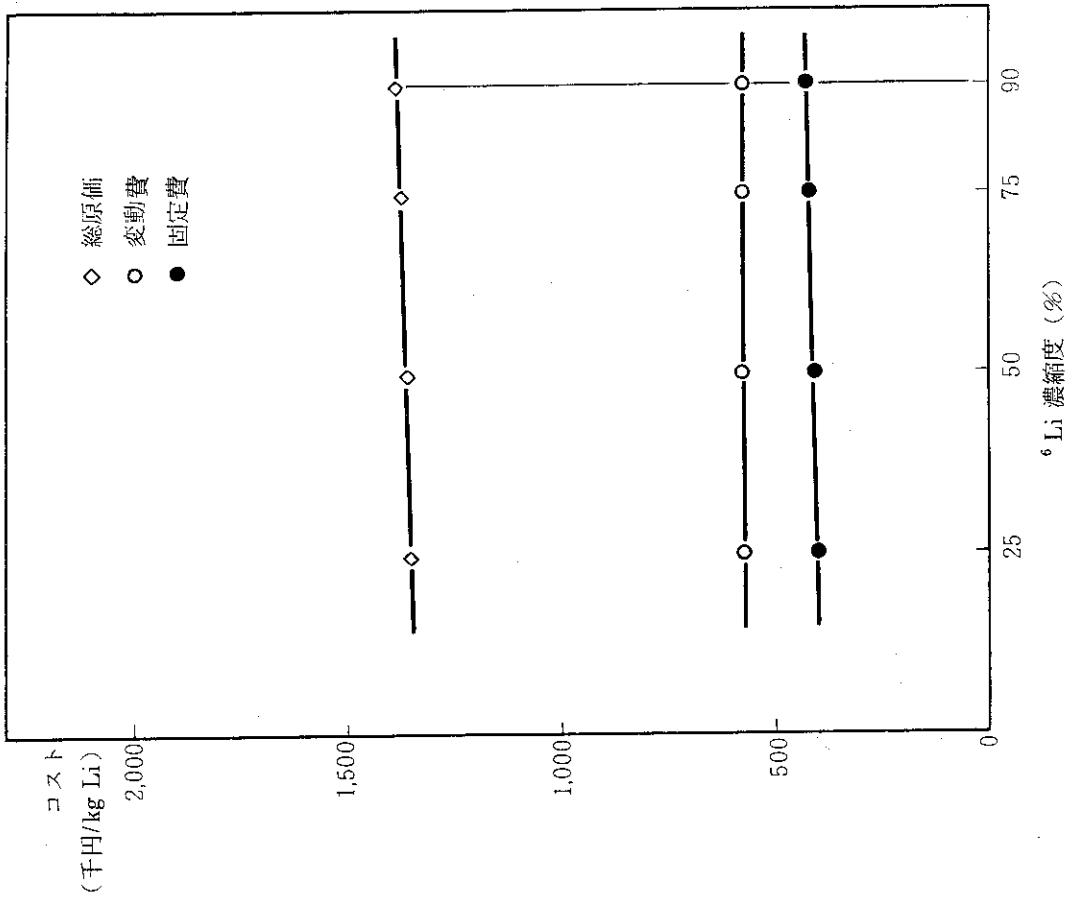
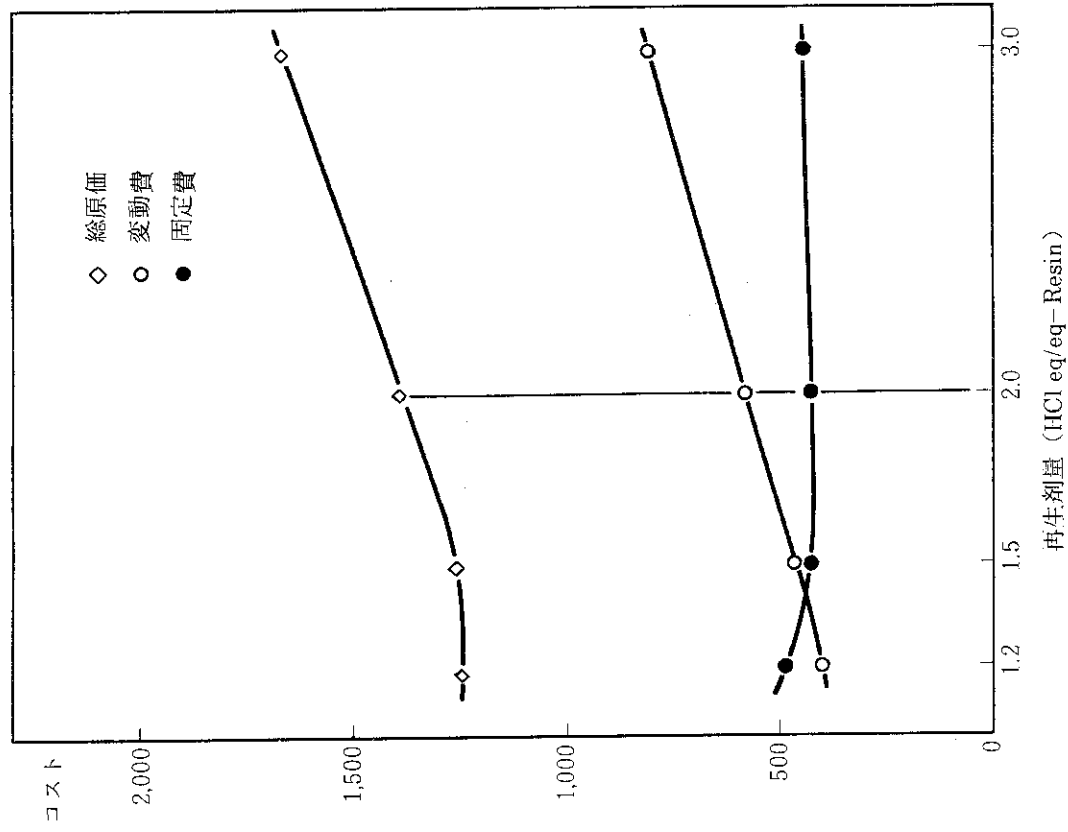


Fig.13 Separation Cost vs. <sup>6</sup>Li Concentration of tails Fig.14 Separation Cost vs. Requirement of regeneration reagent

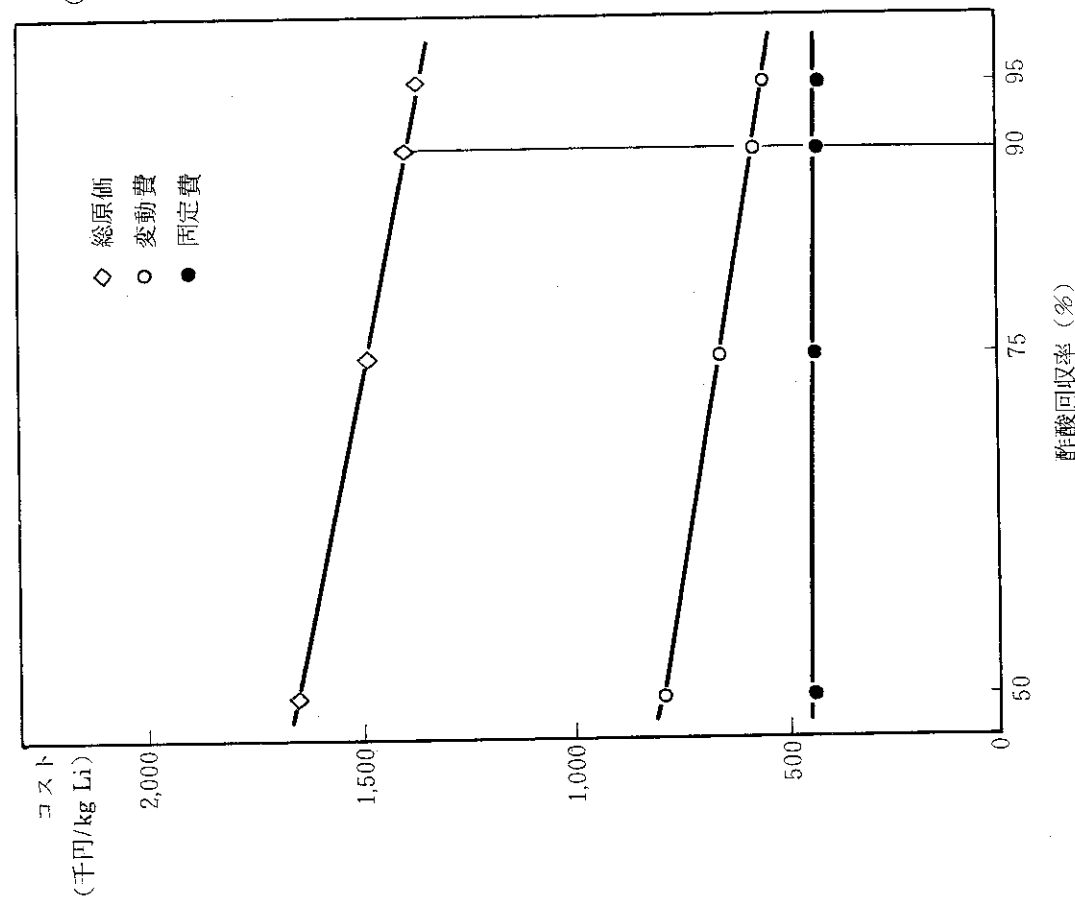
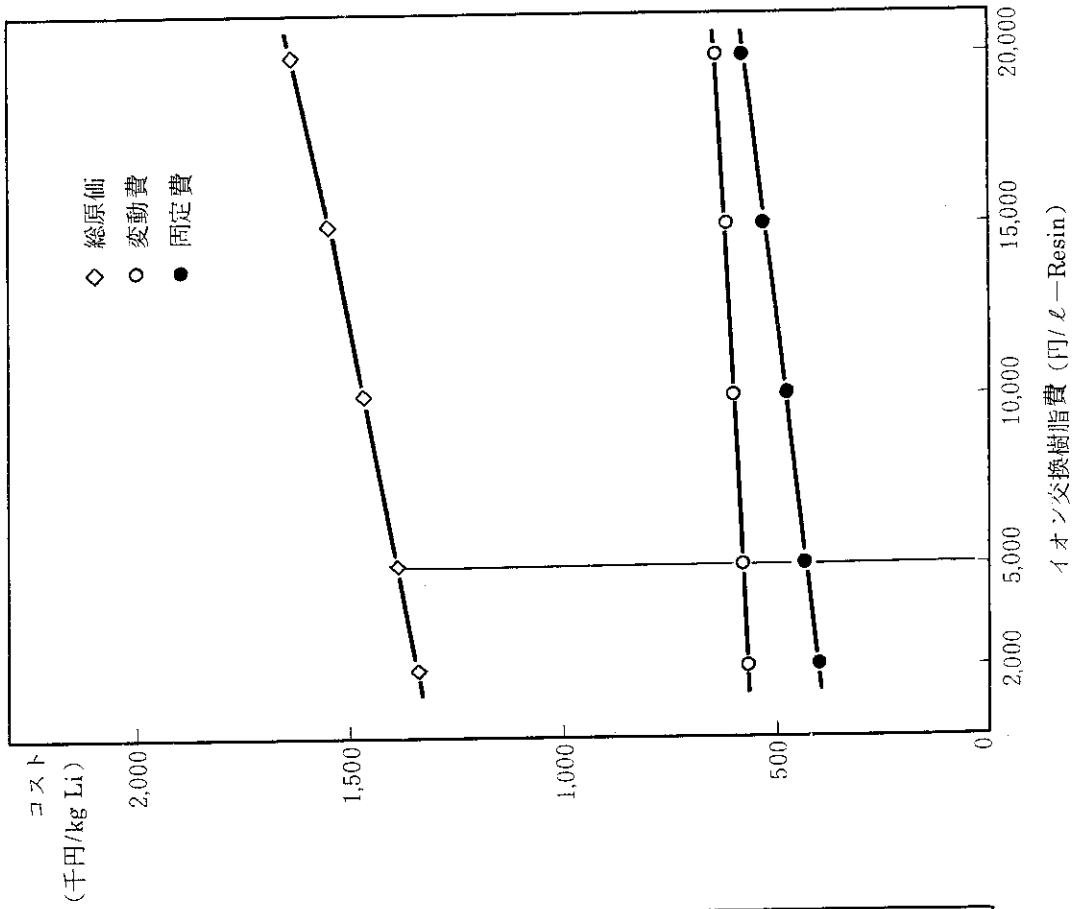


Fig.15 Separation Cost vs. Recovery rate of CH<sub>3</sub>COOH Fig.16 Separation Cost vs. Price of Ion exchange resin

## 4.3 考察および今後の課題

置換クロマトグラフィによるリチウム同位体分離プラントの概略設計並びにその経済性について検討した。これにより明らかになったこと、および問題点を以下に述べる。

- (1) 基本設計条件は、いままで得られている最高のデータを用いて行ったが、置換クロマトグラフィによるリチウム同位体分離実験例は少なく、プラント設計をするために、多くの仮定を必要とした。特に分離係数とHETPについては、経済性に大きく影響するにもかかわらず、確かなデータが少ない、両者相互の関係を含めて実験により得ておく必要がある。ここで、行われた経済試算は、その実験結果を基礎に再度検討されるべきであろう。
- (2) 置換クロマトグラフィによるリチウム同位体分離実験による濃縮度の実績は低く、プラント設計条件の ${}^7\text{Li}$  99.9%、 ${}^6\text{Li}$  90%とは、ほど遠い。従って、長期連続濃縮の実証試験をする必要がある。また、リチウム初期装荷から定常状態へ到るまでの非定常解析もいまだ不明確のままである。今後の検討が必要である。
- (3) 現状の原子力発電所における ${}^7\text{Li}$ の需要に応ずるためのプラントでは、規模が非常に小さく、かつ特殊仕様の機器が多いため、固定費負担割合が、他の一般化学工業プロセスと比べ非常に大きいのが特徴である。通常感度計算では、機器仕様が異なる場合、各機器毎のコスト算出式に基づいて計算が行われるが、今回の場合規模が小さく、かつ特殊仕様ということで個別見積の累計により、算出を行った。
- (4) 変動費は再生剤としての塩酸と展開剤および中和剤としての水酸化ナトリウムのコストが全体の8割 (Fig.10) を占める。再生しやすいイオン交換樹脂を用いること、中和剤を他の安価な薬剤 (例えば  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  等) で代替すること、安価な薬剤を利用できる立地を選定する等、薬剤費の低減に努力する必要がある。  
また、現状のクロマトグラフィ用イオン交換樹脂は非常に高価であるため、製造法の検討で安価にし、かつ、リチウム同位体分離性能の向上、すなわち分離係数、HETPの秀れたものを開発していく必要がある。
- (5) 今回の検討では展開剤として酢酸ナトリウムを用いることとしたためクロマトグラフィ用交換塔の材質にチタンを選定せざるを得ず、通常のイオン交換塔で用いる安価なゴムライニング製交換塔が使用できないことが固定費増大の一因となっている。  
水酸化ナトリウムを使用しても、リチウム同位体分離性能上で酢酸ナトリウム系とあまり変らなければ固定費の大巾な軽減が可能である。
- (6)  ${}^7\text{Li}$ については用途が確定しているが、 ${}^6\text{Li}$ については未定であり、零評価としたため ${}^7\text{Li}$ の生産コストを高くしている。
- (7) 自動制御方式による連続式置換クロマトグラフィを用いてリチウム同位体分離を行った例はない。製品抜き出し、原料供給システム並びに吸着帯検知システムを装備した分離装置により定常状態にて実証試験を行う必要がある。

## 5. 連続式置換クロマトグラフィ実験装置

前章までに検討した連続式置換クロマトグラフィが、実際に安定に作動するものかどうかを確かめるために、プラントを模擬した実験装置を製作した。

### 5.1 実験装置の概要

以下に実験装置の概略を示す。

#### (1) フローシート

リチウム同位体分離を対象とし、置換クロマトグラフィ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.17 にその概略フローシートを示す。クロマトグラフィは、塔径  $2\text{ cm } \phi$ 、樹脂充填高さ  $1\text{ mH}$ 、ジャケット・可動栓付きのパイレックス製カラム 2 本を 1 塔として 10 塔から構成される。各塔に 3 個、全部で 30 個の自動 4 方切換弁を配置し、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  $1\text{ mm } \phi$ 、外径  $3\text{ mm } \phi$  のテフロンチューブで連結され、全体として  $20\text{ Kg/cm}^2 \cdot \text{G}$  の圧力に耐える。リチウム原液、展開剤、再生用塩酸等は薬液調整装置で調整し、それぞれ吸着帯形成用ポンプ ( $2.0 \sim 5.5.0\text{ ml/min}$ )、展開用ポンプ ( $0.5 \sim 16.0\text{ ml/min}$ )、再生用ポンプ ( $2.0 \sim 5.5.0\text{ ml/min}$ ) 等のプランジャー式定量ポンプで系内へ供給される。使用水は、上水を活性炭塔、陽・陰イオン交換樹脂の混合床による純水製造装置等を通して得られる純水である。カラムジャケット内及び展開剤をクロマトグラフィに注入する供給ライン上に取りつけた熱交換器に、恒温水を循環することによって系内を  $+5 \sim 5.0^\circ\text{C}$  の範囲で温度を一定に保つことができる。使用済廃液は中和処理した後、放出する。

#### (2) 制御方法

操作は、吸着帯形成、展開、逆洗、再生、水洗の順で行う。水素型にしたイオン交換樹脂にリチウム溶液を流して吸着帯を形成し、展開剤（たとえば、酢酸ナトリウム）で置換展開する。吸着帯長さは初期変動を除けば、一定の長さのままで移動する。吸着帯が移動した後方は展開剤で満されているため、繰り返し使用するためには塩酸によって再生し、再び水素型にしておく必要がある。再生に先立ち、まず純水にて逆洗を行う。逆洗操作は、樹脂層の圧密化による圧力損失の増大を防ぐこと、ブロック化してしまった樹脂をほぐし常に均一な樹脂層を維持すること、再生剤を流す前に樹脂空隙中に存する展開液を押し出すこと等を目的としている。その後、流れの方向を変えて塩酸にて再生し、最後に純水にて十分に塩酸を洗い流す。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 方切換弁を切り換えることによって行うことができる。Fig.18 は、クロマト装置前面の写真 Fig.19 は、定量ポンプ、自動切換弁の取り付け状態を示した写真である。

#### (3) カラム

クロマトカラムの詳細図を Fig.20 に示す。カラム本体は内径  $20.2\text{ mm } \phi$ 、外径  $28.0\text{ mm } \phi$

の中心管にジャケットをつけたパイレックス製二重管と、接液部をテフロンでライニングした SUS 27 製の両端金具からなっている。入口側に、可動栓を取り付ける。これは、イオン交換樹脂の膨潤・収縮にともなう樹脂層高の変化、すなわち樹脂層上部の液だまりの増減を制御するためのものである。接液部の材質は、耐塩酸、耐酢酸性を考慮してチタンとした。出口側にダイフロン製の固定栓をとりつける。両栓ともテフロン粉末を成型したフィルターを持っており、イオン交換樹脂の流出を防いでいる。フィルターの支持板として、ダイフロン製の多孔板を使用した。Oリングは、バイトン製のものを使用した。クロマトカラム両端は、内径 1 mm  $\phi$ 、外径 3 mm  $\phi$  のテフロン製チューブで他の機器と接続される。接続配管径とカラム径の比は  $0.1/2.02 \approx 0.005$  である。

#### (4) ポンプ、バルブ

内容積が小さい液体クロマトグラフィ用のものを使用している。ポンプおよびバルブ内の流路に満たした水を全量取り出し天秤で秤量したところ、定量ポンプは 0.41 ml、四方自動切換弁は 0.12 ml であった。

なお、本装置の構成部品の詳細は、「濃縮プロセス工学基礎実験装置・完成図書 1, 2」に記述されている。

#### (5) イオン交換樹脂の仕様と粒径分布

イオン交換樹脂は、三菱化成工業<sup>(株)</sup>製のスチレン系強酸性陽イオン交換樹脂、ダイヤイオン SK 116 相当品である。型式はゲル型である。ゲル型は、樹脂内に macro-pore を持たず、イオン交換反応速度は、pore を内蔵する樹脂と比較して遅いが、交換容量が大きいという工業化上の利点を有する。平均粒径は 100  $\mu$  (粒径範囲 74 ~ 149  $\mu$ ) の分析用樹脂相当である。(Lot 番号 A-5401)。樹脂粒径を小さくすることは、交換速度を速くし、HETP を小さくすることができるが、逆に樹脂層の流体抵抗を大きくするため、経済性から最適な粒子径が存在する。粒径分布図を Fig. 21 に示す。これは、Na 型の樹脂について測定した結果である。架橋度は 16%，交換容量は、塩化ナトリウムによる測定で 2.66 meq/ml-Resin が得られた。その他の物性値は測定していないが、Table 11 に示した市販のダイヤイオン SK 116 の物性にほぼ等しいものと思われる。1塔 (2.02 cm  $\phi$   $\times$  2 ml) あたりの樹脂充填量は、5.90 ml である。従って、1塔あたりの交換容量は 1.569 meq である。

## 5.2 運転状況

### (1) 圧力損失

2.02 cm  $\phi$   $\times$  1 m のカラム 1 本に、純水を流して圧力損失を測定した。次に、前記のイオン交換樹脂の Na 型 2.95 ml を充填して 907 mm の高さの層を作成し、低流量から高流量へと変化させ、さらに高流量から低流量へと変化させて同様に純水 (15°C) で圧力損失を測定した。その結果を Fig. 22 に示す。流量の低い方から測定した場合と高い方から測定した場合には有意な差は認められず、通液による樹脂層の圧密化は無視できる程度であることがわかる。

ところで、樹脂の充填構造と空隙率及び比表面積には、Table 12 のような関係があり、最密充填構造では空隙率は 0.260 である。粉体層内の流れに関する式として下記の Kozeny-

Carman の式がある。

$$\frac{a^3}{S_v(1-a)\rho u^2} \cdot \frac{\Delta P \cdot g_c}{\ell} = 5 (R_e')^{-1} + 0.4 (R_e')^{-0.1}$$

ここに

$$R_e' = \frac{u \rho}{S_v \mu (1-a)}$$

であり、 $g_c$  は重力換算係数  $9.80 \left[ \frac{\text{kg} \cdot \text{m}}{\text{kg} \cdot \text{sec}^2} \right]$  である。 $S_v$  は樹脂体積基準の比表面積であり、樹脂層体積基準の比表面積  $S_b$  との間には、

$$S_b = S_v (1-a)$$

の関係がある。

Fig. 22 に示すように、実際の充填は A 充填の構造に近いことがわかる。空隙率は、0.35 に近いものと推測される。以下に、A 充填の場合の圧力損失の計算例を記す。

$$\begin{aligned} \Delta P &= \frac{S_v(1-a)\rho u^2}{a^3} \frac{\ell}{g_c} \{ 5 (R_e')^{-1} + 0.4 (R_e')^{-0.1} \} \\ &= \frac{1.81 \times 2 \times 0.999 \times 0.312^2}{10^{-2} \times 0.395^3} \frac{90.7}{9.80 \times 10^5} \{ 5 (0.0756)^{-1} + 0.4 (0.0756)^{-0.1} \} \\ &= 3.52 \text{ Kg/cm}^2 \end{aligned}$$

但し、樹脂粒径は、直径  $100 \mu$  の真球、水の物性値は  $15^\circ\text{C}$  における値を使用した。

$$\rho = 0.999 \text{ [ g/cm}^3 \text{ ]}$$

$$\mu = 0.0114 \text{ [ p = g/cm} \cdot \text{sec ]}$$

$$\nu = \mu / \rho = 0.0114 \text{ [ st = cm}^2 \text{/sec ]}$$

## (2) 界面移動速度

ナトリウム塩によるリチウム吸着帯の展開状況を観察すると、吸着帯の前端、すなわち、水素型からリチウム型に置換される界面では淡黄白色のイオン交換樹脂の色あい、少し明るくなり、肉眼で十分に識別できる。後端、すなわち、リチウム型からナトリウム型になる界面では、色の变化はなく識別できない。Fig. 23 は、前端界面の位置を時間に対してプロットしたものであり、展開剤を一定流速で流せば、直線的に界面が移動して行く様子がわかる。この傾きから界面移動速度を測定できる。

## (3) 電気伝導度計による測定

任意の塔の出口のチューブ上に電気伝導度計を取りつけ測定してみると各操作の様子を知る

ことができる。Fig.24, Fig.25に置換クロマト操作時の記録結果例を示す。Fig.24は、展開操作の場合を示した。使用した電気伝導度計出力が濃度と直線的に対応していないため、出力の定量的議論はできないが定性的に次のように言える。展開操作が開始されるに伴って、まず、樹脂層中に水洗操作で満たされた水が押し出され、1つのピーク後、酢酸が流出し、次にリチウム吸着帯が、酢酸リチウムとなって流出し、最後に展開剤である酢酸ナトリウムが出てくる。最初のピークについては、未確認ではあるが、塔間のチューブ中に再生されずに残された酢酸ナトリウム、あるいは、自動4方切替弁の切替操作中に、一時的に逆洗ラインとつながることから、逆洗ライン中にある塩酸が混入するものと考えられる。なお、逆洗用純水と再生用塩酸の供給用ポンプおよび供給ラインの一部は共用している。Fig.25は逆洗、再生、水洗について、同様に示したものである。

以上のように、作動試験により置換クロマトグラフィ実験装置が安定して作動することが確認された。問題点としては、電気伝導度記録チャートで明らかになった薬液の微量の混入、があげられる。また、逆洗操作によってブロック化した樹脂をほぐすことが考えられたが、その目的はあまり十分に達成されていないようである。すなわち、樹脂層全体が水によってそのまま持ち上げられ、カラムの上方に押しつけられているのが観察される。逆洗操作の要、不要については、今後の検討によって結論づけられよう。

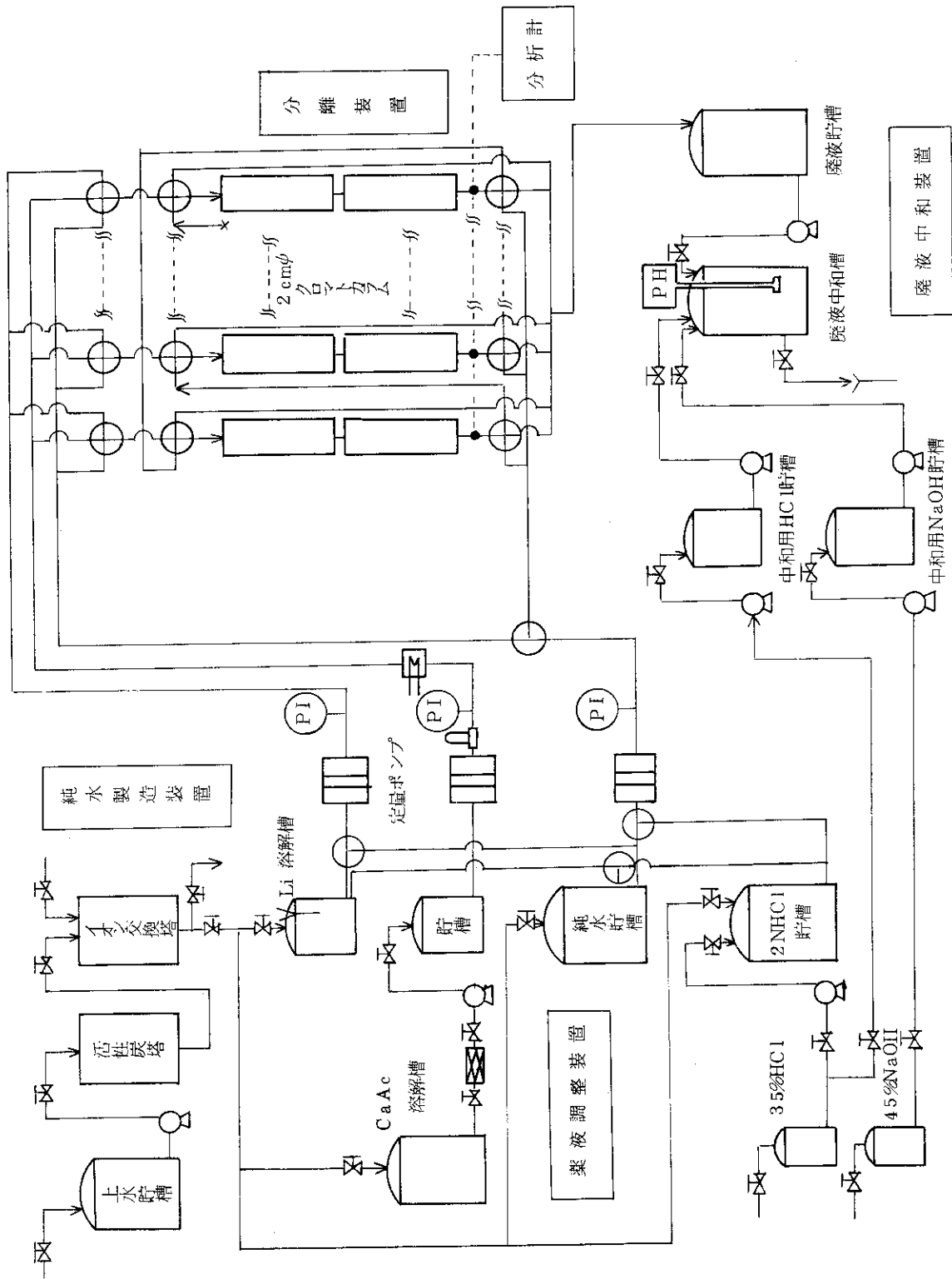


Fig. 17 Flow sheet of continuous displacement chromatography



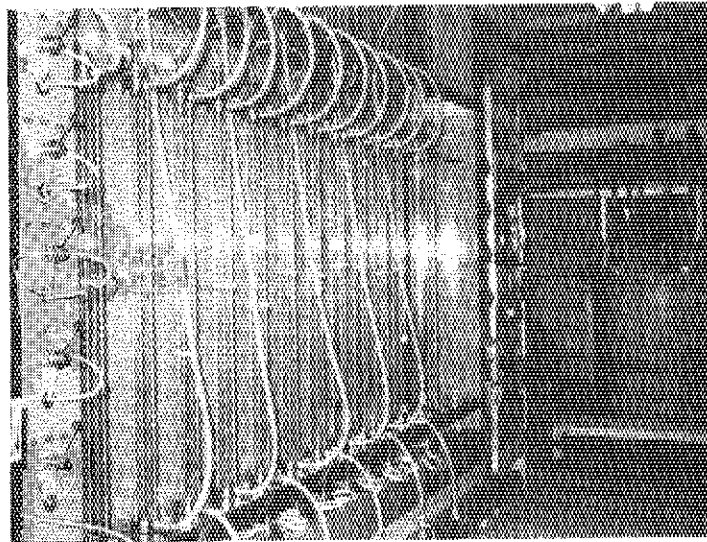


Fig. 18 Columns and Control System for Chromatography

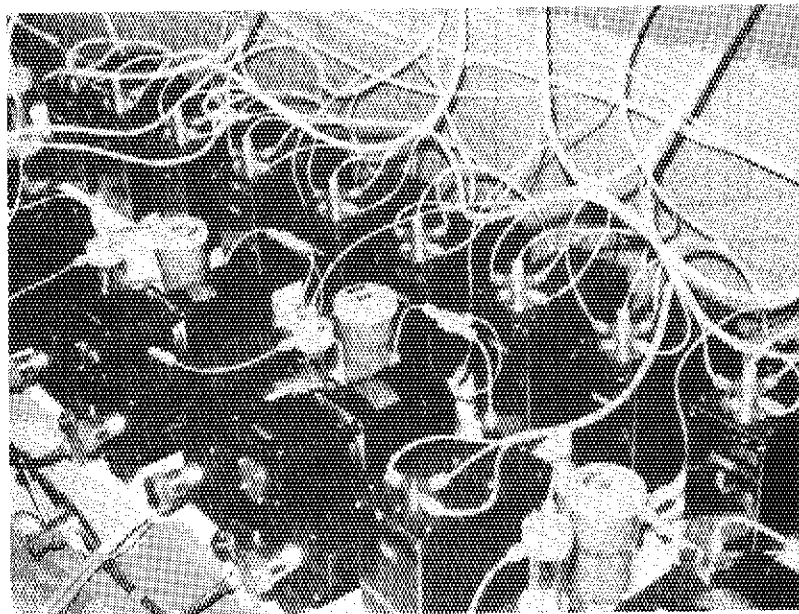


Fig. 19 Pumps and Valves for Chromatography

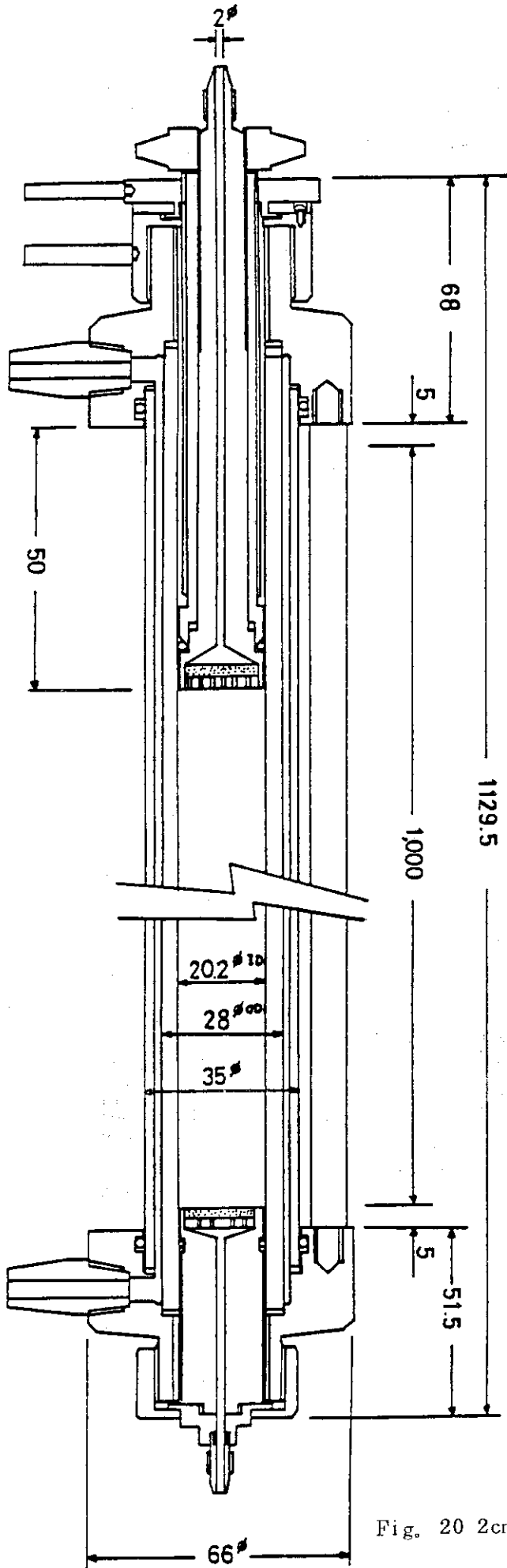


Fig. 20 2cm $\phi$  ion exchange column

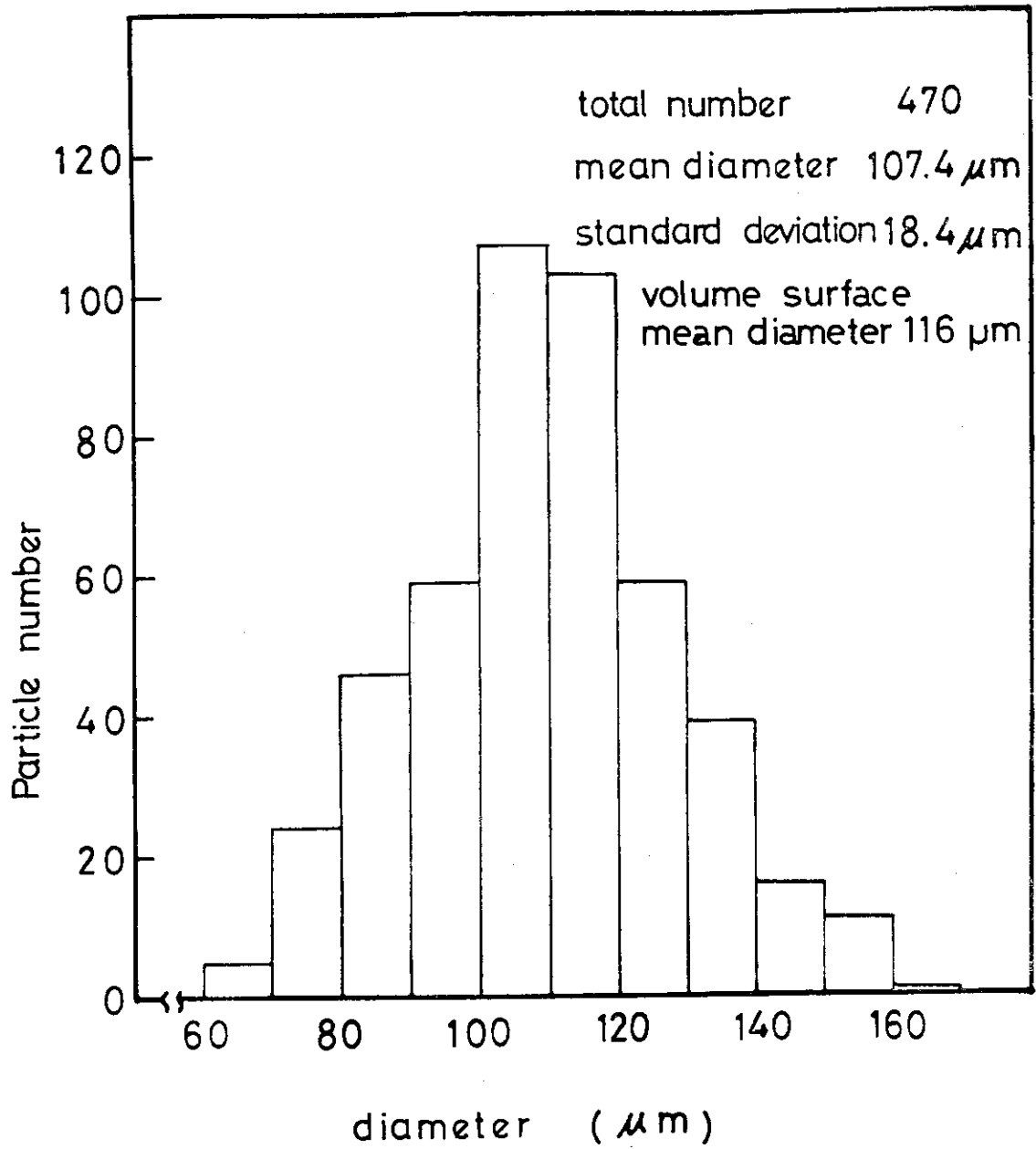


Fig. 21 Particle size distribution of Diaion SK116

Table 11 Properties of Diaion SK116

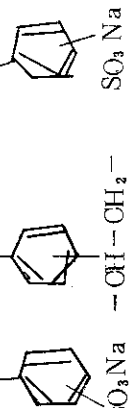
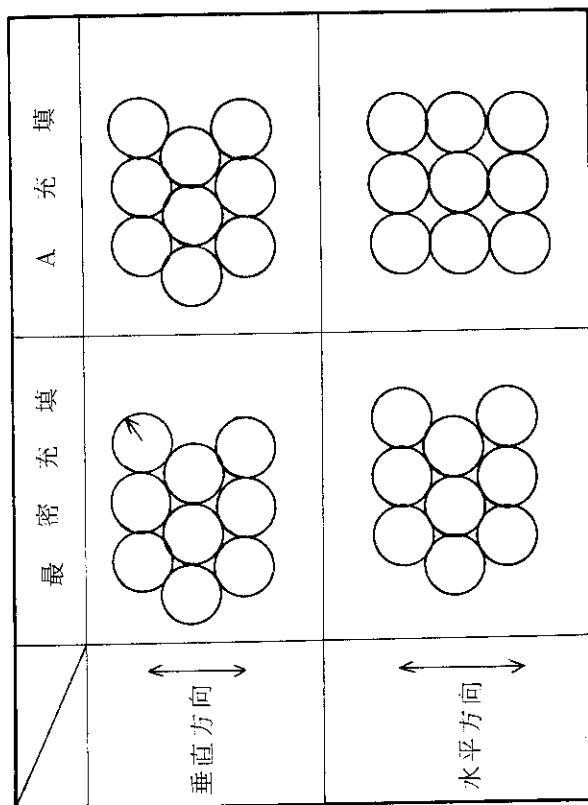
型式	ゲル型
特徴	スチレン系強酸性陽イオン交換樹脂。 有機溶媒，強酸，強アルカリその他還元剤等に安定。 高架橋度品ほど耐酸化性にすぐれる。
構造式	$-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$ 
色および形状	淡黄白色透明球状
見掛密度	865 (g/l)
水分含有率	27~37 (%)
均一係数	1.6以下
耐用温度	120°C以下 (Na・H形)
有効PH範囲	0~14

Table 12 Properties of Ion Exchange Resin Bed (Calculated)

物性 充填構造	空隙率 (ε)	比表面積 (S <sub>b</sub> ) (粒子層の体積基準)	比表面積 (S <sub>v</sub> ) (粒子の体積基準)
最密充填	0.260	2.22/r	3/r
A 充填	0.395	1.81/r	3/r



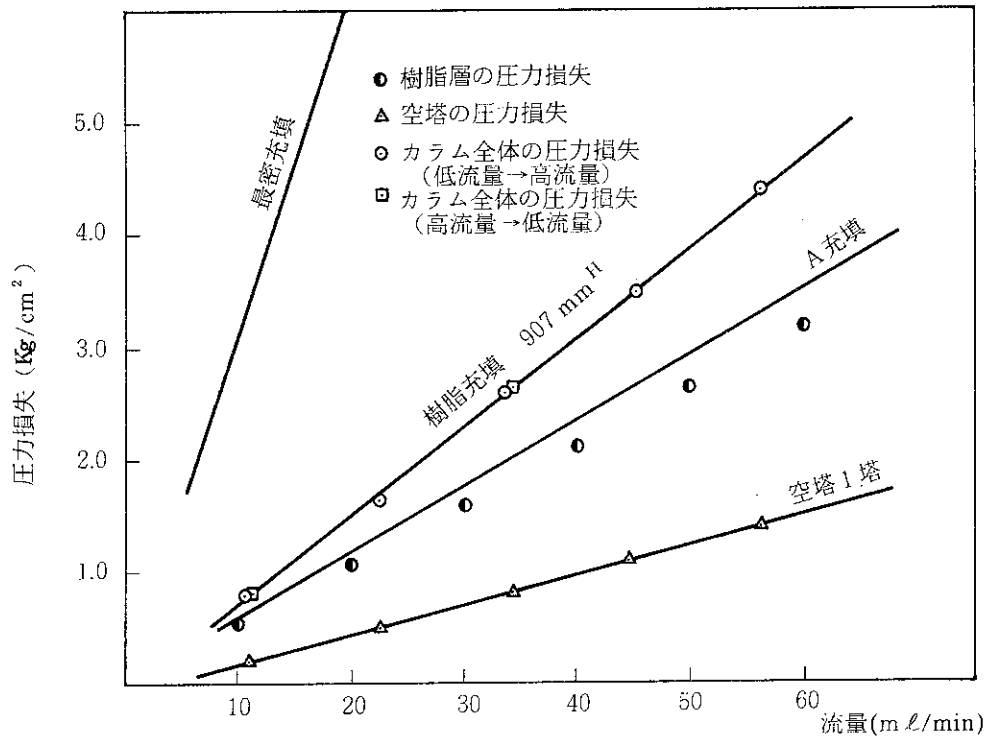


Fig.22 Pressure Drop

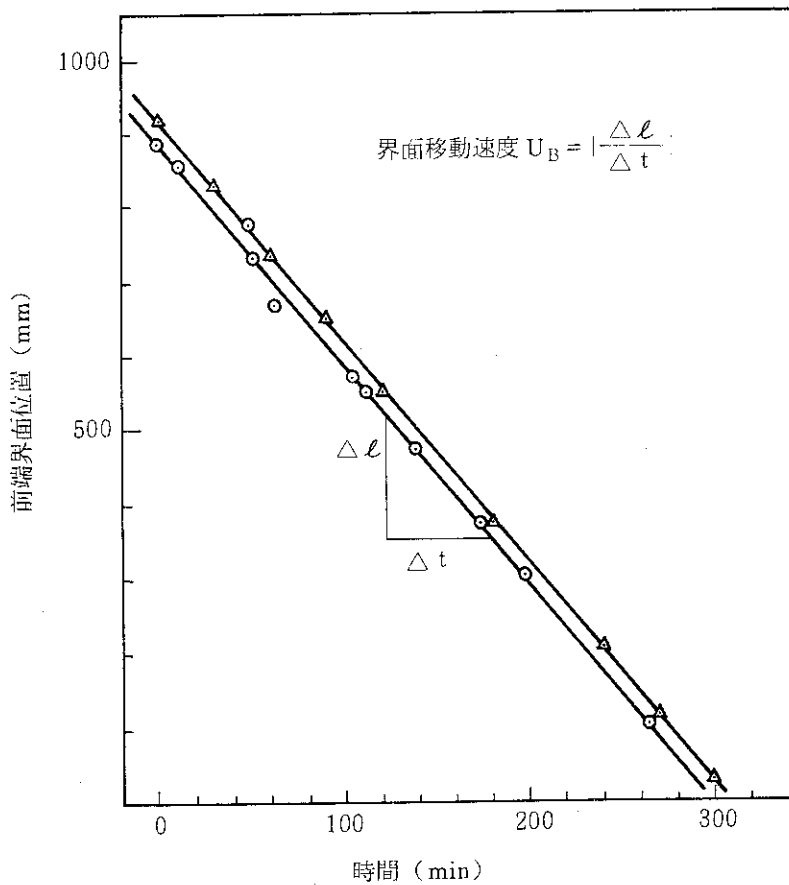


Fig.23 Movement of Front Edge

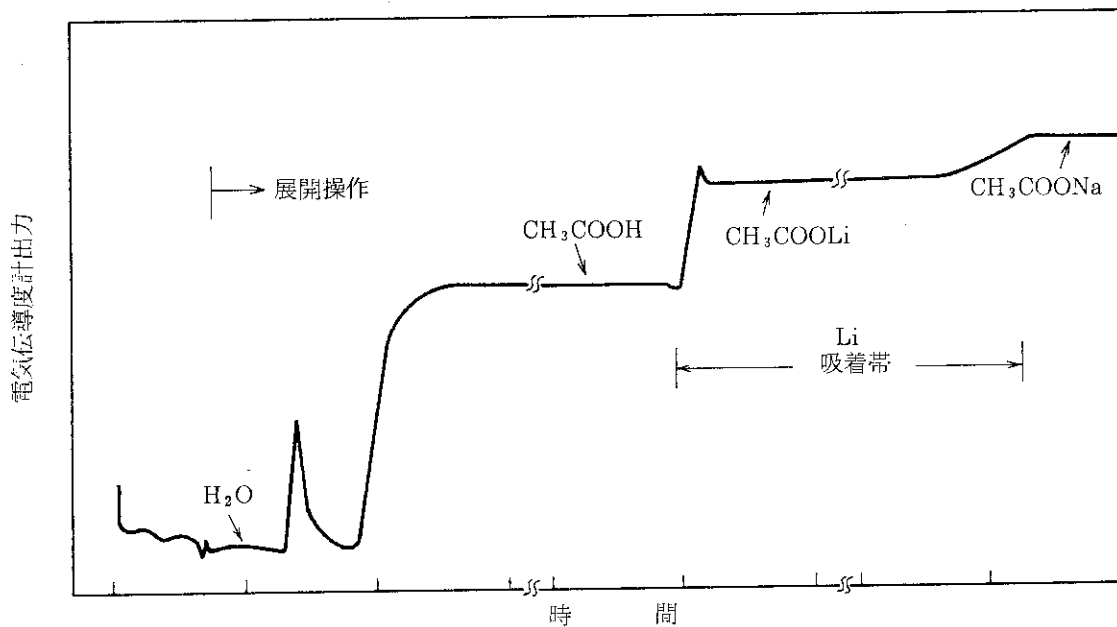


Fig. 24 Electric Conductivity Change of Effluent in Displacement Chromatography

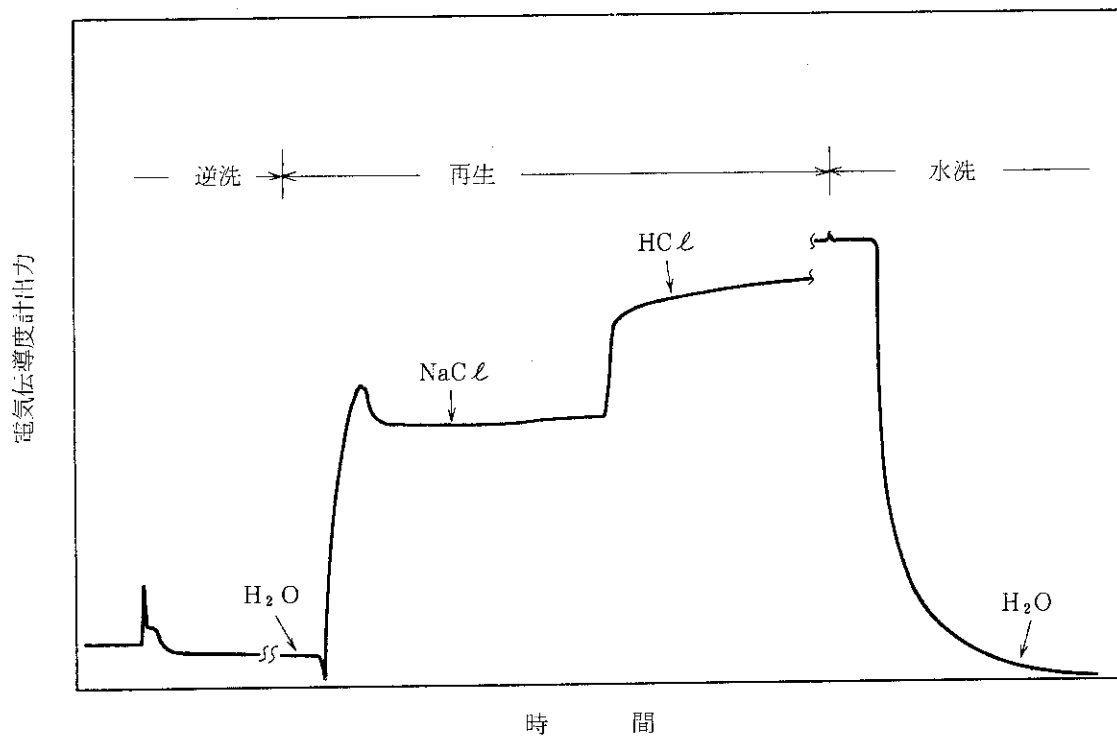


Fig. 25 Electric Conductivity Change of Effluent in Regeneration

## 6. ま と め

置換クロマトグラフィによるリチウム同位体分離プラントの予備的設計およびその経済性の検討、さらに、自動制御方式による連続分離装置の試作・運転について記述した。既往の研究で得られている最もすぐれたデータを使用した試算によれば、十分な経済性が期待できる。また、装置も安定して作動することが明らかとなった。しかしながら、既往の研究には、工学的に十分信頼できるデータは少ない。特に、分離係数、HETP、吸着帯移動速度、交換容量等の関係についての系統的データが非常に少なく、今後、基礎データの拡充をはかると共に連続濃縮による実証試験、および定常・非定常も含めた濃度分布の解析ならびに最適操作条件の検討等を行うことによって、より正確な本法の経済性、工業化実現可能性について研究する必要がある。

## 謝 辞

本研究を実施するにあたって御指導していただき、また、本報告書作成にあたり査読していただいた下川純一燃料工学部長に深い謝意を表します。

なお、本報告書は、53年度に日本原子力研究所、同位体分離研究室が三菱化成工業㈱に委託した「化学交換法による同位体分離システムの調査」の一部分を含んでいる。

## 6. ま と め

置換クロマトグラフィによるリチウム同位体分離プラントの予備的設計およびその経済性の検討、さらに、自動制御方式による連続分離装置の試作・運転について記述した。既往の研究で得られている最もすぐれたデータを使用した試算によれば、十分な経済性が期待できる。また、装置も安定して作動することが明らかとなった。しかしながら、既往の研究には、工学的に十分信頼できるデータは少ない。特に、分離係数、HETP、吸着帯移動速度、交換容量等の関係についての系統的データが非常に少なく、今後、基礎データの拡充をはかると共に連続濃縮による実証試験、および定常・非定常も含めた濃度分布の解析ならびに最適操作条件の検討等を行うことによって、より正確な本法の経済性、工業化実現可能性について研究する必要がある。

## 謝 辞

本研究を実施するにあたって御指導していただき、また、本報告書作成にあたり査読していただいた下川純一燃料工学部長に深い謝意を表します。

なお、本報告書は、53年度に日本原子力研究所、同位体分離研究室が三菱化成工業㈱に委託した「化学交換法による同位体分離システムの調査」の一部を含んでいる。



## REFERENCES

1. J.H.Coates, J.Aubert, J.C.Guais, G.Lonchampt and M.Mathieu, Nucl.Eng.Int. Oct., 49(1980).
2. 世古真臣, 三宅哲也, 武田邦彦, 日本原子力学会誌, 20 (8), 547 (1978).
3. 三宅哲也, 化学経済, 10月号 17 (1978).
4. M.Seko, T.Miyake, K.Inada and K.Takeda, Trans.Am.Nucl.Soc., 33, 465(1979).
5. 世古真臣, 三宅哲也, 武田邦彦, 稲田孝次, 化学工学, 44 (3), 168 (1980).
6. 清水正己, 原子力工業, 23 (6), 30 (1977).
7. E.Roth, 日本原子力学会誌, 12 (2), 80 (1970)
8. Y.Yoneda, T.Uchijima and S.Makishima, J.Phys.Chem., 63 2057(1959).
9. A.A.Palko, Ind.Eng.Chem. 51, 121(1959).
10. 相田昌男, 佐久間洋一, 野村雅夫, 垣花秀武, 日本原子力学会誌 19 (9), 614 (1977).
11. H.Kakihana, J.Chromatog., 102, 47(1974).
12. 佐久間洋一, 相田昌男, 垣花秀武, 日本原子力学会誌. 19 (11), 782 (1977)
13. R.W.McIlroy and F.C.W.Pummary, Proc.Symp.on Isotope Separation, Amsterdam, 1957, p178.
14. F.H.Spedding, J.E.Powell and H.J.Svec, J.Amer.Chem.Soc., 77, 6125(1955).
15. W.Spindell and T.I.Taylor, J.Chem.Phys., 24, 626(1956).

16. H.G.Thode and H.C.Urey, J.Chem.Phys., 7, 34(1939).

17. T.I.Taylor and W.Spindel, Proceedings of the International Symposium on Isotope Separation, Amsterdam, 1958, p158.

18. G.M.Begun, J.S.Drury and E.F.Joseph, Ind.Eng.Chem., 51, 1035(1959).

19. E.U.Monse, W.Spindel, L.N.Kauder and T.I.Taylor, J.Chem.Phys., 32, 1557(1960).

20. E.U.Monse, T.I.Taylor and W.Spindel, J.Phys.Chem., 65, 1625(1961).

21. L.N.Kauder, T.I.Taylor and W.Spindel, J.Chem.Phys., 31, 232(1959).

22. M.J.Stern, L.N.Kauder and W.Spindel, J.Chem.Phys., 36, 764(1962).

23. L.L.Brown and G.M.Begun, J.Chem.Phys., 30, 1206(1959).

24. T.I.Taylor and J.C.Clarke, J.Chem.Phys., 31, 277(1959).

25. S.C.Saxena and T.I.Taylor, J.Phys.Chem., 66, 1480(1962).

26. A.Narten and T.I.Taylor, J.Phys.Chem., 65, 1877(1961).

27. K.Aoyama, K.Ishida, T.Aoyama, S.Tamura, N.Morito, I.Omura, N.Saito and K.Motoyama, J.At.Energy Soc.Japan, 4, 700(1962).

28. A.A.Palko, J.S.Drury and G.M.Begun, J.Chem.Phys., 64(4), 1828(1976).

29. G.N.Lewis and R.T.MacDonald, J.Am.Chem.Soc., 58, 2519(1936).

30. H.L.Johnston and C.A.Hutchison, J.Chem.Phys., 8, 869(1940).

31. L. Perret, I. Rozand and E. Saito, Proceedings of the Second United Nations International Conference in the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 1958, Vol. 4, p595.
32. G. J. Arkenbout, A. J. H. Boerboom and W. M. Smit, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 70, 658 (1966).
33. A. J. Van Bennekom, G. J. Arkenbout and W. M. Smit, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 71, 215 (1967).
34. K. Okuyama, I. Okada and N. Saito, J. Inorg. Nucl. Chem. 35, 2883 (1973).
35. I. Okada and N. Saito, J. Nucl. Sci. Technol., 11, 314 (1974).
36. A. Klemm, Proc. Symp. on Isotope Separation, Amsterdam, 1957, p275.
37. M. M. Benarie, J. Inorg. Nucl. Chem., 18, 32 (1961).
38. G. A. Kuipers and D. B. Trauger, K-1111 (1954).
39. C. C. Haws, ORNL-1341 (1952).
40. D. B. Trauger, J. J. Keyes, Jr. and G. A. Kuipers, Proc. Symp. on Isotope Separation, Amsterdam, 1957, p350.
41. T. I. Taylor and H. C. Urey, J. Chem. Phys., 6, 429 (1938).
42. E. Glueckauf, K. H. Barker and G. P. Kitt, Disc. Faraday Soc. London, 7, 199 (1949).
43. R. E. Blanco, A. H. Kibby, J. F. Land and J. T. Roberts, ORNL CF-53-11-47 (1953).
44. J. H. Gross, AECD-2952 (1950).
45. M. H. Studier, J. K. Brody and J. I. Mech, ANL-5450, p23 (1953-1955).
46. J. I. Bregman, Ann. N. Y. Acad. Sci., 57, 125 (1953).
47. 垣花秀武, 成田耕造, 最新イオン交換樹脂, 広川書店, P 108 (1960)。
48. 垣花秀武, 野村昭之助, 福富博, 大滝仁志, 山崎一雄, 日本原子力学会誌 1 (1), 46 (1959)

49. 垣花秀武, 日本化学雑誌, 89 (8), 734 (1968).
50. 垣花秀武, 森 芳弘, 星野忠弘, 日本原子力学会誌, 6 (2), 65 (1964)
51. 平井昭司, 垣花秀武, 日本原子力学会誌, 18 (6), 373 (1976).
52. D.A.Lee, J.Chem.Eng.Data 6(4), 565(1961).
53. D.A.Lee and G.M.Begun, J.Am.Chem.Soc., 81, 2332(1959).
54. D.A.Lee, J.Am.Chem.Soc., 83, 1801(1961).
55. D.A.Lee and J.S.Drury, J.Inorg.Nucl.Chem., 27, 1405(1965).
56. D.A.Lee, J.Phys.Chem., 64, 187(1960).
57. R.Linder and T.Bergdall, Z.Elektrochem., 64, 919(1960).
58. 垣花秀武, 野村昭之助, 森 芳弘, 日本原子力学会誌, 3 (11), 849 (1961)
59. D.Nandan and A.R.Gupta, Indian J.Chem., 16A, 256(1978).
60. Z.Hagiwara and Y.Takakura, J.Nucl.Sci.Technol., 6(3),  
153(1969).
61. Z.Hagiwara and Y.Takakura, J.Nucl.Sci.Technol., 6(5),  
279(1969).
62. Z.Hagiwara and Y.Takakura, J.Nucl.Sci.Technol., 6(6),  
326(1969).
63. Z.Hagiwara, J.Nucl.Sci.Technol., 6(9), 508(1969).
64. Z.Hagiwara and Y.Takakura, Recent Developments in Mass  
Spectroscopy: Proceedings of the International Conference  
on Mass Spectroscopy, Kyoto, Sep.8-12, 1969 (K.Ogata and  
T.Hayakawa, eds.) University of Tokyo Press.
65. J.E.Powell, J.Inorg.Nucl.Chem., 24, 183(1962).