株式会社工業通信

「化学装置」2022 年 10 月号　P47-59

「イオン交換樹脂による分離と適用事例」

室町ケミカル株式会社

化学品事業部　化学品 1 部

出水　丈志

令和4年10月1日発行（毎月1回1日発行）10月号 第64巻第10号

Plant and Process

生産技術専門誌

化学装置

CODEN:KASOB 7
ISSN 0368−4849

10
2022

特 集 次世代プロセス産業におけるデジタル技術の活用

スプレードライヤ用微粒化装置

新型ディスクアトマイザ

シャーペッジ

シャープな粒度分布で生産性向上！

大処理用と小処理用、２つのシャーペッジをラインナップ

大処理用シャーペッジアトマイザ®
処理量：30L/h～100L/h

小処理用シャーペッジアトマイザ®
処理量：14L/h～50L/h

液体の微粒化・乾燥・粒子づくりのエンジニアリング

SPRAY & DRY

大川原化工機株式会社
OHKAWARA KAKOHKI CO., LTD.
https://www.oc-sd.co.jp

〔特集〕 次世代プロセス産業におけるデジタル技術の活用

プラント・工場における設備管理のスマート化
～プラント・工場　常時見守りソリューション～
…… 横河ソリューションサービス　長澤　英治・17

プロセス産業における定期修繕のデジタル化アプローチ
…… 日本能率協会コンサルティング　鐘ヶ江　克則，山崎　辰悟・24

IoT データ管理インフラ「PI System」…… TIS 千代田システムズ　高野　栄二・31

フィルムの透過ヘーズ，うねり等の次世代外観評価 …… 三洋貿易　宮岡　博之・37

【一本記事】

表面繊維化セルロース粒子の開発とその特徴 …… スギノマシン　峯村　淳・43

イオン交換樹脂による分離と適用事例 …… 室町ケミカル　出水　丈志・47

高度な分析技術を駆使した化学機器のトラブル原因解析
～プレート式熱交換器のトラブル原因解析事例～ …… KRI　安松　建郎・60

【技術トピックス】

ろ過材交換不要の砂ろ過浄水装置「シフォンタンク」シリーズ
…… 日本原料　知久　友昭・66

ダメージレス・ナノスラリー調整の製造に最適です。

解砕・分散・乳化・混練/湿式ジェットミル/LSU 2010-P16

電池素材、電子材料、ハイブリッド素材、FPDコート材、インク、医薬・化粧品基材

■原理＜キャビテーション＞■

湿式ジェット・ミル【キャビテーションミル】は、超高圧ノズルジェットによるキャビテーションの剪断・衝撃力で、ナノサイズの破砕、分散や様々なスラリーの均一混練処理を可能にした装置です。

■特長＜簡便・高耐久性＞■

- メディアレス：低粘度から高粘度までの処理対象物を、コンタミフリー・短時間で処理することができます。
- 密閉系：窒素やその他のガス雰囲気での処理が簡単に行えます。
- 圧力制御：サーボ油圧による圧力制御で試料の粘度や濃度に影響されず、設定した圧力で処理することが出来ます。また、200MPa処理時の加圧時間が約2.5秒と長く、効率的に均一処理ができます。
- 可変吸入速度：吸入速度を0～100%(40mm/sec)まで任意に設定でき、高粘度の試料の処理を考慮した設計です。
- 逆止弁・高圧シール：高粘度対応、摩耗やシール性の耐久性の向上など、各所に独自の設計が施されています。

■主な仕様■

- 処理圧力：200MPa（常用最大）
- 処理流量：10L/Hr(200MPa時)
- 外形寸法：700mm(W)×700mm(D)×1,250mm(H)
- 重　　量：約140kg
- 消費電力：約1.5kW/三相200V、20A以上(電源)

■主な用途■

電池素材（太陽電池、燃料電池、二次電池）、電子材料、ハイブリッド素材（無機＋有機）、FPDコート材、インク、無機スラリーの流動化、医薬・化粧品基材、CMPスラリー

キャビテーションミル
LSU 2010-P16

アドバンスト・ナノ・テクノロジィ株式会社
〒353-0003 埼玉県志木市下宗岡4-13-24　Tel:048-485-2738　Fax:048-485-2747
■資料ご請求の方、漏れなくDVD技術資料を差し上げます。
Mail：ant-jp.info@ant-jp.com　URL：http://www.ant-jp.com/

＜資料請求番号　0008＞

◇一本記事

イオン交換樹脂による分離と適用事例

出水　丈志*)

1. はじめに

イオン交換樹脂は，水溶液中に溶存するイオン状の物質を，自身の持つイオンと交換することができる，粒子状の合成有機化合物である。

この特性を利用して，工業用水中に溶存している食塩などのイオン状の物質を除去することで，純水を製造することができる。この他にも，ボイラー用水の製造や火力・原子力発電プラントの水処理，半導体産業用の超純水の製造，食品や医薬品の分離・精製，貴金属の回収や有害金属の除去，各種排水の処理などさまざまな分野で使用されている物質である。

本稿では，イオン交換樹脂に関して，分離の原理や特性，用途などを紹介するとともに，最近の当社の技術動向・製品類について紹介する。

2. イオン交換樹脂による分離の原理

イオン交換樹脂は，水中に存在するイオンを吸着する能力を有する物質である。電解質が水に溶けると＋イオンと－イオンに解離するが，＋イオンか－イオンのどちらかを高分子に化学的に固定したのがイオン交換樹脂である。高分子に結合したイオンの部分を固定イオンと呼ぶと，固定イオンと反対の電荷のイオンと電気的に中和して存在し，このイオンは他のイオンと交換することができる。これがイオン交換現象である（**図 1**）。

具体的には，マイナスに帯電しているスルホン酸基を固定イオンとして有する陽イオン交換樹脂（カチオン交換樹脂）にはプラスに帯電するＨイオンが存在しており，水中に存在するNaイオンとイオン交換反応を行うことができる。プラスに帯電しているトリメチルアミノ基を有する陰イオン交換樹脂（アニオン交換樹脂）にはマイナスに帯電しているOHイオンが存在しており，水中に存在しているClイオンとイオン交換反応を行うことができる。これがイオン交換樹脂によるイオン交換反応の化学的原理であり，化学反応式は以下のように記すことができる。

$$A^{+} + R^{-}B^{+} \rightleftharpoons B^{+} + R^{-}A^{+}$$

（R^{-}はイオン交換樹脂を示す）　　式(1)

ここで一例として，地下水を浄化して純水を作ることを考える。地下水中には，プラスの電気を持つナトリウムイオンやカリウムイオン等と，マイナスの電気を持つ塩化物イオンや硝酸イオン，硫酸イオン等が存在している。ここに，プラスのイオンを吸着可能で，水素イオンを有しているカチオン交換樹脂と，マイナスのイオンを吸着可能で，水酸イオンを有しているアニオン交換樹脂を投入すると，**図 2** に示すように水中のイオンを吸着して不純物の少ない「純水」ができ上がる。

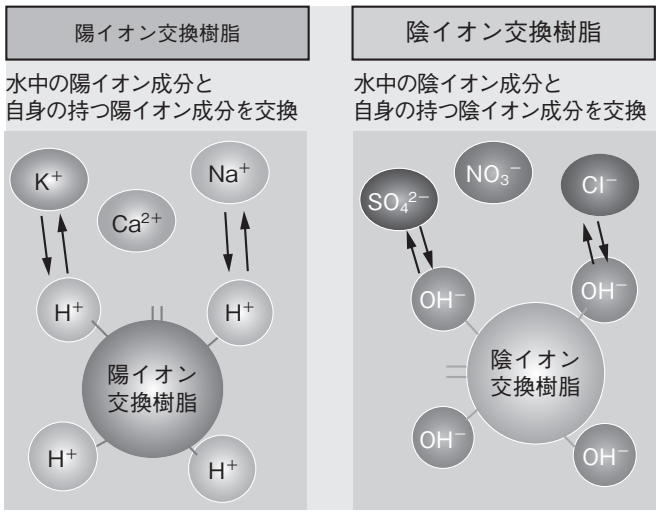


図 1　イオン交換樹脂によるイオン交換反応の概念図

*)IZUMI Takeshi：室町ケミカル株式会社　化学品事業部　化学品 1 部　担当部長
〒101-0062　東京都千代田区神田駿河台 3-4　龍名館本店ビル 5 階
TEL：03-3525-4792　　FAX：03-3526-4807
E-mail：tizumi@muro-chem.co.jp

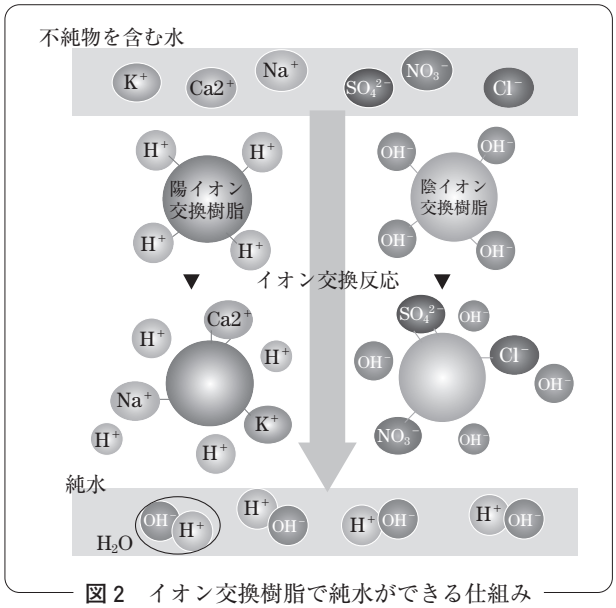


図 2　イオン交換樹脂で純水ができる仕組み

このイオン交換反応は純水を製造することにとどまらず，水中だけでなく溶媒などの液相系でのイオン交換反応や，気体中に存在するイオンとの気相系でのイオン交換反応など，広く行われるものである。

3. 各種イオン交換樹脂の性能と特徴

3-1. イオン交換樹脂の一般的特性

イオン交換樹脂は，主にスチレンとジビニルベンゼン（DVB）を重合した共重合体が用いられる。DVBはポリスチレンを橋架けするためのもので，物理・化学的に安定となる。こうしてできたコポリマー（架橋ポリスチレン）は疎水性であるが，これに交換基を導入すると，親水性になり水を吸収して膨潤する。例えば，コポリマーを濃硫酸中で加熱すると，スルホン酸基（$-SO_3$）が結合して陽イオン交換樹脂（通称，カチオン交換樹脂）を製造することができる。また，クロロメチル化とアミノ化という二段階の反応でトリメチルアミノ基（$-N(CH_3)_3$）が結合して陰イオン交換樹脂（通称，アニオン交換樹脂）を製造することができる。カチオン交換樹脂とアニオン交換樹脂の母体構造は，共通して架橋ポリスチレンを用いることが多く，付与している官能基の構造が異なるのみである。

加えて，イオン交換樹脂の種類としてキレート樹脂がある。配位子に窒素，酸素，イオン，リンのような電子供与元素が複数含まれていると金属イオンを強く結合して錯体を形成する。この特性を利用し，金属イオンと錯形成をすることが可能な官能基をイオン交換樹脂として導入したものであり，特定の金属イオンに対して特異な選択性を有していることから，有用金属の回収などの特殊用途に用いられる。一例として，カチオン交換樹脂の化学的構造を**図 3** に示す。

3-2. イオン交換樹脂の構造

イオン交換樹脂は水を吸収して膨潤し，樹脂相内に細孔ができる。この細孔をミクロポアと呼び，水中に存在するイオンはこの細孔中を拡散してイオン交換が行われる。架橋剤であるDVBを多く使用すると架橋が多く膨潤しにくいミクロポアの小さい樹脂ができ，DVBが少ないとミクロポアの大きい樹脂ができる。DVBの使用割合を架橋度と呼び，一般に

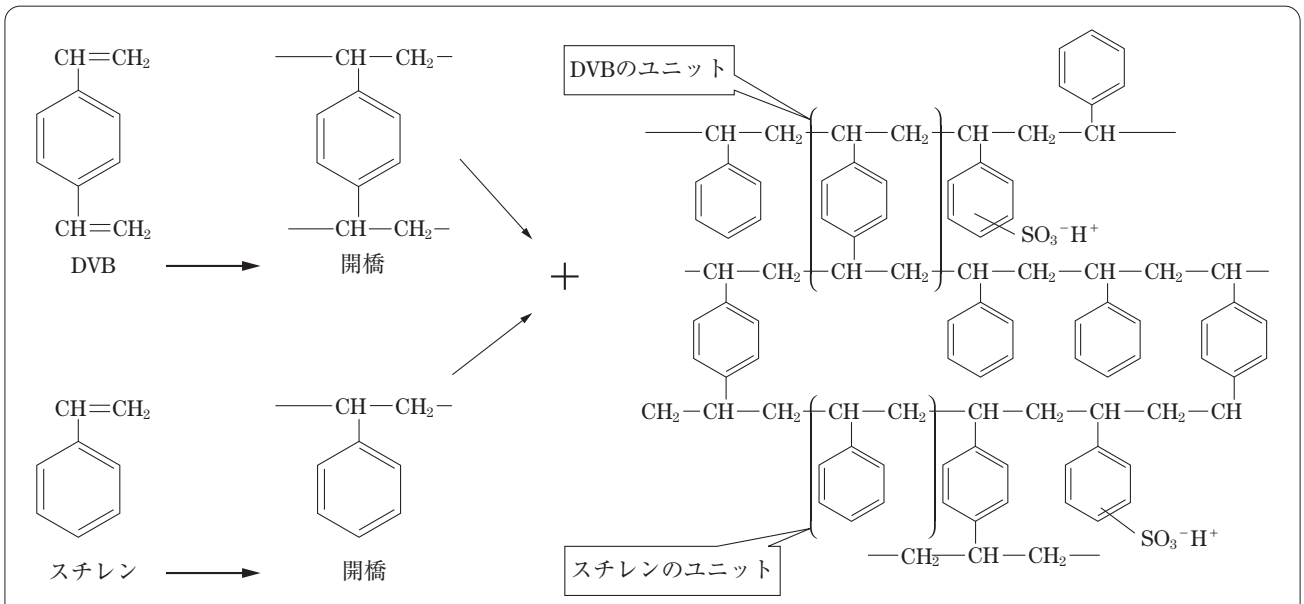


図 3　陽イオン交換樹脂（カチオン交換樹脂）の化学的構造

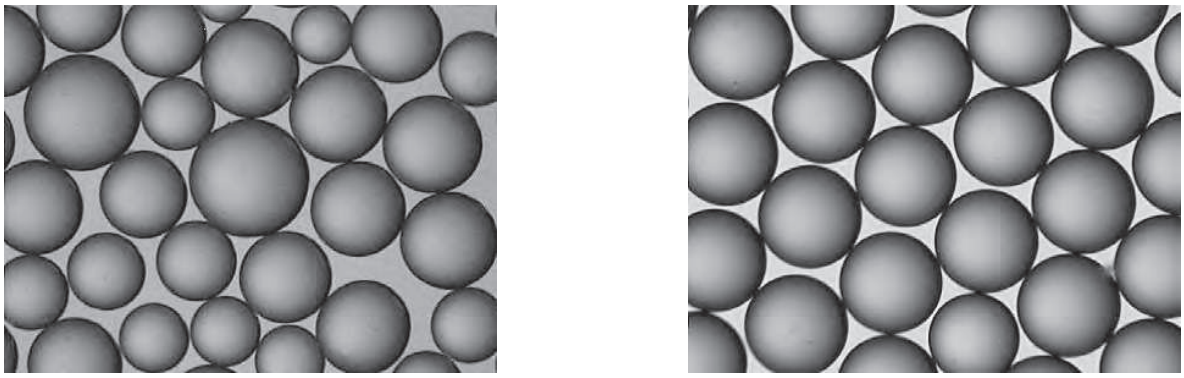


写真 1　イオン交換樹脂の外観（左：ガウス分布，右：均一粒径）

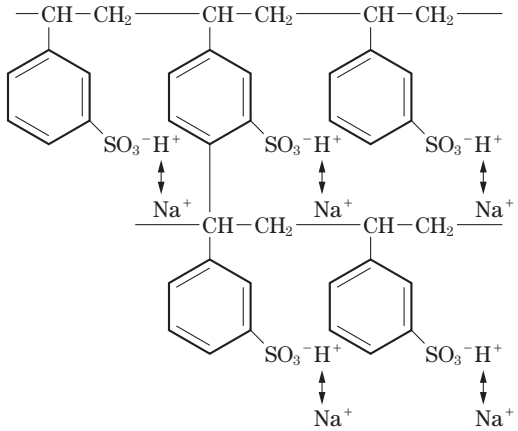
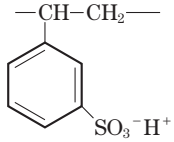
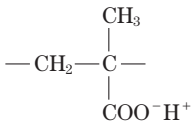
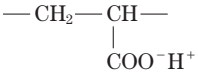


図 4　カチオン交換樹脂のイオン交換原理

表 1　カチオン交換樹脂の分類

イオン交換樹脂	交換基	構造
強酸性カチオン交換樹脂	スルホン酸基	
弱酸性カチオン交換樹脂	カルボン酸基（メタクリル系）	
	カルボン酸基（アクリル系）	

ゲル型樹脂で DVB％が 8％のものを標準架橋度樹脂，これより少ないものを低架橋度樹脂，これより多いものを高架橋度樹脂と呼ぶ。水処理には架橋度 8％もしくは 10％のものを主に使用する。

均質なゲル状に重合して製造したイオン交換樹脂をゲル型樹脂と呼び，これに物理的多孔性（マクロポア）を賦与して製造した樹脂をポーラス型樹脂と呼ぶ。マクロポアは樹脂粒の表面積を大きくしてイオン交換の速度を速くするのに役立つと言われている。また，架橋剤の量を加減すると，多孔性や種々の特性を調節することができる。

例えばイオンを吸着可能な量を表す交換容量は，架橋度が高いイオン交換樹脂や，ポーラス性の低いイオン交換樹脂の方が大きい。一方，イオンの吸着しやすさを表す反応速度は交換容量とは逆に，架橋度が低い樹脂やポーラス性の高いイオン交換樹脂の方が有利である。したがって，どのような特性を主として考えるかによって，使用するイオン交換樹脂は異なる。また，イオン交換樹脂は直径 0.3～1.2mm 程度の球形物質で，**写真 1** に示すように粒径分布が広い範囲であるガウス分布のイオン交換樹脂（写真左）と，ほぼ粒径が揃っている均一粒径分布のイオン交換樹脂（写真右）がある。これらはその用途により使い分けしているが，均一粒径分布のイオン交換樹脂の方が，反応性や再生性など有利な特性を有していることが多い。

3-3. カチオン交換樹脂（陽イオン交換樹脂）

カチオン交換樹脂は，内部にマイナスの電荷の固定イオンを有し，それを電気的に中和するプラスの電荷のイオンが存在している。このプラスイオンは他のイオンと交換することが可能であることから，水中に存在する＋イオンを吸着する目的で広く使用されている。**図 4** にカチオン交換樹脂の構造とイオン交換原理を示す。

カチオン交換樹脂は大別すると 2 種類あり，官能基としてスルホン酸基を有する強酸性カチオン交換樹脂と，カルボン酸基を有する弱酸性カチオン交換樹脂がある。**表 1** に種類とその構造を示す。

強酸性カチオン交換樹脂は幅広い pH 領域で使用でき，どのような＋イオンでも吸着可能であること

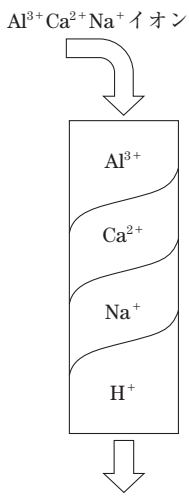


図 5　イオン交換反応例

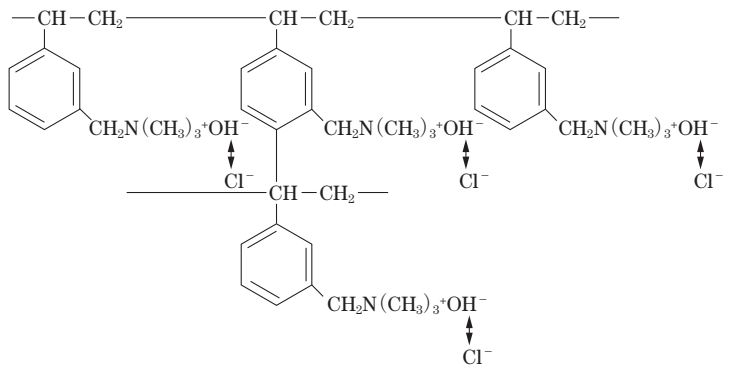


図 6　アニオン交換樹脂のイオン交換原理

から，純水の製造から排水中の金属回収など，汎用性が高く使用される。

この強酸性カチオン交換樹脂は，ポリスチレンの部分を R で表すと $R\text{–}SO_3H$ で表すことができ，スルホン酸基は強酸基であるため水中では pH に関係なく次のように解離する。

$$R\text{–}SO_3H \rightleftarrows R\text{–}SO_3^{-}\text{（固定されたイオン）} + H^{+}\text{（可動できるイオン）} \quad \text{式(2)}$$

可動できるイオンが他の＋イオンと交換するのがイオン交換反応であり，被交換電解質が塩基性か弱酸塩の場合は次のようにイオン交換する。この反応は中和反応であるため，反応しやすくバッチ式でも交換することができる。

$$R\text{–}SO_3H + NaOH \longrightarrow R\text{–}SO_3Na + H_2O \quad \text{式(3)}$$

$$2R\text{–}SO_3H + Ca(HCO_3)_2 \longrightarrow (R\text{–}SO_3)_2Ca + 2H_2CO_3 \quad \text{式(4)}$$

被交換電解質が中性塩の場合は交換反応によって鉱酸ができ，これが逆反応を起こすため，交換平衡が成立する。バッチ式でこの交換を行うと交換平衡が成立し，交換反応を完成することはできない。

$$R\text{–}SO_3H + NaCl \rightleftarrows R\text{–}SO_3Na + HCl \quad \text{式(5)}$$

$$2R\text{–}SO_3H + CaCl_2 \rightleftarrows (R\text{–}SO_3)_2Ca + 2HCl \quad \text{式(6)}$$

イオン交換樹脂はイオンの種類によって交換性にしやすさ・し難さがある。一般に，強酸性カチオン交換樹脂のイオンの選択性は電荷が高いイオンほど交換捕捉しやすく，また水和イオンの小さいもの（原子番号の大きいもの）ほど交換しやすい傾向がある。この傾向は次の順序になる。

強酸性カチオン交換樹脂：$Al^{3+} > Ca^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Mg^{2+} > K^{+} > NH_4^{+} > Na^{+} > H^{+}$

例えば H 型カチオン交換樹脂に Al^{3+}，Ca^{2+}，Na^{+} イオンを含む水を通水すると，**図 5** のように，樹脂層の上部に最も吸着しやすい Al^{3+} の吸着帯が存在し，次に Ca^{2+}，その下層に Na^{+} の吸着帯が存在し，下部にはイオン交換にあずからない H 型の樹脂が存在することとなる。この特性を利用して，水中に存在するイオンが吸着されることになる。

一方，イオン交換反応は可逆性があることから，この特性を活用して「再生」操作が行われる。これは，カチオン交換樹脂のイオン交換反応が進行した時点で，高濃度の薬品を大量に通水することにより，吸着しているイオン種を元の状態に戻す操作である。一般水処理で使用される場合には，H イオンが吸着したカチオン交換樹脂に Na イオンや Ca イオンなどが負荷する。ここに，高濃度の H イオンを含む塩酸や硫酸などの鉱酸を流すことにより，吸着しているイオンを H イオンに戻すことが可能となり，再度，使用できることとなる。

弱酸性カチオン交換樹脂も基本的なイオン交換反応の原理は強酸性カチオン交換樹脂と同様であるが，以下のような特徴がある。

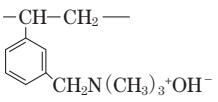
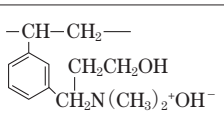
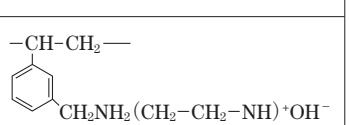
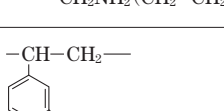
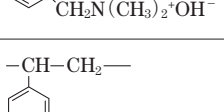
- 単位体積当たりの交換容量が大きい。
- 再生による交換容量の回復がしやすい。
- 酸性領域では使用できない。
- イオンの選択性が小さい。

これらの特性を生かしたうえで，弱酸性カチオン交換樹脂は地下水や水道水中の硬度成分（カルシウム，マグネシウム）の除去など，限定された用途で使用されている。

3-4. アニオン交換樹脂

アニオン交換樹脂（陰イオン交換樹脂）は，内部にプラスの電荷の固定イオンを有し，それを電気的

表 2　アニオン交換樹脂の分類

イオン交換樹脂	交換基	構造
共塩基性アニオン交換樹脂	4級アミン トリメチルアンモニウム基（Ⅰ型）	
	4級アミン ジメチルエタノールアンモニウム基（Ⅱ型）	
弱塩基性アニオン交換樹脂	3級アミン（ポリアミン）	
	3級アミン（ジメチルアミン）	
	1級アミン	

に中和するマイナスの電荷のイオンが存在している。このマイナスイオンは他のイオンと交換することが可能であることから，水中に存在する－イオンを吸着する目的で広く使用されている。**図 6** にアニオン交換樹脂の構造とイオン交換原理を示す。

アニオン交換樹脂は大別すると 2 種類あり，官能基として 4 級アミンを有する強塩基性アニオン交換樹脂と，1～3級アミンを有する弱塩基性アニオン交換樹脂がある。**表 2** にその種類と構造を示す。

強塩基性アニオン交換樹脂は幅広い pH 領域で使用でき，どのような－イオンでも吸着可能であることから，汎用性が高く使用される。

この強塩基性アニオン交換樹脂は，ポリスチレンの部分を R，4 級アンモニウム基を N で表すと R–NOH で表すことができ，4 級アンモニウム基は強塩基であるため水中では pH に関係なく次のように解離する。

$$\text{R–NOH} \rightleftharpoons \text{R–N}^+\text{（固定されたイオン）} + \text{OH}^-\text{（可動できるイオン）} \quad \text{式(7)}$$

可動できるイオンが他の－イオンと交換するのがイオン交換反応であり，被交換電解質が強酸性か弱酸塩の場合は次のようにイオン交換する。この反応は中和反応であるため，反応し易くバッチ式でも交換することができる。

$$\text{R–NOH} + \text{HCl} \longrightarrow \text{R–NCl} + \text{H}_2\text{O} \quad \text{式(8)}$$

$$\text{R–NOH} + \text{NH}_4\text{Cl} \longrightarrow \text{R–NCl} + \text{NH}_4\text{OH} \quad \text{式(9)}$$

被交換電解質が中性塩の場合は交換反応によってアルカリができ，これが逆反応を起こすため，交換平衡が成立する。バッチ式でこの交換を行うと交換平衡が成立し，交換反応を完成することはできない。

$$\text{R–NOH} + \text{NaCl} \rightleftharpoons \text{R–NCl} + \text{NaOH} \quad \text{式(10)}$$

強塩基性アニオン交換樹脂にはトリメチルアンモニウム基 $\text{R–N}^+(\text{CH}_3)_3\text{OH}^-$ を持つⅠ型と，ジメチルエタノールアンモニウム基 $\text{R–N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}^-$ を持つⅡ型と呼ばれる 2 種類がある。どちらも強塩基性であるが，Ⅱ型は塩基性がやや低く弱酸イオンに対する交換性が劣る一方，再生しやすい特性があり，用途により使い分けている。

カチオン交換樹脂と同様，アニオン交換樹脂もイオンの種類によって交換性にしやすさ・し難さがある。

強塩基性アニオン樹脂：

$$\text{SO}_4^{2-} > \text{I}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{OH}^-$$

例えば OH 型アニオン交換樹脂に SO_4^{2-}，Cl^- イオンを含む水を通水すると，樹脂層の上部に最も吸着しやすい SO_4^{2-} の吸着帯が存在し，次に Cl^- の吸着帯が存在し，下部にはイオン交換にあずからない OH 型の樹脂が存在することとなる。この特性を利用して，水中に存在するイオンが吸着されることとなる。また，水処理において鉱酸の吸着であれば強塩基性，弱塩基性アニオン交換樹脂で可能であるが，除去対象として含まれるケイ酸（シリカ）の除去には強塩基性アニオン交換樹脂でのみ可能である。

アニオン交換樹脂でもイオン交換反応は可逆性があることから，この特性を活用して「再生」操作が行われる。これは，アニオン交換樹脂のイオン交換反応が進行した時点で，高濃度の薬品を大量に通水することにより，吸着しているイオン種を元の状態に戻す操作である。一般水処理で使用される場合には，OH イオンが吸着したアニオン交換樹脂に Cl イオンなどが負荷する。ここに，高濃度の OH イオンを含む水酸化ナトリウムなどのアルカリ溶液を流すことにより，吸着しているイオンを OH イオンに戻すことが可能となり，再度，使用できることとなる。

弱塩基性アニオン交換樹脂も基本的なイオン交換反応の原理は強塩基性アニオン交換樹脂と同様であるが，以下のような特徴がある。

・単位体積当たりの交換容量が大きい。
・再生による交換容量の回復がしやすい。

・アルカリ性領域では使用できない。
・イオンの選択性が小さい。

これらの特性を生かしたうえで，水処理や有機酸の除去など，限定された用途で使用されている。加えて，電子対を有する窒素原子を官能基に含んでおり金属と錯形成をするため，弱塩基性アニオン交換樹脂を金属回収用にキレート樹脂として活用する場合がある。

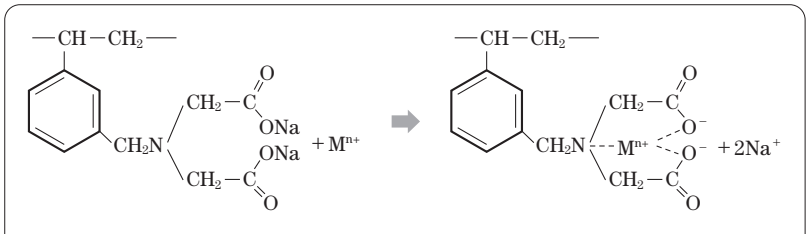


図 7　イミノジ酢酸型キレート樹脂の構造と金属イオンとの反応例

3-5. キレート樹脂

カチオン交換樹脂やアニオン交換樹脂の他に，金属イオンとキレートを形成する官能基を導入したキレート樹脂がある。**図 7** にキレート樹脂の構造とイオン交換原理の一例を示す。

キレート樹脂は特定の金属イオンと非常に強く結合して錯体を形成するため，特に環境分野において広く利用されている。特に，排水基準に定められているカドミウム，鉛，銅，亜鉛などを含有する重金属排水の処理にキレート樹脂が用いられており，その特徴は以下の通りである。

・金属イオンに対して選択吸着性があり，特定の金属イオンを選択的に除去・回収することができる。
・塩水精製やめっき液の精製，有害重金属（水銀，銅，亜鉛，カドミウム等）の除去に使用されている。
・金や白金，パラジウムなどの貴金属や有価金属の回収に使用されている。

キレートを形成する官能基としては，N, S, O, P 等の電子供与元素を 2 個以上含まれているもので，N–O 系，S–N 系，N–N 系，O–O 系，P–N 系などがある。代表的なキレート樹脂としては，イミノジ酢酸基を有するキレート樹脂など以下の様な種類がある。**表 3** にキレート樹脂の種類と構造の例を示す。

キレート樹脂は，特定の金属イオンに対する選択性がカチオン樹脂やアニオン樹脂と比較して非常に大きいことから，例えば飽和塩化ナトリウム水溶液や高濃度の酸性溶液のような水溶液中においても，重金属（銅，水銀，鉛，等）やアルカリ土類金属（カルシウム，マグネシウム，ストロンチウム，等）と錯体を形成して吸着し，pH が変動しなければ再放出することもほとんどない。

キレート樹脂の種類により金属イオンに対する選択性が異なるため，対象となる金属種によりキレート樹脂を選定する必要がある。一例を以下に示す。

イミノジ酢酸：$Hg^{2+}>Cu^{2+}>Pb^{2+}>Ni^{2+}>Zn^{2+}>Cd^{2+}>Co^{2+}>Fe^{2+}>Be^{2+}>Mn^{2+}>Ca^{2+}>Mg^{2+}$

表 3　キレート樹脂の分類

交換基	構造	交換基	構造
イミノジ酢酸	—CH—CH2— CH2N CH2COONa CH2COONa	イソチオウロニウム（チオ尿素）	—CH—CH2— CH2NHC NH SH
ポリアミン	—CH—CH2— CH2NH2(CH2−CH2−NH)n+OH−	ビスビコリルアミン	—CH—CH2— CH2NH CH2 N H H N CH2
1 級アミン	—CH—CH2— CH2NH3+OH−	セミチオカルバミン酸	R OH CH2NH HO HO C=S CH2NH R OH
メチルグルカミン	—CH—CH2— CH2NCH2(CH)4CH2OH CH3 OH	アミノリン酸（フォスホン基）	—CH—CH2— CH2NHCH2PO3

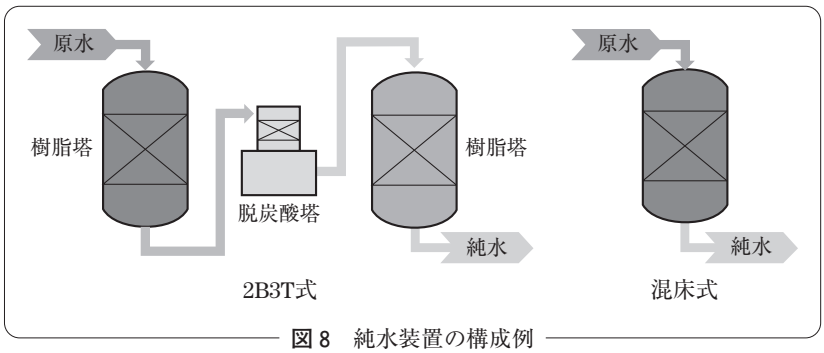


図 8　純水装置の構成例

表 4　純水装置で使用するイオン交換樹脂の種類と目的

装　置		特　徴
カチオン樹脂塔		強酸性カチオン樹脂が充填され，ナトリウムやカルシウム，マグネシウムなどの＋イオンを除去。鉄さびも吸着。
脱炭酸塔		水中に溶存する炭酸を除去。
アニオン樹脂塔		塩化物イオンやシリカなどの－イオンを除去。アニオン樹脂が充填されている。
アニオン樹脂塔	強塩基性Ⅰ型	幅広い範囲の pH で，－イオンを幅広く吸着。シリカも吸着可能。
	強塩基性Ⅱ型	Ⅰ型よりやや吸着性が劣るが，再生しやすい。シリカもある程度，吸着可能。
	弱塩基性	pH 酸性領域で－イオンを吸着可能。吸着性は劣るが再生しやすい。有機物の吸着も可能。
混床塔		カチオン樹脂とアニオン樹脂を混合状態で使用することで，純度の高い純水を製造可能。コンパクトな装置構成。

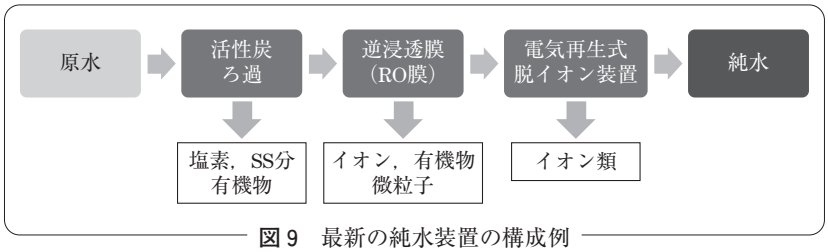


図 9　最新の純水装置の構成例

$>Sr^{2+} \gg Na^{+}$，K^{+}

イソチオウロニウム：水銀，金，白金，パラジウムなどの貴金属に高い選択性

メチルグルカミン：ホウ酸に対して高い選択性

一般的に，アルカリ金属が大量に存在する水溶液中からアルカリ土類金属を選択的に捕捉したい場合にはイミノジ酢酸型やアミノリン酸型が適しており，アルカリ金属やアルカリ土類金属が多量に存在する中から重金属イオンを捕捉する場合にはポリアミン型が選択肢となる。また，カチオン交換樹脂と比較してキレート樹脂はイオン交換反応速度が遅いため，樹脂を多孔質とする工夫がなされている。

キレート樹脂に吸着した金属イオンはカチオン樹脂と同様，塩酸や硫酸などの強酸で溶離し回収し再利用することができるが，使用するキレート樹脂と回収する金属イオン種により最適な薬品の種類や濃度を設定する必要がある。

4. イオン交換樹脂による分離の適用事例

4-1. 純水装置，超純水装置

工場や発電所，研究所などさまざまなところで純水が使用されているが，純水を製造するために，水中に含まれる成分の除去に重要な役割を果たしている一つが，イオン交換樹脂である。純水を作る「純水装置」は次のような装置で構成されている。工業用水や水道水を，フィルタを通して懸濁物質を除去した後，イオン交換樹脂を充填した脱塩塔を通すことで水中の不純物を除去し，「純水」を製造している。一般的には**図 8** に示すような 2B3T 式や混床式純水装置が用いられる。

「2B3T 式」は 2 つの脱塩塔にカチオン樹脂とアニオン樹脂を個別に充填して，脱炭酸塔を併せて通すことで純水を作るものである。また，「混床式」と呼ばれる 1 つの塔にカチオン樹脂とアニオン樹脂を混合したものを用いる場合がある。その他，純水装置の脱塩塔の構成にはさまざまあり，その用途や必要な水質，コストなどを判断して選定している。

また使用するイオン交換樹脂も，用途により最適なものを選定して使用している。使用するイオン交換樹脂の目的を整理して**表 4** に示す。

イオン交換樹脂は純水を製造するために便利なものではあるが，定期的に薬品による再生操作を行う必要がある。この再生をしている間は純水を作ることができなくなると共に，塩酸や苛性ソーダなどの薬品を用いるため安全上の問題がある。

そこで近年では，薬品による再生を不要とした「RO＋EDI」による純水製造装置が用いられる場合がある。これは活性炭などでろ過された水を RO 膜と呼ばれるフィルタに通水することでイオンと微粒子を除去した後，イオン交換樹脂とイオン交換膜を組合せ，電気の力でイオンを除去する「EDI：電気再生式連続純水装置」を用いてイオンをさらに除去することで純水を製造する装置である。薬品を使用

する必要がないことから，近年では広く使用されている純水製造装置である。純水装置の構成例を**図 9** に示す。

これにより不純物がほとんど無い純水を製造することができるが，さらに純度の高い超純水を用いる場合がある。特に超純水を必要としているのが電子工業用水である。半導体や液晶部品では，極めて微量の不純物が製品の品質に影響するため，純度の非常に高い純水を用いて部品洗浄を実施している。この超純水の製造には，複数の処理設備を組み合わせたシステムが用いられている。電子工業に用いられている超純水製造システムの構成例を**図 10** に示す。

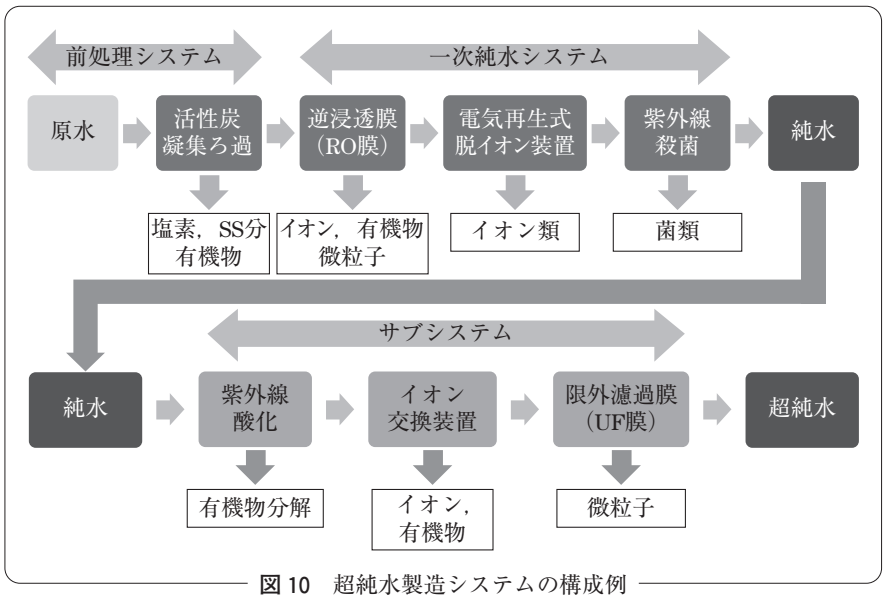


図 10　超純水製造システムの構成例

まず工業用水などの原水を活性炭や凝集ろ過などの前処理設備で残留塩素や懸濁物，有機物などを除去した後，RO 膜と EDI：電気再生式連続純水装置を用いてイオンをさらに除去することで純水を製造し，紫外線で菌類を死滅させ純水を製造する。この純水を，さらにサブシステムと呼ばれる装置にて，紫外線酸化で有機物を分解し，イオン交換樹脂でイオン類を除去して，最後に限外濾過膜で微粒子を除去して「超純水」を製造し，電子材料のウエハーなどを洗浄する。このサブシステムで使用するイオン交換樹脂は，高純度の水質を得るために金属や有機物などの不純物量の非常に少ない純度の高いものや，紫外線酸化反応で発生するオゾンなどの酸化促進物質に対する化学的耐久性の高いイオン交換樹脂を使用する必要がある。

4-2. 資源回収，重金属除去

周期律表を見ると，100 種類を超える数の元素がある。大別すると，「金属元素」と「非金属元素」があり，鉄やアルミニウム，銅，亜鉛，スズ，鉛は地球上の存在量が多くベースメタルと呼ばれている。一方，その他の金属元素の呼称として，「貴金属」「レアメタル」「レアアース」という分類がある。

貴金属は化合物をつくりにくく希少性のある金属と定義されていて，金（Au），銀（Ag），白金（Pt），パラジウム（Pd），ロジウム（Rh），イリジウム（Ir），ルテニウム（Ru），オスミウム（Os）等が該当する。

またレアメタルには明確な定義はないが，「地球上の存在量が稀であるか，技術的・経済的な理由で抽出困難な金属のうち，安定供給の確保が政策的に重要（経済産業省）」で，産業に利用されるケースが多い希少な非鉄金属を指し，電池で使用されているリチウムや，航空機やロケットの材料として用いられている軽量で強いチタン，ステンレスの材料として鉄に添加されているクロムやニッケル，電球のフィラメントに使われているタングステンなどがここに含まれる。

周期律表で三族元素であるスカンジウム，イットリウム，ランタンからルテチウムまでの 17 元素は一般的にレアアースと呼ばれていて，強力な永久磁石に欠かせない「ネオジム」や「ジスプロシウム」，強力な固体レーザーやカラーテレビの蛍光体に使用される「イットリウム」，研磨剤の「セリウム」，光磁気ディスクに用いられる「テルビウム」などが挙げられる。

これら金属資源の製造には様々な方法があるが，イオン交換樹脂やキレート樹脂が広く用いられている。

金属の多くは水中では＋イオンの状態で存在するため，カチオン交換樹脂で吸着・回収が可能である。また，金やクロムのように－イオンと錯体を形成してマイナスの錯イオンとして存在する場合にはアニオン交換樹脂で吸着・回収が可能である。また，特定の金属のみを選択的に回収したい場合には，キレート樹脂が用いられる。キレート樹脂には種々の官能基を有するものがあり，溶離剤を選択・工夫することで，特定の金属のみを回収することができる場合がある。

さまざまな金属が工業的に活用されている一方，

表 5　環境省が定める排水基準の一部（2022 年 7 月 19 日現在）

物質の種類	許容限度
カドミウムおよびその化合物	0.03mg Cd/l
鉛およびその化合物	0.1mg Pb/l
六価クロム化合物	0.5mg Cr（VI）/l
砒素およびその化合物	0.1mg As/l
水銀およびアルキル水銀その他の水銀化合物	0.005mg Hg/l
アルキル水銀化合物	検出されないこと
銅含有量	3mg Cu/l
亜鉛含有量	2mg Zn/l
溶解性鉄含有量	10mg Fe/l
溶解性マンガン含有量	10mg Mn/l
クロム含有量	2mg Cr/l

表 6　キレート樹脂の種類と使用例

交換基	選択性
イミノジ酢酸	重金属全般。Cu，Hg，Pb，Ni，Zn，Cd，など広く対象。
ポリアミン	水銀や貴金属を対象。
グルカミン	ホウ酸選択性。
アミドキシム	銅や貴金属の回収。
ホスホン酸	遷移金属の回収，除去。
チオ尿素	水銀や貴金属の回収，除去。
アミノリン酸	カルシウムや原子量の小さい金属の回収，除去。
ビスピコリルアミン	銅やニッケル，コバルトなどの回収，除去。
セミチオカルバミン酸	水銀を選択的に吸着。
チオール	銀，銅，鉛，カドミウム等の回収，除去。

図 11　砂糖の製造工程の一例

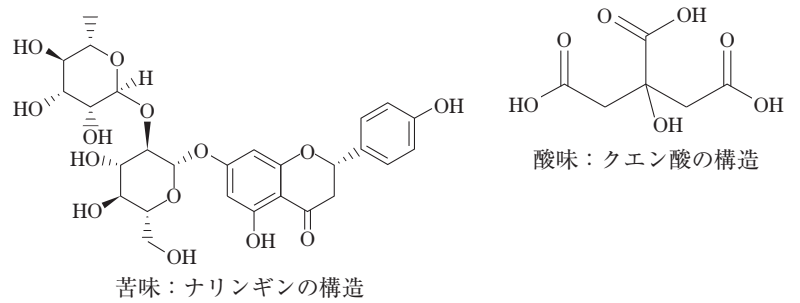


図 12　柑橘類ジュース中の成分の一例

人間にとって有害な物質があり，さまざまな規制がかけられている。有害物質として健康項目で規制されている重金属は，カドミウム，鉛，クロム，ヒ素，水銀化合物およびセレンなどである。また，生活環境項目で規制されている重金属には，亜鉛，銅，溶解性鉄，溶解性マンガン，クロムなどがあり，ニッケル，アンチモン，モリブデン，全マンガンなどは要監視項目に指定されている。これらの重金属は工業的に有用な金属でもあるため，一般的な工場排水に含まれている可能性がある。

そこで，環境基準および排出基準（項目によっても異なるが，概ね環境基準の10倍）が定められている。環境省が定める一般排水基準の一部を**表 5** に示す。有害物質やその他の物質として，この他にもさまざまな項目で許容限度値が定められている。

工場排水などに存在する有用金属や有害金属を回収する方法の一つとして，イオン交換樹脂やキレート樹脂を用いる場合がある。

特に，ナトリウムイオンなどの物質が大量に存在する水から，極微量の金属を回収する場合に用いられるのがキレート樹脂になる。キレート樹脂は，付与している官能基の種類により選択的に吸着する金属の種類も異なるため，最適なキレート樹脂を選定する必要がある。キレート樹脂と選択的に吸着する金属の例を**表 6** に示す。

4-3. 食品，薬品精製

イオン交換樹脂は食品の製造や薬品・医薬品の製造でも使用されている。

その中でも，非常に多くの量のイオン交換樹脂が用いられているのが「砂糖」の製造である。砂糖の製造工程の概要を**図 11** に示す。

サトウキビやてん菜を裁断して水に浸して糖液を抽出し，ろ過や不純物除去の工程を経て無色透明な糖液を作り，これを加熱濃縮してきれいな砂糖の結晶を作り，乾燥させることで真っ白な製品の砂糖ができ上がる。この不純物除去の工程では活性炭などの材料が用いられているが，イオン交換樹脂も不純

物の除去に大きな役割を果たしている。

砂糖の原料である糖液中には，糖以外のさまざまな不純物が含まれていて，不純物であるカルシウムや有機酸などを除去する脱塩や，活性炭で除去しきれない有機物をアニオン交換樹脂で除去している。

食品業界でイオン交換樹脂が使用されている用途のもう一つが，柑橘類のジュースやアルコール類などの液体の精製である。柑橘類の果汁には，**図12**に示すようなナリンギンやリモニンといった苦味成分と，クエン酸やL–アスコルビン酸（ビタミンC）といった酸味成分が多く含まれていて，これらが柑橘類ジュースの味を決めている。

これら苦味成分や酸味成分は，構造からわかるようにアニオン樹脂にて吸着可能な物質であり，アニオン樹脂に通液することでこれらの苦味成分や酸味成分を調整して，甘い柑橘類ジュースを製品としている。

また，アルコール類の精製においてもイオン交換樹脂が使用されている。ワインや焼酎類には不純物としての有機酸や，硬度成分も含まれている。さらに，焼酎には悪酔いの原因となるアルデヒドが含まれている。これらの成分を調整するために，イオン交換樹脂が用いられている。

さらに，医薬品の分野においても，医薬品に含まれる不純物や硬度成分の除去を目的としてイオン交換樹脂が利用されている。加えて，医薬品を製造する際に精製するさまざまな副生成物の中から必要な薬品のみを抽出する役割も，イオン交換樹脂が果たしている。

4–4. 触媒用樹脂

現在，石油などを原料としてさまざまな化学製品が製造されているが，その工程において触媒として酸やアルカリが用いられている。

イオン交換樹脂は不溶性の固体で酸性基若しくは塩基性基を有しているため，これを硫酸などの液体触媒の代わりに固体の触媒として用いられる場合がある。

イオン交換樹脂を用いることのメリットは，以下の通りである。

① 分離が容易：イオン交換樹脂は固体であるため，反応後の分離回収が容易。

② 連続反応が可能：イオン交換樹脂を反応塔に充填して原料を通すことで連続反応が可能となり，反応プロセスの合理化が可能。

③ コスト低減が可能：硫酸などの液体を用いる際に必要な中和処理が不要となるほか，回収したイオン交換樹脂の再利用が可能となるため，運転コスト低減が可能。また，強酸性の液体を用いる必要がないことから，装置構成材料コストの低減が可能。

イオン交換樹脂が触媒として用いられている主な例は以下の通り。

① ビスフェノールA（BPA）の製造：エポキシ樹脂の原料となるビスフェノールAは，フェノールとアセトンの縮合反応で合成され，その際の固体酸触媒として強酸性陽イオン交換樹脂が用いられている。

② メチルtert–ブチルエーテル（MTBE）やエチルtert–ブチルエーテル（ETBE）の製造：添加剤として使用されるMTBEやETBEの製造用の固体酸触媒として，強酸性陽イオン交換樹脂が用いられている。

その他，オレフィンの水和やエステル化，アルキル化，水素添加反応の固体酸触媒として，強酸性陽イオン交換樹脂が用いられている。

触媒として化学反応に用いられるため，以下のような特性が求められる。

① 高化学的安定性：高温条件や耐薬品性，耐有機物性など，高い化学的安定性。

② 高反応性：反応性の高い多孔質のポーラスタイプのイオン交換樹脂。

③ 低溶出性：化学製品の純度を確保するため，イオン交換樹脂からの溶出物の低減。

5. 最近のイオン交換樹脂における技術的動向

イオン交換樹脂は，長年にわたり様々な用途で使用されているが，その要求基準は年々高いものとなっている。

そのようなさまざまな要求を踏まえ，当社にて近年開発・上市している製品を紹介する。

5–1. 高純度イオン交換樹脂（HGシリーズ）

イオン交換樹脂は内部に移動可能なイオンを持っているため，H型カチオン交換樹脂とOH型アニオン交換樹脂を混合したイオン交換樹脂層に水を通水することで，カチオン交換樹脂が＋イオンであるナトリウムイオンなどを吸着してH^+イオンを放出し，アニオン交換樹脂が－イオンである塩化物イオンなどを吸着してOH^-イオンを放出する。このH^+イオンとOH^-イオンが結合して水になり，結果として純水を得ることができる。このイオン交換反応は可

表 7　HG シリーズの製品規格（保証値）

項　　目	HG シリーズ			
	混床イオン交換樹脂　XSM–N411 HG		カチオン交換樹脂	アニオン交換樹脂
	カチオン交換樹脂	アニオン交換樹脂	XSC–1415 HG	XSA–2415 HG
総交換容量〔eq/l–R〕	2.1 以上	1.2 以上	2.1 以上	1.2 以上
平均粒径〔mm〕	0.55～0.65	0.59～0.69	0.55～0.65	0.59～0.69
均一係数	1.1 以下	1.1 以下	1.1 以下	1.1 以下
ΔTOC〔ppb〕	30 以下		50 以下	30 以下
比抵抗〔MΩ・cm〕	18.0 以上		10 以上	10 以上
市販時イオン形	H 形	OH 形	H 形	OH 形

表 8　HG シリーズの製品情報（参考値）

項　　目		カチオン交換樹脂	アニオン交換樹脂
		XSC–1415 HG	XSA–2415 HG
水分含有率（%）		45–50	55–65
樹脂中の金属含有量〔mg/l–樹脂〕	Al	10 未満	30 未満
	Ca，Na	30 未満	10 未満
	Cd，Co，Cr，Cu，K，Li，Mg，Ni，Pb，Ti，Zn	10 未満	10 未満
	Fe	30 未満	30 未満

逆反応で両方の反応が可能であり，この特性を利用して再生が行われ再利用可能な状態となる。しかしこの特性が，処理水質を低下させる原因となる場合がある。

新品のイオン交換樹脂には，極微量だが製造時に由来する金属不純物が含まれており，再生や洗浄などの操作により不純物を低減しているが，ゼロにはできない。すると，この残留する金属が水中に放出される事象が発生する場合があり，特に超純水や高純度の薬品を製造するには，この不純物が影響する場合がある。

そこで，当社では高純度の純水や薬品類の製造・精製に有効な，高純度樹脂『Muromac®HG シリーズ』を販売している。このイオン交換樹脂は，新品イオン交換樹脂中に含まれる金属不純物や，残留する有機物を大幅に低減したものである。純水や薬品，有機溶剤，プロセス液の製造・精製に適応しており，カチオン交換樹脂，アニオン交換樹脂，およびこれら混合品のラインアップがある。標準的な物性の規格値と，純水系で使用時の立ち上がり水質，金属含有量などは**表 7，8** の通りである。

また，クエン酸などの有機酸類やメタノールなどのアルコール類，PGME などの有機溶剤に対しても有効であり，有機溶剤：PGME を用いた高純度化評価結果を**表 9** に示す。

表 9　PGME を用いた金属処理試験結果例

分析項目	原液	処理液
Al	154	0.5
Ca	146	0.2
Co	118	＜0.1
Cr	124	2.5
Cu	129	＜0.1
Fe	103	0.6
K	150	＜0.1
Li	157	＜0.1
Mg	156	0.2
Na	281	＜0.1
Ni	119	＜0.1
Zn	118	＜0.1

単位：μg/l〔ppb〕

5–2. 高架橋度ゲル型カチオン樹脂（UL シリーズ）

イオン交換樹脂は長期間にわたり使用し続けると徐々に劣化し，特にカチオン交換樹脂は，吸着・捕捉した金属イオンが触媒として働いて酸化劣化を引き起こすと言われている。この酸化反応は，**図 13** のように起こると言われている。

このような反応が起きると，カチオン交換樹脂の性能が劣化して微量の有機物が溶出することになるため，処理水質の低下事象を引き起こすとともに，イオン交換樹脂を全量交換する要因となる。

これを解決するために開発されたのが「高架橋度

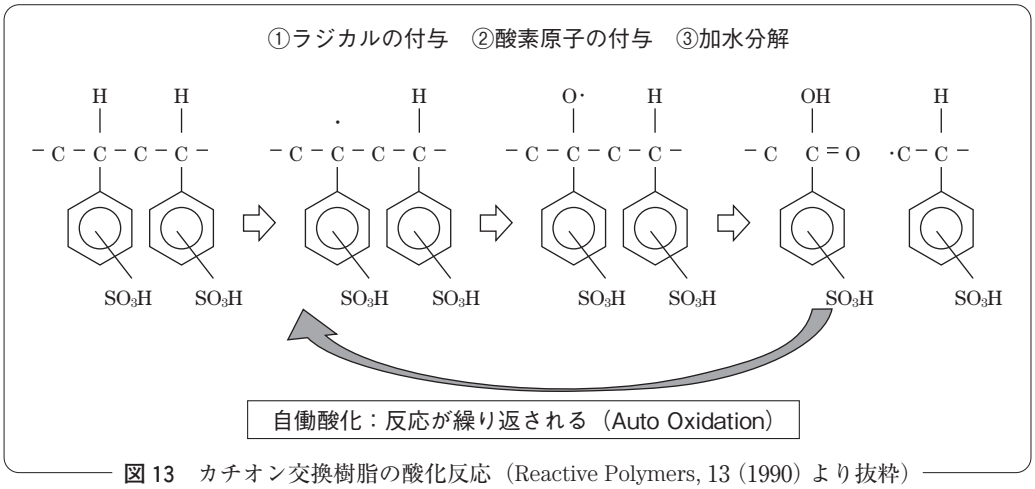


図 13　カチオン交換樹脂の酸化反応（Reactive Polymers, 13（1990）より抜粋）

ゲル型低溶出カチオン交換樹脂：UL シリーズ」である。このカチオン交換樹脂は，従来のものより架橋度を高めることで以下のような性能を有する。

① 架橋度が高いため，耐酸化性に優れ化学的に非常に安定。
② 耐酸化性に優れるため，有機物溶出に起因する水質低下を起こしにくい特性を有している。
③ 高分子量の有機物の溶出が少ないため，アニオン樹脂汚染を起こしにくく，アニオン樹脂の性能低下に起因する水質低下を起こしにくい特性を有している。
④ 標準的なカチオン樹脂と比較して，交換容量が大きく採水量増加が期待できる。
⑤ 耐久性に優れるため，強度が高く長期間の使用に耐え得る。
⑥ 上記の観点で，水質低下抑止と樹脂寿命延長，採水容量増加，を期待できる。

カチオン交換樹脂から溶出する有機物であるポリスチレンスルホン酸（PSS）の溶出挙動を評価した結果を**図 14** に示す。高架橋度低溶出カチオン交換樹脂である 16 %品は，脱塩装置で使用されている汎用的な架橋度 8 %および 10 %品より有機物の溶出が少ないことが分かる。

これらの観点で，「高架橋度低溶出カチオン交換樹脂：UL シリーズ」を適用することにより，水質を良好に保ちつつ樹脂寿命の延長が期待できると言える。この高架橋度カチオン樹脂の物性例を**表 10** に示す。粒径分布がガウス分布である標準グレードと，均一粒径分布である高グレードの 2 種類がある。

高架橋度カチオン樹脂は，以下のような適用先が想定される。もちろん，一般の純水装置で使用しても，水質の高純度維持や長寿命化に有効である。

① 火力発電所や原子力発電所の復水脱塩装置，純水製造装置
② ボイラー給水用純水（補給水）製造装置
③ 半導体製造装置など，超純水製造装置の最終

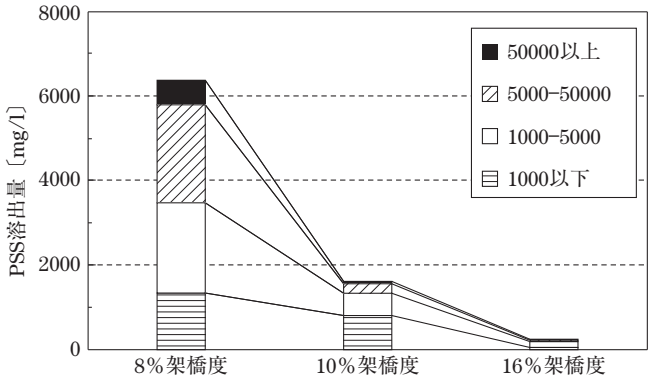


図 14　カチオン交換樹脂からの有機物溶出試験結果

表 10　UL シリーズ樹脂の一般特性

項目		標準グレード	高グレード
市販イオン形		Na	H
製品規格	総交換容量〔eq/l−R〕	≧2.5	≧2.4
	水分含有率〔%〕	28−34	36−43
	粒度範囲 0.315−1.25〔mm〕	≧95　（ガウス品）	—　（均一品）
	平均粒径〔mm〕	—	0.50−0.60
化学的・物理的性質	均一係数	≦1.4	≦1.2
	真球率〔%〕	≧95	≧95
	見掛密度〔g/ml〕	850−950	770−870
	耐用温度〔℃〕	≦130	≦120
	実用 pH 域〔—〕	0−14	0−14

写真 2　ムロマック®ミニカラム

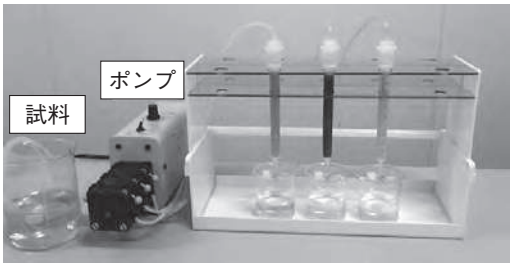


写真 3　ムロマック®ミニカラム使用例

段ポリッシャ

④　系統にオゾンや過酸化水素，紫外線照射設備を使用している純水装置

⑤　酸化性物質を含む液体からの金属除去装置

など

5-3. ムロマック®ミニカラム，ガラスカラム

イオン交換樹脂を導入するに際して，被処理液を用いた通水試験を行う場合がある。当社では，その評価試験を行う上で必要となるカラムを製造・販売している。

ムロマック®ミニカラムは樹脂容量が少ないため，樹脂のスクリーニングなどの初期検討に使用し，初期検討後，樹脂量が多いムロマック®ガラスカラムを用いて通液試験を行い，より正確なデータを取ることができる。

写真 2 に示すムロマック®ミニカラムは，カラムと液溜槽がポリプロピレンにより一体成形されていて，丈夫で耐薬品性に優れている。小さなカラムながら濾層が効率良く試料中の物質を吸着できるように設計されており，リークやテーリングの少ない精度の高いクロマトグラフィーが可能である。また，

写真 4　ムロマック®ガラスカラム

写真 5　ムロマック®ガラスカラム使用例

写真 3 に示すように，ポンプを用いた長時間の連続通水による評価も可能である。

写真 4，5 に示すムロマック®ガラスカラムは，ガラス製で耐薬品性に優れ，鮮明にイオン交換反応を可視化することができる。イオン交換樹脂の初期検討後，多量の処理液を必要とする通液試験において，樹脂量を多くして使用することでより正確なデータを取ることが可能である。液枯れしにくい枝管付きタイプや，ライフ試験など樹脂層高を上げて試験を行う場合は細長タイプのロングガラスカラム，専用の分液ロートも販売している。

6. まとめ

イオン交換樹脂は，自身の持つイオンと外部のイオンを交換可能であるという特性を利用して，純水の製造から製品の精製，有価金属や有害金属の回収，触媒など，さまざな用途で使用されていて，産業を下支えしている重要な工業製品である。

当社では，種々のイオン交換樹脂を販売するとともに，液体清澄化などさまざまな課題を解決するソリューションビジネスを展開している。産業界発展の一助となれば幸いである。

【製品情報】

当社 HP の URL

https://www.muro-chem.co.jp/

【イオン交換樹脂に関する情報】

イオン交換樹脂総合情報センターHP の URL

https://ionexchange-info.com/