イオン交換体の展望

清水 博*

Hiroshi SHIMIZU*

I. イオン交換体発展の歴史

イオン交換樹脂、イオン交換膜、イオン交換液等のイオン交換体とその応用および装置等の発展の歴史は概略下記のようなものである（無機質イオン交換体は省略する）。

1845 Thompson, Way らが土壌に肥料を与えると、アンモニアが土壌粒子と交換して吸着されることを認め、イオン交換が物理化学的現象として初めて認められた。

1850 Thompson, Way らが土壌中のアルミニウムシリケートが当量のイオン交換、選択的イオン交換を起こすことを認め、またイオン交換体が珪酸塩とアルミニウムから合成されることを報告。イオン交換現象の組織的研究と合成イオン交換体の研究の始まり。

1858 Eichorn が陽イオン交換の可逆性を発見。

1876 Lemberg が Leucite ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$) による可逆的 K~Na 交換を研究し、イオン交換体の工業的応用の端緒を開いた。

1905 Gans が天然および合成ゼオライトによる工業的硬水軟化とシロ糖溶液の処理を行なった。

1926 Michaelis がコロジオン膜を変成した両性極性膜を作製し、選択的イオン透過現象が毛細孔によるふるい効果と膜の荷電によることを見出した。

1927 Fischer, Fuchs らが褐炭や腐植土 Na 塩による陽イオン交換と硬水軟化の応用を研究。有機質イオン交換体研究の始まりで、やがて石炭交換体の研究に発展した。

1935 Adams, Holmes らが、多価フェノール類とホルムアルデヒドとの縮重合物粒子が塩類水溶液と陽イオン交換し、またアニリンや *m*-フェニレンジアミ

ンとホルムアルデヒドとの縮重合物粒子が硫酸を吸着することを発見。イオン交換樹脂研究の始まり。

1936 Myer, Sievers および Teorell らが極性コロジオン膜による選択的イオン透過現象を定量的に研究し、Donnan 膜平衡に基づく Myer-Teorell の膜電位差理論を提示。

1938 ドイツの I.G. 社がイオン交換樹脂 Wofatit の工業生産を開始。工業的イオン交換樹脂生産の始まり。フランスの ACFI 社がイオン交換樹脂による複床式脱塩水製造装置を稼動した。

1940 米国の Resinous Products & Chemical 社（今の Rohm and Haas 社）がイオン交換樹脂 Amberlite の工業生産を開始。

日本で、京都大学小田教授、三菱化成などがイオン交換樹脂の研究を開始。

1942 山口、田島らが尿素樹脂膜、チオ尿素樹脂膜が陰イオン透過性であり、フェノール樹脂膜が陽イオン透過性であることを膜電位の測定から見出した。合成樹脂膜による膜現象研究の始まり。

Unruh, Yackel, Kenyon らが綿を酸化剤で処理してカルボキシル基を有する陽イオン交換綿を得た。イオン交換繊維研究の始まり。

1944 G.E. 社の D'Alelio がスチレン系およびアクリル系イオン交換樹脂を發明、現在のイオン交換樹脂の基盤をつくった。

I.G. 社の Griessbach が水中酸素を除去する多価フェノールとアルデヒドの縮重合物を發明。酸化還元樹脂研究の始まり。

第二次世界大戦中米国、ドイツなどでイオン交換樹脂を水処理、ベンベルグ工場廃水から銅の回収、キニーネの抽出精製、希土類元素の分離抽出、61番元素 Promethium の単離などに実用し、用途が急速に拡大。日本では、イオン交換樹脂を用いた海水飲用化剤、ロケット燃料製造用の脱塩水製造等の研究開発がなされていた。

* オルガノ株式会社 ()

* Organo Co., Ltd. ()

- 1946 Rohm & Haas 社がスチレン系強酸性陽イオン交換樹脂の工業生産を開始。スチレン系イオン交換樹脂の時代が始まった。
- 陰イオン交換樹脂粉末を胃かいようの薬に使用。
イオン交換樹脂製剤の始まり。
- Skogseid がカリウム選択性樹脂を研究。キレート樹脂開発の始まり。
- 1947 日本化成工業（現在の三菱化成工業）が縮重合系イオン交換樹脂ダイヤイオン K, A の工業生産を開始。
- 1948 Rohm & Haas 社がスチレン系第4アンモニウム型強塩基性陰イオン交換樹脂の工業生産を開始し、純水製造が始めて可能となった。またアクリル酸系弱酸性陽イオン交換樹脂の生産も開始して、強酸性、弱酸性、強塩基性、弱塩基性の基本的4種類の良質のイオン交換樹脂が出揃い、広範囲の溶液処理の実用化時代が始まった。これ以来、旧来の無機質交換体や石炭交換体は急速に姿を消した。
- Smith, Page らが有機溶媒中のアルキルアミンが強酸をよく結合し、弱塩基性陰イオン交換樹脂に似ていることを指摘。アニオン交換液応用の始まり。
- 1950 米国で混床式純水装置がテレビジョンのブラウン管製造工程に初めて実用された。
- 米国でイオン交換樹脂によるストレプトマイシンとネオマイシンの抽出精製が工業化された。
- Juda, McRae らが合成イオン交換膜を発表し、Wyllie はイオン交換樹脂とポリスチレン粉末の不均質膜を作製。また日本で田島、小坂がアニリン樹脂膜を作製して膜電位の研究を行なった。これらは合成イオン交換膜発展の端緒となった。
- 1951 オルガノが世界最大規模の混床式純水製造装置(600 t/d)を実用化した。日本における本格的イオン交換装置普及時代が始まり、米国からスチロール系イオン交換樹脂の大量輸入が始まった。
- 1952 米国でイオン交換樹脂によるウラニウム抽出装置が稼動。イオン交換樹脂の湿式冶金への用途が開けた。
- Ionics 社がイオン交換膜 Permionic (Nepton) の生産を開始。
- 1953 オルガノが大型混床式ブドー糖液精製装置(ブドー糖 30 t/d)を工業化した。またホルマリン精製装置を実用化した。日本における水処理以外のイオン交換樹脂の工業用途開拓の始まり。
- Ionics 社がイオン交換膜によるかん水脱塩装置を実用化した。イオン交換膜による電気透析法の工業化の始まり。
- 1955 米国で原子力潜水艦に混床式純水製造装置が搭載された。原子炉用水処理へのイオン交換装置利用の始まり。
- オルガノが大型の甘シ糖液脂色精製装置を完成した。イオン交換樹脂精糖法時代の始まり。
- 1956 米国でイオン交換樹脂による大規模な希土類分離装置が稼動を開始。
- 三菱化成工業がスチレン系陽、陰イオン交換樹脂ダイヤイオンの国産を開始。
- 旭化成工業が流動層式連続イオン交換装置をベンベルグ系製造工程の紡糸廃液からのアンモニアの回収に実用化した。連続式イオン交換装置の始まり。
- オルガノがイオン交換樹脂によるクロムメッキ工程のクロム酸溶液精製装置を実用化した。これらは日本におけるイオン交換樹脂による廃水処理の始まりである。
- 1957 陰イオン交換液による工業的ウラン抽出装置稼動。東京有機化学工業がイオン交換樹脂アンバーライトの国産を開始。
- オルガノが電子工業用の高純度純水(抵抗率 1000 万 $\Omega \cdot \text{cm}$ 以上)製造装置を設置。日本における超純水製造装置の始まり。
- 1959 Dow Chemical 社がスチレン系でイミノ酢酸型の重金属選択性キレート樹脂の提供を開始。
- オルガノと日本甜菜製糖が甜菜からソフトシュガーを直接生産するイオン交換製糖方式を実用化した。
- 1960 Rohm & Haas 社が macroreticular 型 (MR 型) イオン交換樹脂の生産を開始。
- 旭硝子がイオン交換膜セレミオンの製造工場を設置。以後、旭化成工業(アシプレックス)、徳山曹達工業(ネオセプタ)もイオン交換膜の生産を開始。
- 旭硝子がイオン交換膜による海水濃縮装置を設置。以後、旭化成工業、徳山曹達工業も同様装置を設置し、イオン交換膜製塩法の時代が始まった。
- 米国でイオン交換膜による燃料電池が開発され、人工衛星アトラスにのせて宇宙に発射された。
- 1961 旭化成工業が大型のイオン交換膜によるかん水脱塩装置を米国に設置。
- 1962 Rohm & Haas 社が非水液および触媒用のイオン交換樹脂 Amberlyst の生産を開始。
- 米国の Graver 社が微粉イオン交換樹脂 Powdex Resin を製造し、イオン交換濾過方式を開発した。

1963 オルガノと旭化成が大型の移動床式(連続式)純水製造装置を実用化した。

オルガノがイオン交換樹脂による画期的なヨウ素製造方式を完成し、従来の活性炭法は姿を消した。

1964 北越炭素工業が多孔性の両性吸着樹脂の製造を始めた。

1965 Rohm & Haas 社が N-メチルグルカミン型硼素選択吸着性キレート樹脂の製造を始めた。

Rohm & Haas 社がイオン交換樹脂によるかん水脱塩方式(Desal Process)を開発した。

1966 Rohm and Haas 社がコロイド状シリカを除去する超 MR 型強塩基性陰イオン交換樹脂を開発した。

Rohm and Haas 社がポリスチレン等を母体とする MR 型多孔性の合成高分子吸着剤の生産を始めた。

1967 三菱化成工業がスチレン系の一連のポーラス形イオン交換樹脂の製造を始めた。

Rohm and Haas 社が複層床式脱イオン方式を開発した。

1968 Rohm and Haas 社が直径 $0.5\sim 1.5\mu$ の超微粒イオン交換樹脂と超微粒合成高分子吸着剤を開発した。

Rohm and Haas 社が MR 型で α -ブチルハイドロキノン型の酸化還元樹脂を開発した。

オルガノが大型の複層床式純水製造装置を実用化した。

1969 オルガノが原子力発電所の放射性水処理に混床式純水装置およびイオン交換濾過装置を実用化した。

1971 三菱化成工業がスチレン系でイミノジ酢酸型の重金属選択性キレート樹脂の製造を始めた。

1972 オルガノが微粒合成高分子吸着剤による大型クロマトグラフ分離装置を設置した。

オルガノがイオン交換樹脂と逆浸透装置を組合わせたパイロゼン除去無菌純水装置をはじめて実用化した。

II. 業界の状況

1. イオン交換樹脂 イオン交換樹脂は米、日、西独、仏、英、蘭、伊、ソ連、東独で工業生産され、ハンガリー、中国でも製造されている。

米国では最も大量に生産され、Rohm and Haas 社(Amberlite, Amberlyst), Dow Chemical 社(Dowex), Diamond Shamrock 社(Duolite), Sybron 社(Ionac)

の4社が製造している。Amberlite は最も古く、1940年から製造が開始され、日、仏、英でも製造され業界のトップを占めている。()内は銘柄を示す。

日本では三菱化成工業(ダイヤイオン)と東京有機化学工業(アンバーライト)の2社が製造している。

ダイヤイオンは戦後1947年から工業的な製造が開始され、1956年からスチレン系に切替えて生産が行なわれている。

Amberlite は日本オルガノ商会(現在のオルガノ)が1951年から輸入を始め、純水製造をはじめ葡萄糖やショ糖の精製などの工業用途の開発を他に先がけて意欲的に進めた結果、日本におけるイオン交換樹脂の需要が急速に伸長し、1957年からは Rohm and Haas 社と日産化学(現在は東亜合成化学)およびオルガノ、三洋貿易の4社の合弁会社(東京有機化学工業)でアンバーライトの生産が開始された。

なお Duolite を Diamond Shamrock 社と住友化学の技術提携により1973年から日本で製造する計画がある。ドイツでは、1938年に世界に先がけて、I.G. 社が Wofatit というイオン交換樹脂の工業生産を開始した。しかし戦後東西ドイツに分れたので、西独では Farbenfabriken Bayer 社がその技術を受け継いで Lewatit を製造し、東独では、Wofatit を製造していた元 I.G. 社 Wolfen 工場で、VEB Farbenfabrik Wolfen が Lewatit を製造している。

フランスでは、米国 Rohm and Haas 社の子会社の Minoc 社(Amberlite)と Dia-Prosim 社(Allassion)が生産している。

英国はイオン交換樹脂研究の発祥の地であるが、工業生産が遅れ、Permutit 社(De Acidite, Zeo-Karb, Zerolit 等)と、米国 Rohm and Haas 社の子会社の Lennig Chemicals 社(Amberlite)が現在生産している。

オランダは Imacti 社(Imac, Asmit)が、イタリアは Montecatini Edison 社(Kastel)と Rohm and Haas 社の子会社の Filital Industrie Chimiche 社(Amberlite)がそれぞれ製造している。

ソ連では、多くの種類のイオン交換樹脂が発表されているが、それらがどの程度工業生産されているかは明らかでない。

中国では最近スチレン系イオン交換樹脂が製造され、火力発電所で実用されているのを見たが、まだ量産するまでには到っていないようである。

ハンガリーでは、Varion というイオン交換樹脂が製造され実用されているようであるが、どの程度工業生産されているかは明らかでない。

日本におけるイオン交換樹脂の需要は年々増加し、輸入数量は停滞して国産数量が増加する傾向にある。一方輸出の方は漸次増加の傾向にある。化学工業調査会の調査資料¹⁾によれば、各銘柄についての年間の販売量または生産実績は次のようであるといわれている。

ダイヤイオン	三菱化成	5,000~5,500 m ³ /年 (生産実績)
Amberlit	Rohm and Haas 社	4,000~4,500 m ³ /年 (販売量)
アンバーライト	東京有機化学工業	(70~75% 国産)
Dowex	Dow Chemical 社	3,000~4,000 m ³ /年 (販売量)
Duolite	Diamond Shamrock 社	1,000~1,200 m ³ /年 (販売量)
	(1973年から住友化学で 2,000 m ³ /年の設備で国産化計画あり)	
Ionac	Sybron 社(旧パームチット社)	500 m ³ /年 (推定販売量)
Lewatit	Bayer 社	200 m ³ /年 (推定販売量)
Kastel	Montecatini Edison 社	50 m ³ /年 (輸入販売量)
Imac	Imacti 社	40 m ³ /年 (輸入販売実績)

以上の合計値は約 14,000~16,000 m³/年 となるが、これは実際の需要量よりは過大であると思われる。

2. イオン交換膜 イオン交換膜は、主として米国と日本で工業生産の研究が行なわれ、米国では現在 Ionics 社 (Nepton) AMF 社 (Amfion) などが製品を製造しているが、日本の製品は最も評判がよく、世界で高く評価されている。

日本では、1960年に旭硝子(セレミオン)がイオン交換膜の製造工場を建設したのに続いて、1961年には旭化成工業(アシプレックス)、1965年には徳山曹達(ネオセプタ)がそれぞれ製膜工場を建設した。

年産能力は、徳山曹達 15 万 m² 対、旭硝子 12 万 m² 対、旭化成 7 万 m² 対で、稼働率は通常 70~80%といわれている。製品は製塩用海水濃縮に大量に使用されており、またかん水の淡水化にも用いられ、輸出は逐次伸びる傾向にある。

III. 新しいイオン交換体

Rohm and Haas 社が 1960 年から製造を始めた一連の macroreticular 型 (MR 型) イオン交換樹脂 (MR 型 Amberlite シリーズ) は、平均孔径 250~1400 Å, 比表面積 25~60 m²/g, 気孔率 0.3~0.5 ml/ml を有し、高分子物質の吸着性、物理的強度や耐酸化性の増大、非水液やガス処理を可能とするなどの点で画期的なものである。現在この MR 型樹脂は世界中で広く使用されて、イオン交換樹脂の有機物汚染のトラブルを解消するのに大変役立っている。MR 型樹脂は物理的にも非常に丈夫であるところから、移動床式の連続イオン交換装置や火力発電所の復水処理などには専ら MR 型樹脂が使用され

ている現状である。初期の移動式装置には通常のゲル型樹脂が用いられたため、樹脂の破碎と磨耗が激しく、ほとんど運転が不能となる事故が続出したが、MR 型樹脂と取りかえることによってトラブルを解消した。MR 型樹脂は一般に無機質イオンに対する再生効率が低く、再生剤を過剰に必要とする傾向があるが、逐次改良されて、MR 型樹脂の特性をほとんど保持したまま再生容易なものとしたものが逐次製品化されている。また最近では更に 2.5~23 μ の巨孔径を有する超 MR 型陰イオン交換樹脂 (Amberlite IRA-938) も製造販売されるようになったが、この樹脂はコロイドシリカやコロイド状の金属酸化物などを完全に近く除去する能力がある。

三菱化成工業においても、1967年よりマクロポアを有し、4~28% の種々の架橋度を有する一連のポーラス型イオン交換樹脂 (ダイヤイオン PK, PA シリーズ) の製造を始めた。

東京有機化学工業では 1963 年から一連の新しいイオン交換樹脂 (アンバーライト XT シリーズ) の製造を始め、物理的強度を改良した強酸性陽イオン交換樹脂で、現在世界的な標準品となっているアンバーライト IR-120 B (日本以外では Amberlite IR-120) を始めとして、アミノ酸、核酸、抗生物質等の抽出、分離、精製用、稀土類元素の精製分離用、甜菜糖汁冷脱塩用等に特に適合した強酸性陽イオン交換樹脂、ならびにアミノ酸や核酸の抽出精製用、高色度シロ糖液の脱色用等に特に適合した強塩基性陰イオン交換樹脂の生産を行ない、すでに大量に実用されている。これからは特定の用途に最も適合した樹脂を製造する時代になると考えられる。

イオン交換樹脂の耐熱性や放射能に対する耐久性を向上させる要求は年々高まってきている。

耐熱性の向上については、たとえば強酸性陽イオン交換樹脂においては、通常のゲル型樹脂は 120°C が最高操作温度であるが、MR 型樹脂 (Amberlite 200) ではそれが 150°C に向上し、さらに 175~200°C のもの (Amberlite XN-1011) も市販されるようになった。

200°C 以上の耐熱性をもつものについては、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体では無理のようであって、高温によって樹脂母体が軟化したり分解せずかつ交換基の離脱が起らない新しい樹脂母体のイオン交換樹脂の研究がなされている^{2,3)}。たとえば、ベンゼンを塩化アルミニウム-塩化銅触媒で重合して得られる *p*-ポリフェニル

は、500°C の耐熱性を有するが、これを濃硫酸や無水硫酸や発煙硫酸でスルホン化して、300°C の耐熱性を有する強酸性陽イオン交換樹脂が得られている (下記)。

強塩基性陰イオン交換樹脂については、第4アンモニウム塩基の分解が樹脂母体の軟化分解に先行して起るので、通常は塩基型で60°C、塩型で80°Cが最高操作温度であって、100°C以上の耐熱性を有するものはまだできていない。

放射能に対する耐久性の大きいイオン交換樹脂はまだ得られていない。現在は無機イオン交換体だけが高放射能レベルに耐えうるものである。

微粒子状のイオン交換樹脂は、クロマトグラフ分離用、Powdex プロセス用、分析用、医薬用等として用いられているが、新たに直径0.5~1.5μの超微粒子状のもの (Amberlite Ultrafine) が製造されるようになった。この樹脂は、従来の直径450μのものに比し反応速度が5~15倍大きく、分散性がよいので、医薬、化粧品、顔料の分散剤等としての用途が期待できるほか、パルプスラリーに添加して良質のイオン交換紙 (分析に用いる) を作ることができる。

イオン交換樹脂に磁性を賦与したものの研究がオーストラリアで行なわれた⁴⁾。γ-Fe₂O₃をポリエチレンイミンとエピクロロヒドリンとを反応させる時に添加して樹脂化させることにより、γ-Fe₂O₃を樹脂でカプセルされた磁性陰イオン交換樹脂が作られた。この樹脂は磁化することにより凝集して迅速に沈降し、かくはんすると再び分散する性質があるので、流動層式イオン交換やコロイドの除去等に用いられる可能性がある。

選択吸着性樹脂としては、ホウ素選択吸着性の樹脂 (Amberlite XE-243) と重金属選択吸着性のキレート樹脂 (Dowex A-1, ダイイオン CR-10) がある。Amberlite XE-243 は MR 型樹脂母体に N-メチルグルカミンを有する弱塩基性樹脂で、原子炉の一次冷却循環水中に添加されるホウ酸の除去、調節に用いられる。Dowex A-1 は以前からあったものであるが、ダイイオン CR-10 は最近製造されたイミノジ酢酸基を有する樹脂で、カドミウム、水銀などの2価イオンを選択的に吸着するので、公害対策に関して注目されている。選択吸着性樹

脂では、吸着物の除去と再生が如何に容易に行なえるかが問題点であろう。

酸化還元樹脂としては、MR 型樹脂を母体とし、これに *tert*-ブチルヒドロキノンと第4アンモニウム基を導入した、反応速度の早いもの (Amberlite XE-239) が製造された。この樹脂は 100 ppb の O₂ を 0~5 ppb にまで除去する能力を有し、低酸素濃度の水を必要とする電子工業、閉鎖回路の防食、原子炉の一次系の脱酸素などに有効に用いられ、MR 型であるため非水液の脱酸素にも使用が可能である。

この外、イオン交換樹脂における MR 型樹脂製造の技術を活用して、一連の合成高分子吸着剤 (Amberlite XAD シリーズ) が製造された。この樹脂には非極性、中程度の極性および極性のもの3つのグループがあり、何れも MR 型の樹脂である。イオン交換樹脂と違い、分子を吸脱着する性質があり、たとえば非極性の樹脂は極性がないかまたは弱い分子の方を樹脂に吸着し、イオンや極性の強い分子は吸着しない性質があって、イオン交換樹脂とは全く逆の性質を持ったものである。MR 型であるので樹脂は多孔性であって広い内部表面積を有している。種々の有機物の抽出、分離、精製などに有効に用いられる用途の非常に広い吸着剤である。この吸着剤を微粒子にして充てんした大型クロマトグラフ装置はすでに日本で稼動を始めており、有機物の分離精製に好成績をあげている。

以上、イオン交換体の展望として、その発展の歴史と最近の状況を述べたが、イオン交換体は反応性をもった特異なプラスチックの時代から、工業やわれわれの生活に不可欠な物質として大きな発展をとげた。今後はその反応性の幅をますます広げ、かつ他のユニットプロセスと組み合わせることによってさらに一段と世の中に役立つものとしたい。 (昭和47年9月5日受理)

文 献

- 1) 調査資料「高分子凝集剤とイオン交換樹脂」, 化学工業調査会 (昭和47年5月)
- 2) W.R. Grace & Co., USP 3,357,931 (Dec. 12, 1967)
- 3) Gulf Research & Development Co., USP 3,376,235 (April 2, 1968)
- 4) N.V. Blesig, et al, International Conference on Ion Exchange in the Process Industries, Society of Chemical Industry, July 1969 (London)