

イオン交換樹脂技術の系統化調査

Historical Development of Ion Exchange Resin Technologies in Japan

1

草野 裕志 Hiroshi Kusano

■ 要旨

イオン交換樹脂は溶液中に存在するイオン状物質を、自身の持つイオンと交換する能力を持つ、粒子状の合成有機物質である。この性質を利用して、地下水などに溶存している食塩 (NaCl) などのイオン状物質を除去して、純水とすることが出来る。イオン交換樹脂はその他にも多くの機能を持ち、火力・原子力発電所の水処理や、ボイラー用水の製造、電子産業用の超純水の製造の他にも、医薬品・食品の分離・精製、ポリカーボネートやアクリル樹脂の原料の製造、各種排水処理など、多くの用途で、広範な分野の産業を支えている。

本稿では、イオン交換樹脂の歴史と技術の発展に関して、原理、性能、機能、製造、応用、将来技術等について、特に、当時の社会や生活、産業技術との関わりに視点を置いて調査を行った。

土壌には自然のイオン交換能力があり、アンモニウムやリン酸などが肥料として与えられると、土壌にイオン交換されて保持され、長期間肥料として利用し続けることが出来る。人類はこの現象を大昔から無意識で利用していた。このイオン交換現象が初めて学術的に明らかにされたのは、英国に於いて 1850 年であった。しかし、すぐに大きな展開をすることは無く、次に有機合成系のイオン交換樹脂が発明されたのは 1935 年であった。この発明は当時ボイラー用に純水が強く要求されていたこともあり、世界の強い関心呼び、直後の 1938 年にはドイツで、次いで 1940 年には米国で工業生産が開始された。日本では戦争中であったが、早速 1938 年頃から研究が始まり、1945 年には、いずれも軍の要請を受け、京都と北九州で別々に独立して工業生産が行われた。終戦によりこれらの生産は共に終了したが、すぐに当時の三菱化成工業 (現三菱化学) が事業化を決定し、北九州・黒崎において 1946 年から商業生産が開始された。

イオン交換樹脂の生産は最初フェノール系の樹脂から始まったが、1955 年からスチレン系の製品が日本でも製造され始めてから、イオン交換樹脂の性能と種類は格段に進歩し、用途も急速に広がった。1957 年には東京有機化学工業が、米国ローム・アンド・ハース社の技術を導入して国内生産を開始した。以降、三菱化学のダイヤイオンと、ローム・アンド・ハース社の技術によるアンバーライトが日本のイオン交換樹脂の技術と製品を支配する状態は現在まで継続している。

その間、国内の殆どの大手化学会社も参入を図ったが、様々な努力にもかかわらず、いずれもイオン交換樹脂の本格的な事業化には至らなかった。その間の産業界の状況についてもできる限り記述した。その結果、日本のイオン交換樹脂事業は純国産のメーカー 1 社と、戦後 1946 年から 1952 年の間に設立されたオルガノ、栗田工業、日本錬水の 3 社の水処理会社によってリードされる状況が 60 年以上継続してきた。

このことは、樹脂の開発・製造・改良を担当するイオン交換樹脂メーカー、プロセスの開発・装置の製作・保守を担当する水処理会社、イオン交換樹脂のニーズを持つユーザーとの密接な継続性のある信頼関係を築き上げることにつながった。日本のユーザーはイオン交換樹脂に関し最高水準の製品の供給と技術サービスを受けられる一方、樹脂メーカーと水処理会社はユーザーの新しい技術への対応やプロセスの改善の要求など、新技術開発につながる的確な情報を直接入手できる事業構造が構築された。

これらの結果、日本のイオン交換樹脂産業は、世界に誇る優れた技術を輩出し、半導体や液晶パネルでの世界の席捲や、グルタミン酸ソーダ・リシンの世界事業の展開、抗生物質の先駆的な展開、さらに、公害問題の解決や省資源技術の開発などにおける、日本企業による海外事業の展開を支えてきた。

イオン交換樹脂は一般の人々の目に触れる機会は少ないが、多くの産業分野でその基盤技術の一つとして使用され続けてきており、さらに将来の社会のニーズに対応する新しい技術も数多く提案されている。日本のイオン交換樹脂技術が、新製品や新技術の研究開発と実用化をさらに進め、併せて、日本の特徴である、顧客との密な信頼関係を構築する事業構造を一層深化させ、これらを世界、特にアジアの発展途上国にも伝搬すると共に、世界をリードする技術として更なる飛躍と発展を続けることが期待される。

■ Abstract

Ion exchange resins are particulate synthetic organic substances with properties that make them capable of exchanging ions within the resin with various ions in a solution. Utilizing these properties, ion exchange resins can be used to make pure water from groundwater by removing salt (NaCl) and other ionic substances dissolved in the water. Ion exchange resins also provide many other interesting functions, and as such have a wide range of industrial applications. For instance, ion exchange resins are used for water treatment in thermal and nuclear power plants, and for production of ultra-pure water used in the electronics industry. They are also used for separation and purification in the manufacture of pharmaceuticals and food products, for manufacturing raw materials for polycarbonates and acrylic thermoplastic resins, and for a variety of wastewater treatments.

This study looks into the history of ion exchange resins and related technological developments, with respect to related theories, performance, functions, manufacturing, applications and future technologies, with a particular focus on their role in relation to contemporary society, lifestyles and industrial technologies.

As soil has natural ion exchange capability, soil treated with fertilizer can exchange ions contained in the fertilizer, such as ammonium ions, phosphate ions and potassium ions. These ions retained in the soil can be used as fertilizer for a certain period of time, without further application of fertilizer. Humankind has been taking advantage of this phenomenon since long ago, despite a lack of knowledge about how it works. In 1850, scientists in the United Kingdom finally discovered the science behind the ion exchange phenomenon. However, that discovery failed to result in any significant practical developments right away, and it wasn't until 1935 that the next big invention was made—that of synthetic organic ion exchange resins.

This invention attracted great interest worldwide as the purified water used for boilers had been strongly needed at the time. Soon after, industrial production of ion exchange resins began in Germany in 1938, then in the U.S. in 1940. Although at war, Japan promptly started research on ion exchange resins in 1938, and then proceeded with industrial production of the resins respectively in Kyoto and Kitakyushu in 1945, in both cases upon request of the military. With the end of the war bringing a stop to production in both locations, Mitsubishi Chemical Corporation swiftly decided to pursue commercial opportunities for ion exchange resins, and accordingly launched commercial production in 1946 at facilities in Kurosaki, Kitakyushu City.

The initial products of ion exchange resins were made of phenol-based resins, but then after styrene-based products were started to manufacture also in Japan in 1955, the performance and types of ion exchange resins greatly improved and their application also became rapidly more widespread. In 1957, Tokyo Organic Chemical Industries Ltd. launched production of ion exchange resins in Japan using licensed technology from the U.S. Rohm and Haas Company. Since then, Mitsubishi Chemical Corporation's DIAION and Amberlite, which uses Rohm and Haas technology, have held a dominant position in Japan's ion exchange resins and its technology for many years, and up to this day.

During that time, most of Japan's major chemical companies attempted to enter the market, but were unable to achieve full-fledged commercial viability of ion exchange resins despite their various efforts. This study details such developments in the industry over that time frame, as much as possible. As a consequence of unique developments, Japan's ion exchange resin industry came to be led by a single purely domestic manufacturer, Mitsubishi Chemical, and the three water treatment companies, Organo Co., Kurita Water Industries Ltd., and Nippon Rensui Co., all three having been founded in the post-war period, between 1946 and 1952. These four players have dominated the industry for more than 60 years.

Because of the prolonged dominance with continuity, the industry is now marked by close ties and longstanding relationships among players in three roles: ion exchange manufacturers who look after the research and development, production and improvement of resins; water treatment companies who look after the process development, construction and maintenance of equipment; and end users who discover practical needs to which the innovative application of ion exchange resins can be made. In Japan, the superior business structure has taken shape that enables users who purchase ion exchange resins to be assured of top-notch products and technological services, while resin manufacturers and water treatment companies can directly access accurate information with respect to customer demands for developing new technologies and improving processes.

Consequently, Japan's ion exchange resin industry has turned out a lot of world-class technologies, thereby underpinning overseas expansion of Japanese companies with respect to semiconductors and liquid crystal displays which have taken the world by storm, the development of the global monosodium glutamate and lysine business, the trailblazing expansion of antibiotics and other pharmaceuticals, as well as the development of advanced environment protection processes and resource-conserving technologies.

Although few people ever have the opportunity to view ion exchange resins first-hand, the substances are bound to remain an underlying technology in countless industries, and new technologies that will address social needs in the future are being constantly developed and proposed. Japan's technological competence in the realm of ion exchange resins is anticipated to make further strides, amid further research and development efforts and

moves seeking practical application with respect to new products and technologies. At the same time, we expect to see future trends in the industry toward developing more extensive business approaches designed to facilitate closer relationships with customers, which can then be adopted worldwide, particularly in developing Asian economies, thereby spurring further progress and ongoing development.

目次

要旨

1. はじめに 5
2. イオン交換樹脂概説
 - 2.1 イオン交換樹脂のはじまり 7
 - 2.2 イオン交換樹脂の概略と特徴 8
 - 2.3 イオン交換樹脂の種類と性質 10
 - 2.4 イオン交換樹脂の性能を表す指標とその定義 13
3. イオン交換樹脂の原理と機能
 - 3.1 イオン交換の原理 17
 - 3.2 イオン交換樹脂の様々な機能 17
4. イオン交換樹脂の歴史と技術開発
 - 4.1 イオン交換樹脂の技術革新の歴史 24
 - 4.2 国産初のフェノール系イオン交換樹脂の誕生 24
 - 4.3 フェノール系からスチレン系へ 30
 - 4.4 多孔性・高強度イオン交換樹脂の開発 34
 - 4.5 多孔性樹脂の合成吸着剤への展開 36
 - 4.6 均一な粒径のイオン交換樹脂の登場 38
 - 4.7 特殊な機能を持つイオン交換樹脂の開発 40
 - 4.8 国内最大のイオン交換樹脂製造工場 43
5. イオン交換樹脂の高付加価値化と販売強化の動き
 - 5.1 水処理会社の設立：樹脂販売と装置製作の強化 45
 - 5.2 イオン交換の教科書・ダイアイオンマニュアルを発行 50
 - 5.3 日本のイオン交換樹脂の海外展開 50
 - 5.4 日本の大手化学会社の動き 52

6. イオン交換樹脂の応用技術の開発

- 6.1 脱塩水の製造とその装置・プロセスの進歩 58
 - 6.2 半導体産業を支える超純水の製造技術 65
 - 6.3 医薬品の原料や分離精製に使用されるイオン交換樹脂 67
 - 6.4 食品の製造と分離精製にも多くのイオン交換樹脂 71
 - 6.5 触媒としての利用：ポリカ樹脂はイオン交換樹脂で製造 77
 - 6.6 原子力発電のウラン燃料から発電所の水処理、再処理まで 79
 - 6.7 塩ビ樹脂にもイオン交換樹脂：電解用塩水の精製 85
 - 6.8 クラフトパルプ 蒸解薬品中の塩化物を除去してリサイクル 88
 - 6.9 日本が輸出する天然資源・ヨウ素の採取・製造 90
 - 6.10 産業界で活躍するその他のイオン交換樹脂の応用 91
- ### 7. 新規イオン交換樹脂技術の開発と今後の展望
- 7.1 エネルギー・資源・環境分野でのイオン交換技術への期待 97
 - 7.2 産業プロセスの先鋭化へのイオン交換樹脂の応用 99
 - 7.3 革新的なイオン交換樹脂の開発 99
 - 7.4 日本の技術が世界的発展を遂げた要因と将来の可能性 103
 - 7.5 日本のイオン交換樹脂技術の今後の展望 104
- イオン交換樹脂技術開発 系統図 106
- イオン交換樹脂技術 産業技術史資料 所在確認 108
- イオン交換樹脂 開発年表 109
- ### 8. あとがきと謝辞 113

著者紹介

草野 裕志 *Hiroshi Kusano*

国立科学博物館産業技術史資料情報センター主任研究員

- 1946年10月 滋賀県彦根市生まれ
1965年 3月 滋賀県立彦根東高校 卒業
1969年 3月 京都大学 工学部 高分子化学科 卒業
1971年 3月 京都大学 工学部 大学院 高分子化学科 修士課程 修了
1971年 4月 三菱化成工業株式会社 横浜総合研究所 商品研究所
1988年 3月 三菱化成株式会社 本社 企画研究本部 研究開発室
1989年10月 三菱化成アメリカ(N.Y.) 副社長
1995年10月 三菱化学株式会社 機能化学品事業本部 イオン交換樹脂事業部長
2001年 6月 日本錬水株式会社 常務取締役
2008年 7月 株式会社 三菱化学テクノリサーチ 客員研究員
2013年 4月 国立科学博物館 産業技術史資料情報センター 主任調査員

1 | はじめに

筆者が住む神奈川県に、^{おおやま}大山という名山がある。丹沢の山々と共に、丹沢大山国定公園に属する標高1,252 mの山である。富士山のような三角形の美しい山容をしており、古くから人々の信仰の対象とされてきた。山頂に^{あふり}阿夫利神社本社、中腹に^{あふり}阿夫利神社下社が祭られている。大山は別名を、「^{あふり}阿夫利山」、「^{あふり}雨降り山」ともいい、農耕民や水を用いる仕事の人々には、雨乞いの神として信仰を集めてきた。

水を祈願する信仰登山は宝暦年間（1751～1764年）から行われていたといわれ、大山詣りを目的として組織された、地域や同業者の集まりは大山講と呼ばれた。大山詣りが盛んだった江戸時代には、全ての大山講を合わせると70万人にもなったと言われている。現在でも、関東地方を中心に約800の大山講が残っており、毎年多くの大山詣りが続けられている。大山の麓には、講の人々のための宿泊と食事の施設が数多くあり、大山の名水で作られる“大山豆腐”は地元の名

品として人々に楽しまれている。

日本は水に恵まれた国と言われるが、その理由は、自然の恵みは勿論であるが、古くから人々が水を大切にする気持ちを持ち、治水の努力をしてきた結果である。

水が無ければ、全ての生物は生存できない。我々が生命に必要な水は、淡水である。淡水は海水から蒸発した水蒸気が雨や雪となり、地上に供給されてきた。文明が進歩すると、蒸気機関やボイラーなどで大量の水蒸気を作るために、安価な純水に対する要求が大きくなってきた。普通の淡水を蒸発させると、塩などの蒸発残渣（湯あか）が大量に生成し、蒸発器の目詰まりや腐食を起すためである。

地球上にある水の97%以上は海水であり、その海水の塩濃度は約3.5%、それに対して、淡水は一般的に、塩濃度が0.05%以下と定義され、さらに純水は電導度が $1.0\sim 0.05\mu\text{S}/\text{cm}$ 、塩濃度では $1\text{mg}/\text{l}$ （0.0001%）程度以下の水である。

純水の製造には、従来、蒸留器を用いて蒸留する方法が用いられていたが、大量のエネルギーを必要とし、連続運転ができない等の問題があった。ここに、イオン交換樹脂が登場し、純水の供給事情が革命的に変化した。

イオン交換樹脂が最初に工業的に生産されたのは、ドイツにおいて1938年である。その後、急速に世界に普及し、日本でも1944年に工業生産が開始された。脱塩水（産業界では、純水を脱塩水と呼ぶことが多い）の製造向けを中心に、急速にイオン交換樹脂の需要は拡大したが、その間、各種の新しいイオン交換樹脂も数多く開発され、イオン交換樹脂の持つ脱塩水の製造以外の機能を活用した応用技術も相次ぎ発明され、産業界におけるイオン交換樹脂の活用は急速に広範囲に拡大した。

現在、イオン交換樹脂の販売量は世界では、年間 $200,000\sim 250,000\text{m}^3$ であり、日本ではその約1/10が販売されている。末端消費材で無いため、一般の人々の目に触れることは少ないが、火力・原子力発電、ボイラー水の処理、半導体や液晶パネルなどエレクトロニクス製品の製造、有害重金属廃液の処理、砂糖や調味料の精製、抗生物質等の医薬品の製造など、産業の広い範囲において欠かせない製品となっている。

本稿では、イオン交換樹脂の概説（2章）を始め、イオン交換樹脂の種類や性能・機能（3章）、イオン



図 1.1 大山 阿夫利（雨降り）神社下社



図 1.2 大山名水 神泉

交換樹脂の開発の歴史と種類や性能の進歩（4章）、イオン交換樹脂の産業への活用を図る様々の努力（5章）さらには、イオン交換樹脂を使用した様々な応用技術の発展（6章）に関して、特に、その時代の社会や生活との関わりに視点を置いて論じたい。また、日本のイオン交換樹脂業界は、純国産の1社だけのメーカーが65年以上にわたり成長を続け、世界の他の2大メーカーと共に、半世紀以上、今なお世界をリードする状態が継続しているという稀有な状況にある事業

である。7章では、このような世界に通じる事業構造が長年にわたり日本で成立してきた背景についても掘り下げてみたい。さらに、イオン交換樹脂技術の将来の可能性や、日本のイオン交換樹脂事業の世界の中での発展の展望についても考察を試みたい。

この報告書が、今後の各種要素技術を支える産業の技術開発やビジネスモデルの構築において、多少の参考にもなればと願う次第である。

2 | イオン交換樹脂概説

イオン交換樹脂とは、溶液中のイオンを交換する能力を持った合成樹脂である。石油化学原料から作られるプラスチックや合成繊維、医薬品や洗剤などと同じ合成有機化合物であるが、これらとは違い工場や発電所の裏方で使用されることが多く、一般の人や日常生活では殆ど人の目に触れることはない。今までイオン交換樹脂の実物を見たことが無い人も多いと思われるが、通常、直径0.5mm程度の丁度、魚の卵であるタラコのような、半透明の粒子の外観をしている。一見何の変哲もない、この粒子を用いることにより、半導体や液晶パネルの製造に使用する超純水の製造や、発電や熱源に使用するボイラー用の脱塩水の製造、電子産業の原料となる希土類金属の分離・精製、水銀やクロムなどの有害重金属含有廃水の処理、さらには、抗生物質や医薬品の分離・精製などを行うことが可能となる。我々が毎日のようにお世話になっている、サトウキビや甜菜糖から作る砂糖や、清涼飲料の甘味料に主に使用されている、トウモロコシから作る異性化糖の生産工程には、殆ど必ずイオン交換樹脂が使用されている。このように、イオン交換樹脂は20世紀の化学が生んだ、“魔法の粒子”と呼ぶにふさわしい能力を持っていると言っても過言ではない。

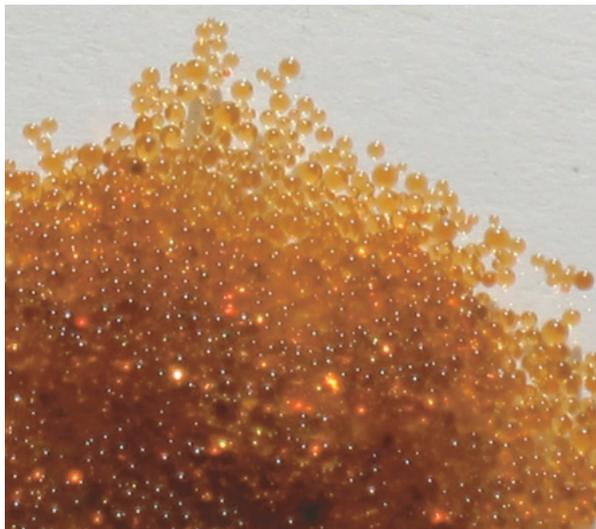


図 2.1 イオン交換樹脂の外観写真（倍率：約 2.5 倍）

2.1 イオン交換樹脂のはじまり

現在は多くの産業分野で 広範に利用されているイオン交換樹脂も、その歴史は比較的浅く、1935年に

英国の B. A. Adams、E. L. Holmes らがフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合粒子が、塩類水溶液からナトリウムやカルシウムの様な陽イオンを交換し、また、アニリンやメタフェニレンジアミンとホルムアルデヒドの縮重合物が、硫酸などを吸着し、陰イオンを交換することを見出したのが、イオン交換樹脂の始まりである⁽¹⁾。

しかし、イオン交換自体は、もっと大昔から、我々人類が無意識で利用してきた自然現象の一つであった。田畑に水溶性の肥料を施すと、その肥料はすぐに雨水などで洗い出されることなく、田畑の土壤中に長く保持されることは経験的に知っていた。土壤中には、ナトリウムやカルシウムなどの金属イオン成分が含まれており、これらは水では簡単に洗い流されることはないが、例えば、肥料成分であるアンモニウム塩の水溶液がくると、ナトリウムイオンやカルシウムイオンが押し出され、アンモニウムイオンが土壤中に取り込まれる。取り込まれたアンモニウムイオンもすぐに洗い出されることはなく、徐々に栄養成分として植物に取り込まれ、ある期間は肥料として働く。この、土壤によりナトリウムイオンやカルシウムイオンがアンモニウムイオンに交換されることが、イオン交換と言われる現象であり、人類は古くからこの現象を巧みに利用して農業を行ってきた訳である。

この現象を初めて学術的に取り上げ、土壤にイオン交換現象があることを最初に発見したのは英国の H. S. Thompson で、1850年のことである。その後同じく英国の J. T. Way は、土壤中のナトリウムイオンやカルシウムイオンが、アンモニウムイオンと交換し、これは等量的に起こること、このイオン交換は、土壤中のケイ酸アルミニウムによって生じること、また、イオン交換を行う物質はケイ酸と硫酸アルミニウムから合成できること、等を示し 1885年に初めて発表した。しかし、彼らの発表は化学の分野では大きな関心を引くことはなく、その後、約50年間は、イオン交換現象は、主に無機の鉱物の研究対象として扱われてきた^{(2) (3) (4) (5) (6)}。

20世紀に入ると、無機系の合成ゼオライトが注目を集め、1905年にドイツの R. Gans が無機ゼオライト“パームチット (Permutite)”を合成し、大規模な工業用水の軟化に成功して、無機イオン交換体の研究・開発が、水の軟化を中心に、盛んに行われるようになった。しかし、現在のイオン交換樹脂の基礎とな

る、有機合成樹脂のイオン交換体が発明されるまでには、それからさらに約30年を要した⁽⁶⁾。

漸く1935年になって、イギリスのBasil Albert Adams、E. Leighton Holmesが多価フェノールとホルムアルデヒドとの縮重合物が陽イオンを交換し、アニリンやメタフェニレンジアミンとホルマリンの縮重合物が、硫酸を吸着してイオン交換することを発見したのが、現在のイオン交換樹脂の始まりである⁽¹⁾。

その優れた性能が各国の研究者達の強い関心を惹き、各所で一気にイオン交換樹脂の合成、性能向上、応用開発等の研究が開始された。また、それまでは無機イオン交換体の応用は主としてボイラー用水の軟化であったが、陰イオン交換樹脂の出現により水の脱塩も比較的容易に可能となることが分かり、各国で一層熱心な研究開発が行われることとなった。

世界で最初に工業生産されたイオン交換樹脂が販売されたのは、AdamsとHolmesの発見から僅か3年後の1938年で、ドイツのIG-Farbenindustrie AGで、ヴォファチット(Wofatit)ブランドの製品が初めて製造・販売された。また米国では1940年にResinous Products & Chemical Co. (後のRohm & Haas Co.の前身)がイオン交換樹脂、アンバーライト(Amberlite)の工業生産と、販売を開始した⁽⁷⁾。

日本においてイオン交換樹脂の研究が開始されたのは、1938年頃から三菱化成工業が軍関係の要請を受けて始めたのが最初と考えられている。本格的な研究は、1940年から、京都大学工学部工業化学教室の小田良平教授の研究室と、三菱化成工業研究所の長沢不二男所長の下で開始された。これらが、日本におけるイオン交換樹脂の始まりである⁽³⁾⁽⁸⁾。

その後、イオン交換樹脂の製造には多くのメーカーが参入した。しかしその後、特に欧米では買収や撤退を繰り返し、次第に世界の大手化学会社の事業として集約し、1980年頃には、米国のダウ・ケミカルと、ローム・アンド・ハース、ドイツのバイエル、日本の三菱化学の4社が世界の業界を主導する事業構造が出来上がった。現在では、ダウ・ケミカルがローム・アンド・ハースを買収してイオン交換樹脂事業を統合し、バイエルのイオン交換樹脂事業は、ランクセス社にスピンアウトし、日本の三菱化学と、ダウ・ケミカル、ランクセスの3社と、独立系の米国のピュロライト社が世界の業界をリードする体制となっている。この間のイオン交換樹脂技術と市場の、急速な目覚ましい発展については、4章で詳述する。

なお、イオンを交換する能力を持つイオン交換物質

は、図2.2に示す様に、無機系と、有機系に大別できる。無機系には多孔性材料や層状化合物などがあり、有機系にも、粒状のイオン交換樹脂の他に、イオン交換膜、イオン交換繊維などがある。それぞれに、特徴のある性能と有用な用途分野があるが、それらは別稿に譲り、本稿では有機系の粒状のイオン交換樹脂を主たる対象として論じる。

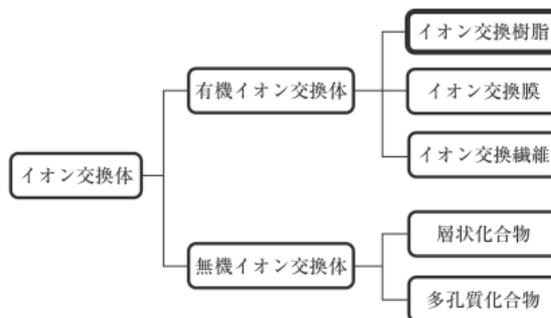


図2.2 イオン交換体の分類

2.2 イオン交換樹脂の概略と特徴

イオン交換樹脂は、3次元に架橋して不溶性とした高分子に、イオン性の官能基が化学的に固定された構造からなり、通常、直径0.2~1mm程の半透明の粒子である。模式的には、図2.3に示すような、へちまの様に架橋された網目構造をもつ高分子の基体に、イオ

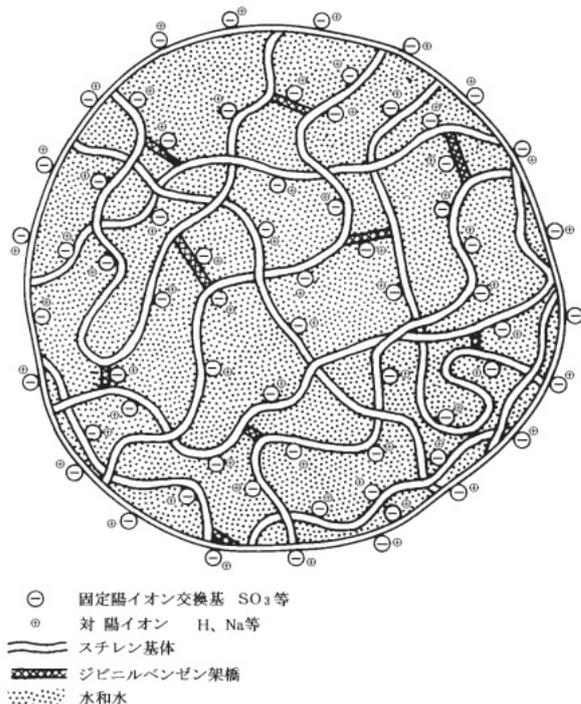


図2.3 イオン交換樹脂の構造模型図⁽⁹⁾

性の官能基が結合した、不溶性の高分子電解質からできている。高分子基体には、一般にはスチレンを重合したポリスチレンが最も多く使用され、ポリスチレン鎖を三次元架橋するために、二官能性のジビニルベンゼンが“架橋剤”として、スチレンと共重合するために使用される。ポリスチレン以外にも、アクリル酸類のポリマーも広く使用される。

イオン性の官能基は、“イオン交換基”と呼ばれ、一般に、スルホン酸やトリメチルアンモニウムのようなイオン性の化合物が使用される。イオンは、陽イオンと陰イオンが必ずペアになって存在するが、このうち高分子基体に共有結合で結合して、固定されているイオンを“固定イオン”と呼び、一方、これと反対電荷を持ち、溶液中のイオンと交換することが可能なイオンを、“対イオン”と呼んでいる。

[イオンの交換]

イオンには陽イオン（+イオン）と陰イオン（-イオン）がある。いま、仮に、固定イオンを Y^- とし、対イオンを A^+ と表わし、このようなイオン交換樹脂を、 A^+ と同符号の異なるイオンである、 B^+ イオンが多量に存在する溶液の中に入れると、イオン交換樹脂に含まれていた対イオンの A^+ イオンは、溶液中の B^+ イオンと交換する。これを化学式で表わすと下記の様になる。



すなわち、溶液中にあつた B^+ はイオン交換樹脂中に取り込まれ、代わりに元々樹脂中に存在していた A^+ が溶液に放出される。この現象が“イオン交換”といわれるものであり、イオン交換とは、樹脂に固定されたイオン交換基の、対イオンの交換にすぎない訳である。

水道水をイオン交換樹脂で処理して純水を作る場合も、水道水中の不純物は一見、イオン交換樹脂に取りこまれているように見えるが、例えば Na^+Cl^- をとりこんだ場合、必ずそれと同量の H^+ と OH^- を放出している訳である。放出された H^+ と OH^- は、 H_2O （純水）となり、結果的に不純物の Na^+Cl^- が取り除かれたことになる。

このような現象は、不純物の除去という点では、活性炭の様な吸着剤と類似の作用を示すが、イオン交換の場合は、不純物イオンを無害なイオンに交換することにより不純物を除去するのに対して、活性炭では、不純物を一方的に取り込み吸着して除去する。これが活性炭の様な吸着剤とは根本的に異なる、イオン交換

樹脂の特徴である。

[イオン交換樹脂の再生]

上記の交換作用は、反対向きの反応が可能な、可逆反応と呼ばれる反応であり、 $Y^- \cdot B^+$ 形になったイオン交換樹脂は、多量の A^+ を含む溶液で処理することにより、再び $Y^- \cdot A^+$ 形に戻すことができる。この $Y^- \cdot A^+$ 形に戻った樹脂は再度 B^+ との交換に、繰り返し再使用することが可能である。



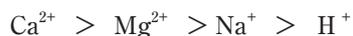
これがイオン交換樹脂の第2の特徴であり、この元のイオンの形に戻す操作を、イオン交換樹脂の“再生”と呼んでいる。

陽イオン交換樹脂の再生には、一般に塩酸（HCl）水溶液が使用され、陰イオン交換樹脂の再生には、水酸化ナトリウム（NaOH）水溶液が使用され、これらの薬剤はイオン交換樹脂の“再生剤”と呼ばれる。

[イオンに対する選択性]

イオン交換樹脂の固定イオン、 Y_+ は必ず反対符号の対イオン（ A^- や B^- ）とペアになっているが、 Y_+ には好き嫌いがあり、ペアになり易い対イオンと、ペアになり難い対イオンがある。これをイオン交換樹脂の“選択性”と称し、このような選択性のあることがイオン交換樹脂の第3の特徴である。

この対イオンに対する選択性に差があることが、イオン交換樹脂が広範な用途に使用できる大きな理由の一つになっている。例えば、陽イオン交換樹脂の選択性の強さは下記の通りである。



この性質を利用することにより、CaやMg等の硬度成分を多く含む硬水を、Naを多く含む軟水にするという水の“軟化”が、Na型のイオン交換樹脂を用いることにより容易に行える訳である。選択性は、一般にイオンの電荷の価数が大きい程、また、イオンの水和状態での径が小さい程、強い選択性を示す。選択性の指標となる選択係数の具体的な数値は、3.2.1に示した。

[イオン交換樹脂の交換容量]

イオン交換樹脂がどれだけの量の対イオンを交換する能力をもつかは、実用上の重要な点であるが、これはイオン交換樹脂中に含まれる固定イオンの数によって決まり、通常、単位容積当りの固定イオンの当量数（meq/ml樹脂）で表わされ、これをイオン交換樹脂

の“交換容量”と呼んでいる。

普通のイオン交換樹脂は1~4meq/ml樹脂の交換容量を持っており、これは1リットル(ℓ)のイオン交換樹脂で、100ppm程度のNaClを含む一般の水道水を処理して脱塩水(純水)を得ようとした場合に、イオン交換樹脂がすべて反応すれば、約500ℓ~2,000ℓの水が処理できる程度の大きさである。

2.3 イオン交換樹脂の種類と性質

現在市販されている工業用のイオン交換樹脂は、特殊なものを除いて、直径が0.2~1mm程度の球状のものであり、色は白色、黄色、褐色、黒色などさまざま、半透明なものから不透明なものまで多くの種類がある。

イオン交換樹脂の性質は大別して、

- 1) イオン交換基の種類
- 2) 高分子基体の網目構造の粗密
- 3) 高分子基体の物理的多孔性の程度

によって決り、それぞれの項目の違いにより、非常に多くの種類がある。現在は実に多彩な製品が世界の各社で開発され、販売されている。イオン交換樹脂の能力を最大限に利用するためには、使用目的に応じて、最適なイオン交換樹脂を選択することが大切である。

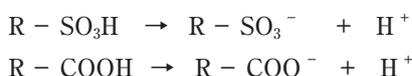
2.3.1 イオン交換基による分類

イオン交換樹脂のイオン交換作用はその交換基によるものであり、当然交換基の種類によりその性質は大きく変化する。大別して、固定イオンが陰イオンで、陽イオンを交換する能力がある、“陽イオン交換樹脂”と、これとは逆の固定イオンが陽イオンで、陰イオンを交換する能力のある、“陰イオン交換樹脂”とがある。

このほかに、特殊なイオン交換樹脂として、キレート樹脂や両性イオン交換樹脂、合成吸着剤などがある。

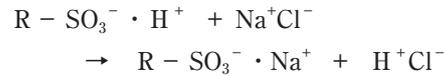
(1) 陽イオン交換樹脂

高分子基体に交換基として、スルホン酸(-SO₃H)やカルボン酸(-COOH)などを結合したもので、高分子基体をR-と表すと、これらはR-SO₃H、R-COOHと表わされる。これらの樹脂は水中に入れると、次のように解離する。

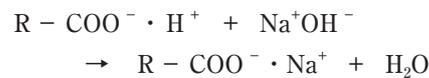


スルホン酸基は、水中で解離し易く、硫酸や塩酸に

相当する強酸性を示すので、“強酸性陽イオン交換樹脂”と呼ばれる。ほぼ全てのpH領域でイオン交換性を示し、アルカリとはもちろん、NaClなどの中性塩とも容易に反応し、イオン交換する。



これに対してカルボン酸基をもつものは、酢酸などの有機酸と同程度のやや弱い解離度を持ち、“弱酸性陽イオン交換樹脂”と呼ばれる。酸形(H形)の弱酸性陽イオン交換樹脂は、中性~アルカリ性でのみ解離し、水酸化ナトリウムなどのアルカリとは反応するが、食塩などの中性塩とはほとんど反応しない。

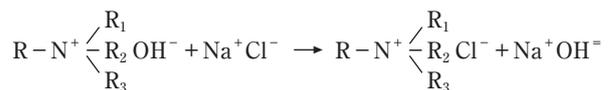


強酸性陽イオン交換樹脂は、対イオンとの交換性は良いが、再生剤により再生され難く、化学当量的に多量の再生剤を必要とする。これに対して弱酸性陽イオン交換樹脂は再生が容易であり、また、Ca²⁺やMg²⁺のような2価イオンに対する選択性が、Na⁺などの1価イオンよりはるかに大きい特徴を有している。

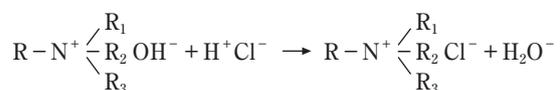
(2) 陰イオン交換樹脂

高分子基体に交換基として4級アンモニウム基を結合した“強塩基性陰イオン交換樹脂”と、1~3級アミンを結合した“弱塩基性陰イオン交換樹脂”とに大別される。一般に市販されている強塩基性陰イオン交換樹脂にはトリメチルアンモニウム型の、最も塩基性の強いI型と、ジメチルエタノールアンモニウム型の、やや塩基性の弱いII型樹脂とがある。

強塩基性陰イオン交換樹脂は水中で次のように強く解離し、強塩基の性質を示す。全pH領域でイオン交換性を示し、酸とはもちろん中性塩とも容易に反応しイオン交換する。



一方、弱塩基性陰イオン交換樹脂は、アンモニアに似た弱い塩基の性質を示し、中性~酸性領域でイオン交換能力を有し、酸とは反応するが、中性塩とはほとんど反応しない。



強塩基性陰イオン交換樹脂は、Cl⁻などのイオンと

の反応性は強いが、NaOHなどの再生剤によりOH⁻に再生することは相対的に難しく、多量の再生剤を必要とする。それに対して弱塩基性陰イオン交換樹脂は、イオンとの反応性は弱い再生が容易で、アンモニアのような弱塩基や炭酸ソーダなどでも再生できる特徴がある。

市販されている弱塩基性陰イオン交換樹脂は、官能基として、ジメチルアミン、ジエチレントリアミン、などのアミンを持つものが多い。

(3) 特殊なイオン交換樹脂

通常のイオン交換樹脂の陽イオン交換基や陰イオン交換基に代えて、各種の機能を持つ官能基を導入することが可能である。金属に対して特殊な選択性を持つ、例えばイミノ二酢酸などのキレート性の官能基を導入した樹脂は、“キレート樹脂”と呼ばれる。また、1つの粒子の中に、陽イオンと陰イオンの両方の官能基を、それぞれが内部塩を形成する形で持ったイオン交換樹脂は、“両性樹脂”と呼ばれる。これらは特殊な機能を示し、その機能を巧みに生かして、様々な工業的用途で使用されている。

また、各種の分析や少量の医薬品成分などを採取する分取の用途では、分離性を上げるため、樹脂の粒径を小さくし、樹脂の表面にだけ官能基を導入した特殊な樹脂も開発されている。これらについては、4章で詳述する。

2.3.2 イオン交換樹脂の架橋度による分類

イオン交換樹脂は水に浸漬すると、イオン交換基のイオンが水和することにより、水を吸収して膨潤し、その結果、樹脂基体中に水が満たされた細孔を生じる。この細孔の大きさは、高分子基体の三次元網目構造の疎密によって決まる。対イオンはこの細孔中の水分を伝わって粒子内部に拡散し、イオン交換基の固定イオンとイオン交換されるので、細孔の大きさ、すなわち三次元網目構造の疎密がイオン交換樹脂のイオン交換のしやすさに強く影響する。

イオン交換樹脂は主にスチレンとジビニルベンゼンを共重合して、球状ポリマーを作り、その後、種々の交換基を導入する方法で製造されるが、ジビニルベンゼンは共重合時にポリスチレン鎖を架橋し、三次元の網目構造ポリマーを生成するので、ジビニルベンゼンの含量が多いほど、架橋の多い、網目の細かい樹脂が得られる。

ここで、ジビニルベンゼンは“架橋剤”と呼ばれ、全モノマー中の架橋剤の割合を“架橋度”と表わす。

通常、架橋度8%程度のものを“標準架橋度樹脂”、これより低いものを、“低架橋度樹脂”、高いものを、“高架橋度樹脂”と呼んでいる。

イオン交換樹脂の架橋度と、一般的な性能の間には、次の関係がある。

- 1) 交換容量は架橋度が高いほど大きい
- 2) イオン交換反応速度は架橋度が低いほど速い
- 3) かさ高いイオンの交換は架橋度が低いほど容易
- 4) 膨潤による樹脂の体積変化率は架橋度が低いほど大きい
- 5) 酸化剤に対する耐久性は架橋度が高いほど高い

図2.4にイオン交換樹脂の架橋度と交換容量、樹脂の含水率の関係を示した。イオン交換樹脂のイオン交換特性は架橋度によって大きく影響されるので、使用目的に応じた、最適の架橋度の樹脂を慎重に選ぶ必要がある。

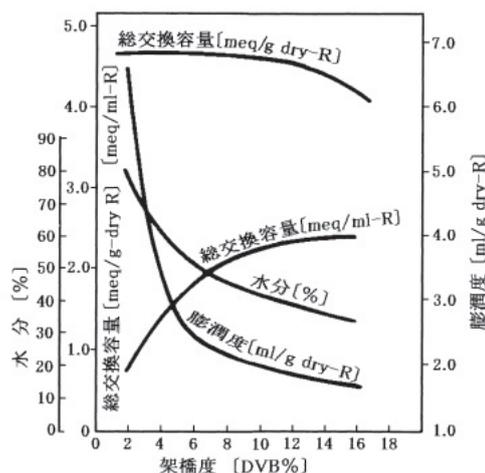


図2.4 強酸性陽イオン交換樹脂の架橋度と交換容量・含水率⁽⁹⁾

2.3.3 基体の物理的多孔性による分類

イオン交換樹脂は水中で膨潤して水を含んだ細孔を生じ、イオンはこの中を拡散してイオン交換が行われることは前述したが、最近では特殊な重合方法によって、膨潤しない状態でも消滅しない物理的な細孔をもった樹脂が製造されるようになっている。このような樹脂は“ポラス型樹脂”と呼ばれ、物理的な細孔を“マクロポア”と呼んでいる。一方これに対し、水による膨潤によって生じる細孔は“ミクロポア”と称し、ミクロポアのみをもつ樹脂は“ゲル型樹脂”と呼んでいる。一般にゲル型樹脂は半透明であり、ポラス型樹脂は不透明であるので、外観的にも識別が可能である。

ポーラス型樹脂は、水中ではマイクロポアとマクロポアが共存するので、マイクロポアのみをもつゲル樹脂と比較して次の様な特徴がある。

- 1) ミクロポアを通れない大きな分子とも反応することができる
- 2) 樹脂が膨潤しない、非水系の溶媒中でも使用できる
- 3) 樹脂の膨潤収縮による体積変化に強く、樹脂が破碎しにくい
- 4) ゲル型樹脂に比べ架橋度が高く、酸化性物質に対する耐性が高い
- 5) 樹脂体積当たりの、総交換容量は細孔容積の分だけ小さくなる
- 6) 架橋度が相対的に高く、小さいイオンに対する反応速度は小さくなる

ポーラス型樹脂の架橋度は、ゲル型樹脂に比べて一般に高いが、ポーラス型樹脂の中にも比較的架橋度が低く、マクロポアは少ないがマイクロポアの大きいものと、架橋度が高く、マクロポアが多くマイクロポアの小さいものがある。後者はとくに“ハイポーラス型樹脂”または、マクロレティキュラー (Macroreticular) 樹脂と呼ばれ、乾燥状態でも比表面積が、数百 m^2/g 、細孔容積が $0.5ml/g$ 、細孔半径が数千 \AA に達するものもある。

このような樹脂は、イオンはマクロポアを通じて浸透できるので、イオン交換樹脂が膨潤しないトルエンなどの非極性溶媒中でも、有効に使用することが可能である。また、マイクロポア中には浸透できない巨大分子イオンに対しても、マクロポアが有効に作用するので、イオン交換することが可能である。さらに架橋度の高い、ハイポーラス樹脂は、膨潤・収縮の激しい条

件下での水の処理や、酸化性物質が存在する液体の処理、非水系での触媒用途などに広範に使用されるようになってきている。

ゲル型樹脂とポーラス、ハイポーラス型樹脂の模式的な構造と、その特徴を図 2.5 にまとめて示した。

ハイポーラス型でイオン交換基が極めて少ないか、またはイオン交換基を持たないイオン交換樹脂の基体樹脂は、大きな表面性を有し活性炭の様な吸着性能を示すので、“合成吸着剤”と呼ばれている。水に溶解したフェノールなどの、極性溶媒中に存在する親油性物質の吸着に有効である。活性炭と比較すると、一般に細孔径が大きいいため、通常の活性炭では吸着できない大分子化合物の吸着に適している。また、完全に化学合成できるので、原料の選択を含めて、不純物の制御も容易であり、高い安全性が要求される抗生物質や食品添加物の精製などに多用されている。このハイポーラスポリマーは正確にはイオン交換樹脂ではないが、イオン交換樹脂と同様な製法で作られ、再生もイオン交換樹脂と同様に酸やアルカリ、またはアルコールなどの有機溶剤で処理するだけで可能であり、イオン交換樹脂と同様な使い方ができるため、通常イオン交換樹脂の一種として扱われている。合成吸着剤に関しては、4.3 で詳細に説明する。

以上のようにイオン交換樹脂の種類は多様化されてきており、現在では数百種におよぶ製品が市販されている。現在使用されている主なイオン交換樹脂を分類別にまとめると表 2.1 の通りである。

このように、イオン交換樹脂には多種多様な製品があり、使用目的に応じて最適なイオン交換樹脂を選択することが可能となっている。

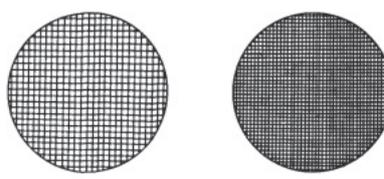
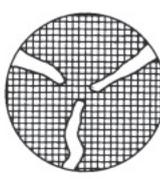
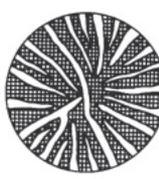
	ゲル型 ゲル樹脂		ポーラス型	
	ポーラス樹脂	ハイポーラス樹脂		
模型図				
架橋度	約 1% ←————→ 十数%		ゲル樹脂の範囲	ゲル樹脂より大数十%
交換容量	小 ←————→ 大		ゲル樹脂より小	ポーラス樹脂より小
反応速度	速 ←————→ 遅		————→ 速 ←————	————→ 遅
体積変化率	大 ←————→ 小		ゲル樹脂より小	ポーラス樹脂より小

図 2.5 ゲル型樹脂とポーラス型樹脂の比較⁽¹⁰⁾

表 2.1 イオン交換樹脂の種類と構造⁽¹¹⁾

種類		基体	官能基	ゲル型	ポラス型
陽イオン交換樹脂	強酸性	ポリスチレン	-SO ₃ H	Diaion SK1B, SK104 - SK112, UBK08, 10, 12 Amberlite IR120B, 124, Dowex HCR-S, HGR-W2, Marathon C, Lewatit C249, MonoPlusS108 Purolite C100	Diaion PK 208 - PK 228 HPK 25 - 55 Amberlite 200CT, 252 Dowex Marathon MSC Lewatit MonoPlus SP112, Purolite C150
	弱酸性	ポリメタクリル酸	-COOH		Diaion WK10, 11, 100 Amberlite IRC76 Dowex MAC-3
		ポリアクリル酸	-COOH		Diaion WK40L Amberlite FPC3500, Dowex MWC1 Lewatit CNP80 Purolite C104
陰イオン交換樹脂	強塩基性	I型 ポリスチレン	-N(CH ₃) ₃ OH	Diaion SA10A, 11A, 12A, NSA100, UBA120 Amberlite IRA400J, 402BL, 404J Dowex SBR, Marathon A, Marathon 11 Lewatit MonoPlus M500H Purolite A400	Diaion PA306 - 318, HPA25 Amberlite IRA900J, 904 Dowex MSA1, Marathon MSA, Lewatit MonoPlus MP600, Purolite A500
		ポリアクリル酸アミド	-CONH(CH ₂) ₂ N(CH ₃) ₂	Amberlite IRA458RF, 958 Lewatit 1071 Purolite A850	
	II型 ポリスチレン	-N(CH ₃) ₂ (CH ₂ CH ₂ OH)	Diaion SA20A, 21A Amberlite IRA410J, 411 Dowex SAR, Marathon A2 Lewatit MonoPlus M600 Purolite A200	Diaion PA408 - 418, HPA75 Amberlite IRA910CT Dowex MSA2, Lewatit MonoPlus MP600 Purolite A510	
	弱塩基性	ポリアクリル酸アミド	-CONH(CH ₂) ₂ N(CH ₃) ₂	Diaion WA10 Amberlite IRA67, 748RF Lewatit 1072 Purolite A845	
		ポリスチレン	-NH ₂	Amberlite IR45	Diaion WA20, 2
		ポリスチレン	-N(CH ₃) ₂		Diaion WA30 Amberlite IRA96SB, 98, XE583 Dowex 66, Marathon WBA, WBA-2, Lewatit MP64, MP62WS Purolite A100, A123S

2.4 イオン交換樹脂の性能を表す指標とその定義

イオン交換樹脂は各種の用途・目的でさまざまな条件下で使用されるが、その能力を最大限に生かして適切に使用するためには、使用するイオン交換樹脂の特徴と性能を十分に知った上で適切な選択をすることが極めて大切である。また、イオン交換樹脂は表 2.1 に示す様に、世界の複数のメーカーが類似した製品を製造販売しているが、各社の製品は製法や性能が微妙に異なっており、これらの製品を適正に使い分けるためには、相互の製品を客観的に比較できる樹脂の性能を表す指標が必要となる。

イオン交換樹脂の種類は、官能基の種類、基体の構造で大別され、それぞれの樹脂の性能は、各種の指標で表される。最も基本的な指標は、総交換容量、水分、粒度分布である。これらはいずれも、目的の用途に応じて、イオン交換樹脂との反応を予測し、処理装置の設計をする際に、必須の情報である。また、動的な性能である、貫流交換容量、反応速度は、実用上の性能を予測するうえで、極めて重要な指標である。また、ポラス樹脂の基体の多孔性は、細孔容積や、細孔半径、表面積などで記述される。さらに、樹脂の耐久性は、押し潰し強度が共通性の高い指標として表示され、特殊な用途に対しては、それぞれの条件での、膨潤収縮サイクル強度、などで示される。その他、特殊なキレート樹脂などでは、特定の金属イオンなどに

対する特定の条件下での吸着容量で表示されることが多い。ここでは、代表的な樹脂の性能について、出来るだけ共通性の高い指標について紹介する⁽⁹⁾。

2.4.1 イオン交換樹脂の交換容量

イオン交換樹脂の最も基本的な能力である、イオン交換できるイオンの量を表示する。樹脂の種類により、それぞれの対象となる代表的イオンに対する交換容量で表示される。イオン交換樹脂の交換容量は水で膨潤した状態での単位体積当たりの当量数 (meq/ml 樹脂) で表示されることが多い。これは、イオン交換樹脂が湿潤状態で販売され、それを容器 (樹脂塔) の中に入れて使用するため、重量単位ではなく、容積当たりの表示の方が便利なためである。

(1) 中性塩分解容量

強酸性陽イオン交換樹脂や強塩基性陰イオン交換樹脂は、食塩 (NaCl) などの中性塩を分解してイオン交換する能力があり、これは「中性塩分解容量」と呼ばれる。測定するイオン交換樹脂を一定量充填したカラムに、NaCl 水溶液を流し、生成してくる塩酸、または水酸化ナトリウムの量を計測することにより測定される。強酸性陽イオン交換樹脂の交換容量は、一般に 1~2.5meq/ml 樹脂程度である。

(2) アルカリ吸着容量・酸吸着容量

弱酸性陽イオン交換樹脂や弱塩基性陰イオン交換樹脂は、中性塩を分解する能力は殆ど無いが、それぞれ、アルカリまたは酸をイオン交換吸着する能力があ

り、これは、それぞれ“アルカリ吸着容量”、“酸吸着容量”と称される。完全に再生されたイオン交換樹脂の一定量を、既知量の水酸化ナトリウム、または塩酸水溶液に入れ、水溶液のアルカリ、または酸の減少量から、樹脂のアルカリ吸着容量、または酸吸着容量が測定される。弱酸性陽イオン交換樹脂の交換容量は、1.5～4meq/mℓ樹脂程度である。

(3) 総交換容量

強酸性陽イオン交換樹脂や強塩基性陰イオン交換樹脂が劣化してくると、中性塩分解能力は低下するが、その代わりに、アルカリ吸着能力や酸吸着能力を示すことがある。また、弱電解質イオン交換樹脂も、官能基の種類により、多少の中性塩分解能力を持つことが多い。これらの両方の能力を示すのが、総交換容量であり、下記のように表される。

総交換容量 = 中性塩分解容量 + (アルカリ、または、酸) 吸着容量

(4) 貫流交換容量

上述の(1)～(3)の交換容量は、イオン交換樹脂の交換基の全てを使用した時の交換能力で“静的交換能力”と呼ばれる。しかし、実際にカラムに充填して使用する際は、全ての交換基が使用される前に、未反応のイオンの漏出が始まる。イオンが急激に漏出し始める点を“貫流点”(BTP: Breakthrough point)といい、BTPまでにイオン交換した量を、“貫流交換容量”(BTC)と表す。

貫流交換容量は、樹脂を実際に使用する時の実用的な交換容量を表すものであり、樹脂の再生状態、通水流速、通水温度、原水濃度などの影響を受け、“動的交換容量”とも呼ばれる。イオン交換樹脂の貫流交換容量と総交換量の関係の概念図を図2.6に示した。

2.4.2 イオン交換樹脂の水分、見かけ密度

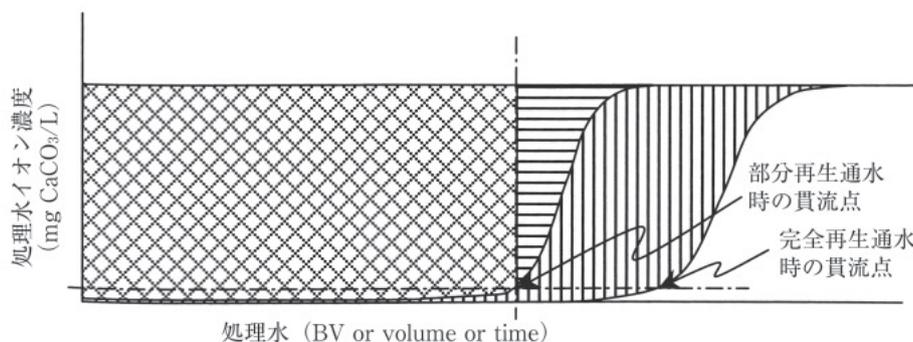
乾燥したイオン交換樹脂を水中に浸漬すると樹脂は吸水し膨潤して一定の水分を含むようになる。このような水で膨潤した樹脂を、食塩などの電解質水溶液に入れると収縮して、樹脂の体積が減少するが、脱塩水中に戻すと再び膨潤して体積は復元する。またイオン交換してイオン形が変化しても僅かながら体積は変化する。このような樹脂の体積の変化は樹脂中に含まれる水分量が、溶液の環境や対イオンの違いで変化することによって起こるものである。

イオンは水溶液中で水分子と結合して、いわゆる水和した形で存在する。結合する水分子の量である、水和分子数はイオンの種類や水溶液の塩濃度によって異なる。イオン交換樹脂の交換基やその対イオンも水和した状態で存在し、イオンに水和した形で樹脂中に含まれる水をイオン交換樹脂の“結合水”と呼んでいる。

イオン交換樹脂は比較的高濃度の電解質であり、自ら希釈されようとする、いわゆる浸透圧によっても吸水する性質を有する。このような浸透圧によって吸収した水を“自由水”と呼んでいる。電解質溶液に入れた時の方が浸透圧差は小さく、樹脂の吸水力が小さくなるので、樹脂の水分は電解質溶液中では脱塩水中における場合よりも少なくなる。

一方、樹脂内部の水分は樹脂基体の鎖の収縮力で締め付けられているが、この圧力を“膨潤圧”と呼んでいる。樹脂の膨潤圧は架橋度が高くなるほど大きくなるので、架橋度が高く収縮力が強いと樹脂の水分は低くなり、架橋度が低く収縮力が弱いと水分は高くなる。このように架橋度と樹脂の水分の間には密接な関係がある。(図2.4参照)

さらに、ポーラス型樹脂は水和と浸透圧による2つ



【図 I-3-1】貫流点および交換容量の説明図

完全再生時の総交換容量 : + +
 部分再生時の総交換容量 : +
 部分再生時の貫流交換容量 :

図 2.6 イオン交換樹脂の貫流交換容量と総交換容量の関係⁽⁹⁾

の力に加えて、マクロポアの毛細管現象によっても吸水するので、ゲル型樹脂よりもポーラス型樹脂の方が一般に水分が高くなる。

イオン交換樹脂の水分は次の様な方法で測定される。樹脂の約5~10mlを、水を張った10mlのメスシリンダーにいれ、正確に体積(V)を計る。この樹脂を布などで包み、遠心分離器で付着水分を除いたのち、秤量瓶に移し密栓して樹脂の質量(W_w)を測定する。

その後、105℃の恒温乾燥器中で、約4時間乾燥したのち、デシケーター中で冷却し、乾燥樹脂の質量(W_d)を測定する。

$$\begin{aligned} \text{樹脂の水分 (\%)} \\ &= (W_w - W_d) / W_w \times 100 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{樹脂の見かけ密度 (g/L-樹脂)} \\ &= (W_w \times 1,000) / V \end{aligned}$$

2.4.3 イオン交換樹脂の粒径と粒度分布

イオン交換樹脂の粒径は、樹脂のイオン交換反応速度、貫流交換容量、樹脂塔での通液時の圧力損失、逆洗展開率、混床式での樹脂の分離性など強い相関関係があり、運転条件や装置の設計上非常に重要な指標である。樹脂の粒径の測定は水で膨潤した樹脂を対象として、樹脂の粒度分布から算出する。

1) 粒度分布

画像処理装置がある場合は、その取扱い説明書に従えば、簡単に測定することが出来る。ここでは、その原理や、一般的な篩別法について述べる。

1180、850、710、600、425、300μmの篩を用い、まず、1180μmの篩の中へ試料100mlを入れる。バットの上に置き、ゴム管で緩やかに水を注ぎ、バ

ットの中で篩をゆすりながら、1180μm以下の小粒径の樹脂をバットの中へ洗い出す。篩上に残った樹脂と篩の目に詰まった樹脂を取り出し、体積を計量する(V₁₁₈₀)。ついで、バットの中に洗い出された樹脂を、850μmの篩の上に入れ、同じ操作を繰り返し、その体積V₈₅₀を計量する。以下、V₇₁₀、V₆₀₀、V₄₂₅、V₃₀₀、および300μmの篩を通過した樹脂の体積、V₃₀₀₋を測定する。

$$V = V_{1180} + V_{850} + V_{710} + \dots + V_{300} + V_{300-}$$

$$V_{1180} (\%) = V_{1180} / V \times 100$$

等として、各々の粒径の範囲の樹脂の割合V_x(%)を求める。⁽⁹⁾

2) 有効径、平均径、均一係数の算出

対数確率紙の横軸に、1)の各%から求めた残留分累計%、縦軸に篩目の径をプロットし、これらの点を最も満足する直線を引き、この線から、残留分累計が90%に相当する篩目の径を求め、これを有効径とする。

2)で引いた直線から、累積残留分40%に相当する篩目の径を求め、40%残留径とする。均一係数は下記の式で求める。

$$\text{均一係数} = 40\% \text{残留径} / \text{有効径}$$

なお、平均径は、上記直線の、残留分累計が50%に相当する径である。

2.4.4 イオン交換樹脂の反応速度

イオン交換樹脂の反応速度は、樹脂の粒径や水分に依存し、水の脱塩などの速度に影響する。イオン交換樹脂の反応速度の測定方法には、各種の方法がある

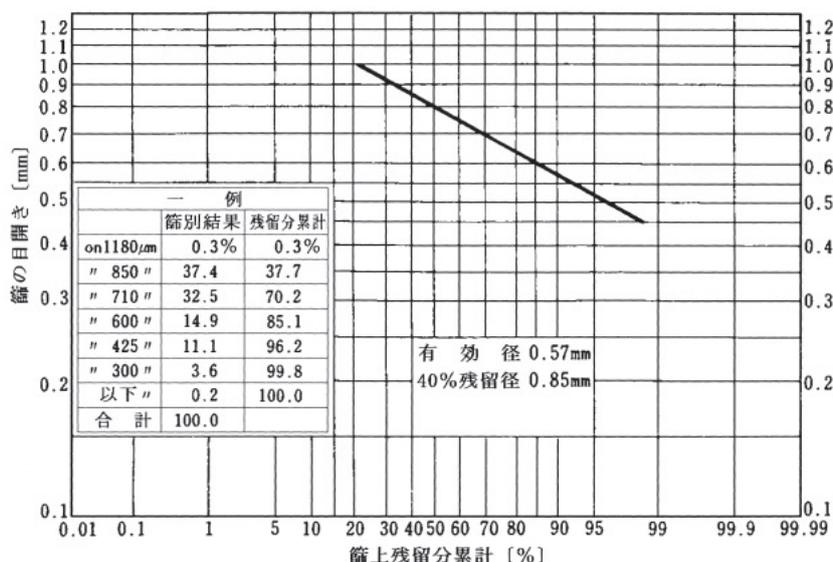


図 2.7 粒度分布、有効径、平均径、均一係数の算出⁽⁹⁾

が、ここでは陽イオン交換樹脂の一般的な方法について記述する。

約 10g の採取試料の交換容量の 75% に相当する 0.1mol/l の NaOH (陰イオン交換樹脂の時は、0.1mol/l の HCl) を、300ml のビーカーに取り、純水を加えて 150mL する。これに NaCl 1g を加え溶解、30℃ に保持し、攪拌しながら採取樹脂をすばやく液中に投入し、投入後 pH が 10 (陰イオン交換樹脂の場合は pH4 になるまでの時間を測定する。このように、比較する樹脂を同一の条件で測定し、pH10、もしくは pH4 になるまでの時間の違いで反応速度を比較する。

2.4.5 押し潰し強度

イオン交換樹脂の寿命は、官能基の化学的安定性や、基体の構造の変化による水分や反応速度の変化の他に、樹脂の破碎につながる樹脂の強度にも強く影響される。イオン交換樹脂の強度は、押し潰し強度が最も一般的に使用される。湿潤した樹脂 1 粒子を、平らなプレートの上に置き、樹脂粒子の上から平らな板で荷重を掛け、樹脂粒子が破碎する時の荷重を測定し、約 50 個の樹脂粒子の平均値で表される。一般的には、ゲル型強酸性陽イオン交換樹脂で、200-1,000g/粒子程度である。

押し潰し強度は物理的な強度を表すのに対し、樹脂の膨潤収縮による歪の繰り返しに対する強度は、“サ

イクル強度” と呼ばれ、酸とアルカリ水溶液を、水を挟んで交互に所定回数通液して、破碎した樹脂の割合を測定する方法で表示される。サイクル強度は、イオン交換樹脂のある特定の使用条件での寿命の目安とするため、樹脂の使用条件に即した各種の方法で測定され表示されることも多い。

[引用文献]

- (1) Basil Albert Adams, J. Soc. Chem. Ind. 54, 1T (1935)
- (2) 清水 博、有機合成化学協会誌、Vol. 30, No. 11 (1972) 973-977
- (3) 清水 博、用水と廃水、Vol. 22, No. 5 (1980) 517-525
- (4) H.S. Thompson, J. Roy. Agr. Soc. Engl., 11, 68 (1850)
- (5) J.T. Way, J. Roy. Soc. Engl., 11, 313 (1850) ; 13, 123 (1852) ; 15, 491 (1855)
- (6) 大盛和人, JETI, Vol. 60, No.11 (2012) 54-55
- (7) Robert Griessbach, Angew. Chem., 52 (1939) 215
- (8) 長澤不二男、化学工業、1, (1950) 4
- (9) イオン交換樹脂・合成吸着剤 マニュアル ダイアイオン I, 三菱化学 (2007)
- (10) 草野裕志、環境と測定技術、Vol. 9, No. 2 (1982) 30-35

3 | イオン交換樹脂の原理と機能

イオン交換樹脂は、本来の機能であるイオンを交換する能力以外にも、種々の機能、中には思いもつかない機能を持っており、これらを利用して、日頃一般の人々があまり気づかないところでもイオン交換樹脂が使用されている。ここではイオン交換樹脂の持つ、様々な基本的な機能とその産業への活用の概要について紹介する。

3.1 イオン交換の原理

イオン交換樹脂は、2章でも説明した通り、3次元に架橋された高分子鎖にイオン交換基が化学結合した不溶性の高分子電解質である。イオン状物質は、陽イオンと陰イオンがペアとなって存在し、水中に入れると陽イオンと陰イオンに解離するが、イオン交換樹脂の場合には、片側のイオンが不溶性高分子鎖に固定されているために、溶液側では、その反対のイオンだけを交換することが可能となる。これがイオン交換の基本的原理である。

また水中で解離したイオンには水分子が静電的に弱く結合する、“水和”と呼ばれる現象が起こり、イオンはその周りに多数の水分子を強固にひきつけている。イオン交換樹脂の場合には、片側のイオンが不溶性高分子鎖からなる樹脂相に固定されているために、その固定イオンに水和する水分子は樹脂相内に取り込まれ、樹脂は水和した分子の分だけ体積が増加することになる。これが樹脂の“膨潤”といわれる現象である。

イオンの水和と同じ現象は、メタノールなどの極性溶媒中でも起こり、一般的に“溶媒和”と呼ばれる。溶媒和による樹脂の膨潤の程度は、3次元に架橋された高分子鎖がどれだけ拡がり易いかの指標となる樹脂の“架橋度”と、溶媒の溶媒和のし易さの指標である、溶媒の“極性度”で決まる。一般に、架橋度が低く、溶媒の極性度が高いほど、樹脂の膨潤は大きくなる。

また、食塩 (NaCl) の様な低分子のイオン状物質は、溶液中では均一に溶解するが、イオン交換樹脂の場合には、片側のイオン (固定イオン) が高分子鎖に固定されているため、固定イオンから解離した対イオンは樹脂相内に保持されるので、樹脂相内と樹脂相外の溶液中では、イオンの濃度に差が出ることになる。このイオンの濃度の比率は“分配係数”として表され、この分配係数の違いがイオン交換樹脂の種々の機能のもう一つの原因となっている。

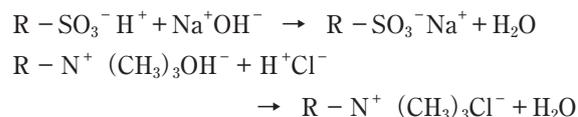
3.2 イオン交換樹脂の様々な機能

3.2.1 イオン交換

イオン交換はイオン交換樹脂の最も基本的で本来的な機能である。イオン交換樹脂に化学結合した固定イオンがその対イオンを交換する反応である。イオン交換反応には、その対イオンが構成する化合物の種類により、中和反応、中性塩分解反応、複分解反応などがある。

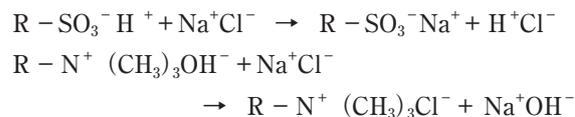
[中和反応]

中和反応とは、再生型 (H型またはOH型) のイオン交換樹脂が、溶液中のアルカリまたは酸とイオン交換し溶液を中和する反応である。陽イオン交換樹脂を $R-SO_3H$ 、陰イオン交換樹脂を、 $R-N(CH_3)_3OH$ と表すと、下記の反応式で表される。溶液中のアルカリや酸はイオン交換樹脂によるイオン交換によって中和され、水分子に変化する。



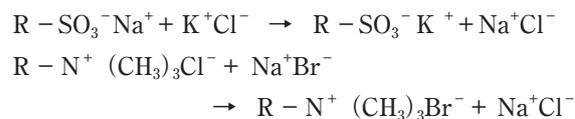
[中性塩分解反応]

H型の強酸性陽イオン交換樹脂や、OH型の強塩基性陰イオン交換樹脂は、水中で強く解離し、NaClの様な中性塩と反応し、中性塩を分解して、それぞれ酸や、アルカリを生成する。



[複分解反応]

塩型の強酸性陽イオン交換樹脂や強塩基性イオン交換樹脂は、他の陽イオンまたは陰イオンからなる塩のイオンとイオン交換し、塩のイオン形を変換することもできる。



[選択係数]

このような反応においてイオン交換樹脂には、反応しやすいイオンと反応しにくいイオン、すなわち、対

イオンの好き嫌いがある。この好き嫌いの程度はイオン交換樹脂の“選択係数”として表される。選択係数は、AイオンとBイオンの樹脂相中の濃度をそれぞれ、[R-A]、[R-B]として表し、溶液中の濃度を[A]、[B]として表すと、次のイオン交換反応における、Aイオン形の樹脂の、Bイオンに対する選択係数は、次のように定義される。



$$\text{選択係数； } K_A^B = \frac{[R-B]}{[R-A]} \cdot \frac{[A]}{[B]}$$

また、選択係数相互の間には、次の関係が成立する。

$$K_B^C = K_A^C / K_A^B$$

すなわち、あるイオンに対する選択係数が大きいほど、イオン交換樹脂はそのイオンに対して親和性が高い。選択係数の異なる2種の対イオンが存在する溶液中に、イオン交換樹脂を入れた場合、選択係数の大きい方のイオンが、イオン交換樹脂相内により多く取り込まれる。一般に樹脂の架橋度が高いほど、選択係数の差は大きく、また1価イオンよりも、多価イオンの方が、選択係数は大きい。

表3.1に強酸性陽イオン交換樹脂の種々の金属イオンに対する選択係数を示した。

これらの数値を用いることによって、イオン交換反応をある程度定量的に予測することが可能である。

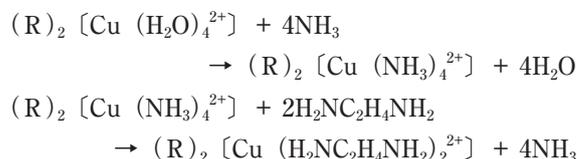
表3.1 強酸性陽イオン交換樹脂の選択係数⁽¹⁾

	架橋度		
	4%	8%	16%
Li ⁺	1.00	1.00	1.00
H ⁺	1.32	1.27	1.47
Na ⁺	1.58	1.98	2.37
NH ₄ ⁺	1.90	2.55	3.34
K ⁺	2.27	2.90	4.50
Mg ²⁺	2.95	3.29	3.51
Zn ²⁺	3.13	3.47	3.78
Co ²⁺	3.23	3.74	3.81
Cu ²⁺	3.29	3.85	4.46
Ni ²⁺	3.45	3.93	4.06
Ca ²⁺	4.15	5.16	7.27
Cr ³⁺	6.60	7.60	10.50

3.2.2 配位子交換

配位化合物を形成し易い性質をもつ金属イオン、Cu²⁺、Ni²⁺、Zn²⁺などを固定した陽イオン交換樹脂は、

これらの陽イオンに配位する性質をもった分子や陰イオン（配位子）に対する選択性の高い吸着剤となる。これらの対象となる配位子には、アンモニア、アミン、多価アルコール、カルボン酸、アミノ酸などがある。典型的な配位子交換反応は、銅イオンを例にとった場合、次のように表される。



配位子交換反応では、いわゆるイオン交換反応は生じておらず、イオン交換樹脂は配位化合物を形成する陽イオンの担体の役割を果たしているにすぎない。

一方、キレート樹脂は、上記とは逆にアミノカルボン酸などの、金属とキレート結合を構成する配位子の方を樹脂側に固定したものであり、配位子交換反応の一種と見ることができる。

このような配位子交換機能は、アンモニアやアミンの選択的除去やアミノ酸の分離、重金属の選択的除去・回収などに広く利用されている。

3.2.3 イオン排除

イオン交換樹脂は、樹脂相内からNaClなどの電解質を排除する性質がある。例えば、Na型の陽イオン交換樹脂を対イオン種が同じ塩である、食塩（NaCl）の水溶液に入れた時、見かけ上イオン交換は起こらないが、イオン交換樹脂相内の溶液中の食塩濃度は、樹脂相外の溶液中の食塩濃度より低くなる現象である。これは、イオン交換樹脂は不溶性の高分子電解質であり、樹脂相内には高分子に固定された多数の固定イオンがあり、もともと樹脂相内の電解質濃度が高くなっているためである。このように樹脂相内の溶液中の電解質の濃度が、樹脂相外の溶液中の電解質の濃度より小さくなる現象は、“イオン排除”（または、“Donnan排除”）と呼ばれる。一方、非電解質に対しては、イオン排除が働かないので、樹脂相内外の溶液の非電解質の濃度差は基本的に生じず、その結果、イオン交換樹脂相中には、非電解質が電解質よりも相対的により多く取り込まれることになる。

この現象を利用して、電解質と非電解質の分離を行うことができる。たとえば、非電解質のエチレングリコールと食塩の混合溶液をNa形の強酸性陽イオン交換樹脂を充填したカラムにゆっくり注入し、その後、水を流して展開すると、樹脂相から排除される食塩が先に流出し、樹脂相に浸透し易いエチレングリコール

は、樹脂相内の溶液の中を通過して、食塩よりは遅れて流出してくることになる。図 3.1 に分離例を示した。

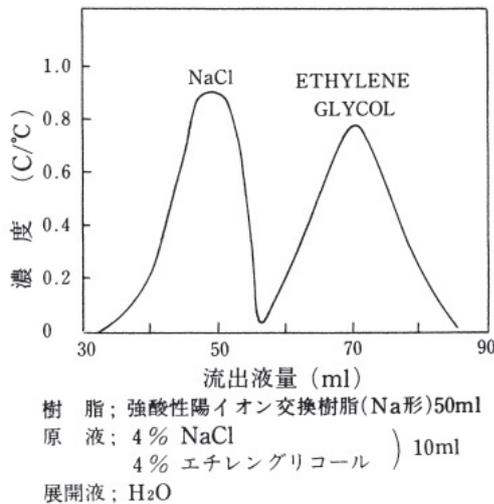


図 3.1 イオン排除による電解質と非電解質の分離⁽²⁾

このような手法は“イオン排除クロマトグラフィー”と呼ばれ、この機能を利用して、砂糖や各種の糖類、グリセリン、エチレングリコールなどの脱塩に工業的に使用されている。

3.2.4 イオンリターデーション

イオン交換樹脂の1つの粒内に陽イオン交換基と陰イオン交換基の両方が、相互にイオン結合し、内部塩を作る形で存在する樹脂は、両性イオン交換樹脂と呼ばれる。塩を含まない脱塩水中では、イオン交換樹脂内部の固定陽イオン基と固定陰イオン基が内部塩を形成するが、塩溶液中では塩の陽イオンと樹脂の固定陰イオン基が、また塩の陰イオンと樹脂の固定陽イオン基がイオン結合し、溶液中から、陽イオンと陰イオンを同時に除去することができる。

さらにイオン交換された陽・陰両イオンは、水で洗浄すれば、再び樹脂の固定陽・陰イオン基が相互に内部塩を形成し、イオン交換されていた塩の陽・陰イオンは、樹脂から追い出されてくることになる。すなわち水で洗浄するだけで、塩を溶離し、樹脂を再生できる特徴がある。

両性イオン交換樹脂は、最初に米国で開発され、三次元に架橋された強塩基性陰イオン交換樹脂に、ポリアクリル酸が絡みつく様な形で作られた⁽³⁾。しかし、樹脂内の陽イオン交換基と陰イオン交換基の比率が厳密には1:1ではなく、内部塩を形成しないイオン交換基が存在し、十分な分離性が得られないこともあった。その後、全く違う発想で、陽イオン交換基と陰

イオン交換基の比率が完全に1:1となる、図 3.2 に示すような、分子内両性イオンタイプの新しい両性樹脂が日本で発明され、分離性は大きく改善された⁽⁴⁾。発明と開発の経緯については、4.7 で詳細に説明する。

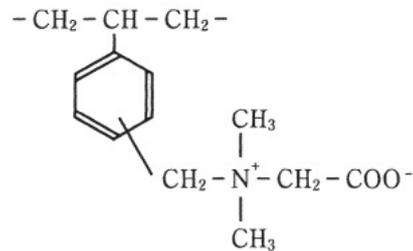


図 3.2 分子内塩 両性樹脂の構造 (ダイヤイオン AMP01)

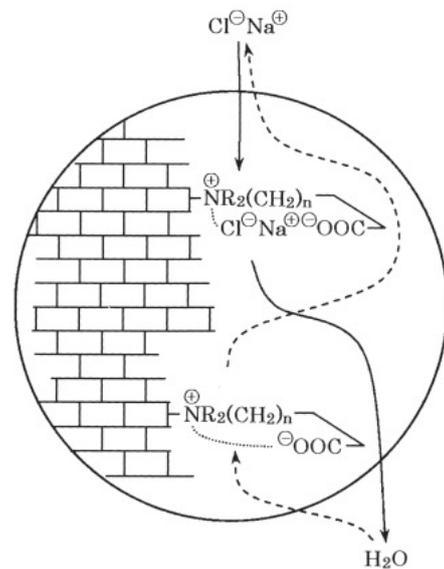


図 3.3 両性イオン交換樹脂によるイオンの捕捉原理図⁽¹⁾

このような両性イオン交換樹脂を充満したカラムに、電解質と非電解質を含む混合溶液を流し、その後、水を流して展開すると、非電解質はカラムを素通りするが、電解質は一時的に樹脂に捕捉され、遅れて流出(リターデーション)するため、電解質と非電解質の分離が可能となる。この機能を利用して、両性樹脂が糖類や医薬品、生体物質の脱塩、電解用食塩水の精製などに利用されている。図 3.3 に両性樹脂による食塩の捕捉の原理図を示した。上方から NaCl 水溶液が流れてくると、樹脂に固定されたアンモニウム基とカルボン酸基と塩を作って捕捉される。次に、破線のように下方から純水を流すと、樹脂に固定されたアンモニウム基とカルボン酸基は互いに内部塩を作り、イオン交換されていた Na⁺ と Cl⁻ が遊離されてくる。図 3.4 に蔗糖の脱塩の例を示した。電解質と非電解質の流出の

順序は、前述のイオン排除（図 3.1）とは逆になっている⁽⁵⁾。

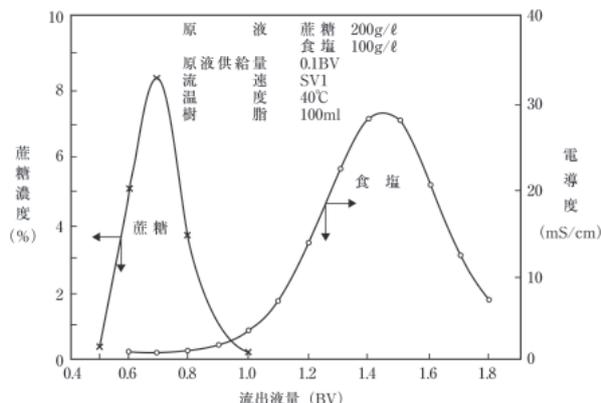
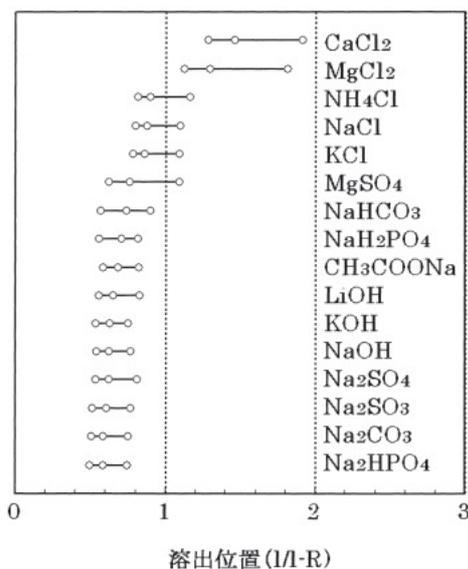


図 3.4 両性樹脂による電解質と非電解質の分離⁽¹⁾

また、電解質の種類によって、樹脂とのイオン交換の程度が異なるため、NaOH と NaCl、Na₂SO₄ と NaCl などの電解質相互の分離も可能である。表 3.2 に、両性樹脂ダイヤイオン DSR01 を充填したカラムに、各種の塩水溶液を流した時の、各種の塩の流出位置を示した。流出位置の違いにより、図 3.4 と同様な方法で、電解質相互の分離も可能である。

表 3.2 両性樹脂の各種塩の AMP01 からの溶出位置⁽¹⁾

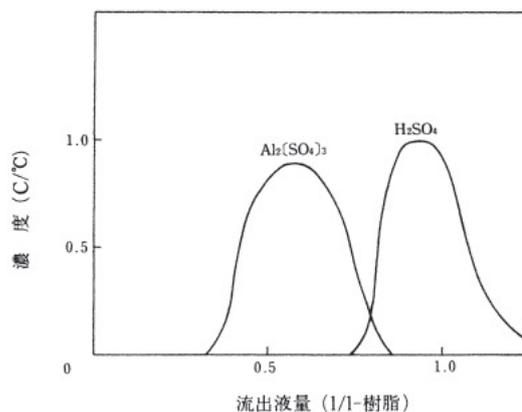


(樹脂：ダイヤイオン AMP01)

3.2.5 アシッドリターデーション

塩形の陰イオン交換樹脂はその対イオンからなる酸を吸着しやすい性質がある。塩形の陰イオン交換樹脂を充填したカラムに、塩酸、または硝酸、硫酸などの

鉱酸と、そのそれぞれの塩からなる混合溶液を供給し、その後水を流して展開すると、鉱酸の方が塩より遅れて流出するので、鉱酸とその塩を分離することができる。この現象を酸が遅れて流出することから、アシッドリターデーションと呼んでいる。アルミサッシなどの金属表面処理浴の硫酸と硫酸アルミニウムの分離や、塩酸と塩化鉄の分離などに利用されている。図 3.5 に硫酸と硫酸アルミニウムの分離例を示した。



樹脂：ダイヤイオン MAOISS 100ml
原液：4 N-H₂SO₄
1.5N-Al₂(SO₄)₃ } 28ml
展開液：H₂O

図 3.5 硫酸と硫酸アルミニウムの分離 (アシッドリターデーション)⁽²⁾

ここに示した、イオン排除、イオンリターデーション、アシッドリターデーションは、いずれも水でクロマト展開するだけで混合物の分離が可能で、熱や化学薬品を必要としない省エネルギー型の技術であり、今後さらに活用が広がることが期待される。

3.2.6 分子ふるい

ゲル型のイオン交換樹脂が対イオンを交換するためには、対イオンが樹脂のマイクロポア内を十分に早い速度で拡散する必要があり、かさ高いイオンを交換するためには、マイクロポアにも相応の大きさが必要となる。マイクロポアの大きさには、基体構造の網目の疎密、すなわち架橋度が大きく影響する。水中における H 型の強酸性陽イオン交換樹脂の架橋度とマイクロポアの平均直径の関係を、図 3.6 に示した。平均的な架橋度 8% の樹脂のマイクロポアの平均直径は、30Å (オングストローム) 程度であり、マイクロポアの大きさは樹脂の架橋度が低いほど大きくなる。

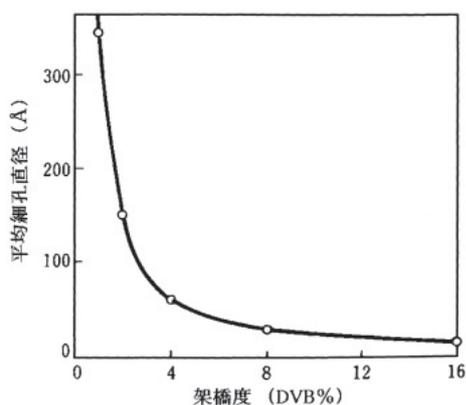


図 3.6 イオン交換樹脂の架橋度とマイクロポアの大きさ (H型強酸性陽イオン交換樹脂、脱塩水中)⁽¹⁾

イオン交換の対象となるイオンの大きさ（高高さ）が大きくなるほど、使用するイオン交換樹脂の架橋度の影響は大きくなり、イオン交換性を上げるためには、より架橋度の低い樹脂を選択する必要がある。表 3.3 に各架橋度の強酸性陽イオン交換樹脂により、分子の大きさの異なった有機イオンをイオン交換した時の樹脂の総交換容量に対する交換率を示した。分子の大きさは、テトラメチルアンモニウムから下段に向かって順に大きくなっている。大きい分子ほど、イオン交換され難く、また低架橋度の樹脂ほど、大きいイオンをイオン交換できる率の高いことが分かる。

樹脂のマイクロポアの大きさは、樹脂の架橋度以外にも、使用条件によっても変化する。例えば高濃度の塩水溶液中では樹脂相内外のイオンの濃度差が小さくなり、樹脂相内への水の取り込みが減少して、マイクロポアの大きさは小さくなる。また、樹脂のイオン形によっても、マイクロポアの大きさは変化する。イオンの種類によりイオンの水和の程度が異なり、樹脂に取り込まれる水分の量が異なるためである。そのため、大分子イオンのイオン交換反応では架橋度の低い樹脂を選択すると同時に、マイクロポアがより大きくなるような条件で樹脂を使用する必要がある。

イオン交換樹脂の網目の大きさにより、大きさの違

う分子を分離する方法は、分子量の異なるオリゴ糖の分離や、高分子のタンパク質を含む溶液から、低分子のアミノ酸などを選択的にイオン交換する処理などで工業的に利用されている。

3.2.7 脱水、収着

イオン交換樹脂は極めて吸水性の強い物質であり、通常の樹脂は水中で乾燥樹脂と同程度の重量の水を樹脂粒内に取り込む。この性質を利用して、乾燥させたイオン交換樹脂により、各種有機溶剤や気体の脱水（乾燥）を比較的簡便に行うことができる。イオン交換樹脂による脱水は樹脂のイオン交換基の水和力によるものであり、水分子に対して極めて選択性が高い。一方、非極性溶剤は分子が小さくてもその大きさに拘わらず、ほとんど樹脂粒内に取り込まれないという特徴がある。

さらに、イオン交換樹脂は、シリカゲルなどの無機系の乾燥剤と比べて、酸・アルカリに耐性があり、再生が 100~130℃ 程度の比較的低温で可能である、などの特徴があり、各種の有機溶剤や空気の水・乾燥に使用されている。図 3.7 に各種有機溶剤中の水に対する吸着等温線を示した。

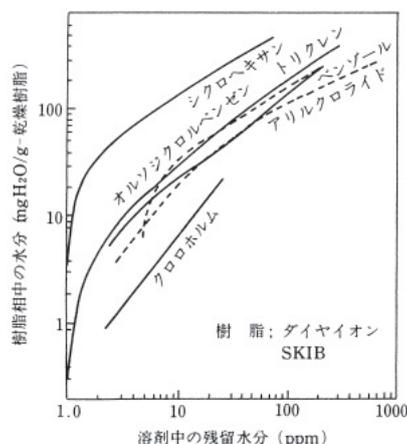


図 3.7 イオン交換樹脂による各種溶媒中の脱水平衡図⁽²⁾

表 3.3 大きさの異なる有機アミンのイオン交換率⁽¹⁾

対イオン	DVB%			
	2%	5%	10%	15%
Tetramethylammonium	100	90	69	63
Tetraethylammonium	100	87	63	48
Benzyl-trimethylammonium	100	94	80	58
Trimethyl-n-octylammonium	100	100	71	38
Dibenzyl-dimethylammonium	100	94	43	15
Cetyltrimethylammonium	74	48	10	—

また、イオン交換樹脂は接触している溶液から、ある種の溶質を選択的に吸着する性質もある。これは、イオン交換樹脂の基体は疎水性の強いポリマーであり、主に樹脂の基体と溶質の親和性に基づくものである。一般に疎水性の強い物質ほど樹脂基体に吸着され易い。イオン交換樹脂の中でも、イオン交換基を持たず、ミクロポア以外にも物理的な多孔性を持つハイポラスポリマーは、乾燥状態でも消滅しない多孔性があり、合成吸着剤と呼ばれ活性炭の様な吸着性能を示す。各種の合成吸着剤は有機物と無機物の分離、医薬品、食品、香料などの分離精製に利用されている。

3.2.8 触媒作用

イオン交換樹脂は不溶性の酸または塩基であり、H形の強酸性陽イオン交換樹脂、OH形の強塩基性陰イオン交換樹脂はそれぞれ硫酸や水酸化ナトリウムに相当する触媒として作用する能力がある。

イオン交換樹脂は球状の固体粒子であり、イオン交換樹脂を用いる触媒は、溶液状の酸や塩基の触媒と比べて、次のような特徴がある。

① 触媒と生成物の分離が容易

イオン交換樹脂は固体粒子でありバッチ法で使った場合、反応終了後反応系から、触媒を沈降や濾過により容易に分離することが可能である。

② 連続反応が可能であり、プロセスの合理化が可能

イオン交換樹脂を反応塔に詰め、被反応液を通すだけで連続触媒反応が可能であり、プロセスの合理化が図れる。また液体の酸、塩基と比べて触媒の長時間の連続使用ができることが多く、ランニングコストが低減できる。

③ 触媒の中和や再濃縮が不要

イオン交換樹脂は不溶性の固体酸、固体塩基であり反応終了後、固液分離すれば、触媒の中和や再濃縮などの後処理が不要となる。

④ 副生物が少なく選択性が高い

反応は固形粒状の触媒による、固液不均一反応であり、均一溶液反応より化学反応の選択性が高く、副生物が少ないことが多い。

⑤ 装置の腐食が少なく材質の選択が容易

イオン交換樹脂は、酸、塩基が容器の材料と直接接触することがほとんど無く、通常使用される酸、塩基に比べて材質の腐蝕性が少なく、装置材質の選定が容易であり、コストの低減が可能である。

イオン交換樹脂の触媒作用の対象となる有機化学反応は、非水溶媒や非極性溶媒中で行われることが多

い。このような溶媒ではイオン交換樹脂はあまり膨潤せず、反応を受ける分子がイオン交換樹脂内に拡散することが難しいことが多い。このような溶媒中でイオン交換樹脂を触媒として効率よく利用するためには、非極性溶媒中でも反応分子が拡散できる、マクロポアを持つ樹脂を使用することが必要であり、非極性溶媒中での触媒反応に適した樹脂が多く開発されている。このようなイオン交換樹脂はエステル化、アルキル化、加水分解、アルコリスシなどの反応の触媒として広く使用されている⁽⁶⁾。

最近、イオン交換樹脂が、水相のイオン状物質はもちろん、有機相中の有機物も粒子内に取り込める能力を利用して、例えば、ベンゼン中に溶解した1-プロモオクタンと、水に溶解したシアン化ナトリウムから1-シアノオクタンを生成するような通常では進行し難い異相間の反応も、イオン交換樹脂が存在すれば容易に進行することが見出され、異相間の反応を仲立ちする、いわゆる“相間移動媒体”としての研究も進められている⁽⁷⁾⁽⁸⁾⁽⁹⁾。

3.2.9 担体

イオン交換樹脂は種々の物質をイオン結合、キレート結合、吸着などによって固定化することができる。このようにして固定化された物質の機能を用いるため、イオン交換樹脂を単に担体として利用する方法もある。

このような応用例として、イオン交換樹脂に酵素をイオン交換的に結合させ“固定化酵素”として用いる方法や、イオン交換樹脂に、キレート剤などの特殊な溶液を吸着させ、これを選択的な抽出剤として用いる方法、また、イオン交換樹脂に特殊な金属を固定し、これを触媒や選択的な分離剤として用いる方法などがある。これらについては6章で紹介する。

イオン交換樹脂の各種の機能をまとめて表3.4に示す。これらの機能を利用して、工業的に実用化されている応用に関しては、6章において具体的に記述する。

【引用文献】

- (1) イオン交換樹脂・合成吸着剤 マニュアル ダイヤイオン I、三菱化学 (2007)
- (2) 草野裕志、環境と測定技術、Vol. 9, No.3 (1982) 22-30
- (3) Melvin J. Hatch, Chem. Eng. News, Vol. 35, No. 16 (1957) 82-84
- (4) 松下武志、JETI, Vol. 44, No. 11 (1996) 163

表 3.4 イオン交換樹脂の機能と具体例⁽¹⁰⁾

機能	用途	内容		具体例
イオン交換	不純物の除去	脱塩	不純物イオンをH ⁺ 、OH ⁻ で交換して除去	脱塩水製造、薬液の処理、排水処理
		塩交換	不純物イオンを無害イオンと交換	水の軟化、重金属除去、硝酸イオン除去
吸着・収着		不純物を吸着・収着により液相から除去		有機溶剤の脱水、有機不純物除去、脱色
配位子交換	有用物質の濃縮・回収	有用物を選択的にイオン交換、吸着・収着して濃縮・回収		貴金属の回収、抗生物質・アミノ酸・有機酸等の濃縮・回収
イオン排除 分子ふるい アシッドリターデーション	クロマト分離	樹脂相内外の分配係数の差を利用し、クロマト展開により目的物を分離		異性化糖の製造、糖液の精製、グリセリンの脱塩
固体酸・塩基	触媒	イオン交換樹脂を、不溶性の固体酸、固体アルカリとして触媒反応に使用		ビスフェノールAの合成、MMAの合成
担持	担体	イオン交換樹脂に特定機能を持つ物質を固定し、これを不溶性の酵素や触媒、吸着剤として使用		固定化酵素、貴金属担持触媒、金属担持吸着剤

(5) 安藤清人、JSIE、第21回イオン交換セミナー予稿集(2008)17-21

(6) 上松敬禧、日本イオン交換学会誌、Vol. 10, No. 3 (1999) 97-113

(7) 友井正男、高分子、Vol. 38, No.12 (1989) 1058-1061

(8) 木瀬秀夫、妹尾学、有機合成化学、Vol. 35, No. 6 (1977) 448-464

(9) 西久保、有機合成化学協会誌、Vol. 51, No. 2 (1993) 157-167

(10) 草野裕志、Petrotech, Vol.10, No.12 (1987) 1075-1081

4 | イオン交換樹脂の歴史と技術開発

4.1 イオン交換樹脂の技術革新の歴史

イオン交換樹脂が、世界で最初に工業生産されたのは、ドイツにおいて1938年である。日本では、終戦直前の、1944年に初めて工業的に生産された。その後、今日まで目覚ましい発展を遂げてきたが、イオン交換樹脂の進歩には、イオン交換樹脂のパラダイムシフトともいえるべき、幾つかの革新的な進歩があった。それは大きく、次の4段階に分類できる。

第1世代は、土壌やゼオライトの様な無機系のイオン交換体に代わり、初めて製造された有機合成系のイオン交換樹脂である。フェノール系の縮重合で合成され、大きな塊を破碎して作った粒子状のイオン交換樹脂であった。強酸性と、弱塩基性のイオン交換樹脂が作られたが、ボイラーの目詰まりの主原因となる水中のシリカは弱酸であるため弱塩基性樹脂では除去できなかった。

第2世代は、スチレン系のイオン交換樹脂の誕生である。懸濁重合で製造されたため、球状の半透明の美しい粒子の樹脂となった。イオン交換樹脂の生産性のみならず、イオン交換性能、さらにイオン交換樹脂を使用する際の操作性も大きく改善された。強塩基性陰イオン交換樹脂も生産できるようになり、水中のシリカの除去も可能となって、ボイラー用の給水の全塩脱塩が可能となった。

第3世代は、ポーラス樹脂の出現である。それまでの樹脂は、基体の高分子が3次元に架橋された均質のイオン交換樹脂であった。半透明で光り輝く宝石の様にきれいな粒子であったが、樹脂の膨潤収縮による体積変化により破碎しやすいという大きな問題があった。その問題を解決するため種々の検討が行われ、樹

脂基体の中に隙間を作り体積変化を緩衝する、ポーラス型の樹脂が誕生した。樹脂の膨潤収縮強度や、反応速度は大幅に改善され、非水系でのイオン交換樹脂の使用も可能となったため、用途範囲も大きく拡大した。

その後、約20年が経過し、次に鳴り物入りで登場したのが、第4世代の均一粒径樹脂である。それまでの樹脂は、油性のモノマーを水相で攪拌造粒させる懸濁重合で製造されていたが、均一粒径樹脂は主に、均一な粒径のモノマーの液滴を作り、それを基に重合する方法で製造される。製品の粒子径がほぼ均一で、操作性に優れ、通水時の圧力損失が小さく、反応速度が均一である等の特徴があり、最近の高効率の純水装置や、クロマト分離装置に利用が増加している。

表4.1にイオン交換樹脂の4大革新的進歩を、産業界からの要求と、革新を可能にしたその当時の新技術と共に示した。

4.2 国産初のフェノール系イオン交換樹脂の誕生

日本のイオン交換樹脂の歴史は、当時の三菱化成工業が陸軍からの要請を受けて研究を開始した1938年頃から始まったと言われている。これは、イオン交換樹脂が英国で最初に発明された1935年から遅れること約3年であった。その後、イオン交換樹脂が日本において工業的規模で最初に製造されたのは1944年で、海軍の支援による、京都の山田化学研究所と、陸軍の依頼による、三菱化学工業株式会社黒崎工場においてであった⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾。

【山田化学研究所】

京都帝国大学 小田良平教授の指導の下、京都市の聖護院にあった山田化学研究所(山田正五郎所長)で、

表 4.1 イオン交換樹脂の革新的進歩

世代	年代	イオン交換樹脂の分類	上段: [産業界からの要求]
		(樹脂の特徴)	下段: ← 革新を可能とした技術
第1	1940	フェノール系	[有機合成系のイオン交換体]
		縮重合・破碎粉	← フェノール縮重合樹脂の普及
第2	1950	スチレン系	[球状でシリカ除去が可能な樹脂]
		懸濁重合・粒状	← スチレンモノマーの汎用化
第3	1960	ポーラス型	[破碎し難い高強度の樹脂]
		多孔性・高強度	← 相分離多孔化重合技術
第4	1980	均一粒径	[高分離性、低圧損失、高操作性]
		等反応速度・低圧損	← ノズル液滴・シード重合法技術

陽イオン交換樹脂（オルガチット A）と陰イオン交換樹脂（オルガチット B）が、1944年8月頃に製造されたのが日本でイオン交換樹脂が工業的に製造された最初である。オルガチット A はフェノールスルホン酸-ホルムアルデヒド系の、またオルガチット B は、メタフェニレンジアミン-ホルムアルデヒド系の縮重合樹脂であった。オルガチット A の水素型の樹脂を酸化銀と混合したものが、軍用の救急用海水脱塩剤として若干量生産され、またオルガチット A とオルガチット B を直列に用いて、ロケット用の過酸化水素の製造向けの脱塩水の製造が舞鶴海軍工廠で行われたが、いずれも直後に終戦となり、一般産業向けの実用化には至らなかった⁽²⁾⁽⁵⁾。

山田化学研究所は、海軍から潜水艦のボイラーに使用するため、海水を脱塩して真水にする技術の要請があり、京都帝国大学工学部小田良平教授の下で開発されたイオン交換樹脂を製造するために、海軍監督工場・山田化学研究所として、1944年8月に設立されたものである。1939年から京都帝国大学工学部小田研究室に研究員として所属していた、山田正五郎が、正五郎の実兄の山田幸三と共に、海軍の支援を得て、京都市聖護院の鴨川沿いに設立した。正五郎は第二次世界大戦の直前に開始された京都帝国大学のイオン交換樹脂の研究に参加し、研究成果を1941年から1942年にかけて、理化学研究所や工業化学会の講演で発表しているほか、「化学評論」、「繊維工業学会誌」に論文を発表している。山田化学の社史に掲載されている資料の一部を図4.1、図4.2に示した。また1944年3月に、脱塩剤（イオン交換樹脂）の工業化中間試験への補助金を時の総理大臣に申請した書類の控えが山田化学に残されている。これらに関心を示した海軍が発明の有用性を認め、イオン交換樹脂の工業生産の支援をしたと推定されている。

山田化学工業の社史には、下記の様に記載されている。

「当時の技術の一部は、昭和19年（1944年）特許第171349、『塩分を含有する水より純水を採取する方法』と、第171350、『海水脱塩剤の製造方法』の2つの特許に示されている。特許の発明者は、小田良平（京都帝国大学教授）、創業者の山田幸三、山田正五郎であった。」⁽⁶⁾

聖護院工場で生産されたイオン交換樹脂は、フェノール誘導体をホルマリンと反応させたもので、「オルガチット」と名付けられたが当時は外国語が禁止されており、「艦本式脱塩剤」と表記された。海軍の他に、水の電解を行う、保土ヶ谷化学、江戸川化学など

にも納品されたとされている。聖護院工場ですべての量のイオン交換樹脂が生産されたかについては記録が残っていないが、終戦までの約1年間に数十トン程度は生産されたと推定されている⁽⁶⁾。

なお、山田化学には、図4.3に示した「オルガチット式純水製造装置」というカタログのコピーが残されている。製造元「山田化学研究所」で、「京都大学教授 小田良平先生」や「京都大学医学部附属病院薬局長 掛見喜一郎先生」名の推薦文が掲載されている。陽イオン交換樹脂オルガチット A と陰イオン交換樹脂オルガチット B、各1Lをガラス容器に入れて直列につなぎ、さらにオルガチット A、110ccを緩衝用に付設したコンパクトなセットである。終戦直後の製品であり、日本で初めて製造販売されたイオン交換式脱塩水製造装置の可能性もあるが、正確な発売時期や、販売数量は不明である。

山田化学研究所は設立後、僅か1年で終戦を迎え、その後再びイオン交換樹脂を製造することはなく、医薬品や工業薬品の生産に転換していった。現在は、山田化学工業(株)となり、主に情報電子関連の特殊化学品の製造・販売を行っているが、イオン交換樹脂の関連製品は全く扱っていない⁽⁶⁾。

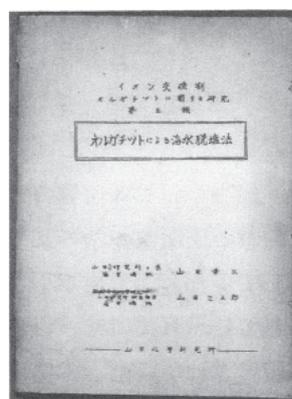


図4.1 研究レポート「オルガチットによる海水脱塩法」
(昭和19年10月10日)⁽⁶⁾

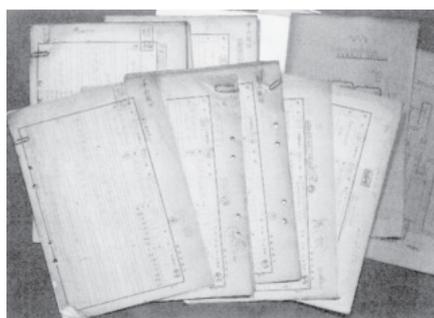


図4.2 舞鶴海軍工廠で行われた技術発表会の資料
(昭和19年3月～9月)⁽⁶⁾



図 4.3 オルガチット式純水製造装置パンフレット⁽⁶⁾

【三菱化成工業】

ほぼ同時期に、数か月遅れて、三菱化成工業(株) (現在の三菱化学) でも、全く独立して、1944年11月～12月にかけて、フェノールスルホン酸系の陽イオン交換樹脂の試作中間試験が福岡県の黒崎工場で、既存の設備を転用して実施され、約1トンの陽イオン交換樹脂が製造された。引き続き1945年1月～3月にかけて、メタフェニレンジアミン系の陰イオン交換樹脂の試作中間試験が、同じく黒崎工場で実施された。

これに先立ち、三菱化成では、陸軍からの依頼を受けイオン交換樹脂の研究を始めたが、これは当時陸軍薬剤少佐であった丸山正武からの依頼によるもので、その時の三菱化成の研究所の次長であった長沢不二男は、丸山の東大薬学科の後輩であり、その関係で、イオン交換樹脂と三菱化成を結び付けたと言われている⁽⁴⁾。

1946年から三菱化成でイオン交換樹脂の研究に従事した、淵脇饒の記述によれば、三菱化成でイオン交換樹脂の研究が正式なテーマとして設定されたのは、1942年11月に大井研究所樹脂班(班長 長沢不二男技師)における「樹脂による硬水軟化」というテーマが初めてであった。フェノールスルホン酸やナフタレンスルホン酸などを原料とした、陽イオン交換樹脂の製造研究が開始された。1943年3月には、メタフェニレンジアミンを用いた陰イオン交換樹脂の研究が開始された。1943年4月には、陸軍糧秣本廠からの要請により、フェノールスルホン酸系陽イオン交換樹脂、メタフェニレンジアミン系陰イオン交換樹脂をサンプルとして計2kg提出したと記述されている。その後、詳細な製造条件の検討が行われ、漸く、1944年11月から陽イオン交換樹脂、翌年1月から陰イオン交換樹脂の各約1トンの製造が行われた⁽⁴⁾。

これらの樹脂は、全量が陸軍衛生材料廠に納入されたことは記録されているが、軍がどのように処理した

かについては明確な記録はない。当時の関係者の話では、その一部が硫黄島に送られたと言われている。「三菱化成社史」には、下記の様に記載されている。

「太平洋戦争末期、日本軍が全滅したあとの硫黄島に上陸したアメリカ軍は、島に残されていた軟水製造装置を発見して大いに驚いたという。それが当社の製品であることがわかり、終戦後アメリカ軍から確認の問い合わせがあった。硫黄島に掘られた井戸の水は硫酸マグネシウムを多量に含み、飲料水に使えなかったため、これを除去するためにイオン交換樹脂による軟水製造装置が使用されていたのである。」⁽³⁾

なお、アメリカ軍が驚き、わざわざ問い合わせを行ってきたのは、イオン交換樹脂は米国で原子爆弾を作るのに使用されていたため、日本でも同様のことが行われていたかを確認するためだったとも言われている。

【フェノール系樹脂の生産設備とダイヤイオンの誕生】

三菱化学では、陸軍の依頼によりイオン交換樹脂を製造した直後に終戦になって以降、イオン交換樹脂の生産は中止されていた。当時三菱化学には戦時中にドイツから輸入したレフラーボイラーという、115気圧の貫流ボイラーがあった。このボイラーは純水を供給しないと、安定して運転できないボイラーで、このボイラーを効率よく活用するには、水中の陰イオンも除去できる、イオン交換樹脂による脱塩処理が必要であった。また、終戦後、三菱化学の工場では他に製造する製品も少なかったため、会社の新製品として、イオン交換樹脂を製造することが決まったとのことである。終戦後僅か3か月後の1945年11月に、当時の日本化成工業(現在の三菱化学)黒崎工場でイオン交換樹脂の生産に関する初の社内打合せが開催された。起業手続き、中間試作試験等を経て、その僅か10か月後の1946年9月までには陰イオン交換樹脂の製造設備工事が完了し、10月には100kgの製品が製造された。さらに、同年11月には陽イオン交換樹脂設備の工事も完了し、1946年12月から試運転に入った。

このような短期間に、計画から生産にまで漕ぎ着けられたのは、皮肉にも当時は工場の殆どの生産設備が停止していたので、遊休機器の使用が容易だったことや、他に競合する社内のプロジェクトが少なかった影響が大きかったようである⁽⁴⁾。

三菱化学ではイオン交換樹脂を社内の略称として、RIE (Resin for Ion Exchange) と呼んでおり、当初、工場では製品名を、ダイアリー (Dia-RIE) KおよびAとしていたが、最終的には、全社的にダイヤイオン (DIAION) と統一され、国産初の商業用イオン交

換樹脂は、陽イオン交換樹脂はダイヤイオン K、陰イオン交換樹脂はダイヤイオン A と命名された。なお、陽イオン交換樹脂を、英語の Cation の頭文字ではなく、K と称するのは、当時はドイツ語の影響をより強く受けた名残である。当時の生産能力は、ダイヤイオン K、A、両樹脂共に、僅か月 4m³ であった⁽⁴⁾。

[フェノール系イオン交換樹脂の製造方法]

(1) フェノール系陽イオン交換樹脂・ダイヤイオン K の作り方

当時のイオン交換樹脂の工業的な製造検討は文献もなく、参考となる情報も少なかったため、試行錯誤の連続であったということである。数々の失敗の結果、たどり着いたのが、真の手作りともいえる次の様な製法であった。

フェノールを溶融しこれに 95% 硫酸を滴下しながら 90~100℃ に加熱してスルホン化する。これを減圧濃縮して水を除きスルホン化反応をさらに進める。重曹を加えて半中和した後、ホルマリンを加えて 60℃ 以下で攪拌しながら縮合反応を進め、次に徐々に温度を上げゲル化する。この際、ゲル化しても製品を取り出し易いように、回転式の容器に移し、温度を徐々に 80℃ まで上げる。ゲル化が始まったら、大型の木製の箱に移し、適当な硬さになるまで放置して硬化させる。これを粗砕、粉碎、篩別して適当な粒度の部分だ

けをとり出し、乾燥皿に移して約 70℃ で 16 時間加熱する。この熱処理の工程は、縮合反応の最適化を図る重要な工程であり、加熱が不足していると樹脂が溶出し、加熱が過剰になると交換容量が減るので、加熱の終点を適切に決めることが決め手となる。製品は洗浄し重曹水で Na 形にした後 50℃ で乾燥して製品にする。

当時このようにして製造した樹脂の交換容量は、0.8meq/ml 程度で、現在の一般的なイオン交換樹脂の半分以下の交換容量に過ぎないものであった。図 4.4 にダイヤイオン K の製造フローを示す⁽⁴⁾。

(2) フェノール系陰イオン交換樹脂・ダイヤイオン A の作り方

蒲鉾型の反応釜に、所定量のメタフェニレンジアミン (MP)、塩酸、水、氷を仕込んでおく。別の容器にホルマリンと氷を混合しておき、これを反応釜に移して攪拌すると数分でゲル化する。この仕込みの量は大切に、仕込みのモル比が、ゲル化時間や、製造した樹脂の性能に強く関係する。ゲル化したブロックは粗砕、粉碎し、さらに篩別して適当な大きさの粒子部分のみを採取し、解放型の皿の上で、ジシアンジアミドを加え混合しながら加熱して乾燥する。次に送風乾燥器で加熱して縮合反応を進める。これを熱水で洗浄し、アルカリ水中で 90℃ で 2 時間加熱するアルカリ

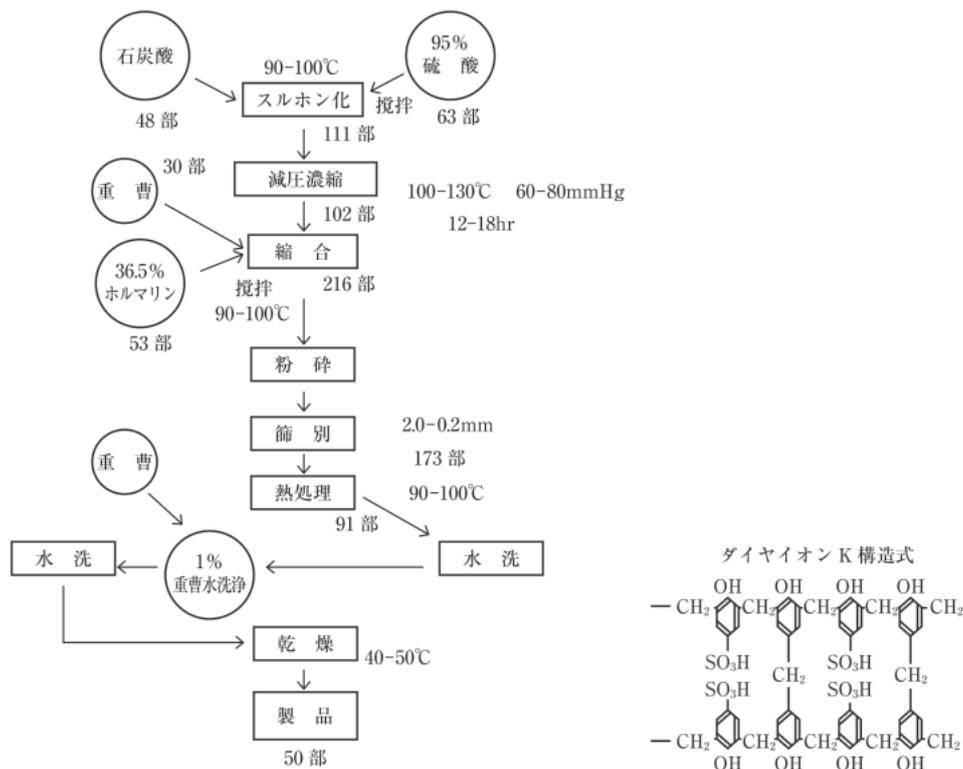


図 4.4 ダイヤイオン K の製造フロー⁽⁴⁾

処理、水洗、塩酸処理を順次行い、次いで乾燥篩別して製品にする。こうしてできた樹脂は弱塩基性の陰イオン交換樹脂であり、珪酸、炭酸などの弱酸は交換出来ないが、塩酸や硫酸に対するイオン交換能力は、現在のスチレン系弱塩基性樹脂と大差ない樹脂であった。図 4.5 にダイヤイオン A の製造フローを示す⁽⁴⁾。

【陰イオン交換樹脂の用途開発・販売は難航】

陽イオン交換樹脂のダイヤイオン K は硬水軟化の用途に販売できる期待があったが、陰イオン交換樹脂のダイヤイオン A の用途は、当時殆ど展望が無かった。ダイヤイオンの生産が始まった頃、国内水処理会社から無熱蒸留水製造装置用として、K と A の、夫々 500Kg/月の購入が予定されていたが、これは、無熱蒸留水製造装置の販売が期待ほど進まなかったため、

1 回の出荷で終わった。その他、ダイヤイオン A は、蓄電池用の脱塩水製造用などとして僅かに使用されたに過ぎなかった。

ダイヤイオン A は弱塩基性樹脂であり、ボイラーでのスケールの原因になる珪酸は、弱酸であるため樹脂で除くことは出来なかった。そこで、三菱化成の研究所では原水に NaF を添加し、陽イオン交換樹脂で HF に変え珪酸を珪フッ素酸として、弱塩基樹脂のダイヤイオン A に吸着させて除く方法も開発した。しかしこの頃米国では既に珪酸が直接除けるスチレン系の強塩基性陰イオン交換樹脂が製造されておりこの NaF 添加法も、広範に実用化されることはなかった。

このようにダイヤイオン A は殆ど水処理には販売されなかったが 1953 年頃、中村滝製薬(株) (その後、カネボウ中滝製薬(株)) から胃薬の原料として大量の注文

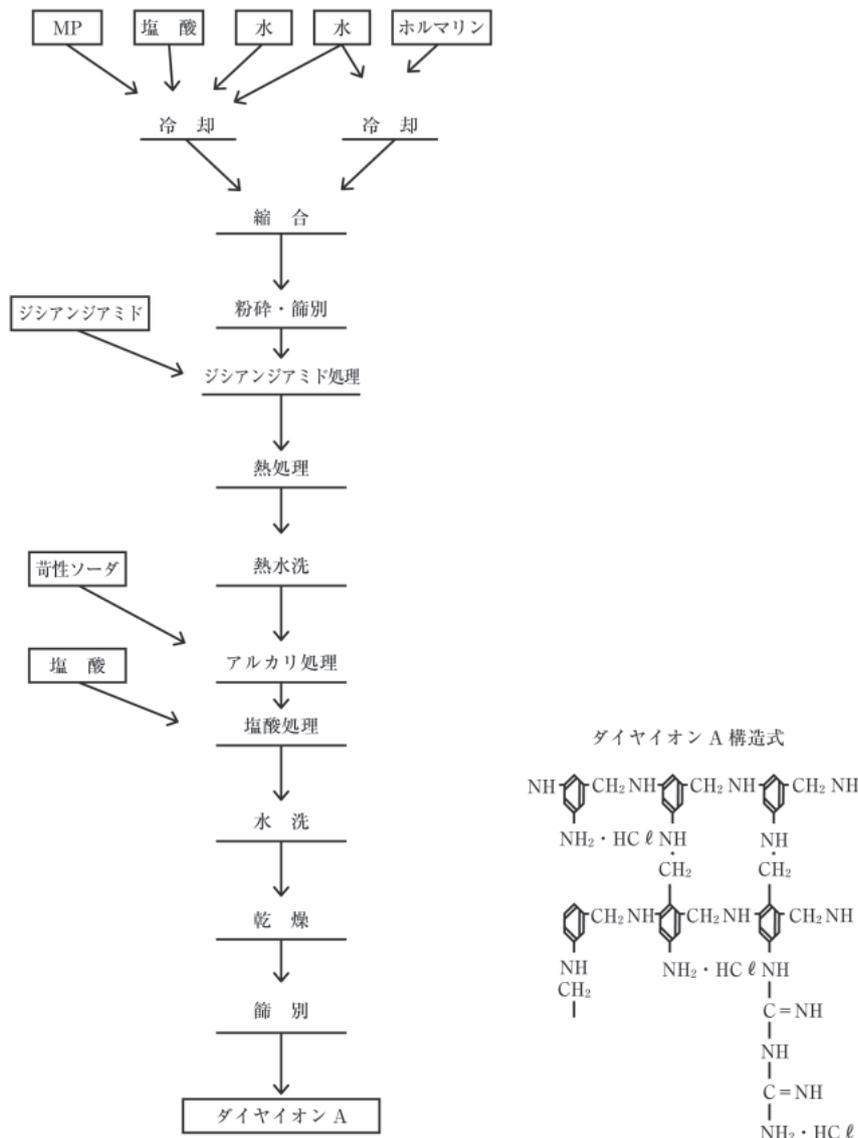


図 4.5 ダイヤイオン A の製造フロー⁽⁴⁾

があり、それまでの在庫を一掃したこともあった。これは、ダイヤイオン A を再生して、酸を中和できるイオン形 (OH⁻形) にして、これを微粉碎して胃薬として服薬するものであった。当時の商品名は“ダイン A”で、潰瘍性の胃障害や二日酔いには効果があったようである。しかしこの用途の出荷も間もなく中断し、イオン交換樹脂の販売はいよいよ危機に瀕した⁽⁴⁾。

[球状化したフェノール型イオン交換樹脂の工業生産を苦難の末達成]

ダイヤイオン K は無機交換体に比べて単位体積当たりの軟化能力が大きく、硬水の軟化剤としては優れた商品であったが、それまでの実績がなかったため、無機系のゼオライトの代用品としての用途以外には殆ど販売されなかった。また、縮合したゲル塊を粉碎して製造するため粒子が不揃いで使い難く、生産の歩留も低いなどの難点があった。

この様に国内でフェノール系のイオン交換樹脂の新しい用途の開発に苦闘しているとき、米国ではスチレン系の真球状のイオン交換樹脂が 1946 年から生産され始めていた。原料として使用されるスチレンは終戦後当時、日本への輸出禁止製品とされており、三菱化成では工業的規模でスチレンを入手することができず、当面はフェノール系の樹脂で対抗しなければならなかった事情があった。

このため、形状だけでも競合できるように、1948 年頃から真球状のイオン交換樹脂の製造研究が開始された。フェノールスルホン酸とホルマリンをアルカリ性で縮合した樹脂液を酸性にして、分散剤として生ゴムを僅かに溶かしたクロロベンゼン溶剤中で攪拌して分散した後、加熱縮合すると球状のイオン交換樹脂が製造できることが発見された。これがダイヤイオン BK の元となった。ダイヤイオン BK は、球状で見かけも綺麗で、交換容量もダイヤイオン K よりやや大きく、当時は国産最高性能の樹脂であった。国産樹脂の販売を何とか継続するためには、国産のスチレン系イオン交換樹脂が製造出来るまでの時間を稼ぐ意味で

も、ダイヤイオン BK の工業的な生産が切望された。

しかし、工業生産のための装置の大型化の検討は困難を極めた。実験室で小型装置を用い親水性の液体を疎水性の溶剤中に注入し、攪拌して分散することにより造粒することは比較的容易であったが、これを 10ℓ 程度の反応器に拡大すると、加熱縮合時にそれまで分散していた液滴が再融合してブロック化しやすく、球状の樹脂を作ることは非常に難しかった。半ば工業化を諦めかけていた時、それまでの攪拌による分散ではなく、フェノールスルホン酸の溶液を、ノズルで疎水性溶剤容器の上部から吹き込むことにより液滴を作る方法が考案され、漸く工業的な方法の目的が立った。この方法は特許出願され、当時の発明協会から優秀発明として表彰された。この方法は当時としては画期的で、数十年後の均一粒径のイオン交換樹脂の製造にもつながるものであった。

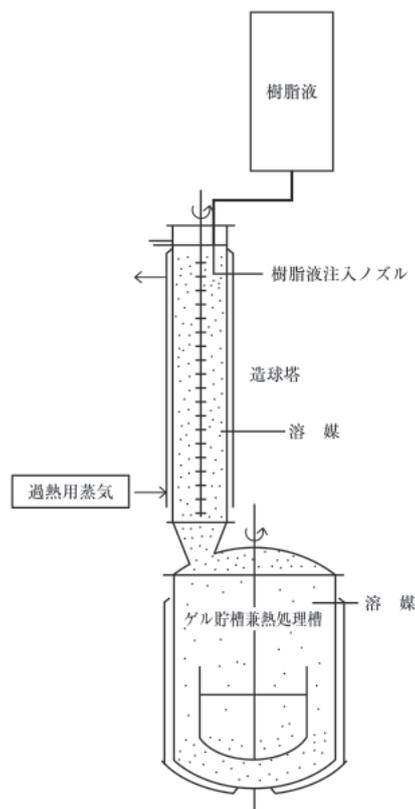


図 4.6 ダイヤイオン BK 造粒装置⁽⁴⁾

表 4.2 三菱化成 (当時) の薬品類の生産量推移⁽³⁾

	(単位: トン)					
	1950	1951	1952	1953	1954	1955
無水フタル酸	135	203	216	103	83	-
コハク酸	35	42	50	100	113	130
陽イオン交換樹脂	12	23	23	27	8	1
ペニシリン (10万単位 換算 1,000本)	3,155	11,211	18,570	24,869	43,003	60,756
パス	19	31	36	48	45	66
BHC	229	272	565	1,094	1,493	1,939

しかしこの技術の工業化は簡単には成功しなかった。1951年9月に実験室での結果を基に、本社事業部で事業化が決定され、1952年1月末に黒崎工場に装置が完成し試運転に入った。しかし、新設備で製造出来た樹脂は、目標粒径よりもはるかに小さい微粒子であった。当初は樹脂液の吹き出しノズルや吹き出し速度を変えれば目標の大粒の樹脂球が得られると現場の担当者は考えていたが、考えられるあらゆる策を講じて2か月間試運転を続けても目標の粒径は得られなかった。研究所も含め、関係者の衆知を集めて検討されたが、原因は分からず、プロジェクトの中止を考えるとところまで追い込まれる状況となった。

この試運転で使用された実装置の造粒装置を図4.6に示した。造粒塔は、蒸気を使って有機溶剤のオルソジクロロベンゼンを80℃に保って使用していた。高温の有害溶媒を使用しているため内部は覗けない構造になっていた。ある部外者の指摘により、オルソジクロロベンゼンの加熱熱源に使用した蒸気が、蒸気の入り口付近で局所的な過熱を生じ、溶剤の沸騰を起こしていることが原因であることが判明した。造粒塔は高いため、底部で僅かな溶媒の沸騰が起きても、上部では大きな気泡となり猛烈な攪拌状態になっているためであった。原因が分かれば、すぐに加熱方法を蒸気から温水に変えて、問題はあっけなく解決した⁽⁴⁾。

その後、幾つかの問題は発生したが、ダイヤイオンBKの工業生産は、新設した装置を改造して1952年5月から開始された。

【事業存亡の危機】

生産は軌道に乗ったものの、販売は必ずしも順調にはいかなかった。ダイヤイオンBKは、輸入品のスチレン系の樹脂に対して、再生効率の高さを売り物にしていたが、多くの点でスチレン系の製品の方が性能に優れ、また輸入品が好まれる風潮があったこともあり、用途の拡大が順調に進まなかったためである。このダイヤイオンBKは、販売が期待通りに進まず在庫が増加したため、1954年7月に生産は停止された。

三菱化成の社史に記載されている、当時の三菱化成で製造されていた薬品類の生産量の推移を、表4.2に示した。陽イオン交換樹脂の生産量は、フェノール系の球状品の生産が開始された1951年に増加したが、輸入品のスチレン系の樹脂に押されて販売は低迷し、三菱化成がスチレン系の樹脂の生産を始める直前の1955年には、年間1トンという壊滅的な状況に至っている。当時、イオン交換樹脂の事業には、本社、研究所、黒崎工場に、10名以上が従事しており、収支

的には全く成立していなかった。しかも、イオン交換樹脂の事業規模は、当時の黒崎工場の薬品類の中でも大きな比重を占めるものではなく、事業を継続する強い理由は見出せなかった。正に国産のイオン交換樹脂は事業の存亡の危機にあったと言える。

当時の厳しい状況が、その時期に事業に深く関わっていた淵脇鏡による「ダイヤイオン開発 私史」には次のように記載されている。『三菱化成は肥料、コークスなどの量産型の商品の販売には慣れているが、ダイヤイオンの販売は、水処理の具体的な技術の知識が必要であり、販売しにくい異色の商品であるという理由で、昭和26年(1951年)に、生産を止めようという話が本社内で持ち上がったが、“イオン交換樹脂は三菱化成独自の技術であるから、生産を続ける”という、当時の桑田(時一郎)社長の堅い御決裁により、イオン交換樹脂は前向きに進めることが決まった。』⁽⁴⁾

担当者の、イオン交換樹脂技術は将来必ず日本の工業に必要となるという信念と、当時の会社トップの、独自技術は守るという決断により、殆ど売上ゼロの事業が生き延びることとなった。この決断が、その後の、世界で先行していたスチレン系樹脂の超高速での国産化や、イオン交換樹脂の販売や水処理事業を専門とする子会社の設立へとつながり、さらに、世界をリードするその後の事業を育て上げる結果を生むことになる。

4.3 フェノール系からスチレン系へ

現在主力となっている、スチレン系、およびアクリル系のイオン交換樹脂は、1944年に米国のゼネラル・エレクトリック(GE)社で発明された。その優れた性能に着目し、早くも1946年には、ローム・アンド・ハース社がスチレン系陽イオン交換樹脂の工業生産を開始し、従来の縮重合系の樹脂に代わり、スチレン系イオン交換樹脂の実用化が始まった。

スチレン系の樹脂が普及を始めたころ、日本では戦後、当時貴重な戦略的化学品の一種であったスチレンの輸入が制限されていた事情があり、三菱化成の黒崎工場ではフェノール系のダイヤイオンBKの生産に苦勞していた。スチレン系イオン交換樹脂は、スチレンとジビニルベンゼンのラジカル共重合により、水性浴の懸濁重合で合成出来るため、基体の球状粒子化や架橋度、粒径の調整、さらには、官能基の導入がフェノール系に比べて、格段に容易であった。また、多様な製法により多種類の製品が製造可能であり、製品の耐久性も高いなどの特徴が明らかになりつつあり、ス

チレン系のイオン交換樹脂の国産化が急務となっていた。このような状況の中、三菱化成はスチレン、ジビニルベンゼンの輸入禁止が解除される見通しが出てきた、1953年頃から研究所でスチレン系陽イオン交換樹脂の合成研究を開始した。

技術検討は驚異的なスピードで進められ、短期間に製造方法を確立したが、すでに海外企業の関連特許が成立していたため、三菱化成は、1955年2月に米国のGE社と実施許諾契約を結び、特許問題を解決した。直ちに、1955年7月に、スチレン系陽イオン交換樹脂のダイヤイオンSK1の7m³/月の生産設備を完成し、各種タイプのイオン交換樹脂の生産と販売を開始したのが、日本でのスチレン系イオン交換樹脂の始まりである⁽⁴⁾。なお、スチレンモノマーの日本での工業生産は、これに遅れること4年後の1959年に、三菱油化と旭ダウが生産開始したのが最初であった。



図 4.7 販売開始（1955年）当時のダイヤイオンSK1⁽³⁾

【国産最初のスチレン系イオン交換樹脂ダイヤイオンSK1の製造方法】

既設のダイヤイオンBK造球装置（図4.6）にポリビニルアルコール（PVA）を溶解した温水を充填しておき、スチレン、ジビニルベンゼン、テトラクロロエタン、過酸化ベンゾイルを含む混合モノマー溶液をノズルから注入し球状の油滴を作り下部の貯槽に溜める。注入が終わると下部の貯槽を加熱し重合を進める。重合反応後ポリマーを分別し、98%硫酸を加えて加熱スルホン化し、除酸、ソーダ化、脱臭、水簸、濾過工程を経て製品とする。

この重合はモノマー相の比重を水より大きく調整するためと、重合後のスルホン化を容易にするための膨潤剤として、テトラクロロエタンをモノマー相に添加しており、溶剤重合と呼ばれた。

ダイヤイオンSK1は初めての国産のスチレン系樹脂であったので、国内の顧客の注目を引いたが、販売は既に実績のある海外輸入品に押され気味であった。

イオン交換樹脂の選択で重要な基準の一つは、実用的に使用した時の樹脂の寿命である。SK1は国産で初めて製造したスチレン系の樹脂であり、実用耐久性を試験する余裕もなく販売を始める結果となった。当初の国産のSK1は、海外からの輸入品のアンバーライトIR120や、ダウエックス50などに比べて破砕し易いことが明らかとなってきた。

破砕の原因を検討した結果、当時の各メーカーのスチレン系樹脂にはどれも、球表面に微細な亀裂が存在することが判明した。この亀裂は樹脂のスルホン化反応、及びその後の硫酸の希釈（除酸）時に生ずるもので、大別して、図4.8のAのように深い亀裂が1~2個あるものと、Bのように微細な浅い亀裂が縮緬状にあるものとがあり、表面に傷の見られない無亀裂のものは海外の他社の製品にも存在しなかった。メーカーによって、樹脂の外観も特徴的に異なり、当時はAをダウ型クラック、Bをアンバー型クラックと呼ぶこともあった。

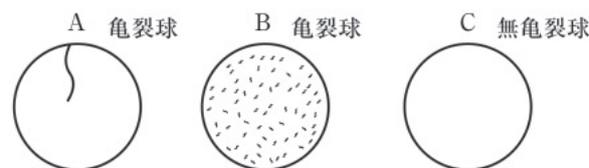


図 4.8 イオン交換樹脂球の表面の亀裂⁽⁴⁾

イオン交換樹脂は乾燥状態で体積が最も小さく、これを水中に入れるとイオン交換樹脂は膨潤して体積が数倍に増加する。この樹脂を再生に使用する塩酸や苛性ソーダ等の高濃度の電解質水溶液に入れると、樹脂は数%程度収縮する。イオン交換樹脂を再生、通水を繰り返して使用すると、このような体積変化により歪が生じ、遂には破砕する樹脂が発生してくる。

イオン交換樹脂が破砕する主な原因はこのような樹脂の体積変化によるものであり、樹脂の球面にA型の亀裂があると最も破砕し易いことも判明した。また、乾燥した樹脂を水中に投入して急激に膨潤させた時に割れにくい樹脂が、繰り返し使用した際の強度も強いことが明らかとなった。これらの知見を基に、樹脂の乾燥膨潤法を評価試験方法として、重合開始剤量、重合温度、重合時間、浴の分散安定剤、浴の重合禁止剤、スルホン化条件、スルホン化後の硫酸の洗浄方法、等に関して絨毯爆撃的に多数の製造検討を重ねた結果、強度を大幅に改良した新製品、ダイヤイオンSK1Aの製造方法を比較的迅速に確立することができた。なお、SK1の製造に使用された溶剤重合は、添

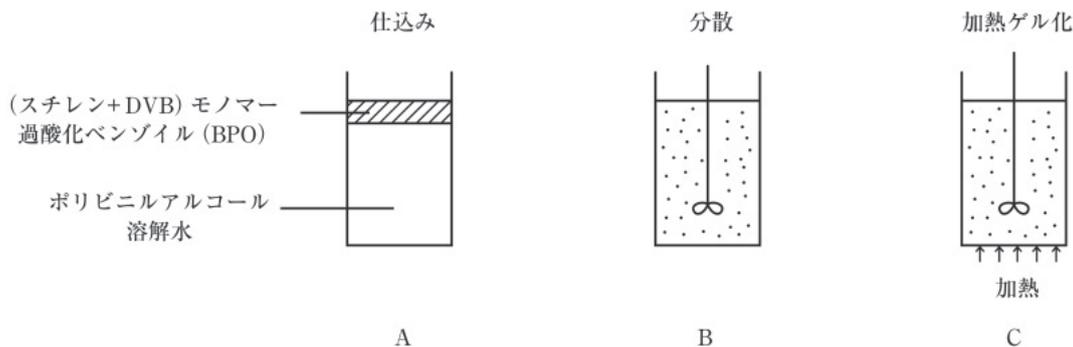


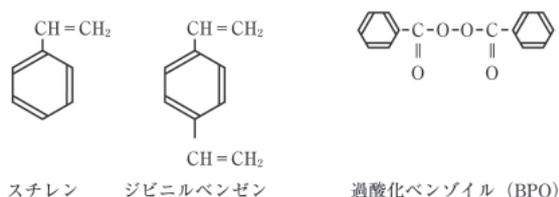
図 4.9 スチレン・ジビニルベンゼンの懸濁重合方法⁽⁴⁾

加する塩素系溶剤により重合ポリマーの分子量が生長し難く、樹脂の強度が弱くなることが分かり、溶剤を加えないで重合する処方に変更することになった。

【国産スチレン樹脂ダイヤイオン SK1A の改良製造方法】

国産 SK、SA は、懸濁重合によりポリマー粒子を製造する。この重合の操作は、図 4.9 の通りである。A 工程でポリビニルアルコール (PVA) を溶解した水浴上に、少量の開始剤の過酸化ベンゾイルを溶解したスチレンとジビニルベンゼンの混合モノマーを仕込む。混合モノマー液は比重が水より小さいので、これを静かに攪拌すると B 工程のように水浴中にモノマーが油滴状に分散する。これを C 工程のように攪拌をしながら加熱すると、分散したままでゲル化し球状の架橋ポリマーが製造できる。このポリマーがイオン交換樹脂の基体になる。

一方、分散したモノマー球中では、次のような反応が生じている。スチレンはベンゼン環に重合性のビニル基が 1 つ結合した化合物で、ジビニルベンゼンベンゼンはベンゼン環にビニル基が 2 つ結合した化合物である。また重合開始剤の過酸化ベンゾイル (BPO) は次の構造をしている。



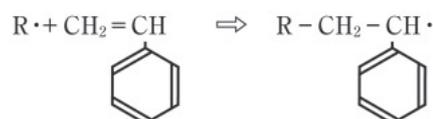
重合開始剤の BPO は加熱すると、次のように分解してラジカルを発生する。



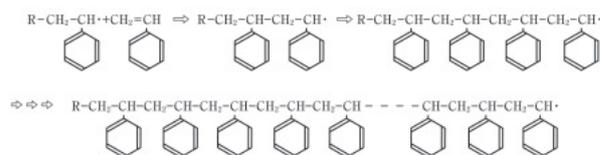
[\cdot はラジカル (不対遊離電子) を表す]

ラジカル R \cdot がスチレンのビニル基と結合すると、

同時にラジカルが次のように移動する。



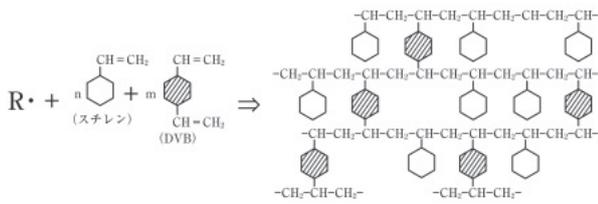
次にラジカルは新しく付加したスチレンに移行して、他のスチレンモノマーを付加する。



このようにして重合反応は連鎖的に起こり、重合反応の速度は、温度や重合開始剤の濃度によって決まる。この重合反応においてラジカルが長く存続するほど分子量の大きなスチレンポリマー (ポリスチレン) ができることになる。重合したポリマーのラジカルが、他のポリマーのラジカルと結合すると活性が失われ、重合は停止する。また重合したポリマーのラジカルが、ハロゲン化溶剤や不純物と出会うと、ラジカルがこれらの物質に移動して活性を失って、この場合も連鎖反応が停止する。一般的に重合反応においては、重合ポリマーの分子量が大きい程、強度の高いポリマーが製造できることになる。

また、イオン交換樹脂の重合系では、スチレンの他に架橋剤のジビニルベンゼン (DVB) が含まれており、スチレンとジビニルベンゼンの仕込みの割合に従って、ポリスチレン鎖の中の、スチレン数分子毎に DVB 分子が結合した共重合ポリマーが出来る。

重合した DVB にはもう 1 つの重合性のビニル基が結合しているので、このビニル基が他の重合反応でポリスチレンに組み込まれ架橋することになる。このようにして共重合が進むと丁度ヘチマの繊維状の複雑な網目構造のポリマーができる。また、この網目の密度は仕込みの DVB の割合によって決まることになる。



厳密には、スチレンとDVBとが共重合するとき、DVBの方がスチレンより多少反応性が高いので、DVBの方が先に反応してポリマーに取り込まれる傾向がある。すなわち、重合工程の初期にはDVBの方が相対的に多く反応し、架橋度の高いポリマーができ、重合工程の進行に伴い、DVBが相対的に少なくなり、架橋度の低いポリマーができる傾向がある。このような反応は、重合開始剤の濃度や、反応温度、共存溶媒、溶存酸素の濃度などによっても影響を受けるため、各イオン交換樹脂メーカーが永年の経験則に基づき、各社各様の独自の条件を確立し、厳密な管理の下で安定した品質の維持が行われている。

【強度を改良した2段重合法】

スチレンとDVBを共重合して架橋ポリマー粒子を造り、この後さらに微量の重合開始剤を含んだスチレンとDVBの混合モノマーを吸収させ再度加熱すると、吸収されたモノマーが、既に架橋したポリマーとなっている共重合体の網目構造に入り込んで重合する。このような重合法を2段重合法と呼んでいる。2段目に重合するポリマーは、1段目に重合していた架橋ポリマーの網目を絡めるように重合するので、1段目のできたポリマー鎖を2段目のできるポリマー鎖が縫い合わせる様な形となり、架橋剤で架橋したと同様な効果をもたらす。実際に、2段重合法で製造したイオン交換樹脂は、仕込んだDVB含量の相当品よりも水分含量が小さいなど、架橋度がより高い諸性質を示す。また、架橋剤による架橋は、原子と原子を結合する固い結合であるのに対し、ポリマー鎖の絡みによるポリマー間の結合は自由度が大きく、ポリマーの膨潤や収縮による体積の変化などの衝撃には強い特性がある。

この様に、2段重合法でイオン交換樹脂を製造すると、機械的な強度の優れた強酸樹脂が製造できることが分かり、この方法を採用して、1960年にSK1の改良品のSK1Aの製造が開始された。SK1Aは当時、他の輸入外国製樹脂にも無かった無亀裂球樹脂(図4.8)であり、膨潤収縮強度が強いことでユーザーからの評価を得て、漸く国産のダイヤイオンの販売量は急増することとなった⁽⁴⁾。

【酸化劣化に強いダイヤイオンSK1Bの誕生】

ダイヤイオンSK1Aは、無亀裂で膨潤収縮による体積変化に対しては耐久性が高い樹脂で、水処理用途には歓迎された。しかし、水不足の頻発や、工業用水の水質の低下に伴い、工業用水は高度の塩素処理を行うことが多くなった。処理水中に残留した塩素は、イオン交換樹脂と接触すると、架橋ポリマーを酸化し、ポリマー鎖を切断する。このポリマー鎖の切断は、ポリマーの架橋が減少するのと同じ影響があり、酸化が進行すると樹脂の膨潤は激しくなり、極端な場合は、架橋部分がすべて切断され、線状のポリマーが溶出してくることにもなる。

ダイヤイオンSK1Aは、2段重合法で製造した樹脂であり、ポリマー鎖の絡みにより架橋度を上げると同じ効果を与えていたことから、ポリマー鎖が酸化切断されると、縫い糸が抜けるようにポリマー鎖の絡みが外れるため、酸化によるポリマー鎖切断の影響がより大きく、酸化に対しては従来の樹脂よりも弱い樹脂であることが判明した。このため、製法を1段重合法に改めることとし、重合条件や、スルホン化周辺の条件等も改善して、1963年に耐酸化性が高く、膨潤収縮強度にも優れた、樹脂を開発し、水処理用ダイヤイオンSK1Bとして製造・販売を開始した。

同時に、同様な処方を用い、水処理以外の特殊用途にも利用できるように、ジビニルベンゼン含量が2%の低架橋度樹脂のダイヤイオンSK102から、ジビニルベンゼン含量が16%の高架橋度樹脂SK116まで、各種架橋度の陽イオン交換樹脂も製造されるようになった⁽⁴⁾。

【シリカも吸着できる強塩基性陰イオン交換樹脂SAの製造を開始】

ダイヤイオンAはフェノール系の弱塩基性樹脂で、珪酸や炭酸のような弱酸は吸着出来ない樹脂であり、この樹脂では完全な脱塩は出来なかったが、米国では、1949年に弱酸も交換できる強塩基樹脂が製造され始めていた。強塩基性陰イオン交換樹脂を使用すれば、既に開発されていた強酸性陽イオン交換樹脂と組み合わせ、従来からの懸案であった水の完全脱塩ができ、純度の高い純水が容易に製造できるようになるため、優れた強塩基性陰イオン交換樹脂の国産化が待望されていた。

三菱化成では、SKの製造研究が一段落した1954年8月頃から、研究所においてスチレン系強塩基性陰イオン交換樹脂の合成研究が開始された。そして、ダイヤイオンSKの生産が軌道に乗り始めた1955年9

月に、強塩基性陰イオン交換樹脂の製造についての社内打合せが行われ、早期の商品化が決定された。

強塩基性陰イオン交換樹脂の製造で課題となった点は、重合ポリマーをダイヤイオンSKと同じものを使用するか、別の処方ポリマーを製造するかであった。種々の検討の結果、陽イオン交換樹脂よりも製法が複雑な陰イオン交換樹脂には、別の基体ポリマーが適していることが判明し、モノマーに溶剤を添加し懸濁重合で製造する、新しい製造処方の採用が決定された。強塩基性イオン交換樹脂の製造プロセスは、強酸性陽イオン交換樹脂よりも工程が多いため、製造処方の変動因子も多く、また試作樹脂の評価もシリカの除去性能なども含まれ複雑で時間を要し、検討は容易には進まなかったが、本格検討を始めて9か月後の1956年6月までには、標準架橋度I型強塩基性陰イオン交換樹脂SA100、同II型樹脂SA200の検討を終え工業生産に移行した。その後、当時国産品への需要の要求が強かった、糖液処理向けの架橋度の低いI型強塩基性陰イオン交換樹脂SA101、同II型樹脂SA201の製造検討を行い、1957年3月からこれらの本格的生産体制に入った。正に、超特急の初の国産の強塩基性陰イオン交換樹脂の誕生であった⁽⁴⁾。

[国産初の強塩基性樹脂ダイヤイオンSA100、SA200の製造方法]

スチレン、ジビニルベンゼンのモノマーと溶剤のテトラクロロエチレンに、開始剤の過酸化ベンゾイルを少量加えた油性の混合液を、分散剤としてポリビニルアルコールを溶解した水浴中で攪拌懸濁して、油滴の粒度を整え、温度を徐々に上げて重合する。得られた

球状の架橋ポリマーはクロルメチル・メチルエーテル(CME)を用いて塩化亜鉛を触媒としてクロルメチル化する。水洗の後、I型樹脂SA100の場合はトリメチルアミン、II型樹脂SA200の場合は、ジメチルエタノールアミンを加えてアミノ化し、加熱脱臭処理の後、水簸して粒径を整え、遠心分離して製品とする。

SA100、SA101、SA200、SA201は、製造条件を変更し強度等を改善して、1961年頃には、SKと同様に、無溶媒重合法の、SA10A、SA11A、SA20A、SA21Aに改良された。さらに、1964年頃には、SKIBと同様な方法で、現在の製品とほぼ同等の無亀裂球のSA10B、SA11B、SA20B、SA21Bの製品が完成された⁽⁴⁾。

4.4 多孔性・高強度イオン交換樹脂の開発

これまでのイオン交換樹脂は、基体の高分子鎖が均等に架橋された網目構造を持つゲル型の樹脂であった。従って、かさの大きなイオンに対しては、その網目を通り難くイオン交換できないとか、反応速度が遅いなどの問題や、急激な膨潤収縮が起これると、樹脂粒子内の歪が大きく粒子が破碎しやすいという欠点があった。ゲル型樹脂の強度の改良に関しては、共重合時のモノマーと架橋剤の反応比率の調整や、重合鎖の連鎖移動の調整などの重合条件の変更や、その他にも先に述べた、2段重合や無亀裂球化などの手法で改善が図られてきた。しかし、膨潤収縮に対する強度の抜本的な改善は難しく、これらを解決するため国内外で色々な検討が行われた。

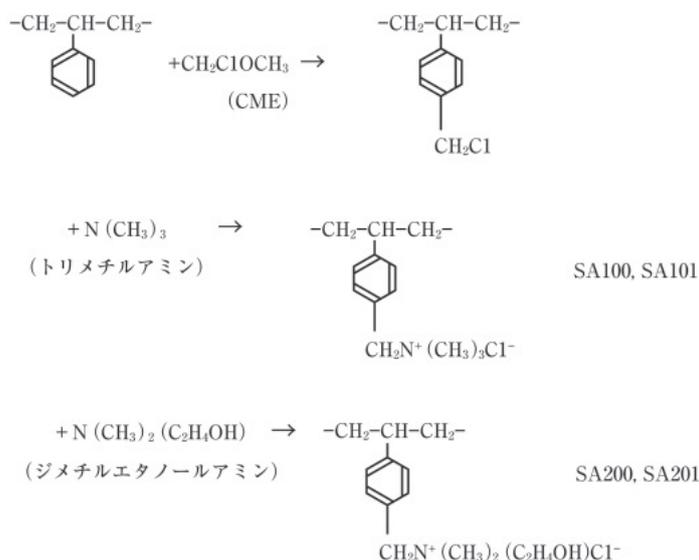


図 4.10 ダイヤイオン SA100、SA200、SA101、SA201 の製法⁽⁴⁾

【海外3社が、偶然にも類似特許を同時期に出願】

1959年にローム・アンド・ハース社（アメリカ）が出願したのとはほぼ類似の特許が、偶然にも、相前後して、バイエル（ドイツ）、パームチット（イギリス）から、全く独立して別々に出願された。これは、ゲル状の粒子の中に、体積変化のクッションとなる隙間を作るというアイデアであり、丸太や柱にあらかじめ切れ目を入れておくと、ひび割れが起こり難くなるのと同じ原理である⁽⁷⁾。

このアイデアによる樹脂の製法の基本はモノマーのスチレンとジビニルベンゼンとを共重合するとき、モノマーは溶解するが、重合ポリマーは溶解しない溶剤を添加して製造するものであった。この方法で重合すると、重合の進行により成長したポリマーは溶剤に溶解しないので析出して相分離を起こし、微粒子として沈殿する現象が起きるので、“相分離重合”と呼ばれた。この手法によりポリマー粒子中にポリマーの微粒子が生成し、雷おこしの様な構造の微粒子と微粒子の間に隙間ができた多孔性の粒子が得られる。この粒子にイオン交換基を導入し水中に浸漬すると、微粒子の隙間にできた水の入った大きな孔と、水による膨潤によって生じる網目の間の小さな孔の通路ができる。一般に、前者を“マクロポア”、後者を“ミクロポア”と呼び、ミクロポアのみを持つゲル型樹脂に対して、マクロポアを持つ樹脂は、“ポーラス型樹脂”と呼ばれた。

1960年には早速、ローム・アンド・ハース社が、このタイプの多孔性のポリマーに交換基を導入した樹脂を、マクロレティキュラー型樹脂（Macroreticular Resin）と名付けて商品化した。このタイプのイオン交換樹脂は、物理的耐久力、反応速度、耐有機汚染性などの性質に優れ、革命的なイオン交換樹脂であるとして、当時宣伝されていた⁽⁷⁾。

日本のメーカーはこの改良に対して出遅れたが、新商品を評価した結果、通常の水処理用途では、従来のゲル型の樹脂にまさる点は少ないものの、当時増加しつつあった、触媒や、担体、非水溶媒中での使用などの、新しい特殊な用途に関しては、強力な競合品とな

る可能性が大きいと判断されたため、対抗品の製造を迫られることとなった。

【国産技術で、多孔性樹脂を製造】

多孔性の高分子の製造方法には、表4.3に示す様な方法がある。この中で沈殿溶媒添加法は、上述の海外のイオン交換樹脂メーカーの相分離重合の特許があり、国内メーカーはこの方法では対応出来なかった。その他の方法を検討した結果、スチレンとジビニルベンゼンを共重合する際に、予め重合したスチレンの線状ポリマーを加えて重合する方法があった。この方法は、三菱化成が1951年頃スチレン系イオン交換樹脂の生産を始めたころ、日本の旭化成工業(株)（現、旭化成(株)）が、イオン交換膜の製造技術の一環としてこの技術を開発し特許化していた。三菱化成は、この他の方法も含め各種の製法を検討したが、当時は他に良い方法を見出せなかったこともあり、旭化成にこの特許の使用について打診した。この特許は既に1957年に公告され、有効権利期間の大半は経過しており、また、旭化成はイオン交換膜の検討はしていたが、イオン交換樹脂を製造する意図はなく、さらに自社でも、国産のイオン交換樹脂であるダイイオンをベンベルグなどの製造に多量に使用していたため、旭化成はこの特許の使用を快諾した。

こうして海外製新製品のマクロレティキュラー型樹脂に対して、国産の技術で対抗する条件が整い、1966年4月から、三菱化成の研究所において本格的な検討が開始された。多孔性樹脂としては、まず強酸性陽イオン交換樹脂の生産から始めることとなった。

基本的な製造方法は、従来のゲル型の樹脂の製造方法において、多孔性を付与するため重合時にモノマー相に、溶媒に溶解したポリスチレンを添加する方法である。ポリスチレンの分子量、添加量、溶媒の種類と添加量、架橋度、重合温度・時間などの重合条件、重合後のポリスチレンの抽出方法、スルホン化や除酸の条件等と、製品の品質との相関関係が絨毯爆撃的に検討された。

開発を迅速化するため研究陣を総動員し、製造グ

表 4.3 多孔性架橋樹脂の製造方法

多孔性形成剤を重合時に添加する方法	
沈殿溶媒添加法:	ヘプタン、イソオクタンなどの溶媒を重合時に添加
膨潤溶媒添加法:	ベンゼン、トルエンなどのポリマーの良溶媒を重合時に添加
線状高分子添加法:	ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチルなどを重合時に添加
ゲル型樹脂を膨潤状態で架橋する方法:	
マクロネット法:	低架橋度のゲル型樹脂を、二塩化エチレンなどの溶媒で膨潤し、触媒の存在下、ジクロロパラキシレンなどで架橋する
多孔性樹脂を二次的に改質する方法	
触媒処理法:	多孔性樹脂を、塩化亜鉛等の触媒を使用し架橋構造を再構築
熱分解法:	多孔性樹脂を熱分解して、活性炭状に炭素化

ループで試作された樹脂はすぐに応用グループが性能評価を行い、結果をフィードバックして、製造グループがその後の試作を行うという、新しい研究開発体制が組まれた。一方、ほぼ並行して、多孔性の強塩基性陰イオン交換樹脂の開発検討も行われ、1967年には製造検討開始後僅か約1年で、新製品の製造処方と製品規格が決まり工業生産が開始された⁽⁴⁾。

なお、この新処方の多孔性樹脂は、マクロレティキュラー型に対して、ポーラス型樹脂と呼ぶように決められ、架橋度の異なる各種の強酸性陽イオン交換樹脂、ダイヤイオンPKシリーズや、強塩基性陰イオン交換樹脂PAシリーズが上市された。

【国産多孔性樹脂の製造方法】

これらのポーラス型イオン交換樹脂は、次のようにして製造される。予め重合したポリスチレンを溶解した溶媒をモノマーであるスチレン、ジビニルベンゼンの混合液に溶解しこれに重合開始剤を加えて、水浴中で懸濁重合する。重合により得られた、添加されたポリスチレンを含む架橋ポリマー粒子は、溶剤を用いて添加したポリスチレンを抽出除去したのち、陽イオン交換樹脂の場合は、スルホン化して、ポーラス型強酸性陽イオン交換樹脂PK200シリーズが、また陰イオン交換樹脂の場合は、クロロメチル化した後、トリメチルアミン、または、ジメチルエタノールアミンでアミノ化して、それぞれ、ポーラス型強塩基Ⅰ型強塩基性陰イオン交換樹脂PA300シリーズ、ポーラス型強塩基Ⅱ型樹脂PA400シリーズが製造される。

この型のポーラス型樹脂は、ゲル型の樹脂とは異なり外観は不透明であるが、乾燥時における比表面積は、マクロレティキュラー型樹脂と比較してそれほど大きくはなく、丁度、マクロレティキュラー型とゲル型の中間の範囲に入るといふ、世界中で日本の三菱化学だけが製造する特徴的な樹脂であった。またこのポーラス型樹脂は、マクロレティキュラー型に比べて架橋度が低く、マクロポアの他に、ミクロポアも相当量共存するという特徴がある。さらに、ゲル型と同様に、3%~14%程度の各種の架橋度の銘柄が揃っており、

ユーザーが使用目的に対して最適のポーラス樹脂が選択出来る特徴がある。

引き続き、1970年には、さらに架橋度を上げ、多孔性を大きくした国産のハイポーラス型陽イオン交換樹脂、HPK16、HPK25、HPK30、HPK40が順次上市された⁽⁴⁾。

なお、ハイポーラス型の樹脂に関しては、後刻、ローム・アンド・ハース社との間で、特許問題が発生し、相分離重合を起こす溶媒の定義に関して長期間論争が行われたが、最終的には、三菱化学がロイヤルティを支払うことで和解が成立した。

【樹脂の多孔性の測定方法】

イオン交換樹脂の多孔性（ポロシティー）の測定方法は水銀圧入式ポロシメータ法と、窒素吸着量を測定する、ベット（BET）測定法が一般的に使用される。水銀圧入式ポロシメータは乾燥した被測定試料を水銀中で加圧して水銀を圧入し、圧力と水銀容積の減り方から、半径75Å以上の細孔容積を測定する方法である。一方、ベット測定法は、窒素ガス吸着量から、乾燥時のマクロホアの比表面積をBET式（Brunauer, Emmet and Teller's equation）により測定する方法である。

これらを使って架橋度の異なるハイポーラス強酸性陽イオン交換樹脂の、細孔容積と比表面積を測定した結果を参考値として表4.4に示す。乾燥状態でも、高い多孔性を保つには、架橋が多く、硬い構造の基体が必要であり、架橋度が高い程、細孔容積、表面積が大きくなっている。

4.5 多孔性樹脂の合成吸着剤への展開

マクロレティキュラー型のイオン交換樹脂の基体ポリマーと同じ構造を持つ多孔性の粒子は、ローム・アンド・ハース社により、合成吸着剤として1966年に商品化された。活性炭の様な吸着剤として使用でき、活性炭より細孔径が大きいため、分子量のより大きな化合物も吸着でき、吸着した物質は、化学薬品により

表 4.4 ハイポーラス強酸性陽イオン交換樹脂のポロシティー（参考値）⁽⁴⁾

銘柄	DVB 含量 (%)	比表面積 (m ² /g-dry 樹脂)	細孔容積 (ml/g-dry 樹脂)
Amberlite 200	20	44	0.290
ダイヤイオン HPK16	16	5	0.215
ダイヤイオン HPK25	25	12	0.259
ダイヤイオン HPK30	30	21	0.290
ダイヤイオン HPK40	40	52	0.400

(注： Amberlite 200 はローム・アンド・ハース社の製品)

比較的容易に脱着できるなどの特徴がある。また、活性炭と異なり、原料はスチレン、ジビニルベンゼンなど全て合成化学品であり、成分や不純物の厳密な制御が可能であり、医薬品・食品などの分離・精製に好適である。

当時日本国内の製薬会社では、抗生物質の研究が盛んで、工業生産が急拡大に入ろうとする時期であった。抗生物質は、種々の有機物、無機物を大量に含む醗酵液中に生成するため、目的成分だけを分離・精製する工程が、生産工程上の大きな課題となっていた。この分離・精製工程に合成吸着剤が使用できる可能性が見出され、国内の製薬会社は、迅速に対応が可能な国産の合成吸着剤を使用して精製検討が出来ることを期待していた。このため日本では、ある医薬会社の要請を三菱化成が受け、いち早く、国産の合成吸着剤の開発と応用展開が行われることになった。

まず、最適な吸着剤を目指して、ポーラス型樹脂の製造処方周辺の周辺を広く検討することから始まった。架橋剤の濃度、添加するポリスチレン分子量や添加量、使用する溶剤の種類や量、重合温度などの重合条件等、多孔性に影響する因子は非常に多く、1,000種以上にも及ぶ試作を行い、各試作品の細孔容積、表面積を測定し、かつ、代表的な試作品に関しては、当時合成吸着剤を使用して抗生物質医薬品を製造する検討をしていた大手製薬会社に評価を依頼した。先方の評価結果を受けて、さらに改良を重ねた試作品の製作を繰り返すという手法が繰り返された。最終的には製薬会社の実液での評価結果や意見も入れて、1969年にHP10、HP20を、次いで1971年頃までに、HP30、HP40、HP50という多孔性を変えた各種の合成吸着剤を商品化した。

当時、抗生物質の開発研究は世界の中でも日本の製薬会社が最も進んでおり、新製品の研究開発も盛んで、その精製に吸着剤の改良の要望へのレスポンスや、製品の納品が早い、国産の合成吸着剤が重宝された。合成吸着剤をカラムに充填し、発酵液を流して抗生物質を吸着させ、後でメタノールなどの極性溶剤を流して溶離するという、簡便で効率的な抗生物質の精製法として盛んに使用された。研究段階で使用された精製方法は、臨床試験用の治験薬の生産、さらには本格生産のプロセスにも採用されることが多い。1965年以降の、日本の人用セフェム系抗生物質の検体合格数量（生産量）を図4.11に示した⁽⁸⁾。合成吸着剤が登場した1970年頃からセフェム系抗生物質の生産量は急速に増大しており、まさに、日本の抗生物質の発展と共に、合成吸着剤も成長してきたといえる。

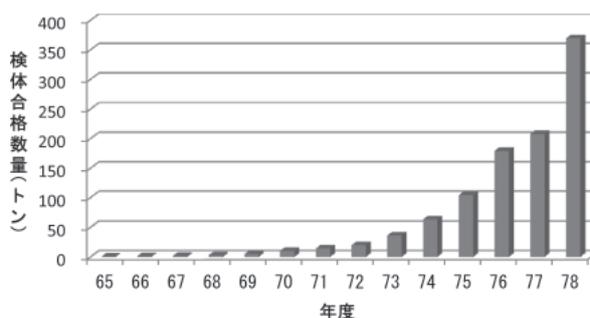


図 4.11 人用セフェム系抗生物質の検体合格数量の推移⁽⁸⁾

その後さらに、粘度や比重が高い溶液中でも沈降し易い吸着剤が好ましいとの顧客の要望に応じて、芳香族環に臭素を導入し、比重を大きくした、セパビーズ207を開発した。また、より吸着能力の大きい吸着剤の要求に応じて、細孔径を小さくして表面積を大きくしたSP850や、既存の合成吸着剤を膨潤性の有機溶剤中で高分子鎖を切断・接続する触媒で処理して、吸着剤のポリマー骨格を再配列して、表面積を極度に増大させた、セパビーズ700等、日本独自の製品が開発・製品化された。今日では図4.12に示すような多様な国産の製品が商品化されている。

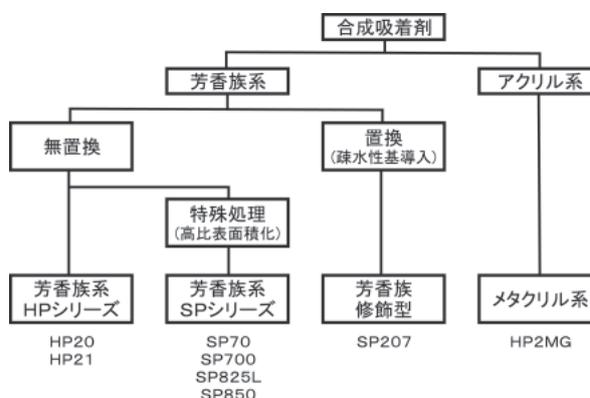


図 4.12 国産合成吸着剤の分類と種類⁽¹⁰⁾

基体の材料により、疎水性の強いポリスチレン等の芳香族系と、比較的親水性の強い、ポリメタアクリル酸エステルなどのアクリル系に大別される。芳香族系では、ベンゼン環に置換基を入れない製品と、臭素を置換基として入れて比重を大きくした製品（SP207）がある。無置換の製品には、細孔の大きさやその分布、また表面積の違う各種の製品がある。さらにSP70は、米国FDA規格に適合する製品となっている。それぞれの吸着剤の一般物性を、表4.5にまとめた。真比重や比表面は広い範囲をカバーしており、代表的な抗生物質である、セファロスポリン-Cの吸着量にも大きな差が出ている⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。

表 4.5 国産合成吸着剤の種類と諸性能⁽¹⁰⁾

	ジビニルベンゼン/スチレン							メタクリル酸エステル
	HP20	HP21	SP850	SP825	SP70	SP700	SP207	HP2MG
	大細孔径を有し、高分子物質の吸着、クロマト分離に適する。		小細孔径で高比面積を有し、低分子物質の吸着に適する。		FDA 適合品	中細孔径で高比面積品	Br 修飾品で高吸着性能品	親水性の大細孔径品で蛋白質、高分子天然物質に適する。
水分(%)	55-65	45-55	46-52	52-62	55-65	60-70	43-53	55-65
粒度分布(%)	≧90 (≧250 μm)							
有効径(mm)	≧0.25							
均一係数	≦1.6							
比表面積(m ² /g)	590	630	930	930	870	1200	590	570
(m ² /mL)	160	190	310	280	220	280	250	150
細孔容積(mL/g)	1.3	1.3	1.2	1.5	1.6	2.2	1.1	1.3
最頻度半径(Å)	260	110	45	62	71	85	120	240
溶媒膨潤比	トルエン	1.31	1.35	1.19	1.19		1.18	1.04
	メタノール	1.26	1.31	1.16	1.16		1.15	1.05
	アセトン	1.32	1.34	1.15	1.15		1.15	1.06
	IPA		1.31	1.17	1.16		1.17	1.05
酢酸 n-ブチル		1.36	1.17	1.16			1.18	1.06
真比重	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.18	1.09
CPC 吸着量(g/L-R)	38	48	86	76	60	76	118	—

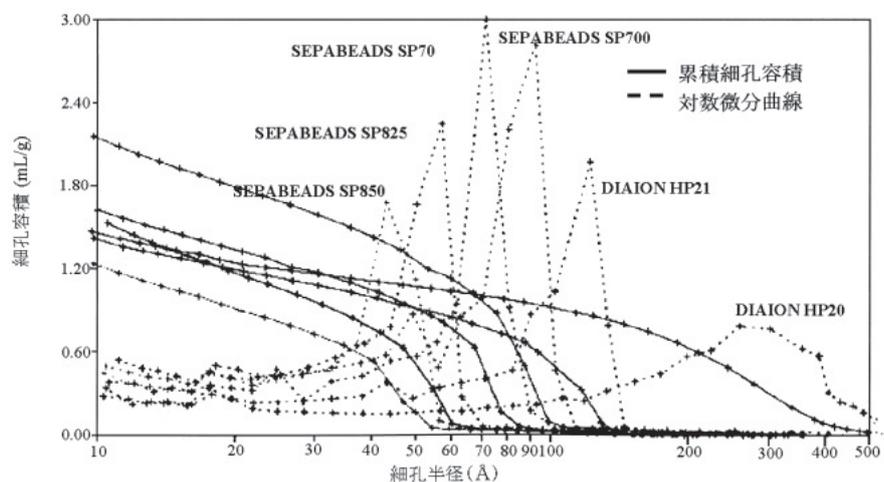


図 4.13 国産合成吸着剤の種類と細孔分布⁽¹⁰⁾

代表的な合成吸着剤の、細孔径分布を図 4.13 に示した。合成吸着剤の細孔分布は、ある程度設計できる技術が完成しており、かなりシャープな細孔径分布を持つ各種の合成吸着剤が製造されていることが分かる。このような技術開発は、抗生物質の生産、精製に大量の需要があった日本の医薬会社の要求と協力があったからこそ可能となったものである。その結果、日本の国産のメーカーが世界の中でも最も多様な合成吸着剤の製品の品揃えを誇る状況となっている。

4.6 均一な粒径のイオン交換樹脂の登場

イオン交換樹脂の技術進歩において、フェノール系からスチレン系イオン交換樹脂への変革、強度と反応性を改良した多孔性樹脂の開発に続く、第 3 次の革新的進歩には、均一粒径樹脂の開発が挙げられる。

それまでのイオン交換樹脂は、モノマーを含む有機液体を、適切な分散安定剤などを加えた水溶液の浴に入れ、攪拌して油滴を形成し、それを温度を上げて重合して不溶性の架橋ポリマーとする、“懸濁重合”と言われる方法により、イオン交換樹脂の基体となる粒子を製造していた。油層を水浴中で攪拌して油滴を作るため、生じる粒子の直径には、必然的にばらつきが生じていた。

これに対して、製造された全ての樹脂の粒子径がほぼ同一となっている、均一粒径のイオン交換樹脂が、1980 年代後半から、工業的に大量に供給され始めた。

粒子径のばらつきの程度は、2.4.3 で記述した下記の“均一係数”で表されることが多い。

$$\text{均一係数} = 40\% \text{ 残留径} / 90\% \text{ 残留径 (有効径)}$$

完全に均一な径の粒子の集団の場合、均一係数は 1.0 となる。懸濁重合の場合、一般に粒子径のバラつきはガウス分布と呼ばれる分布となり、工業的に製造

されたイオン交換樹脂の粒子の均一係数は、通常 1.4 から 1.6 程度となる。それに対して、均一粒径樹脂として現在市販されている樹脂は、均一係数が 1.1 程度かそれ以下のものが多い。

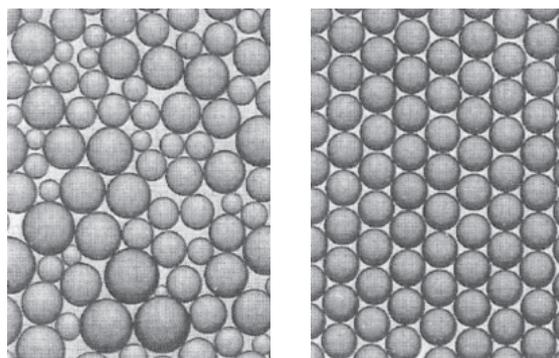
一般の水処理にはこのような適度の粒度分布のあるイオン交換樹脂が、数十年にわたり好適に使用されてきた。樹脂をカラムに入れ、下から上向きに水を流すと、樹脂は上向水流で舞い上がり、“逆洗展開”するが、小さな粒子ほど、大きく舞い上がり、水流を止めた時の沈降速度も遅い。従って、逆洗により樹脂塔の上部ほど粒径の小さな樹脂が集まるので、樹脂層による水中の微粒子状の不純物の濾過効果が大きくなる効果もあり、粒度分布のあるイオン交換樹脂の方が好まれるケースも多かった。

一方、分析化学の分野では、イオン交換樹脂を用いるクロマト分離分析用には、2~20 μm 程度の超微粒子のイオン交換樹脂が主に使用されていたが、分析の精度を上げるためには、粒子径の均一性の高いことが非常に重要な条件であり、これらの樹脂は通常の粒度分布を持つ樹脂から、特殊な方法で目的の粒径の樹脂のみを選別して製品としていた。

また、1970 年代中頃から、イオン交換樹脂を分離剤に使う工業用クロマト分離技術が、異性化糖などの糖類の製造を中心に実用化され始めていた。ここでは分離性を上げるために、粒径の揃った大量の樹脂が必要とされていた。これに応え、粒径を 200 μm 程度に揃えた樹脂が、1978 年に、三菱化学から、ブドウ糖と果糖の混合物から果糖を分離する工業クロマト分離装置と共に「ダイヤイオン FRK」として新発売された。また、バイエルも同様な樹脂を第一世代の均一粒径樹脂として 1986 年に販売開始した。しかしこれらの樹脂は従来の懸濁重合による方法で製造した広い粒度分布を持つ樹脂を、篩分けや水簸などの手段により、粒度分布を狭く整粒したものであった。

米国ダウ・ケミカルが 1983 年に均一粒径樹脂を初めて工業生産し、1988 年になると水処理用途向けの均一粒径樹脂モノスフェア (Monoshere) を市場に紹介し、マーケティングを大々的に開始した。この樹脂は、従来の懸濁重合とは全く異なる新しい手法で、粒径の揃ったスチレンとジビニルベンゼンの共重合体粒子を合成する方法で製造されたものであった^{(11) (12) (13)}。

図 4.14 に、懸濁重合で製造された従来樹脂と、均一粒径処方で製造された均一粒径樹脂の外観写真を示した。均一粒径樹脂は平板上に置くと規則正しく美しい配列を示し、外観的にも鮮烈な印象を与えた。



従来樹脂

均一粒径樹脂

図 4.14 均一粒径イオン交換樹脂の外観 (倍率: 約 8 倍)

均一粒径のイオン交換樹脂は、従来型の幅広い粒度分布をもつイオン交換樹脂と比較して、次のような特徴がある。

- 1) 充填密度が小さく、通水時の圧力損失が小さくなるため、樹脂層高を高く出来る
 - 2) 各樹脂粒子の反応速度が均一となり、イオン交換塔の貫流交換容量が大きくなる
 - 3) クロマト分離に使用した場合、理論段数が大きくなり、よりシャープな分離ができる
 - 4) 樹脂層の逆洗時の展開率が小さく、運転操作が容易となる
 - 5) 混合床で使用した場合、逆洗による陽陰両樹脂の分離性が良く、効率的な再生ができる
- 一方、下記の様な、従来樹脂との差異もあり、使用方法によっては、マイナスとなる要素もある。
- 6) 充填密度が小さく、体積当たりの総交換容量は小さい
 - 7) 樹脂層での微小固形不純物の濾過効果は小さい
 - 8) 陽・陰イオン交換樹脂を混合床で使用する場合、樹脂の混合が難くなる

均一粒径樹脂は、ダウケミカルに続き、世界の主要イオン交換樹脂メーカーがそれぞれの技術を開発して製造している。イオン交換樹脂の基体となる、均一粒径のポリマー粒子の合成手法には、図 4.15 に示すような手法がある。世界の各社の均一粒径樹脂の製法は正確には公表されていないが、各社がそれぞれの方法を開発・改良して均一粒径樹脂を製造、供給しているが、表中の膨潤シード重合法とノズル振動法 (ジェットイング法とも呼ばれる) が使用されることが多いと見られる。均一粒径樹脂の工業的な製法の一例を、従来の懸濁重合法と対比して、図 4.16 に示した⁽¹⁵⁾。

重合方法	均一性	粒子径 (μm)			
		0.1	1	10	100
1 粒子成長型					
乳化重合法	△	—	—	—	—
ソープフリー重合法	○	—	—	—	—
分散重合法	○	—	—	—	—
2 液滴重合法					
懸濁重合法	×	—	—	—	—
エマルジョン重合法	△	—	—	—	—
膨潤シード重合法	△	—	—	—	—
ノズル振動法	△○	—	—	—	—
膜乳化法	○	—	—	—	—
動的膨潤法	△	—	—	—	—
二段重合法	○	—	—	—	—

図 4.15 ポリマー粒子の合成法と得られる粒子径⁽¹⁴⁾

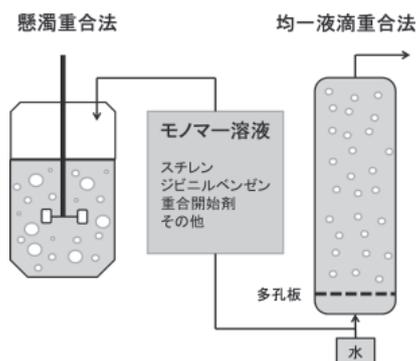


図 4.16 均一粒径樹脂の製法の概念図⁽¹⁵⁾

日本では三菱化学が、従来から製造していた篩法による均一粒径樹脂に代わり、1940年代後半にフェノール系の球状粒子を製造するため開発した技術を参考にして、ノズルからモノマー液滴を射出する方法を利用し、均一な粒径に造粒されたクロマト分離用(UBK500 シリーズ)と水処理用(UBK・UBA シリーズ)イオン交換樹脂を、1999年から販売開始した。また、ドイツのバイエルは、旧東ドイツのビッターフェルドに専用プラントを建設し、2段重合と類似の、相互貫入ネットワーク(interpenetrating polymer network: IPN)構造を持った、均一粒径樹脂モノプラスの販売を1999年から開始した。バイエルは均一粒径製造法を、ゲル型樹脂からポラス型樹脂に拡大し、最近では、陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂の全てのタイプの均一粒径樹脂を供給している。米国のローム・アンド・ハースは、独自の技術により、均一粒径樹脂アンバージェットシリーズを販売している⁽¹⁶⁾。

ダウ・ケミカルやランクセス(旧バイエル)は、今後、水処理用途にも、均一粒径樹脂を主力製品にしていくと宣言しているが、一般水処理用途では従来製品と均一粒径樹脂の間には決定的な性能差は見出されず、今後の展開はコストパフォーマンスによるところが大きいと考えられる。

4.7 特殊な機能を持つイオン交換樹脂の開発

イオン交換樹脂の発展と共に、種々な新しい機能を持った新規のイオン交換樹脂の開発が行われてきた。その一つとして、特定のイオンに特異的な選択性を持つ樹脂の開発がある。H. P. Gregor らにより、キレート生成能を有する化合物を、フェノールおよびホルムアルデヒドと一緒に縮合重合させた、重金属に選択性をもつイオン交換樹脂が、1952年に発表された。多くの溶液状のキレート性化合物は、それ以前にも研究されており、これを機にこれらのキレート化合物を、不溶化し、粒状樹脂化したキレート樹脂の合成と応用について多くの研究報告がなされた⁽¹⁷⁾。

しかし、キレート樹脂が実際に工業的に使用されるためには、吸着容量や、吸着速度が実用的に十分大きく、選択吸着性、耐久性に優れ、さらに、キレート樹脂を適用して収益性が確保できる十分な大きさの市場がある、などの多くの条件を満たす必要がある。これらの条件に適う製品は少なく、工業的なキレート樹脂は、1959年にダウ・ケミカル社がイミノジ酢酸基を持つキレート樹脂「Dowex A-1」を販売したのが初めてであった⁽¹⁸⁾。

その後、1965年には、ローム・アンド・ハース社がホウ酸に選択性をもつキレート樹脂「Amberlite IRA743」の製造を開始し、1971年には三菱化成工業がスチレン系イミノジ酢酸型キレート樹脂「ダイヤイオン CR-10」の販売を開始するなどしている⁽¹⁹⁾。他にも、日本では、1970年台に多くの会社から多種類のキレート樹脂が開発、発売された。

[多くの日本メーカーが、重金属処理用キレート樹脂に進出]

日本では、キレート樹脂には、既存の大手イオン交換樹脂メーカー以外にも、多くの企業が参入した。1960年代に顕在化した水俣病の発生原因であった、水銀を含む廃水の処理法の開発が社会的な急務となっていた。一方、当時日本では多くの企業が、大きな社会問題となっていた公害問題に対応する環境関連の新規事業を模索していた。この新規環境事業の展開の一環として、排水中の重金属処理向けのキレート樹脂を、各社の新しい事業とすることを目的として参入を試みる企業が相次いだ訳である。

1972年には、日本曹達(株)がシリカゲルにチオール化合物を含浸させた水銀選択性吸着剤「ニッソー MEP-100」シリーズを発売し、ついで、ポリフェノー

ルを基体とし、ジチオカルバミン酸基を有する水銀選択吸着キレート樹脂「ALM-125（球状）」、「ALM-126（破碎状）」、さらに一般重金属選択吸着性の「ALM-525」等を1974年に上市した⁽²⁰⁾。

1974年にはミヨシ油脂(株)がフェノール系ポリマーにジチオカルバミン酸基やチオール基を有する水銀選択樹脂「エポラス Z-7」と、イミノジプロピオン酸基を有する「エポラス MX-8」シリーズを上市し、その後、6価クロム選択吸着性樹脂「エポラス K-6」など、多数の製品を上市した。

1974年には、住友化学(株)が超マクロポーラス構造のポリマーにジチオカルバミン酸基を有する水銀選択性の「スミキレート Q-10」を開発して発売開始し、ついでピリジニウム基を有するクロム酸イオン選択吸着樹脂の「スミキレート CR-2」（1977年）、イミノジ酢酸基を有する「スミキレート MC-30」（1978年）を相次いで上市した。

ユニチカ(株)はヒドロキシベンジルイミノジ酢酸を合成して、ハロゲン化炭化水素中で懸濁縮合重合し、球状のキレート樹脂を製造した。これらを一連の架橋度の異なる「ユニセフレック UR-10、20、30」として1975年に上市した。以降、食塩水中のカルシウム・マグネシウム除去用の「UR-40」、濃厚金属廃液中の鉄・銅などの除去用の「UR-50」（1978年）など、多数を開発、上市している。

その他にも、1975年には、協和発酵工業(株)のジチオカルバミン酸基を有する水銀選択吸着樹脂「PMCA」、淀川化工機(株)の水銀吸着樹脂「カメレオン」、テルナイト工業(株)のニトロフミン酸型の重金属選択吸着剤「フミン-C」が発売開始され、積水化学(株)のケラチン系樹脂に、チオール基やアミノ基を導入した、「セキスイ水銀吸着剤」（1978年）、興人(株)の、ポリスチレン系樹脂に、ポリアミノ基を導入した「興人キレート」などが、続々と発売された⁽²⁰⁾。

当時、日本では急速に発展した産業に伴う新しい処理や公害対策分野での重金属処理に対する要求が急拡大しており、新しく登場したキレート樹脂は、水銀法食塩電解工場のクローズドシステム化、金属精錬工場、メッキ工場、金属表面処理工場、電池工場、などの工場排水や、ごみ焼却場や廃棄物処理場からの廃水処理や重金属の回収、さらに、それまではあまり問題にならなかった、大学や研究所、病院などの排水処理などに多用された。

その結果、1970年代末には、キレート樹脂の需要が、年間約350m³に達し、特に水銀選択吸着性キレート樹脂の需要は、その内約250m³/年に達する極めて

活発な状況になった⁽²¹⁾。

一方、ホウ素選択性のN-メチルグルカミン型のキレート樹脂は、1965年にローム・アンド・ハース社が製造を開始したが、工業的に使用されたのは1970年代中頃になってからであった。日本では、三菱化成が同様な性能を持つ、「ダイヤイオン CRB」の生産を始め、1984年にクリンカーの製造に使用する海水からのホウ素除去を目的として、大量の「ダイヤイオン CRB」を使用するホウ素除去設備が日本錬水を通じて納入された。また、水質汚濁防止法施行令の改正で2001年7月からホウ素が有害物質に加わり、1リットル当たり10ミリグラム以下の排水基準が設けられたため、ガラス工場、メッキ工場などの排水処理に使用が広がった。例えば、日本電工はホウ素選択性のキレート樹脂を充填したカラム（B-クルパック）を、ホウ素排水が発生する工場に配達し、使用後にそれを回収して自社の工場ではホウ酸として回収し、フェロボロン製造工程でリサイクルするシステムを、2000年頃から本格事業化している。フェロボロンは、ハードディスクドライブや燃料電池自動車の駆動用モーターに使用されるネオジウム鉄ボロン磁石製造に欠かせない原料であり、同社の主力事業の一つとなっている。排液処理と資源回収が結び付いたキレート樹脂による有害排液処理一つの例である⁽²²⁾。

その他、キレート樹脂の主要な用途には電解用塩水のからCa、Mgや、SO₄などの除去・精製があるが、これらについては5章で解説する。

主要なキレート樹脂とその選択性の特徴を、表4.6にまとめた。

【不思議な機能を持つ日本独自の両性樹脂の開発】

陽イオン交換基と陰イオン交換基の両方の交換基を持つイオン交換樹脂「Dowex Retardion 11 A 8」が1957年にダウ・ケミカルで開発された。この樹脂は、強塩基性陰イオン交換樹脂の4級アンモニウムイオンに線状のポリアクリル酸が高分子コンプレックスを作る構造をしており、籠（強塩基性陰イオン交換樹脂）に蛇（ポリアクリル酸）がまつわり付いているという意味で、スネークケージ（蛇籠）樹脂と呼ばれた。

樹脂内に固定された陰イオン交換基と陽イオン交換基が、塩の陽イオンと陰イオンと同時に交換することにより水中の塩が除去でき、陽イオンと陰イオンを交換した樹脂は、水で洗浄すれば徐々に、両イオンが外れ、塩となって遊離され樹脂が再生状態に戻るといふ、極めて特徴的な性質があり、グリセリンから食塩などが分離できることが示された⁽²³⁾。この機能を利

表 4.6 主要な市販キレート樹脂とその配位子、選択性

配位基	商品名	メーカー	選択性
イミノ酢酸型 -N=(CH ₂ COOH) ₂	ダイヤイオン CR 11 Amberlite IRC748 Dowex A-1 Lewatit TP207, TP208 ユニセレック UR 10S, 20S, 30S, 40S スミキレート MC-700 エポラス MX-10	三菱化学 ダウ・ケミカル ランクセス アタカメンテナンス 住友化学 ミヨシ油脂	Fe ³⁺ > Cu ²⁺ > Al ³⁺ > Ni ²⁺ > Pb ²⁺ > Zn ²⁺ > Ca ²⁺ > Mg ²⁺ > Na ⁺
ポリアミン型 -NH(C ₂ H ₄ NH) _m H	ダイヤイオン CR-20,40 ユニセレック UR-3900	三菱化成 アタカメンテナンス	Au ³⁺ , Pt ²⁺ , Pd ²⁺ 等を選択的に吸着
アミドキシム型 -C=NOH NH ₂	ダイヤイオン GR-50 スミキレート MC900	三菱化成 住友化学	Cu ²⁺ > Ni ²⁺ > Co ²⁺ > Zn ²⁺ > Mn ²⁺
グルカミン型 CH ₃ -CH ₂ NCH ₂ (CH ₂) ₄ CH ₂ OH OH	ダイヤイオン GRB-02 Amberlite IRA743 ユニセレック UR-3500S	三菱化成 ダウ・ケミカル アタカメンテナンス	BO ₃ ³⁻ を特異的に吸着
アミノリン酸型 >N-CH ₂ P(O) ₃ H ₂	Amberlite IRC747 Lewatit TP260 ユニセレック UR-3300S デュオライト C467	ダウ・ケミカル ランクセス アタカメンテナンス 住友化学	Fe ³⁺ , In ³⁺ , Bi ³⁺ , Sb ³⁺ > Cu ²⁺ , Al ³⁺ > Cd ²⁺ > Ni ²⁺ , Zn ²⁺ > Ca ²⁺ , Mg ²⁺ > Na ⁺
ジチオカルバミン酸型 >N-CS ₂ H	エポラス Z-7	ミヨシ油脂	Hg ²⁺ , Ag ⁺ を特異的に吸着
チオ尿素型 -NH-CS-NH ₂	ユニセレック UR-120H	アタカメンテナンス	Hg ²⁺ を特異的に吸着

用すれば、化学薬品を使用せずに水の脱塩ができるという非常に魅力的な機能があり、1970年代には分析化学などを中心に利用され、各種の用途が検討されたが、工業的に大量に利用されることはなかった。また、この樹脂は、陰イオン交換樹脂の陽イオン基とポリアクリル酸の陰イオン基の比率が厳密には1:1ではないため、元々の陽イオン交換樹脂や陰イオン交換樹脂の性質が別々に発現し、処理液のpHが大幅に変動するなどの問題があった。

一方、苛性ソーダや塩素を作る食塩電解で広く用いられていた水銀法は、水銀の毒性の問題から、隔膜法、さらにはイオン交換膜法への転換が進められ、日本では1986年に水銀電解法がすべてなくなり、次いで1999年には隔膜法がすべて運転を休止し、世界に先駆け全面的にイオン交換膜法に転換した⁽²⁴⁾。

この間、イオン交換膜の効率を改善するため、濃厚食塩中の微量の硫酸イオンを除去する技術への需要が高まった。スネークケージ型の両性イオン交換樹脂を使用すれば、食塩中から、硫酸ナトリウム(芒硝)を除去できることは分かっていたが、工業的に適用するためには性能が不十分で、さらに高性能の両性樹脂への期待が高まっていた。

三菱化学では、1970年代に、日本の代表的調味料である醤油に関して、塩分の取得を制限された人でも安心して使えるように、減塩醤油の製造の可能性の相談を某醤油メーカーから受け、スネークケージ型樹脂で醤油からの塩分の除去を検討したことがあった。その結果、醤油の脱塩は出来るが、樹脂の陽イオン交換基と陰イオン交換基の比率が1:1でないため、処理液のpHが変動し、風味に焦げ臭が生じることが避け

られず、工業的な適用は断念されていた。

その後、このような問題を解決するため、両性イオン交換樹脂の改良検討が行われ、樹脂内の陽陰イオン交換基の数を同一とするため、分子レベルで陽イオン交換基と陰イオン交換基が1:1となるような、各種の官能基が調査、検討された。多くの試作評価の結果、官能基としては、図4.17に示すようなアミノ酸をベースにした官能基を持つ両性樹脂が発明され、1976年に特許出願された⁽²⁵⁾。しかしその後、具体的な用途は見つからず、工業製品化は見送られていた。

1980年代後半になり、既に水銀法から転換されていたイオン交換膜法食塩電解の効率を上げるため、電解用食塩水中からの芒硝(Na₂SO₄)の除去の要望を受け、この両性樹脂の技術が社内で見直された。約10年ぶりに、樹脂の最適化、工業化の検討が行われ、アミノ酸ベースの官能基を持つ両性樹脂が、「ダイヤイオン DSR-01」として、1991年に世界で初めて発売された。実に、発明から15年が経過していた。

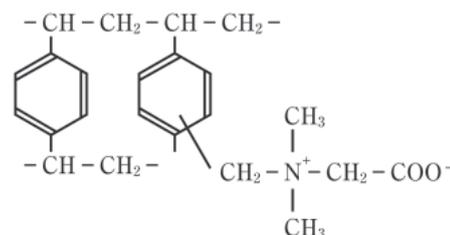


図 4.17 両性イオン交換樹脂ダイヤイオン DSR-01

しかし、この樹脂の現場生産では、さらに問題が発生した。実験室で成功し、工場試作でも成功した同じ製法で工場生産した樹脂が、試作品と同等の分離性能

が得られない問題が頻発した。樹脂の元素分析や、光学スペクトル分析では、樹脂の異常は検出されず、反応条件の解析からも原因は見つからなかった。原因不明のまま現場生産を続け、分離性能の良いロットのみを製品とする異常な状況が数か月間続いた。本社や研究所、現場の技術者も必死であったが、一人の技術者が、同じ反応器で DSR-01 の直前に生産する特定の種類のイオン交換樹脂と、その直後に生産する DSR-01 の分離性能に相関があることに気付いた。イオン交換樹脂は多くの銘柄を生産するため、1つの反応装置で複数の種類の樹脂を生産することが多い。また、反応に使用した溶媒は、蒸留などで必要な純度に精製したうえ、回収・再利用して、廃棄物の発生を削減している。この回収溶剤中に含まれる、通常のチェックでは識別できなかった微量の不純物が、DSR-01 の分離性能を阻害していたことが判明した。スネークケージ樹脂は、陽イオン交換基と陰イオン交換基のバランスが 1:1 でないために、十分な分離性が出ないと述べたが、通常の分析では検知できなかった僅か 0.1% 以下の過剰の強塩基性陰イオン交換基が生じるだけでも、分離性に大きな影響を与えることが判明した。これらの解明の結果、本樹脂の製造には、常に、新しい溶媒を使用することにして問題はようやく解決した。まさに、新しい樹脂を工業的に大量生産することの難しさと、生産現場の熟練技術者の経験と勘の重要性が改めて認識された樹脂の開発であった。

本樹脂の応用プロセスの詳細については、6章で紹介する。

4.8 国内最大のイオン交換樹脂製造工場

日本でのイオン交換樹脂の商業的生産は、現在の三菱化学・黒崎事業所に新設された装置で 1946 年に初めて行われた。それは、戦時中の 1944 年に陸軍の依頼により、フェノール系のイオン交換樹脂を試作製造した実績があった事と、当時、終戦直後で黒崎工場では生産する製品が少なく、イオン交換樹脂の製造設備に転用できる遊休機器が多かったことが大きな理由である。その後、今日まで黒崎事業所でのイオン交換樹脂の生産は絶えることなく継続された。その間、毎年のように設備の増強や、改築、更新、改善が行われ、製造プロセスや、製造装置などは全く新しいものに变化したが、生産場所は 60 年以上変わらなかった。これにはイオン交換樹脂に使用する原料の供給と、製造工程から発生する廃液の処理に大きな関係がある。

スチレン系のイオン交換樹脂の日本での製造は

1955 年から始まったが、スチレン系陰イオン交換樹脂の製造には、4.2 章で示したように、クロロメチルメチルエーテル (CME) を使用する。この CME は、分解性が強く毒性もあり輸送には適していない。従って、CME はイオン交換樹脂の製造現場で生産することが望ましいが、CME の合成には大量の塩素が必要である。すなわち、スチレン系陰イオン交換樹脂の製造には、大量の塩素が必要であり、これが製造プラントの立地選定の大きな判断基準の一つとなっている。三菱化学の黒崎事業所では 1946 年から合成塩酸を製造しており、塩素の調達は工場内で可能であった。食塩電解設備は今日でも黒崎事業所で稼働しており、塩素は供給され続けている。なお、スチレン系強酸性陽イオン交換樹脂の製造には硫酸が必要であるが、硫酸は比較的輸送が容易であり、製造場所の制約が少ない。このことが、イオン交換樹脂の製造工場は世界に数多くあるが、スチレン系陰イオン交換樹脂の大型工場は世界的にも極めて限定されていること的主要原因となっている⁽³⁾。

イオン交換樹脂の製造工場のもう一方の大きな制約は、製造工程からの廃液処理である。最も需要の多いスチレン系強酸性陽イオン交換樹脂の製造には、樹脂のスルホン化工程で多量の濃硫酸を使用する。過剰の硫酸は廃液として排出されるが、イオン交換樹脂のみを生産する工場では、その中和のため相当量の苛性ソーダが必要となる。多品目が生産される総合工場では、他のアルカリ系の廃液等と混合して総合処理すれば、廃液処理のコストは低減化される利点がある。さらにイオン交換樹脂の製造には、多量の純水、蒸気、モノマーや溶媒などの石油化学原料を使用するため、これらの供給のインフラ構造が整っている黒崎事業所のような、総合化学工場の中での立地が有利である。

このような理由により、ダイヤイオンは 1944 年に初めて生産されて以来、60 年以上国内では黒崎事業所の



図 4.18 三菱化学黒崎事業所のイオン交換樹脂プラント

みでの生産が継続されている。今日では、純国産のイオン交換樹脂の実質的に国内唯一の生産工場として超純水向け、食品処理向け、医薬品向けなどを含め、ほぼ全ての種類の世界最高水準品質のイオン交換樹脂を製造、供給する世界でも最高水準の工場となっている。

[引用文献]

- (1) 清水 博、J. Ion Exchange, Vol.3, No.2 (1992) 40-50
- (2) 清水 博、用水と廃水、22, No.5 (1980) 517-525
- (3) 三菱化成社史 (1981) 三菱化学
- (4) 淵脇 饒、ダイヤイオン開発 私史 (1996年11月) 1-105
- (5) 小田良平、清水博、化学工業、1, 466 (1950)
- (6) 山田化学 50 年史 (1998年4月)
- (7) R. Kunin, E.Meitzner, N. Bortnick, J. Am. Chem. Soc., 84 (1962) 305
- (8) 内閣府食品安全委員会、H16 年度食品安全確保総合調査 (2005. 1)
- (9) 北本六良、日本イオン交換学会誌、Vol.11, No.2 (2000) 40-44
- (10) イオン交換樹脂・合成吸着剤マニュアルダイヤイオン 1、三菱化学 (2007)
- (11) 堀戸英樹、JETI Vol.41, No.12 (1993) 86-88
- (12) 有友 完、JETI, Vol.45, NO.3 (1997) 46-49
- (13) 柳淳一郎、JETI, Vol.46, NO.11 (1998) 71-74
- (14) 笠井 澄、繊維と工業、Vol.60, No.7 (2004) 367-370
- (15) 宮原成佳、化学装置、No.8 (2012) 61-64
- (16) 宮原成佳、J. Ion Exchange, Vol. 12, No.1 (2001) 16-19
- (17) H. P. Gregor, E.I. Becker, et.al. Ind. Eng. Chem., 44, 2834 (1952)
- (18) 清水 博、有機合成化学協会誌、Vol.30, No.11 (1972) 973-977
- (19) 清水 博、用水と廃水、Vol.23, No.5 (1981) 521-531
- (20) 清水 博、用水と廃水、Vol.24, No.9 (1982) 988-996
- (21) 清水 博、用水と廃水、Vol.24, No.11 (1982) 1231-1243
- (22) 日本電工大辞典、日本電工株、(2013年版) 1-20
- (23) M. J. Hatch, et al, J. Am. Oil Chem. Soc., Vol. 38, No.9 (1961) 470-473
- (24) 角 佳典、最先端イオン交換技術のすべて、工業調査会 (2009) 102-103
- (25) 板垣孝治 他、特願 昭 51-60503、特開 昭 52-142794、特公 昭 60-45942

5 | イオン交換樹脂の高付加価値化と販売強化の動き

イオン交換樹脂が日本で初めて工業的に生産されたのは1944年で、その後、極めて短期間に化学工業、鉄鋼、製紙、繊維など広範な分野でその応用を開拓し市場を拡大してきた。また海外へも、製品の販売や生産基地の建設などで進出を果たしてきた。その経緯には、イオン交換樹脂それ自体の新開発・改良の他に、その基礎性能の解析、基礎技術の研究開発、応用技術の開発、応用システムの構築・最適化、販売ルートの確立、技術サービス体制の整備などが大きな役割を果たしている。

5.1 水処理会社の設立：樹脂販売と装置製作の強化

イオン交換樹脂技術の展開を見ると、イオン交換樹脂の販売網を備え、イオン交換樹脂の応用システムを考案し、装置を設計し、試運転、さらには顧客へのメンテナンスサービスを提供する水処理会社の存在を無視することはできない。特に、日本のイオン交換樹脂技術とその事業の世界をリードする発展は、樹脂メーカーと水処理会社の、継続的な密接な連携が大きな要因となっている。

【日本オルガノ商会の設立：イオン交換樹脂応用のバリエーション】

国産唯一のイオン交換樹脂「ダイヤイオン」の販売は、生産開始当初は、(株)日本オルガノ商会に頼っていた⁽¹⁾。日本オルガノ商会は、元陸軍薬剤少佐であった丸山正武が、退役後に自身の故郷の長野県諏訪市に自らが社長として1946年に設立した会社である⁽²⁾。

丸山は諏訪市に復員し、オルガノ薬局を開業して研究活動を再開し、当時入手可能となった国産の陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂を直列に組み合わせ、2筒式あるいは4筒式の小型純水器を作った。今まで、注射や薬品の調整に使用していた純水は、熱で蒸気を発生させ、それを冷却して作られており、終戦後不足していた熱源を必要としない純水製造器は非常に画期的であった。装置の開発に成功した丸山は、オルガノ薬局を閉じて、当時の山梨化学工業を買収して、資本金5万円で日本オルガノ商会を1946年5月に設立し、この装置を「オルガノ式無熱蒸留器」(図5.1)として売り出した。

オルガノの名の由来は、当時から丸山はイオン交換樹脂の将来性に着目し、そのイオン交換樹脂は、当時

はオルガニックゼオライト(オルガノライト)と呼ばれていたことにあると言われている。

この毎時40リットルの製造能力の、熱源を必要としないイオン交換樹脂法の脱塩器は、当初学校や研究所で好評を博し、発売翌年には当時の逓信省が、燃料不足のためバッテリー用蒸留水が不足していた全国の電話局へ採用を決め、大量の出荷があったともいわれている⁽²⁾。

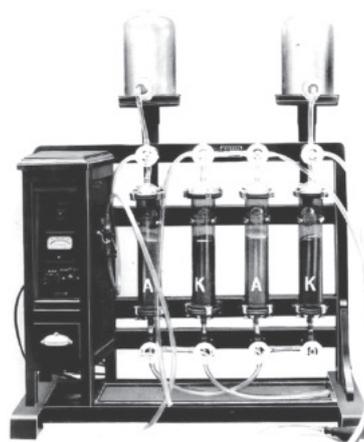


図5.1 オルガノ式無熱蒸留器⁽³⁾

三菱化成は工業生産を始めたばかりのイオン交換樹脂の用途開発、販売拡大に苦勞していた。この様な小型装置でのイオン交換樹脂の使用量は限られたもので、三菱化成でのイオン交換樹脂の在庫は増加していった。このため、三菱化成は自身でも大口需要を求め、その第一号として、1949年に三菱鉱業(株)崎戸鉱業所の発電ボイラーの、硬水軟化装置を独自で受注した。それまでイオン交換樹脂による純水装置の作製経験はなかったが、大変な苦勞の末に、設計製作し無事納入した。これが、日本で最初の工業的規模でのイオン交換樹脂装置であると言われている⁽¹⁾。

一方、日本オルガノ商会も、大口需要を求めて工業用の水処理装置の受注を目指した。その様な状況の中、日本オルガノ商会は、既にスチレン系のイオン交換樹脂を生産していた、米国のローム・アンド・ハース社から、アンバーライトの輸入を1950年から始め、1951年には同社初の大型モノベッド式純水製造装置(600m³/日)を昭和電工川崎工場に納入した。その後、ローム・アンド・ハース社との関係を徐々に深め、遂に1952年にローム・アンド・ハース社と提携して、同社のイオン交換樹脂、アンバーライトの日本

総代理店となった⁽²⁾。日本オルガノ商会はそれまで持っていたダイヤイオンの販売代理店の資格を失うことになり、以降、輸入品のアンバーライトを扱う水処理会社へと展開していくことになった。

国産のイオン交換樹脂の開発、およびイオン交換樹脂の日本の産業界への浸透に関して、日本オルガノ商会、および創業者の丸山正武の果たした功績は非常に大きいものがあつた。また、開発が先行していた輸入品を販売する日本オルガノ商会と三菱化成との競い合いが、国産のイオン交換樹脂、および、日本独自のイオン交換技術の開発に、互いに良い刺激となつたことは間違いない。

日本オルガノ商会は、いち早く1951年に文京区本郷に研究所を開設した。初代所長には、清水博が就任した。清水は京都帝国大学工学部の小田良平教授の研究室で、在学中からイオン交換樹脂の研究を始め、卒業後も研究室に助手として残っていた。清水の著書「イオン交換樹脂」を読んだ社長の丸山自らが京都に出向き、入社を懇請したと言われている。清水は、当時まだ小さな会社であり、研究環境も整っていなかつたオルガノ商会への入社を漸く半年後に決断し、所長に就任した⁽²⁾。その後の清水の活躍は、オルガノの発展には欠かせないものであり、日本のイオン交換樹脂技術の展開の常に先頭に立っていた人物と言っても過言ではない。

また、日本オルガノ商会は、外部の研究者を顧問として積極的に指導を仰いだ。当時の日本のイオン交換樹脂技術の代表的研究者である、垣花秀武（東京大学）、本田雅健（立教大学）、小田良平（京都大学）が顧問として一堂に会し、日本オルガノ商会の丸山正武、清水博と共に撮影された写真がオルガノの社史には収録されている⁽²⁾。当時のオルガノの進取の姿勢を示すものとして、筆者には非常に興味深い。

さらに、日本オルガノ商会は、1952年にイオン交換樹脂技術に関する「オルガノ・ハイ・ライト」を創刊し、イオン交換樹脂に関する技術やビジネス情報を、当時イオン交換樹脂に殆ど馴染みのなかつた人々にも、分かり易く提供することを始めた。

当時の取締役社長の丸山は創刊号で次のように述べている。「人に利用され得るだけの人に成ることは容易なことではない。その意味に於いて人生は死ぬまで努力と修養の連続であると思うが今回発刊するオルガノ・ハイ・ライトが斯界の同好の士に何等か利用せられ幾分でもお役に立ち得るなら弊社七十人の社員が夫々に努力して得た成果が、この小冊子を通じて何らかの世の人の利用する処に成つた訳で、何よりの幸福

であると思います。』^{(2) (4)}

オルガノ・ハイ・ライトは、イオン交換樹脂技術に関する連載記事や新製品情報、さらに、当時ローム・アンド・ハース社が米国で発行していた、技術情報誌のアンバー・ハイライトの最新記事などを翻訳紹介した。オルガノ・ハイ・ライトはその後、1973年まで長期間にわたり刊行され、日本の産業界へのイオン交換樹脂の普及と技術レベルの向上に多大の影響を与えた。



図5.2 オルガノ・ハイ・ライト⁽²⁾

日本オルガノ商会は、全てのイオン交換樹脂を、ローム・アンド・ハース社からの輸入に依存していたが、その販売量は急速に増大したため、イオン交換樹脂の国内生産化を推進した。その間の事情は、オルガノ・ハイ・ライトなどに詳しく述べられている^{(5) (6)}。

日本オルガノ商会はアンバーライトの輸入量を増やし続けていたが、当時は輸入には外貨枠の取得が必要であり、その枠は順次増加して1955年には80万ドル（約3億円）に達していたが、なお不十分な状態が続いていた。一方、三菱化成は、米GE社からのライセンスを得て、1955年からスチレン系のイオン交換樹脂の国内生産を開始していた。この様な状況の中、日本オルガノ商会はアンバーライトの国産化を、ローム・アンド・ハース社と交渉し、1956年に、東京都北区に東京有機化学工業株式会社が設立された。東京有機化学工業は、ローム・アンド・ハース社が47.5%、日産化学工業が42.5%、三洋貿易と日本オルガノ商会が各5%を出資する資本金5億4百万円の4社の合弁であった。ローム・アンド・ハースは、イオン交換樹脂のみだけでなく、当時日本に輸出していた農業の日本での生産も合わせて計画した。当時から極めて戦略的に、海外事業展開を進めていたことが感じられる。その結果、三洋貿易と日産化学が、それぞれ、当時ローム・アンド・ハースが日本で販売していた農業のダイセンの国内総代理店、および、日本でのその

生産提携会社として合弁に参画した。設立時の年間生産計画量は、ダイセン：120万ポンド、陽イオン交換樹脂：157m³、陰イオン交換樹脂：550m³であった⁽⁵⁾。

プラントの設計・建設においては周到な準備がなされ、日本から技術者や関係者が米国に派遣され、ローム・アンド・ハースからは建設技師らが来日し、日産化学の王子工場の一角で設計等を行ったと記録されている⁽⁵⁾⁽⁶⁾。終戦後間もない時期に、これだけの事業を遂行するには、会社として重大な決断と、関係者の相当の苦労があったと思われる。

その結果、遂に1957年に、初めての日本産のアンバーライトが出現することとなった。東京有機化学工業で当初製造された製品は、強酸性陽イオン交換樹脂IR-120B、I型とII型の強塩基性陰イオン交換樹脂IRA-400、IRA-410、および、それぞれの多孔性型のIRA-401、IRA-411の5品目であった⁽⁷⁾。

その後、東京有機化学工業は順調に発展を遂げ、1991年に、イオン交換樹脂の生産会社としてローム・アンド・ハース社の100%子会社となり、さらに、1993年には東京工場を閉鎖し、福島県相馬市に相馬工場を新設して移動した。

東京有機化学工業は1995年には社名をローム・アンド・ハース・ジャパン株式会社に変更し、ローム・アンド・ハース社の世界の工場の1つとして位置付けられた。さらに2009年4月に米国のダウ・ケミカル社がローム・アンド・ハース社を買収したのに伴い、日本ではローム・アンド・ハース・ジャパン株式会社も、ダウ・ケミカル日本の子会社となった。相馬工場は、三菱化学の黒崎事業所の他には、日本で唯一の本格的なイオン交換樹脂の生産工場として今日に至っている⁽⁹⁾。

東京有機化学工業および相馬工場では、ローム・アンド・ハース社からのライセンスによるアンバーライト樹脂の製造の他に、日本の市場からの求めにより日本市場向けに日本で開発された、膨潤収縮強度に優れた最高架橋度のゲル型強酸性陽イオン交換樹脂であるXT-1006等のXTシリーズなどが開発、生産された。他にも、火力原子力発電所復水脱塩装置向けのイオン交換樹脂や、超純水製造装置向け、糖液精製装置向け、さらに固体酸触媒用のイオン交換樹脂など、日本独自の製品も多数生産されている⁽⁸⁾。

一方、日本オルガノ商会は東京有機化学工業が設立された同時期、経営の安定化を図るもう一つの大きな手段を取っている。水処理会社は特に大型の装置は受注から納入まで時間を要し入金が遅くなるため、資金繰りには苦勞をしていた。日本オルガノ商会も例外で



図 5.3 ローム・アンド・ハース・ジャパン株式会社相馬工場⁽⁸⁾

はなく、「オルガノ 50年のあゆみ」には、日本オルガノ商会が、東洋曹達（現、東ソー）から資金出資を得た当時の経緯が詳しく記述されている。その後、オルガノは東ソーから多くの経営陣も受け入れて経営されている⁽²⁾。新しい事業を起こし、経営的に安定して発展させていくためには非常に重要なことでもあり、貴重な参考例として紹介しておきたい。

その後、日本オルガノ商会は、1966年にオルガノ株式会社と社名変更し、ローム・アンド・ハース社との連携を保ちながら発展を続けた。1989年に茨城県つくば市に、イオン交換樹脂の再生や高純度用途向けのイオン交換樹脂の精製処理を行う、つくば工場を完成し、2000年には茨城県いわき市に、超純水などの大型水処理プラントを構成する装置ユニットを規格化して組み立てる製品とする自社工場を建設するなど、常に日本の水処理業界をリードする会社となっている。

最近では、2009年のダウ・ケミカル社によるローム・アンド・ハース社の買収に伴い、ダウ・ケミカル・日本がダウエックスと、アンバーライトの両大銘柄のイオン交換樹脂を販売するという構造となっている。オルガノは引き続きアンバーライト樹脂の国内総代理店を継続、さらに、ダウ・ケミカル社との新たなパートナーシップのもとに、新しい製品の開発にも取り組んでいる。

【栗田工業の設立：水処理薬品から水処理装置へ】

後に、日本最大の水処理会社となる栗田工業も、日本オルガノ商会とほぼ同じころ、1949年に、海軍出身の栗田春生により、神戸市に設立された。栗田は、海軍機関少尉や引揚船・千歳丸の機関長を務めた経験もあり、海軍の軍艦のボイラーの清缶剤の技術を活用したボイラー薬品の販売を目的とする水処理会社として栗田工業を創業した。後に60年以上にわたり、日

本の2大水処理会社となるオルガノと栗田工業の創立者が、それぞれ、陸軍、海軍の出身者というのも奇妙な縁ともいえる^{(10) (11)}。

栗田工業はボイラー水の処理には必須な、イオン交換樹脂による純水作りにも進出することを決定した。当時、大阪にダウ・ケミカルからイオン交換樹脂・ダウエックスをアメリカから輸入し軟水装置や純水装置を製造していた、昌平工業という会社があった。栗田工業は昌平工業に接近し、1953年に同社と代理店販売契約を締結し、ダウエックスの輸入を栗田工業とダウ・ケミカルとの直接取引に切り替えた。軟水装置および純水装置の販売は順調にはいかなかったが、同社の装置開発技術やイオン交換樹脂のノウハウが今後も有用となると判断し、1954年には昌平工業を合併した。このようにして、イオン交換樹脂を使用した純水製造装置を手始めに水処理装置事業に進出し、水処理薬品・水処理装置を柱とする総合的な水処理事業会社へと発展を続けた。

当時、国内では三菱化成がフェノール系樹脂を生産していたが、1953年にスチレンの輸入が解禁され、1955年から海外品と性能、価格ともに遜色のない、スチレン系のダイヤイオンの製造販売を開始していた。このため、ダウエックスから国産品に切り替えることを決断し、1956年に特約販売店として、ダイヤイオンの販売を行う販売協定を三菱化成と締結し、それ以降、三菱化成と技術的、資本的な関係も深めていった⁽¹¹⁾。

1960年代当時、オルガノ、日本錬水が開発・販売していた連続式純水製造装置に対抗して、栗田工業は、ハイシリーズと呼ばれる大型の純水装置を開発し、1号機を1969年に鹿島北共同火力に納入し、その後鹿島石油化学コンビナートで建設が続いた大型の純水装置(図5.4)を次々と受注した。さらに純水装置の効率を改善するため、1970年には、ドイツのバイエル社と提携し、向流再生方式のハイフロー式純水装置を完成した。さらに、1975年に、ダブルハイフロー、1982年には、ダブルハイシリーズと称される、複床式向流再生純水装置を次々と開発し、特に、1960年代後半からの石油化学産業の急成長に伴い、大型の純水製造装置の需要が急増した市場で、事業を拡大した⁽¹¹⁾。

栗田工業は、使用するイオン交換樹脂は、基本的には国産のダイヤイオンを使用し、他に、技術導入したハイフロー式の純水装置には、ドイツのバイエル社(現ランクセス社)のレバチットなど、各種の輸入樹脂も使用し、独自の水処理装置・システムを開発し、

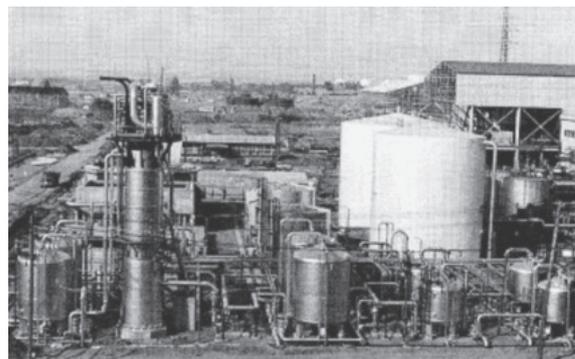


図5.4 鹿島地区のハイシリーズ式純水装置⁽¹¹⁾

主に、工業用純水、超純水や原子力発電、排水処理等の分野で事業を拡大してきた。

さらに、2002年から、液晶パネルなどの電子製品製造工場に、超純水装置を自らの資産として設置、運転管理を行い、処理した超純水を販売するという、事業を開始した。国内では、テレビのパネルやメモリー媒体の大型新工場の建設が続いた時代であり、これらの需要に応じて、イオン交換樹脂や水処理装置を販売するのではなく、まさに、迅速に顧客の望む処理結果を保証する処理水を販売するという、究極のソリューションビジネスともいえる、水事業の新しいビジネスモデルを日本で初めて本格的に展開した。

【樹脂販売・水処理エンジニア会社、日本錬水の設立】

国産唯一の製品である三菱化成のイオン交換樹脂は、当初から順調に需要が拡大していった訳ではなく、長い苦闘の時期が続いた。その当時の苦い経験から、イオン交換樹脂の販売に当たっては、顧客の必要性や、使用条件の的確な把握、全体システムの中での最適なプロセスの選定、ユーザーの工場に適した装置の設計・製作、運転指導、メンテナンスなどが、非常に重要であり、単なる末端商品としての販売とは異なった活動が非常に重要であることを痛感していた。

そのため、三菱化成は、これらを専門に担当する子会社を作ることとし、1952年10月に日本錬水株式会社を設立した。資本金200万円で、当時、ダイヤイオンの販売代理店であった金商株式会社(後の、金商又一株式会社、現在の三菱商事 RtM ジャパン株式会社)との合併会社とし、三菱化成はその87.5%を保有した。発足後、1955年からは、国産のスチレン系のイオン交換樹脂も戦列に加わって競争力が強化され、イオン交換樹脂の販売量も図5.5に示す様に急増した。日本錬水は、その後イオン交換樹脂装置以外にも、排水処理装置や水処理薬品にも進出し総合水処理会社として展開を図った。イオン交換樹脂メーカーの子

会社であることから、イオン交換樹脂を使用した水処理以外の、特に特殊用途の技術に強い特徴があり、果糖とブドウ糖のクロマト分離や、電着塗料の精製、アルミエッチング用硫酸溶液の精製、アミノ酸・核酸の精製、澱粉糖の精製、甜菜糖液の精製、抗生物質の精製などの新しいシステム・装置を開発、実用化してきた。また、近年では、食塩電解用塩水からの芒硝除去システムや、クラフトパルプ製造工程のEP灰からのカリウムや塩素イオンの除去システムなど、世界で唯一のイオン交換装置を開発、実用化しており、国産のイオン交換樹脂の発展に重要な役割を果たしてきた⁽¹²⁾。

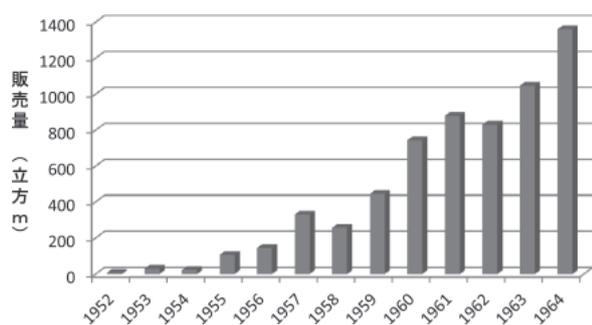


図 5.5 イオン交換樹脂販売量の推移⁽¹²⁾

[水処理大手 3 社の差異と特徴]

日本市場でのイオン交換樹脂の販売と、イオン交換応用プロセス・装置の開発は、オルガノ、栗田工業、日本錬水の 3 社が牽引してきたと言える。それぞれの会社が、特色を生かしながら、大きな企業買収や売却なども経験せず、60 年以上の長期経営をしている。その事業の違いや特徴を簡潔に比較すると、下記の通りである。

栗田工業は、日本最大、また、公共上下水道を除く水処理分野では、世界でも最大級の水処理会社である。イオン交換樹脂に関しては、用水処理に特化しており、大型の純水装置や、超純水、電気脱塩装置に強みを発揮している。イオン交換樹脂は、ダイヤイオン、レバチット、ダウエックスなどを併用している。

オルガノは、イオン交換樹脂と装置の販売から始まった会社であり、イオン交換樹脂の販売や、イオン交換樹脂の応用プロセスの開発に強みを発揮している。水処理では、歴史的に火力発電所や原子力発電所の復水処理などで優位を保っている。イオン交換樹脂はアンバーライトを使用している。

日本錬水は、三菱化成のイオン交換樹脂の販売のために設立された経緯があり、イオン交換樹脂の販売とイオン交換プロセスの開発に重点化してきている。特に、イオン交換樹脂の特殊用途では、果糖-ブドウ糖

の分離や、電解用塩水の精製など、他社に勝る力を持っている。唯一、非上場の 100% 三菱グループの会社である。イオン交換樹脂はダイヤイオンを使用している。

[その他のイオン交換樹脂関連の水処理会社]

その他、イオン交換樹脂に関係の深い水処理会社としては、1954 年に神戸製鋼所と米国ファウドラ社との合弁として設立され、排水処理を中心に水処理事業に進出した、神鋼ファウドラ株式会社（現、株式会社神鋼環境ソリューション）や、1956 年に(株)荏原製作所と米国インフィルコ社との折半出資で水処理装置の製造・販売を目的として設立された、荏原インフィルコ株式会社（現、水 ing (株)：日揮と三菱商事の出資会社）、さらに、米国のゼネラル・エレクトリック社が開発した、Nuclepore Membrane Filter の販売店として 1969 年に設立された、野村マイクロサイエンス株式会社などがある。野村マイクロサイエンスは、1974 年に米国のアクアメディア社の超純水技術を導入して超純水事業に進出し、電子産業の発展と共にいち早く台湾、韓国、中国にも進出し、国内外で超純水設備に特化した事業を展開している。

また、イオン交換樹脂の加工販売では、1950 年に工業薬品、医薬品の卸販売を目的として設立された室町化学を前身とし、1961 年からはダウエックスの輸入販売を始めた、ムロマチテクノス株式会社がある。その後、自社でのイオン交換樹脂の加工にも進出し、1972 年には高純度イオン交換樹脂「ムロマック」の加工製造、販売を開始した。さらに、1974 年のダウ・ケミカル日本株式会社の設立と同時に、代理店契約を締結した。1990 年にはグループの室町ケミカルにイオン交換センターを創設し、イオン交換樹脂の加工販売を強化した。2000 年に現社名のムロマチテクノスに改名され、現在はイオン交換樹脂の他にも水処理資材を広く提供している。

さらに、日本での輸入イオン交換樹脂の大手販売会社には、2004 年に設立されたピュロライト株式会社がある。ピュロライト社 (Purolite) は 1981 年に米国で設立され、1984 年にはダイヤモンド・シャムロック社のイオン交換樹脂事業から独立した英国工場でのイオン交換樹脂の製造を始め、現在では、中国、ルーマニア、米国に生産工場を持ち、世界有数のイオン交換樹脂メーカーとなっている。ピュロライト(株)は、2013 年にピュロライト・インターナショナル(株)から現社名に変更し、ピュロライト社のイオン交換樹脂 (Purolite) の輸入販売を行っている。

5.2 イオン交換の教科書・ダイヤイオンマニュアルを発行

イオン交換樹脂は発売当初、その名前さえ知らない人が多く、工場や研究室でイオン交換樹脂を使用する人も、イオン交換樹脂の知識と経験に乏しい人が多かった。当時イオン交換樹脂の日本語の専門書は、小田良平、清水博著の「イオン交換樹脂（学術図書出版社 1950年）や清水博著の「イオン交換樹脂（共立出版 1953年）」という単行本と、本田雅健教授による用途面の文献を網羅した専門書「イオン交換－イオン交換樹脂とその応用（南江堂 1954年）」がある程度であった。どちらも優れた専門書であったが、初心者には読みやすい本とは言い難かった。イオン交換樹脂を適切に使用してもらい、本当に良いイオン交換樹脂を選んでもらうためには、ユーザーにイオン交換樹脂に対する正しい知識を持ってもらうことが、極めて重要であると痛感し、イオン交換樹脂を初めて使用する人でも理解できる、出来るだけ実践的で平易な説明書を発行することが企画された⁽¹⁾。

1961年初に原稿の執筆が開始されたが、ダイヤイオンに関する物性データは当時まだ非常に少なく、文献から得たデータなども活用して、1961年10月に、イオン交換樹脂の基礎性能を説明した「ダイヤイオン：イオン交換樹脂マニュアル [I]」が発行され、続いて、イオン交換樹脂の用途・応用を説明した、「ダイヤイオン：イオン交換樹脂マニュアル [II]」が1963年に発行された。

当時はPCは勿論、ワープロもなく、文章やデータ、図表もすべて手書きで作成された。当時のマニュアルの主執筆者である淵脇饒の膨大な手書きの資料集の一部が保管されている。(図5.6) 精緻に整理された内容をみると改めて先駆者の苦勞と努力に敬服の念を禁じ得ない。

発行されたマニュアルは、当時他に読みやすい説明書が少なかったことや、イオン交換樹脂の利用に役立つ、例えば、苛性ソーダの温度と溶解度の相関や、硫酸の濃度と比重の関係など、多種類のデータや、図・表を記載したこともあり、さらに決定的には、無料で配布されたため、ユーザーには大好評であった。その後、ダイヤイオンの銘柄も増えポーラス型、弱塩基性樹脂、弱酸性樹脂、キレート樹脂、ポーラスポリマーなども加わったので、それらに関する記述を加え、データも最新のものに差し替えた改訂版である、「ダイヤイオンマニュアル [I]」を1971年2月に、「マニュアル [II]」を1975年2月に発行した。さらに、

1989年、2007年に改訂版が出され、また、海外用には、英文の初版が1972年に出版されて今日に至っている。初版から今日までのダイヤイオンマニュアルの印刷部数は、約6万部に達しており、技術専門書としては隠れたベストセラーと言われており、日本の産業界へのイオン交換技術の普及に果たした役割は大きい。(図5.7)



図5.6 ダイヤイオンマニュアルに使われた資料



図5.7 ダイヤイオン マニュアル

5.3 日本のイオン交換樹脂の海外展開

国産のイオン交換樹脂技術については、スチレン系イオン交換樹脂の製造販売の開始に先立ち、1955年に米国GE社から、スチレン系イオン交換樹脂の製造に関する特許の実施権の許諾を得た以外は、殆どの分野で日本独自の技術開発を進めてきた。勿論、海外の優れた技術を参考にし、目標にして技術の遅れを取り戻す努力を払った件も数多くあったが、一方で世界をリードする独自の技術も数多く開発してきた。それらの独自の技術をベースに、台湾、カナダ、イタリアには現地法人を設立し、その他の国にも、比較的早い時期から、日本の事業をリードする形で海外進出を果た

してきた。

【韓国三養社への技術ライセンス】

韓国へは三菱化学が1960年代からイオン交換樹脂を輸出していたが、韓国において自製化の動きがあり、1979年に韓国・三養社へスチレン-ジビニルベンゼンの共重合体の製造に関する技術の実施権を許諾し、韓国の三養社・蔚山工場で強酸性陽イオン交換樹脂と強塩基性陰イオン交換樹脂の生産が始まった。樹脂のブランド名は、日本からの輸入品を含めて、日本と同じ、ダイヤイオンとして販売されており、今日まで韓国唯一の国内生産樹脂として継続している。

なお、三菱化学は、2013年7月に、韓国三養社と折半出資の合弁会社を設立し、韓国にイオン交換樹脂の製造プラントを建設すると発表した。生産能力は、20,000m³/年で、三菱化学の技術による均一粒径樹脂を製造し、生産開始は、2015年5月の予定であるとされている。韓国での均一粒径樹脂の生産が始まれば、韓国は、米国、日本、ドイツ、インド（ランクセスの技術）に続く5番目の、大型均一粒径樹脂生産国となることになる⁽¹³⁾。

【初の海外子会社での生産：台湾・太洋化成社の設立】

三菱化学は日本錬水を通じて、台湾にもイオン交換樹脂を輸出していたが、1962年に日本錬水は、台北の台湾錬水社と、水処理装置に関する技術援助契約を締結し、台湾でのイオン交換樹脂の販売と水処理事業に参入した。台湾でのイオン交換樹脂の販売は順調に推移してきたが、海外メーカーによる台湾でのイオン交換樹脂の生産計画もあり、三菱化成は、1981年に台湾錬水との合弁で、太洋化成社（三菱化成が90%、台湾錬水が10%を出資、初代社長：横山敏郎）を高雄に設立し、現地生産を開始した。

このイオン交換樹脂の生産工場を核とした合弁は、日本の化学会社の台湾への進出において、極めて初期のケースであった。また、当時の三菱化成において、過半数の株式を持った現地で生産を行う初めての現地法人であり、三菱化成の海外生産は、国産技術で育て上げたイオン交換樹脂事業が先鞭を務めることとなった。太洋化成は、その後も順調な発展を続け、現在でも三菱化学のダイヤイオングループの、主に水処理用途のイオン交換樹脂の主要な生産基地として重要な役割を果たしている。



図 5.8 太洋化成社イオン交換樹脂プラント

【北米への進出：カナダ・ダイヤネックス社の設立】

イオン交換樹脂事業の北米への進出は、米国は世界のイオン交換樹脂の2大メーカーの、ダウ・ケミカル社とローム・アンド・ハース社の本拠地でもあり、容易ではなかった。その中で、イオン交換樹脂の中堅メーカーの米国サイブロン・ケミカル社が、新技術開発の遅れと設備の老朽化から生産に支障をきたし、日本の三菱化成に支援を求めてくる事態が生じた。このため、1984年に三菱化成からポラス型樹脂の製造技術のライセンスと、強塩基性陰イオン交換樹脂の、OEM供給を行うことになり、これが米国での事業の端緒となった。その後、サイブロンは1988年に、幹部のDr. Kleinが、当時流行のMBOでイオン交換樹脂事業などの経営権を握り経営者は変わったが、この関係は2000年にドイツ・バイエル社がサイブロン・ケミカル社の事業を買収するまで続いた。

別途、1985年には、イオン交換樹脂ダイヤイオンの販売と、日本錬水の水処理装置技術に興味を持った、カナダの水処理会社Gaco社からの提案を受け、三菱化成25%、日本錬水25%、Gaco社50%の出資で、カナダ・トロント郊外に、水処理設備の製造設備と、研究開発と技術サービスの実験室を備えたダイヤネックス・システムズ社（Dianex Systems Ltd.）が設立された。

同社は、カナダとアメリカ市場で、水処理装置と、特殊用途向けのダイヤイオンの日本からの輸入販売を行った。当時米国ではトウモロコシから作る澱粉糖の生産が盛んに行われていた。澱粉糖は、強酸性陽イオン交換樹脂と弱塩基性陰イオン交換樹脂を組み合わせで精製処理されるが、当時三菱化成が開発した、独自のポラス処方による弱塩基性陰イオン交換樹脂の「ダイヤイオンWA30」の澱粉糖処理における性能が、世界の他のメーカーの相当する樹脂より大幅に優れていたため、澱粉糖の精製用途に大量に販売された。こ

のためダイヤネックス社は、設立後数年間は日本から輸入したWA30の販売により、好業績を上げることが出来た。その後、競合品の性能も改善されて競争が激しくなり業績も低迷したこともあり、ダイヤネックス社は、Gaco社、日本錬水との合弁を解消し、1995年には親会社の三菱化成の米国現地法人であった、三菱化成アメリカの1事業部として、ニューヨーク市郊外に実験室と共に移転した。

カナダとアメリカでのイオン交換樹脂の合弁やその他の事業経験は、その後1990年代における、三菱化成アメリカの、北米における現地従業員が2,000名を超える米国での事業展開の先鞭となった。

【欧州の拠点：イタリア・レジンディオン社の買収】

三菱化成が欧米での生産設備の建設を計画している時、米国サイブロン社がイタリア・ミラノ郊外にあるレジンディオン社を売却するという話があり、急遽買収の準備と手続きに入り、1989年に買収を完了し100%の子会社（初代社長：縄田一成）とした。レジンディオン社では、スチレン系強酸性陽イオン交換樹脂とアクリル系の弱酸性陽イオン交換樹脂、および陰イオン交換樹脂を製造販売していた。買収後も、従来の生産・販売は継続し、スチレン系強塩基性陰イオン交換樹脂については日本からの輸入販売も開始した。また生産プラントの老朽化も進行していたので設備の改良や合理化を図った。イタリアとの法規制の違いなどから長期間の操業中断や、労働習慣の差から、色々な苦労も経験したが、最終的には、買収前からの陽イオン交換樹脂とアクリル系陰イオン交換樹脂の生産は買収後10年程度で停止し、現在では、欧州の医薬会社向けに需要の大きい、アクリル系の樹脂や酵素固定化担体など、特殊な高付加価値樹脂の製造販売や、日本の親会社からのイオン交換樹脂の輸入販売を中心として順調に経営されている。

レジンディオン社は、三菱化学にとって、欧州初の生産設備を持つ現地法人であり、日本の化学メーカーとしても極めて初期の進出であった。レジンディオン社の外観写真を図5.9に示す。写真の工場建屋に書かれたLa chimica di domaniはイタリア語で、chemistry for tomorrowの意味である。徐々に経営の現地化が図られ、現在は4代続いた日本人社長を引継ぎ、イタリア人社長の下で経営されている。

現在では、国産のダイヤイオンは、日本の黒崎に主力工場を置き、台湾、イタリアに生産販売の子会社を持つ3極体制と、ダイヤイオンを製造販売する韓国の提携会社、という体制で世界事業を展開している。ま



図 5.9 イタリアレジンディオン社の工場建屋

た、イオン交換樹脂事業は、海外での製造・販売を伴う進出に関しては、台湾、北米、欧州共に三菱化学では先陣を務め、国内化学会社の中でも極めて早期の進出を果たしている。イオン交換樹脂事業は、事業規模は小さいながらも、世界最高水準の技術を達成することにより、日本の化学産業の海外進出の先陣を切った事業の一つとなり得たと言える。

5.4 日本の大手化学会社の動き

日本には多数の化学会社があり、ある化学製品に対して複数の会社が競合するケースが多いが、イオン交換樹脂の場合は、現在、国産のイオン交換樹脂を製造している会社は、実質的に三菱化学1社のみとなっている。しかし、国内各化学会社がイオン交換樹脂に過去ずっと無関心であった訳ではなく、多くの化学会社において、各社各様の取り組みが行われて来た。ここでは、主要各社の動きを振り返り、イオン交換樹脂に関しては、国産のメーカーが実質的に1社だけとなった背景を探ってみる。

【住友化学のイオン交換樹脂】

住友化学は、当時年率15~20%の伸長をしていた水処理剤としてのイオン交換樹脂や、その原子力発電での水処理剤、あるいは都市下水用の処理剤としての将来に期待し、1971年から、米国のダイヤモンド・シャムロック社（Diamond Shamrock Corp.）とイオン交換樹脂の製造販売についての交渉を進めた。将来の日本国内での生産を含めたオプション契約を1971年6月に締結し、強酸性陽イオン交換樹脂「デュオライトC-20」、「C-25D」の製造に関する技術導入を行った。また、1972年10月、それまでデュオライトの日本における総販売元であった安宅産業から商権を引継ぎ、ダイヤモンド・シャムロック社のイオン交換樹脂、

デュオライトの総合的な輸入販売を開始した⁽¹⁴⁾。

ダイヤモンド・シャムロックは、イオン交換樹脂の生産は米国、欧州、日本で行う方針を決め、1978年9月に住友化学に協力を依頼し、ダイヤモンドシャムロック・パシフィック日本支社に専任担当者が置かれ、日本での製造検討を開始した。また、1978年12月にはイオン交換樹脂の応用研究、技術サービス体制の整備も行われ、国内製造販売の準備が進められた。⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾

しかし、1984年アメリカのローム・アンド・ハース社がダイヤモンド・シャムロック社のイオン交換樹脂部門を買収したため、事態は一転した。ローム・アンド・ハース社は、世界数か所で自社のイオン交換樹脂アンバーライトを製造販売しており、既に日本では、1956年に設立された東京有機化学工業に製造技術をライセンスし、オルガノが輸入品のアンバーライトを含めて、その販売を担当していた。アンバーライトとデュオライトが共にローム・アンド・ハース社の傘下に置かれることになり、最も効率的な日本での生産・販売体制が検討された結果、日本では従来通りデュオライトのブランドを残し、アンバーライトとの2つの販売ルートを維持することになった。住友化学は1985年1月、既にローム・アンド・ハースの子会社となっていた、デュオライトインターナショナル社とデュオライトに関する日本における独占販売契約を締結した。しかし、デュオライトの技術を使用し、日本でイオン交換樹脂を製造する可能性はこれにより消滅した⁽¹⁶⁾。

一方、独自技術によるキレート樹脂の自社生産では、水銀・カドミウムなどの重金属イオンに対する公害防止対策の一環として、1974年3月に新しい水銀吸着性樹脂「スミキレート Q-10」を開発し、上市した。これは、住友化学菊本製造所での水銀食塩電解工場の排水処理の経験と実績に基づいて開発された製品である。月産1,000ℓの試験工場での成果を基に、1975年6月、春日出工場に年産87m³の設備を設置し本格的販売を開始した。このキレート樹脂は優れた水銀吸着性能を持っており需要は急速に増加した。なお、処理後の水銀を吸着した樹脂は、松垣薬品工業が引き取り重金属を回収するというリサイクルシステムも、いち早く構築した⁽¹⁴⁾。

さらに、「スミキレート Q-10」に続き、1977年9月、「スミキレート CR-2」、1978年「スミキレート MC-30」の販売を開始、さらに、1989年9月には、これらに加え排水中の有害重金属類の吸着や有用金属類の分離・精製を主用途とする、独自製品の重金属イオン

吸着用アクリル系キレート樹脂、「スミキレート MC-75」を発売した。また、1987年1月には、弱アニオン交換樹脂、「スミカイオン KA-890」を新発売し、積極的な展開を図ってきた⁽¹⁴⁾⁽¹⁶⁾。

住友化学は、水処理用のイオン交換樹脂に関しては、1985年以降、ローム・アンド・ハース社から供給を受けてきたが、その後、イオン交換樹脂事業は、キレート樹脂も含めて、2003年に住友化学から住化ケムテックス(株)に移管され現在に至っている。また、1974年以来独自に開発、製造し販売してきたキレート樹脂も事業は順調に推移している。

【旭化成のイオン交換樹脂関連事業】

旭化成がイオン交換樹脂を自社の生産プロセスに最初に使用したのは、ベンベルグ工場において、1950年頃のことである。旭化成は1931年からベンベルグの生産を始めたが、紡糸廃液中に含まれる高価な銅は水酸化銅としてシックナーで沈殿させ、さらに上澄み液中の銅は活性炭で吸着回収していた。検討の結果、イオン交換樹脂により、銅のほぼ完全な回収が可能であることが分かり、1952年にイオン交換樹脂法が実装置化された。紡糸廃液量は、1時間当たり約1,000m³という莫大な量で、装置は直径3m以上のイオン交換樹脂塔が10槽ほど並ぶ大規模なものであり、また操作も手動であったため、運転管理は非常に煩雑であった。ベンベルグの増産に伴い、紡糸廃水量も従来の倍程度に増加する見込みとなったため、装置の効率化、自動化の必要性が高まった⁽¹⁷⁾。

各種の方法を検討の結果、当時まだ世界でも実用化されることがなかった、イオン交換処理の連続法を開発することに決め、検討が開始された。その結果、1956～1957年にかけて、世界に先駆け自社内での実用化に成功することが出来た。この世界初の連続イオン交換方法は、旭プロセスと名付けられた。

この旭プロセスは、自社の工場のみで温存するだけでなく、広く一般の役に立てるべきであるとの社内の判断があり、1962年にイオン交換プラントメーカーの日本オルガノ商会と提携し、特許およびノウハウのライセンスを行い、オルガノが汎用途向けに更なる開発を行うこととなった。オルガノは、旭化成の協力も得て開発を行い、1963年に世界初の移動床式純水装置を、旭ダウ川崎工場に納入した。この装置は、色々とトラブルを起こしたが改良を重ね、陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂を混合して使用する混床式連続法純水製造装置を開発し、旭ダウ川崎工場に2号機として納入し、さらにオルガノは旭-オルガノ方式

連続法イオン交換装置として、外部顧客への販売を行った。その後の通算の販売基数は100基を超えている⁽²⁾。一方、海外への販売は、旭化成が自ら、海外のエンジニアリング会社や水処理会社にライセンスする方法で行われ、海外でも40基以上が設置された⁽¹⁸⁾。

移動床式連続純水装置技術の詳細は、6.1.2 (2) で紹介する。

一方、旭化成は1950年にイオン交換樹脂を基体としたイオン交換膜がW. Judaにより初めて発表されたのを受け、その透析膜としての優れた可能性に着目し、1951年頃からイオン交換膜の製造と応用研究に着手した。イオン交換樹脂とイオン交換膜とは共にスチレンとジビニルベンゼンの共重合体を基体とし、それにスルホン酸やアンモニウムなどの官能基を導入するもので、製法は基本的に同様であるが、旭化成は、イオン交換膜に重点を置きその後の開発を進めた⁽¹⁷⁾。

別途、旭化成はイオン交換樹脂を用いる同位体の化学濃縮にもいち早く注目し、1971年頃から、東京工業大学と協力し、原子力発電の燃料となるウラン235の濃縮研究を開始した。1972年には川崎研究所のラボで本格検討を開始した。イオン交換樹脂を用いるウランの濃縮は、極めて精度の高いイオン交換クロマトグラフィー技術を使用するものであり、出来る限り均一性が高いイオン交換樹脂が求められた。旭化成はウラン濃縮に使用するイオン交換樹脂も自製することにし、多孔性均一粒径シリカゲルを基体として、その孔内に、陰イオン交換樹脂を封入した、耐熱性、耐酸化性に優れたイオン交換クロマト充填剤を開発し、これを数十m³規模で製造して、宮崎県日向工場でのパイロット試験などに使用した。日向工場でのパイロット試験を含む検討は、途中からは国からの支援も得て、約20年間に及んだ。しかし、当時日本で、化学濃縮法と並行して行われていた、遠心法、レーザー分子法、レーザー原子法との比較の結果、化学法はコスト的に実用化が難しいとの結論となり、2001年に検討は公式に中断された⁽¹⁹⁾。

イオン交換膜の技術、ウラン濃縮用イオン交換クロマト分離剤の技術はイオン交換樹脂の技術と共通性が極めて高い。旭化成は、1970年代に、水処理用途向けのイオン交換樹脂の販売を計画し、当時の旭化成工業株式会社化成第三事業部名の、登録商標「サンパール」というイオン交換樹脂製品一覧表を準備し配布した。その中には、KW-500（アクリル系弱酸性陽イオン交換樹脂・ポーラス型）、KA-100（スチレン系強酸性・ゲル型）KS-200（スチレン系強酸性・マクロポーラス型）、AS-600（スチレン系強塩基I型・

ゲル型）、AS-600（スチレン系強塩基II型・ゲル型）、AS-700（スチレン系強塩基I型・マクロポーラス型）、AS-710（スチレン系強塩基II型・マクロポーラス型）などが記載されていた。しかし、これらのイオン交換樹脂は一般には販売されることはなかった。このイオン交換樹脂が実際に市場で発売され、事業が継続されていれば日本のイオン交換樹脂業界や技術の展開も相当変わったものになったと考えられる⁽²⁰⁾。

旭化成は、イオン交換樹脂事業には進出しなかったが、イオン交換膜では、目覚ましい成果を上げた。現在では、炭化水素系イオン交換膜は1995年に設立したトクヤマとの合弁の(株)アストムで、世界トップクラスのイオン交換膜とシステムの事業を行っている。一方、イオン交換膜法食塩電解用のフッ素系イオン交換膜では、旭硝子、ダウ・ケミカルと共に世界の3大メーカーの1社の地位を占め、食塩電解精製システムと共に世界一のシェアを誇っている。

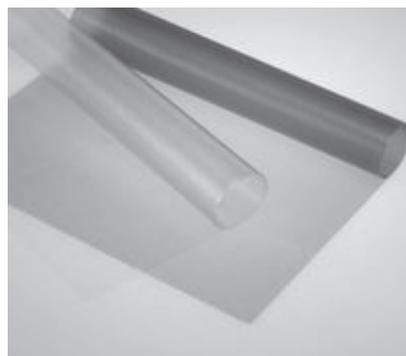


図 5.10 旭化成のイオン交換膜ネオセプタ⁽²⁰⁾

【三井化学のイオン交換樹脂】

イオン交換樹脂の発明に先立ち、1930年代には、石炭を硫酸化した石炭ゼオライトとも呼ばれた硫酸化石炭が、陽イオン交換性を示すことが知られていた。これは天然のゼオライトと合成のイオン交換樹脂の中間に分類されるものであり、硬水の軟化用に使用されていた。三井化学は終戦後比較的早くに、硫酸化石炭を、商品名「ゼオコール」として商品化していた。その後、環境事業の一環として、活性炭、凝集剤などと共に、イオン交換樹脂の検討も行われたが、イオン交換樹脂に関しては、既に米国のダウ・ケミカル社やローム・アンド・ハース社と同様に、欧州でスチレン系のイオン交換樹脂を広く生産販売していた、ドイツの大手化学会社のバイエル社との関係を強め、バイエルの技術を基に事業化する方向に進んだ。将来の自社生産を想定して、1970年代中頃から、バイエルのイオン交換樹脂・レバチット (Lewatit) 製品の代理

孔性の吸着剤、「ホクエツ HS・KS」と、食品・薬品中の鉄分除去を目的とした、同じくフェノール系の基体にフェノール性の水酸基を持つ、弱酸性の陽イオン交換樹脂、および水銀吸着用キレート樹脂「ホクエツ MA-A」や、一般重金属吸着用「ホクエツ SB」が販売されている⁽²⁵⁾。

【日本曹達のキレート樹脂】

日本曹達は、自社で開発した、水銀含有廃水処理用のシリカゲルにチオール化合物を含浸させた水銀選択性吸着剤、「ニッソーMEP-100」シリーズを外販することとし、1972年に発売開始した。さらにポリフェノールを母体とし、これにジチオカルバミン酸(>N-CSSH)を有する水銀選択吸着樹脂の「ALM 125(球状)、ALM 126」、一般重金属選択吸着性の有機高分子吸着剤「ALM 525」等を、1974年に上市した。現在ではキレート樹脂に代わり、ごみ焼却の飛灰処理に有効な重金属固定剤「ハイジオン」などが環境化学事業の主要な製品になっている⁽²⁵⁾。

【東ソーの分析・分取用クロマト分離剤】

三菱、住友、三井などに続く大手化学会社の東ソーも、イオン交換樹脂技術に参入しているが、全く別の独自の道をたどっている。同社は1935年に「東洋曹達工業」として山口県周南市に設立され、以来、ソーダ、塩化物といったソーダ工業をはじめ、臭素、リン酸、セメントなどの無機化学を中心に発展した⁽²⁷⁾。

その後、東ソーは1960年代後半からは、塩ビモノマー、ポリエチレン、合成ゴムなどの石油化学工業へ参入した。さらに、成長期における、新事業への展開として、無機系の多孔性微粒子の製造技術を生かし、1970年から、多孔性粒子の細孔の大きさにより、対象となる物質の分子を大きさにより分離する原理を使用する分析法である、ゲル・パーメーション・クロマトグラフィー(GPC)カラムの開発に着手し、1971年に「TSK-GEL Sタイプ」を開発し販売を開始した。さらに分析時間を1/10に、分離精度10倍以上を目標に開発した「TSK-GEL Hタイプ」と、このカラムを装着した分析装置である高速GPC装置「HLC-801」の販売を、1972年から開始した⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾。その後、GPC専用のゲルの他、高分子以外にも、薬品、食品、天然物等の分析を対象とした、各種の高速液相クロマトグラフィー用の充填剤、カラムや分析装置の開発を続けた。1978年には、水溶性ポリマーのゲル濾過用として、多孔性のポリメタクリレート樹脂製のTSKgel PWシリーズが発売開始された。ブランド名

となっている、「TOYOPEARL」は大規模クロマトグラフィーへの応用に適した親水性ポリマー充填剤であり、イオン交換樹脂の基体と基本的に同一である。他にイオン交換樹脂と同じく、イオン交換性の官能基を入れた分離剤や、特殊な疎水性基や、アフィニティー基を導入した多くの製品を上市し、世界中で広く販売している⁽²⁸⁾。

東ソーは、このように、イオン交換樹脂の技術を活用し、分析の分野で独自の事業を開拓した。最近では、山口県南陽市に分離センターを開設し、医薬品中間体などの分取事業にも進出している。また、工業用水処理・分離精製分野では2002年3月期に、1955年から資本参加しており、2001年9月時点での株式保有率が40.7%となった、水処理会社大手のオルガノを連結子会社化している。

【過去にイオン交換樹脂を製造販売した日本の会社の記録】

現在日本には、本格的なイオン交換樹脂工場は、福岡県・黒崎と福島県・相馬にあるだけであるが、過去には前述の多くの会社の外にも、短期間、少量ではあるが実際に標準的なイオン交換樹脂を製造、販売していた会社の記録が残っている。

東京有機化学工業の1956年の設立当時、日本には三菱化学工業の他にもう1社イオン交換樹脂メーカーがあった。ゼオライト工業株式会社が、米国インターナショナル・ジェネラル・エレクトリック社との技術提携により1956年からスチレン系強酸性陽イオン交換樹脂：ゼオレックスSAの、また、1957年からスチレン系強塩基性陰イオン交換樹脂：ゼオレックスSB I (I型)、SB II (II型)の製造を始め、増成動力ゼオライト工業株式会社が行っていた記録が残されている⁽²⁹⁾。その後の正確な経緯は不明であるが、ゼオレックスの市場での販売量は多くはなく、間もなく生産を停止した、との記録がある⁽³⁰⁾。

他にも、株式会社小島化学研究所が、糖液精製のイオン交換樹脂を製造販売していた記録がある。小島化学研究所は1957年に資本金40万円にて設立された。本社は東京都新宿区にあり、イオン交換装置や米国ケミカル・プロセス社のイオン交換樹脂デュオライトの輸入販売などをしてきた。1961年に神奈川県藤沢市に新工場を設立し、主に糖液処理を対象としたイオン交換樹脂の合成検討を行い、1963年から中塩基性の粒状イオン交換樹脂の合成生産販売を開始したと、残っている同社のカタログのコピーには記載されている。当時の同社のカタログによると、製造販売

されたのはユニレックス (UNILEX) A-527 という中塩基性陰イオン交換樹脂と、ユニレックス A-867 という強塩基性陰イオン交換樹脂であった。いずれもアクリル系の樹脂で、スチレン系の樹脂の製造実績は無かった。また、糖液処理で同時に使用する強酸性陽イオン交換樹脂として、ユニレックス C-927 がカタログに記載されているが、これはダウエックス 50Wx8 のリセール品であると言われている。同社は、主に水飴やブドウ糖業界に販売を図り、少量の販売実績はあった様であるが、1965 年には倒産してしまい、新しい国産樹脂としての展開は叶わなかった⁽³⁰⁾。

[引用文献]

- 1) 淵脇饒、ダイヤイオン開発私史、三菱化学 (1996 年 11 月) 1-105
- 2) オルガノ 50 年のあゆみ (1997) 1-247、オルガノ (JP 番号 98051580)
- 3) 国立科学博物館産業技術資料データベース、No.102610321006
- 4) 丸山正武、オルガノ・ハイ・ライト、Vol.1, No.1 (1952) 1-21
- 5) 坂江善喜、Organo Hi-Light, Vol.6, No.1 (1957) 16-17
- 6) 中西佐七朗、Organo Hi-Light, Vol.6, No.2 (1957) 4-5
- 7) 清水博、J. Ion Exchange, Vol.3, No.2 (1992) 40-50
- 8) 久山宏、オルガノ・ハイ・ライト、Vol.20, No.2 (1971) 1-3
- 9) JRCC News, No.58 (2010) 11, 地域連絡会議、相馬工場 (2003, 6, 10)
- 10) 音桂二郎、水処理戦国史 (1993) 日機装株式会社、1-191
- 11) 栗田工業 50 年史、(2000) 1-327、栗田工業 (JP 番号 20076297)
- 12) 水を創る日本錬水 50 年の歩み、日本錬水 (2002)
- 13) 韓国におけるイオン交換樹脂合弁、日経新聞、2013.07.25
- 14) 本橋忠一、住友化学：技術誌 1981、Vol.2, 72-83
- 15) 住友化学社史 (1981) 696-697、住友化学
- 16) 住友化学最近 20 年史 (1997) 298-299、住友化学
- 17) 江原亮、工業用水、Vol.129, No.6 (1969) 2-7
- 18) 清水博、用水と廃水、Vol.23, No.3 (1981) 272-282
- 19) 垣花秀武、武田邦彦、日経サイエンス 1994 年 2 月号、18-28
- 20) 大盛和人、ムロマチテクノス、2013 年 10 月 28 日私信
- 21) 旭化成イオン交換膜、技術資料、旭化成
- 22) ビスフェノール製造用触媒、特許出願平 9-260279、三井化学(株)
- 23) ビスフェノール A の製造方法 特許出願 2005-513842、三井化学(株)
- 24) 荒川壯、高分子、Vol.27, No.7 (1978) 507-510
- 25) 清水博、用水と廃水、Vol.24, No.9 (1982) 988-996
- 26) 友繁昌三、資源処理技術、Vol.34 (1987) No.3、165-176
- 27) 東洋曹達 40 年史 (1978) 169-173、東ソー
- 28) 東ソーバイオサイエンス事業部小史 (2013) 東ソー
- 29) 清水博、用水と廃水、Vol.22, No.9 (1980) 1023-1029
- 30) 大盛和人、ムロマチテクノス、2013 年 10 月 29 日私信

6 | イオン交換樹脂の応用技術の開発

イオン交換樹脂は、一般の人々の目に触れることは少ないが、多くの産業分野で幅広く利用されている。現在のイオン交換樹脂の年間の需要量は、世界では約200,000m³~250,000m³、日本では20,000m³~25,000m³程度と見積もられている⁽¹⁾。日本におけるイオン交換樹脂の用途別の需要量の割合を図6.1に示す。工場の生産工程に使用する脱塩水やボイラー用の脱塩水の製造などに使用される水処理用途が最も多いが、砂糖や異性化糖の製造、各種化学品の製造用の触媒、医薬品の精製・製造などにも大量に使用されている。

イオン交換樹脂の用途と応用技術の開発の歴史は、その時代の社会や産業界からのニーズと密接に関係している。ここでは、それらの関係にも出来るだけ触れながら、代表的なイオン交換樹脂の用途と応用技術の開発について述べる。

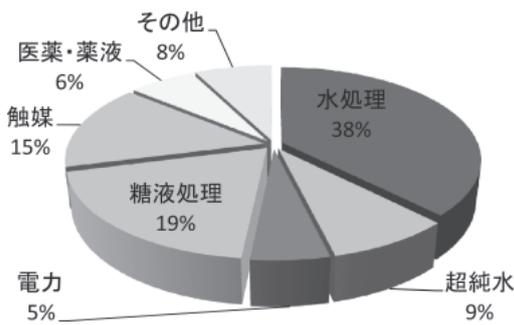


図6.1 イオン交換樹脂の用途別割合 (日本)⁽¹⁾

6.1 脱塩水の製造とその装置・プロセスの進歩

イオン交換樹脂の最も基本的な機能は、水の脱塩である。3.2で述べたように、陽イオン交換樹脂は陽イオンを交換し、陰イオン交換樹脂は陰イオンを交換するので、これらを組み合わせて用いることにより、水中の不純物の陽イオンと陰イオンを除去して、脱塩水を製造することや、硬水を軟水に変えることが出来る。なお、イオン交換樹脂で不純物イオンを取り除いた水は、脱塩水と呼ぶのがより適切であるが、一般には、大部分の不純物を除去した水である、純水と呼ばれることも多い。ここでは、脱塩水と共に、一般的呼称としてなじみの深い、純水も併用する。

6.1.1 イオン交換樹脂塔

イオン交換反応は可逆平衡反応であり、イオン交換

樹脂は、樹脂塔に充填し処理液を通液して使用方法が効率的である。樹脂塔には種々のものがあるが、代表的な工業装置の例を図6.2に示した。

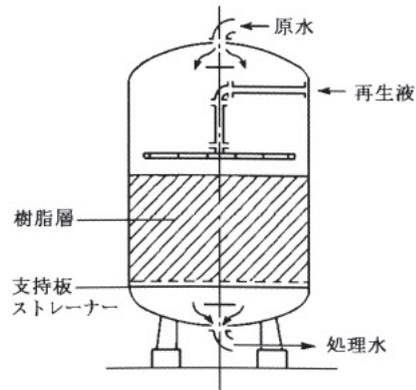


図6.2 代表的なイオン交換樹脂塔の構造⁽²⁾

イオン交換反応は可逆反応であり、何度も負荷・再生を繰り返して使用される。脱塩水製造用のイオン交換樹脂塔は、通常次の操作を繰り返して運転される。

① 逆洗

筒の下から上向きに水を流し、樹脂層中に沈着した懸濁物を洗い出し、樹脂層を解きほぐした後、上向き水流を停止し、樹脂を沈降させる。陽・陰両イオン交換樹脂の混合床の場合は、逆洗により両樹脂の分離も行う。

② 再生

再生剤は一般に、陽イオン交換樹脂には5~10%の塩酸、陰イオン交換樹脂には3~7%の水酸化ナトリウム水溶液が用いられ、これを塔の上から下向きにゆっくり流す。

③ 押し出し・水洗

樹脂層中に未反応の再生剤が残留するので、これを十分に利用するために、少量の水を再生剤と同要領でゆっくり流して再生剤を押し出す。この後さらに、樹脂中に残っている再生剤を完全に洗い出すために、流速を上げて水で十分に洗浄する。

④ 通水 (脱イオン)

脱塩水の製造工程であり、原液を下向きに流しイオン交換する。目的イオンの漏出が始まるまで通液を続け、通液が終わると、再び、①の逆洗工程に戻る。

新しい装置では色々な工夫と改善がなされている

が、上記の操作を繰り返す方法がイオン交換樹脂の操作方法の基本である。

6.1.2 脱塩水製造処理プロセスの進歩

イオン交換樹脂を用いる脱塩水（純水）製造装置は、イオン交換樹脂の誕生と共に、進歩を続けてきた。最初は破砕片状の陽イオン交換樹脂を単独で使用し、硬水を軟水にするために使用されたが、次第に進歩と変化を遂げ、現在では、粒子径が均一な真球状のイオン交換樹脂を、樹脂塔一杯に充填し、水の流れと、再生剤の流れの方向を逆にして処理する最新の方法が主流となっている。この間、イオン交換樹脂による脱塩製造装置のパラダイムシフトとも言える、4つの大きな技術革新があった。

第1の技術革新は、ボイラー用の脱塩水の製造の要求が強まった中で、スチレン系強塩基性樹脂の誕生により、強酸性陽イオン交換樹脂と組み合わせて、全塩脱塩が可能となり、陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂を組み合わせて処理する装置の開発が急速に進んだことである。当時は、イオン交換樹脂を一定の塔に充填した“固定床”といわれる方法で処理し、その樹脂塔の組合せで、水質の改善や効率化が行われた。脱塩水の製造方法は確立されたが、イオン交換樹脂塔は定期的に再生操作を行うことが必須で、採水できない時間が生じる問題があり、運転管理も手の掛かるものであった。

第2の技術革新は、再生・通水の操作が自動的に行え、連続処理が可能な、“移動床式連続式”純水製造装置の誕生であった。これは日本が世界をリードした技術で、保守管理の簡便さから急速に拡大した。しかし、装置の機械的な複雑さから、装置の大型化には限界があった。

3番目の技術革新は、大量の純水を必要とする大型工場や石油コンビナートの誕生に伴い、大量の純水製造と、再生薬剤の効率化を可能にした、“固定床式向流再生”純水製造装置の開発である。装置の自動運転

化も進み、新設される大型の純水装置への採用が急速に広まった。

4番目の技術革新は、均一粒径樹脂が一般的に入手可能になるのに伴い、向流再生をさらに効率化した、パッドベッド式向流再生純水製造装置が登場したことである。これが現在に至るイオン交換樹脂による工業的大量純水製造の4大技術革新である。

イオン交換樹脂による大型純水製造装置の4大革新を表6.1にまとめた。その夫々には、時代を反映する、技術革新への要求と、それを可能にする、イオン交換樹脂側の技術進歩が背景にある。以下、それぞれの革新的技術進歩について、さらに詳しく説明する。

(1) 固定床式純水製造装置

イオン交換樹脂は、最初は陽イオン交換樹脂が単独で硬水の軟化に使用されたが、次第に、陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂を組み合わせて、脱塩水の製造に使用されるようになった。初期には比較的簡単な装置で出来る、陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂を混合して、一つの容器に入れて処理する“混床式脱塩装置”が主に用いられた。その後、より多くの脱塩水を製造する場合には、陽イオン交換樹脂で処理して、処理液が酸性となったところで、減圧により水中に溶存している炭酸ガスを除去する脱炭酸塔で処理し、その後、さらに陰イオン交換樹脂で処理して全脱塩する、“2床3塔式脱塩装置”が多用された。装置の大型化が容易であり、水中の炭酸イオンを脱炭酸塔で除去するため、イオン交換樹脂への負荷が下がり、処理コストの低減化が可能となった。さらに大量の処理水が要求されるようになると装置も大型化し、使用する樹脂の種類や、塔の数を増やすことにより、効率化を図ってきた。これらの、方式はイオン交換樹脂が固定された塔の中で、液の流れが一定方向で使用されるため、“固定床式純水製造装置”と呼ばれている。固定床式純水製造装置の代表的な水処理の型式と、それぞれの純水化される経路を図6.3に示す。

表 6.1 イオン交換樹脂法 大型純水製造装置の技術革新

	年代	新技術	[上段] 時代の要請
			[下段] イオン交換樹脂の進歩
第1期	1940—	固定床式	ボイラー用全塩脱塩水 強塩基性陰イオン交換樹脂の開発
第2期	1960—1980	移動床式連続式	装置の運転管理の簡素化・自動化 ポラス型高強度樹脂の開発
第3期	1970—	複床多塔式・向流再生式	大量の脱塩水の需要 弱酸・弱塩基性樹脂の改良と汎用化
第4期	1990—	パッドベッド式 向流再生式	省エネルギー・省資源 均一粒径樹脂の普及

(2) 移動床式連続純水製造装置

図 6.3 に示した方法は、固定床式と呼ばれ、イオン交換樹脂が同じ塔内で繰り返して使用される。この方式は、一定時間ごとにイオン交換樹脂の再生が必要のため、運転操作に手間が掛かり、採水が出来なくなる時間が定期的に生じるなどの問題があった。これらの問題を解決する方法として、イオン交換樹脂装置の運転を連続自動化し、常時処理水の製造を可能とする方法が開発された。

世界で最も普及した方法が、日本で開発された、旭-オルガノ式移動床式連続純水製造装置である。この方式は、1956年に旭化成工業がベンベルグの紡糸廃液からの銅の回収用に自社で新開発した旭プロセスの技術を、日本オルガノ商会在が導入し、旭化成と協力して開発し、1962年に完成させた方法である。

移動床式連続イオン交換法の作動原理を図 6.4 に示した。原液は上向流で流れ、処理液はカラム上部から

流出する。その際、一部の原液は下方向に流れ、樹脂塔下部の、イオン交換済の樹脂を塔外に排出する。その間に、樹脂塔上部のホッパーに再生された樹脂が供給される。通液が終わると液抜き工程が行われ、樹脂がホッパーの樹脂と共に、樹脂塔の下方向に、トコロテン式に移動する。この通液、液抜き工程は、それぞれ、数十分から数分、および数十秒の短時間で繰り返し行われる。樹脂が塔内を順次繰り返し移動する方法であり、固定床に対して、移動床式連続純水製造装置と呼ばれた。

世界で初めての連続式純水装置は旭-オルガノ式と呼ばれ、その工業装置の1号機は、1963年に、旭ダウ(株)川崎工場に、2,300m³/日の複床式の装置が設置された。しかし、この装置はイオン交換樹脂の破碎や移動不良、水質不良などのトラブルを頻発した。樹脂メーカーのローム・アンド・ハースや東京有機工業などと連携し、総力を挙げての検討が行われた。その結

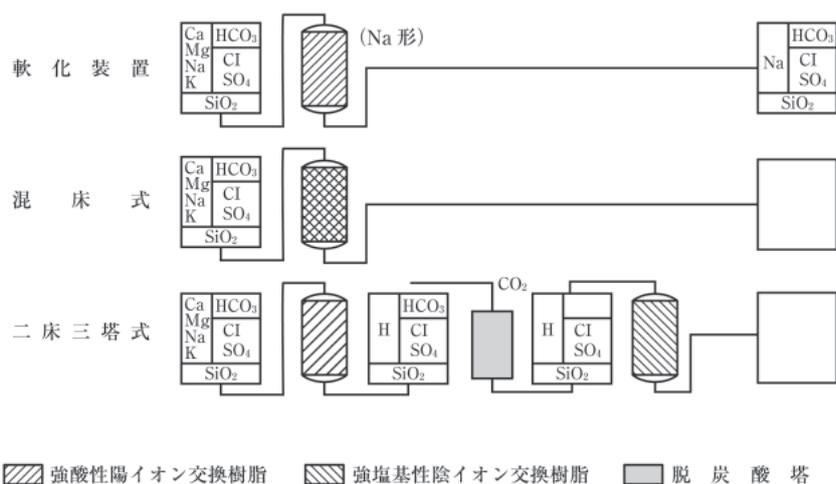


図 6.3 固定床式純水製造装置の型式と純水化経路⁽²⁾

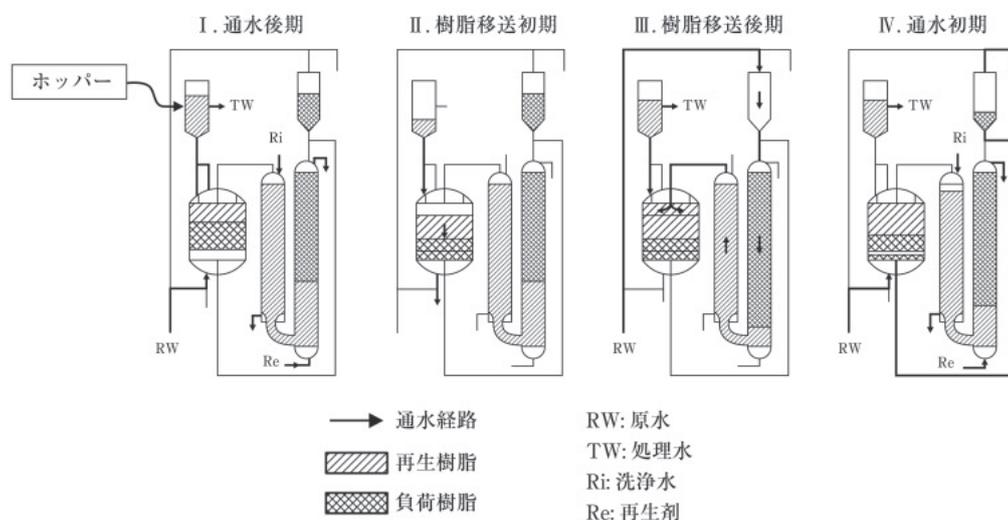


図 6.4 移動床式連続純水装置の作動原理図⁽⁵⁾

果、陽・陰イオン交換樹脂を別々に使う複床式よりも、混合して使用する混床式の方が、優れていることが分かり、1966年には混床式の移動床式連続純水装置が、旭ダウ川崎工場に2号機として建設された。また、これとは別に、日本錬水により別途開発された上向流通水の移動床式の連続式純水装置が、1965年に味の素川崎工場に設置された⁽³⁾⁽⁴⁾。

連続式イオン交換方法は英国でヒギンス法と言われる方法が提案されたが、工業的に実用化された例はなく、移動床式連続式純水装置を工業的に開発、実用化したのは、世界中でも日本の水処理会社2社のみであり、日本が世界に誇る技術である。この方式は、イオン交換樹脂の頻繁な移送を伴うため、使用するイオン交換樹脂には、高い物理的な強度が求められる。開発初期にはイオン交換樹脂の破碎によって生じる問題がトラブルの大きな原因となったが、4.3で説明した多孔性高架橋度のイオン交換樹脂の開発があったお蔭で、実用化に耐える装置が完成出来たといえる。

移動床式連続式純水装置は従来の固定床式純水装置に比し、イオン交換樹脂量、再生剤量、および設置面積などを、それぞれ約1/2に削減できたため急速に普及し、日本では1980年代までにオルガノにより約100ユニット、また、日本錬水により、14ユニットが建設された⁽³⁾。

さらに、海外市場には旭化成工業から同社のネットワークを通じて、直接技術輸出された。旭化成のライセンサーとなった、フランスのSociete Degremont (欧州、アフリカ、中南米、中近東、米国、カナダ)、Graver Water Conditioning Co. (米国、カナダ)、William Boby & Co. (England) 及び William Boby & Co. (Australia) によって米国、フランス、英国、フィンランド、メキシコなどを中心に、1969年まで

に約40基の装置が建設された⁽⁴⁾⁽⁶⁾。

この様に一世を風靡した新技術であったが、装置の大型化への対応が難しく、また、複雑な機械装置のメンテナンスの煩雑さなどから、次第と次の世代の純水装置に取って代わられるようになり、1990年代になると新設される機会は急速に減少した。



図 6.5 アサヒ・オルガノ式連続イオン交換装置⁽⁷⁾

(3) 複床多塔式・向流再生イオン交換装置

イオン交換装置における、移動床式連続法に次ぐ、第3の大きな革新は、複床多塔式・向流再生技術である。イオン交換樹脂は、脱塩-再生を繰り返して使用するため、イオン交換樹脂の再生の効率が、処理水質や再生剤の使用量・運転コストに大きく影響する。

脱塩される水(原水)の流れの方向と、再生剤の流れの方向が同じである場合は、「並流再生」と称し、原水の流れと、再生剤の流れが、逆方向の場合は「向流再生」と呼んでいる。並流再生と向流再生の運転操作の違いを、図6.6に示した。また、脱塩処理後の、塩をイオン交換して不純物イオンを負荷した樹脂層を、並流再生と向流再生の2種の方法で再生した場合

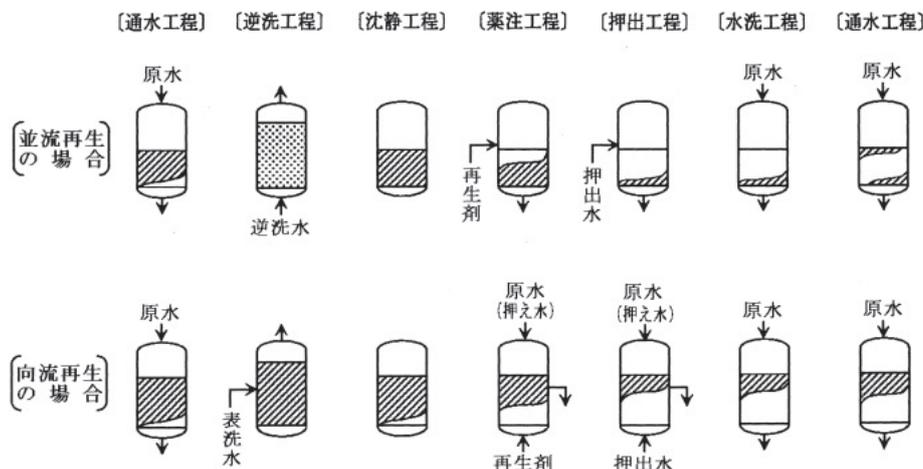


図 6.6 イオン交換塔の再生方法の違いとイオン交換帯の概念図⁽⁸⁾

の再生状態の差を、図 6.7 に示した。

並流再生の場合は、実用的な量の再生剤で再生すると、図 6.7 に示す通り、液の出口側となる樹脂塔下部に未再生のイオン交換樹脂が多く残り、次にこの樹脂層に原水を同じ方向で流すと、塔の出口の水質は、出口付近の樹脂の再生状態の影響を強く受けるため、水質は悪くなる。

一方、向流再生の場合は、再生剤は原水の流れとは逆の、樹脂塔下部から注入されるため、樹脂塔下部の樹脂がより多く再生され、通液時の出口水質は向上する。再生剤を同じ量使用すれば、向流再生の方がより高い処理水質が得られ、採水可能量が多くなり、また、同等の水質、採水量を得るのに必要な再生剤量は、向流再生の方が少なくて済む。

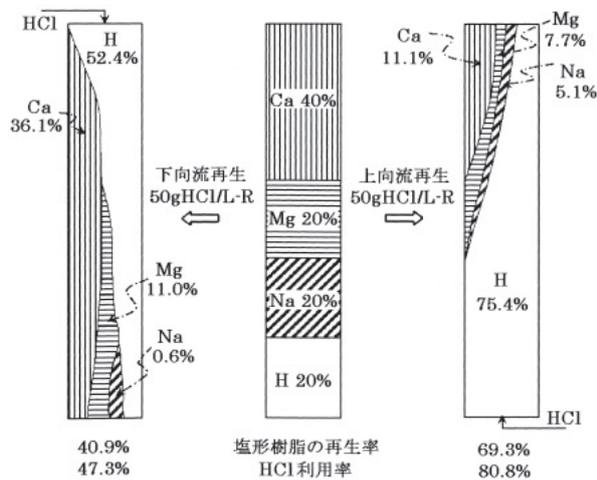


図 6.7 再生方法による再生効率の違い⁽⁸⁾

大型の純水装置の需要は、巨大コンビナートや工場の建設が日本全国で相次いだ 1970 年頃から急増したが、その初期には、4床5塔方式の、純水装置が多く採用された。これらの装置では、従来主に用いられてきた、強酸性陽イオン交換樹脂と強塩基性陰イオン交

換樹脂の他に、弱酸性陽イオン交換樹脂や弱塩基性陰イオン交換樹脂が使用されることが多い。これらの樹脂は、イオンを交換する強さは弱く、弱塩基性や弱酸性のイオンは交換し難いが、再生することは容易であり、再生剤の利用効率を高めるため、強酸性や強塩基樹脂と組み合わせて、その前段の処理に用いられることが多い。この際再生処理は、再生剤を 2 塔の樹脂塔の処理水の出口側の強酸性または強塩基性樹脂の塔から流し、次に処理水の入口側の、弱酸性または弱塩基性樹脂の塔に流すという、向流再生的な方式が採用された。

栗田工業による、ハイシリーズと呼ばれる方式が代表的であり、この方式により、再生剤の利用効率は、従来の 2 倍以上の 65~70% に向上した。栗田工業の社史に同社の代表的な新製品として記されているハイシリーズの概念図を図 6.8 に示す、このハイシリーズ方式の純水装置は、1 号機が 1969 年に納入されて以来、鹿島コンビナート地域だけで 17 件、全国では 1996 年までに、122 基が納入されたと言われ、連続式純水装置に代わる主流製品となった⁽⁹⁾。

このハイシリーズは、さらに、1970 年にドイツ・バイエル社と提携して開発された、上向流通水のハイフロー方式と続き、さらに、陽イオン交換塔には、樹脂塔の上部に強酸性陽イオン交換樹脂、下部に弱酸性陽イオン交換樹脂を、一方陰イオン交換塔には同様に、強塩基性陰イオン交換樹脂と弱塩基性陰イオン交換樹脂を充填したダブルハイフロー方式が 1975 年に開発され、再生効率はほぼ 100% が達成された。

さらに、上向流通水の弱点であった、断続的通水時の運転安定性を改善するため、樹脂塔の上部の樹脂を固定する、リフトベッド方式を開発し、水質の向上のため、2床式ポリッシング装置を追加した、図 6.9 に示す、ダブルハイシリーズを、1982 年に開発し、これが栗田工業のその後の主力製品になっている⁽⁹⁾。

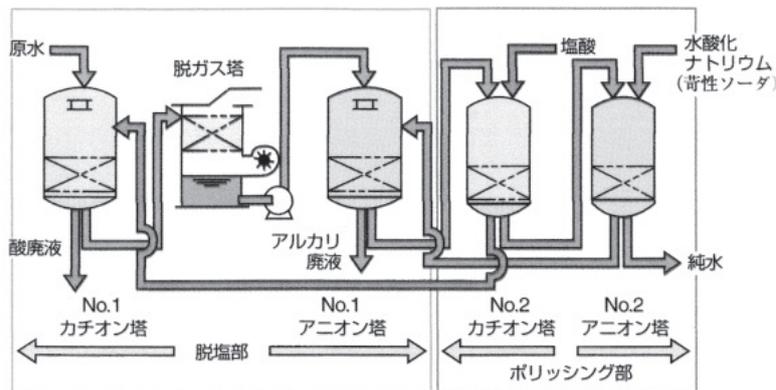


図 6.8 ハイシリーズ式純水装置のフロー図⁽⁹⁾

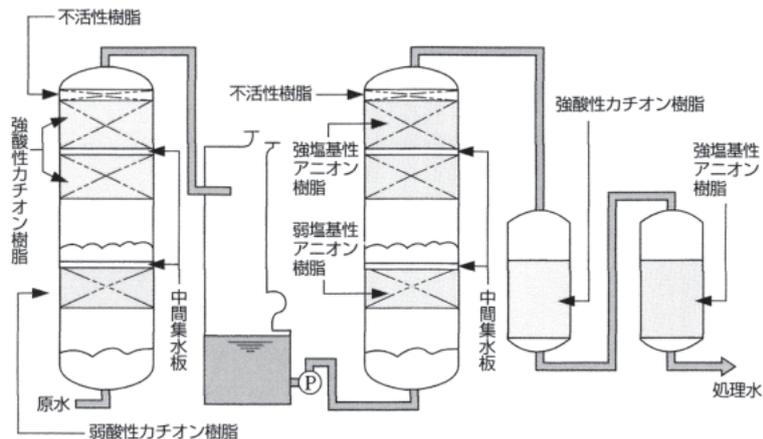


図 6.9 ダブルハイシリーズ式純水装置のフロー図⁽⁹⁾

なお、向流再生には、通水を下向流で、再生を上向流で行う方法と、その逆に、再生を下向流で行い、通水を上向流で行う 2 種の方法があり、水処理会社やエンジニアリングメーカーがそれぞれの工夫を行い、各社各様の方式を提供している。

(4) パックドベッド型純水製造装置

向流再生純水製造装置は、再生時と水処理時の液の流れが逆となるため、流速の違う両方向の液の通液時にも常に液の流れが均一になる様な構造や、また、液の流れの切り替時や、上向流での通液時に、樹脂層が崩落しないように樹脂層をうまく保持する方法など、様々な工夫が必要であった。

これらの装置的な問題を回避するため、樹脂塔のほぼ一杯にイオン交換樹脂を充填し、イオン交換樹脂が樹脂塔内で流動しないようにする、“パックドベッド”方式が用いられるようになってきた。パックドベッド方式では、イオン交換樹脂を逆洗により整粒することができないので、粒径が揃った均一粒径樹脂の使用が必須ともいえる条件となる。パックドベッド型純水製造装置は、水処理用の均一粒径樹脂が各社により開発され一般的に入手可能となり始めた、1990 年頃から新設の純水製造装置に採用されることが増えてきた⁽¹⁰⁾。

同量の純水製造能力（約 600m³/day）の、従来型の 4 床 5 塔方式の純水装置と、パックドベッド式純水製造装置を比較した場合、再生剤使用量、再生時間、再生廃液量がそれぞれ、約 50% 程度削減され、運転コストも約 50% 低減できる実例が各社から報告されている。

パックドベッド形純水製造装置は、均一粒径樹脂の普及により、多くの水処理会社、エンジニアリング会社がそれぞれのシステムを開発し、現在では、省資源、省エネルギーの特徴が着目され、新設される大型の純

水装置の主流となっている。代表的なパックドベッド方式のフローを図 6.10 に示した。

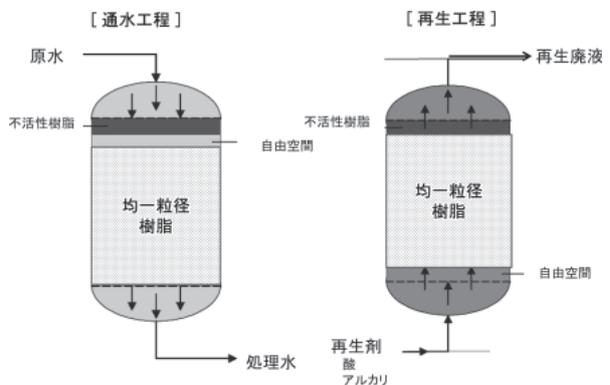


図 6.10 パックドベッド純水製造装置

(5) 電気再生式脱塩水製造装置

イオン交換樹脂を用いる純水製造装置は、塩酸や苛性ソーダなどの化学薬剤を使用して、一定時間ごとに再生操作を行う必要があり、また大量の再生廃液が発生するなどの問題がある。再生剤を使用せず、電気により連続的に脱塩する方法が開発された。この方法はイオン交換膜による電気透析の技術にイオン交換樹脂を組み合わせたもので、一般的に“電気再生式脱塩装置”と呼ばれる。

陽イオンのみを通す、陽イオン交換膜と、陰イオンのみを通す、陰イオン交換膜を交互に配し、両側から直流の電場を掛けると、図 6.11 に示す様に、イオンが濃縮される部分と、イオンが除去される部分が交互に出来ることになる。これをそれぞれ濃縮室、脱塩室と呼ぶ。これが電気透析の原理であるが、脱塩室では、陽イオン交換膜と陰イオン交換膜の間に存在するのが水溶液のみであると、イオン濃度が低くなると電導度が低下し、イオンの除去速度も小さくなり、脱塩

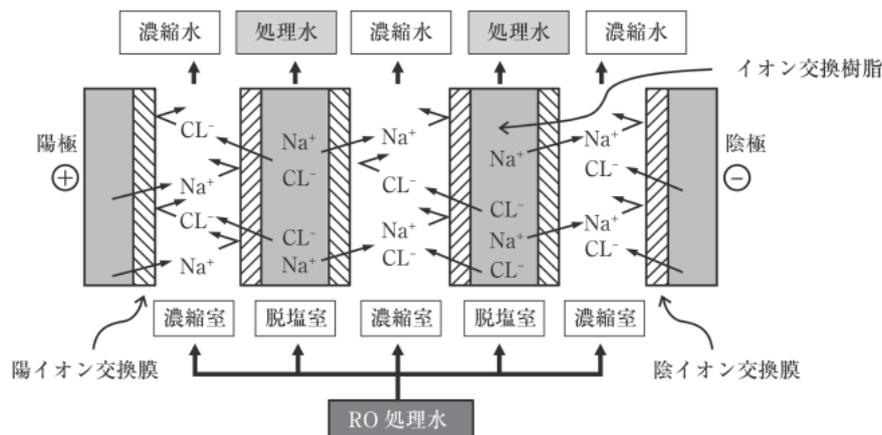


図 6.11 電気再生式脱塩装置の原理図⁽¹¹⁾

能力が低下する。しかし、この脱塩室にイオン交換樹脂を充填すると、導電度は高く保たれ、イオンの除去性能は顕著に向上する。これが電気再生脱塩装置の概念である。

原理的には、水中のイオンは脱塩室に充填されたイオン交換樹脂でイオン交換され、このイオン交換樹脂に吸着されたイオンは、脱塩室に印加されている直流電位の力で、イオン交換樹脂を通じて脱塩室からイオン交換膜を通して濃縮室に移動する。移動したイオンは、濃縮室を通過して濃縮水として排出される。この様にして水が脱塩室内を出口側に移動するにつれ、水中のイオンは徐々に取り除かれていく。同時に、水中のイオン濃度が低下すると電気は水中を流れ難くなり、電流により水が電気分解されて生じる、 H^+ と OH^- イオンが相対的に増加することになり、それにより樹脂は再生される。再生されたイオンは、陽イオンは陽イオン交換膜を通して、陰イオンは陰イオン交換膜を通して濃縮室に除去され、脱塩室には純水が製造される訳である。

この方式の装置は、1986年に米国のミリポア社プロセス・ウォーター部門の子会社であったイオンピュア社が最初にCEDI (continuous electro deionization) 技術として商品化した。一般的には、電気再生脱塩装置 (EDI: electro deionization) と呼ばれることが多い。その後、イオンピュア社の親会社はたびたび変わったが、現在は、独本抛のシーメンス社の子会社となり、米国マサチューセッツ州 Lowell に本社を置いている。

日本では、栗田工業がいち早く1988年に、その販売権を得て日本での発売を開始した。その後、栗田工業は、自社のシステムを開発し、現在では、独自の電気再生式純水装置 (KCDI) を製造販売している。オルガノや、日本錬水 (商品名: Codes) も1990年頃

から相次いで、独自技術の電気再生脱塩装置を開発し、販売開始した。

電気再生脱塩装置の最大の特徴は、イオン交換樹脂の再生操作が不要で連続採水が出来ることである。装置が簡便で、運転や保守が簡単なこともあり、小型の脱塩水製造装置の分野で急速に普及した。技術的な改良も進み、脱塩室に粒状の陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂を混合して充填する基本的な方式から、イオン交換樹脂の代わりに、イオン交換繊維を使用する方法、充填する樹脂層を陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂を交互に層状にする方法、混合する樹脂の比率を変える方法、脱塩室以外に濃縮室にも樹脂を充填する方法、90℃程度での熱水殺菌が可能な装置など、様々な方法・装置が開発された。現在では、野村マイクロサイエンス、荏原製作所、東洋エンジニアリング、等多数のメーカーからも独自の製品が販売されている。実際に販売されている装置の一例を図6.12に示したが、再生剤タンクなどの再生関係の設備が不要であり、家庭用の洗濯機のような極めてスマートな作りとなっている。



図 6.12 電気再生脱塩装置の外観例 (栗田工業: クリテノン SH [400 L/Hr])

電気再生脱塩水製造装置は、廃棄物が少なく、装置が簡便で、運転管理が容易であるという特徴があるが、採水率が低く、原水から製造できる処理水の量が少なく、多量の微濃縮排水が発生することや、処理コストが相対的に高い問題がある。超純水や医薬用水の前処理、実験室や研究用の純水製造、燃料電池の水処理などには適しているが、大量の脱塩水を必要とする水処理には利用が制限されており、今後汎用的な水処理方法となるには、更なる技術革新が必要である。

なお、膜を利用した類似の粗脱塩技術に、逆浸透膜（RO膜）脱塩法があるが、膜を透過しない非イオン性の不純物が共存すると、RO膜の場合は、水が膜を透過するので、不純物は排水側に残り、電気再生脱塩や電気透析の場合は、イオン状物質が透過し水は残留するため、不純物は脱塩水側に残るといった違いがある。不純物の除去の観点からは、イオン交換膜を使用する方法は一般的には、食塩の製造など、イオン状物質の濃縮に適した技術であると言われている。実用的には、電気再生脱塩水製造装置で処理する原水はRO処理水を使用することが多い。

6.2 半導体産業を支える超純水の製造技術

半導体工業においては、半導体集積回路の製造工程で純水が洗浄用水として大量に使用される。ここで使用される純水は製品の品質および歩留まりに大きな影響を与えるため、極めて高い純度が要求される。一般の純水とは異なる高度な水質と処理方法が要求されたため、“超純水”と呼ばれている。半導体回路の高集積化の急速な進行と共に、今日では、理論純水に近い、不純物の分析も困難なほどの極めて純度の高い、「スーパー」超純水とも言うべきものが要求されている。半導体の集積度と、要求される超純水水質の関係を表6.2に示す⁽¹²⁾。

6.2.1 一次純水系：超純水の前段処理

これらの要求水質の高度化と共に、利用されるイオン交換技術や超純水製造システムも進歩を遂げてきた。1960年代の頃は要求水質も比較的標準的で、2床3塔式や混床式のイオン交換装置を組合せて、10～15MΩ・cm程度の脱塩水が供給されていた。1970年代後半になり、急速に普及してきた逆浸透膜（RO膜）が使用されるようになった。RO膜は水中のイオンだけでなく、微粒子、有機物、菌なども除去できるため、超純水の製造に不可欠の要素技術となった。また、当時RO膜で主流であった酢酸セルロース膜は塩素耐性が高い特性があったので、原水に塩素処理を行い、水中の生菌を殺菌処理してRO膜処理することにより、菌をほぼ完全に除去できるようになった。RO膜は溶存しているイオン成分を、イオン交換樹脂ほど完全に除去することはできないが、再生操作が不要で、連続運転が可能である等の特徴があり、前段でRO処理をして原水中のイオン成分を荒取りしておき、その後イオン交換樹脂で処理する方法が、広く使用されるようになった。

1980年代に入ると、要求水質はさらに高純度化し、イオン交換樹脂にも新しい技術の採用が必要となった。それまではイオン交換樹脂塔の流れの方向は、原水と再生剤が共に上から下へ同じ方向で流れる、並流再生が使用されていたが、再生効率を上げ、通水初期から高純度の処理水質が得られるように、通水方向と再生剤の通薬方向を逆にした向流再生装置が使用されるようになった。

このようにして、1990年代初めまでには、図6.3の1次純水系に示したような、RO膜+2床3塔式イオン交換処理+混床式イオン交換処理を組合せた、現在のシステムが固まった。最近のシステムでは1次純水系での処理水は、一般に17MΩ・cm以上、シリカ1ppb以下程度の純水が供給されている⁽¹³⁾。

表 6.2 半導体の集積度と超純水要求水質の推移

年代	1980			1990			2000		
集積度		64KB	256KB	1MB	4MB	16MB	64MB	256MB	1GB
抵抗率	(MΩ・cm)	15-16	17-18	17.5-18	>18	>18.1	>18.2	>18.2	>18.2
微粒子 (個/ml)	0.2 μm	50-150							
	0.1 μm		50-150	10-30	5-10				
	0.05 μm				<10	<5	<1		
	0.03 μm						<10	<5	<5
生菌	(個/l)	500-1000	50-200	10-50	<10	<1	<0.1	<0.1	<0.1
TOC	(μg/l)	500-1000	50-100	30-50	<10	<2	<1	<0.5	<0.5
シリカ	(μg/l)	20-30	10	5	<1	<1	<0.5	<0.1	<0.1
重金属イオン	(ng/l)		~1000	100-500	<100	<10-50	<5	<1	<1

6.2.2 二次純水系：超純水の最終精製

超純水製造装置で最終的な水質を決めるのはポリシングシステムと言われる2次純水系である。1980年代までは強酸性陽イオン交換と強塩基性陰イオン交換樹脂を再生して混合し、ポリシャーと呼ばれるカートリッジに充填して通水し、その後にメンブレンフィルターで処理するだけの方法が一般的であった。カートリッジは専門の業者が回収し、再生して再度使用することが多かった。

1980年代終わり頃になると、要求水質は一層高くなり、繰り返し使用したカートリッジでは十分な水質が得られない問題がしばしば発生する事態が生じた。このため、カートリッジには常に直前に再生した新品のイオン交換樹脂を使用するようになり、さらにその後には有機物除去機能を備えた、カートリッジ+限外ろ過膜（UF）の組合せが一般的となった。

さらに、1990年代に入るとより要求が厳しくなる溶存有機物濃度（TOC）を保証するため、低圧UV酸化分解装置（TOC-UV）が組み入れられるようになった。TOC-UVで発生したヒドロキシラジカルという酸化物質が、水中の有機物を有機酸や炭酸ガスにまで分解する。そのため、後段にはこれらの陰イオンを除去する強塩基性陰イオン交換樹脂からなるカートリッジを設置する方法が採用されるケースも増えている。このように2次純水系では、常に超純水を循環しながら供給する、TOC-UV+カートリッジポリシャー+UFからなる現在のシステムが完成した。

2次純水系に利用される装置では、材料や機器は極めて清浄であることが要求され、原料や素材の段階から特別な管理下で生産される。また、系外からの不純物の持ち込みを極限にまで少なくするため、最終段階の装置の組立はクリーンルームで行われるようになっている。

2次純水系のカートリッジポリシャーで使用されるイオン交換樹脂に要求されることは、1次純水系から供給される純水中の微量の残存イオンを完全に除去することと、イオン交換樹脂から放出される不純物質が極限まで少ないことである。イオン交換樹脂は元々有機性の水溶性高分子からできており、有機物の溶出を0にすることは非常に困難であった。このため、2次系に使用されるイオン交換樹脂は、特別な処方で製造され、特別な方法で清浄化されたイオン交換樹脂が、各メーカーで開発され販売されている。また、樹脂販売会社や超純水装置メーカーも、購入したイオン交換樹脂を独自の処方で洗浄、清浄化し、専用のブランドで販売しているケースもある⁽¹⁴⁾。

半導体メーカーなどのユーザーにおける個々の超純水システムは、要求水質や、必要水量、原水の性状、周辺のインフラの状況などによって最適の方式が、基本的な方式の組合せの中から選ばれる。代表的な超純水製造装置構成例を図6.13に示した⁽¹⁵⁾。

超純水の製造システムの開発は、イオン交換樹脂メーカー、水処理会社、半導体メーカーの密接な協力関係の下で推進されてきた。世界をリードしてきた日本の半導体産業や、ディスプレイパネル産業は、日本の水処理技術が、その発展を支える技術の一つとなってきたと言える。現在でも、超高純度の超純水を供給できる水処理装置メーカーは、栗田工業、オルガノ、野村マイクロシステムズ、日本錬水を含めて世界でも数社に限られており、これらの水処理会社は半導体や液晶パネルの生産の海外へのシフトに伴い、日本国内のみならず、半導体や液晶パネルの生産が盛んとなった台湾、韓国、中国など世界各国にも進出し、世界の超純水に対するニーズに応え、関連する産業を支えている。

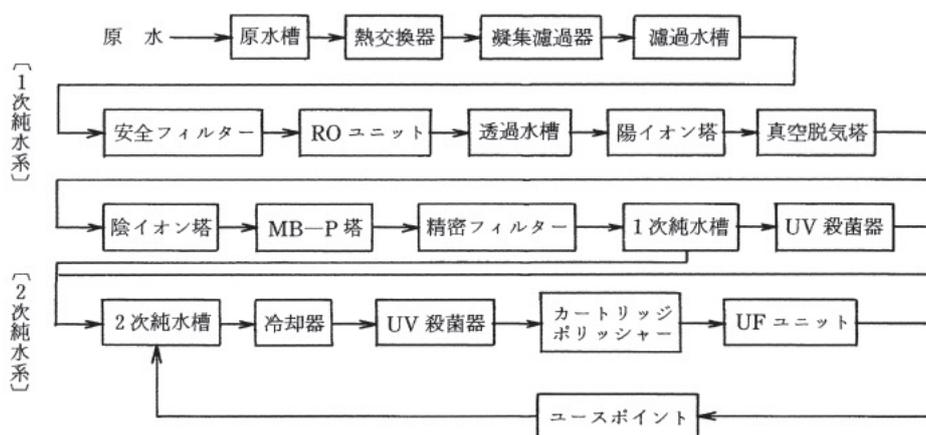


図 6.13 半導体製造設備向け超純水製造システムの例⁽¹⁵⁾

6.3 医薬品の原料や分離精製に使用されるイオン交換樹脂

イオン交換樹脂、合成吸着剤は医薬品の製造プロセスにおいても、広範囲に使用されている。特に、日本が最大の生産量を誇った抗生物質の生産プロセス製造では、多くの不純物を含む発酵液からの分離精製に大量の樹脂が使用されている。一方、生理活性に関係する光学異性体の分割には極めて精緻な分離が要求されるが、これにもイオン交換樹脂が活躍している。さらに、イオン交換樹脂そのものを医薬品として服用する意外な使われ方もある。ここでは医薬品関連のイオン交換樹脂の応用について述べる。

6.3.1 抗生物質の分離・精製にイオン交換樹脂／合成吸着剤が活躍

抗生物質とは「微生物が生産する化学物質であって、微量で他の微生物の発育を阻止または抑制する物質」であると、米国の Selman Abraham Waksman は 1942 年に定義している。抗生物質は 1929 年英国の Alexander Fleming が、アオカビ *Penicillium* が化膿性ブドウ球菌を溶解してその繁殖を阻止する現象を発見し、そのエキスを抽出してペニシリンと名付けたのに始まることは有名である。1940 年代以降数多くの新しい抗生物質が発見されており、その数は 1,500 種以上と言われている。その中で実用的に大量に使用される抗生物質の大部分は、主に発酵法あるいは発酵と化学合成を組合せた半合成法で製造されている⁽¹⁶⁾。

発酵は炭素源としてグルコース、ショ糖、乳糖、デンプンなど、窒素源として硝酸塩、アンモニウム塩、酵母エキスなどや、微量の無機塩類などから成る培地で放線菌、糸状菌、細菌類などを培養して抗生物質が製造される。

例えば、ペニシリン系抗生物質は発酵で生産されたペニシリン G あるいはペニシリン V などを酵素分解して 6-アミノペニシラン酸 (6-APA) とした後、有機酸塩化物、酸無水物などと反応して各種ペニシリン系誘導体を製造する半合成法によって作られている。また、セフェム系抗生物質も同様に発酵生産されたセファロスポリン C から 7-アミノセファロポラン酸 (7-ACA) を経て各種セフェム系誘導体が製造されている。

発酵による生産の場合、高濃度の培養液中に生成する抗生物質の濃度はかなり低いので、精製に当っては同時に抗生物質を濃縮することも必要であり、選択的な濃縮が可能な、溶媒抽出法、沈殿法、イオン交換樹

脂あるいは合成吸着剤を用いた吸着法などが一般に採用されている。

イオン交換樹脂や合成吸着剤による濃縮法の特徴は、目的対象物に対する選択性が、他の方法に比べて比較的高いことである。抗生物質にはアミノ基などを有する塩基性の化合物、カルボキシル基などを有する酸性の化合物、その両方を有する両性の化合物、さらに、イオン性基を持たない非イオン性の化合物があり、それぞれに応じて、陽イオン交換樹脂、陰イオン交換樹脂、合成吸着剤などが使用される。

例えば、我々に馴染みの深い、ストレプトマイシンやカナマイシンは、弱酸性陽イオン交換樹脂を用いて濃縮、分離、精製されている。その歴史は古く、日本で明治製菓、協和発酵などが、弱酸性陽イオン交換樹脂を用いてストレプトマイシンの本格的工業生産を始めたのは 1951 年であり、それ以降多くの医薬品がイオン交換樹脂を用いて製造されるようになった⁽¹⁷⁾。

抗生物質の精製で最も大量に使用されているのが合成吸着剤である。解離性基を有しない抗生物質は勿論のこととして、カルボキシル基を有する抗生物質でも、弱酸性溶液中ではカルボキシル基はほとんど解離していないので疎水的吸着が行える。溶離剤としては低級アルコール、アセトン等の親水性有機溶媒が単独で、ないしはその水溶液やアルカリ水溶液等が使用される。

図 6.14 に合成吸着剤セパビーズ SP825 によるセファロスポリン C の精製試験例を示した。主要な不純物である、デアセチルセファロスポリン C が効率よく除去されていることが分かる。精製工程の例を、図 6.15 に示す。その他、ペニシリン G の生産にも合成吸着剤が大量に使用されている⁽¹⁶⁾。

合成吸着剤は、その銘柄により細孔分布、細孔容積、比表面積などの物性が大きく異なるので、効率的な分離のためには、目的吸着成分の分子の大きさや、特性に見合ったものを選定することが必要である。例えば、ダイヤイオン合成吸着剤シリーズについて比表面積とセファロスポリン C 吸着容量には図 6.16 に示すように比例関係があり、セファロスポリン C の精製の場合には、細孔直径 60Å 以上で比表面積の大きいものが良い結果を示すことが多い。各種の抗生物質や、広範な条件での使用に適合できるように開発された合成吸着剤の種類と諸性能は、4.3、表 4.5、図 4.13 に示す通りである。

6.3.2 その他の医薬品の精製

その他の医薬品についても抗生物質と同様な考え方

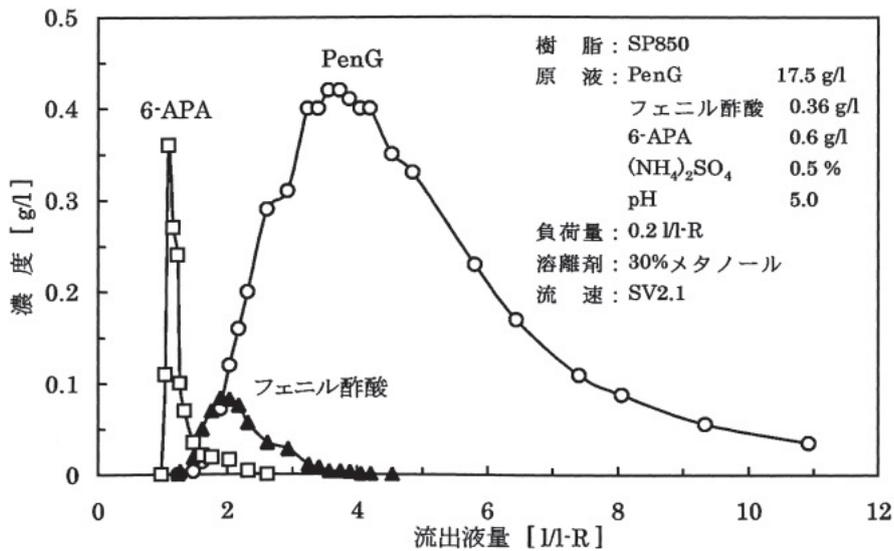


図 6.14 SP825L によるセファロsporin C 精製試験例⁽¹⁶⁾
 CPC: セファロsporin C DCPC: デアセチルセファロsporin C
 原液: CPC 10g/L 溶離液: 0.07M CH₃COONa 流速: SV = 1

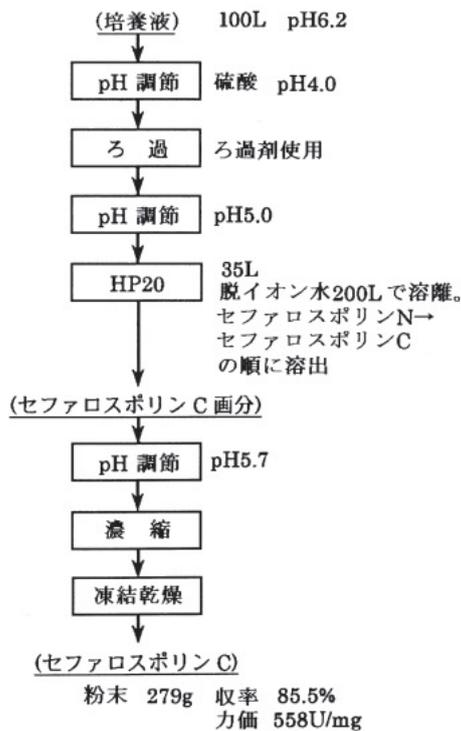


図 6.15 合成吸着剤によるセファロsporin C 精製プロセスの特許事例⁽¹⁶⁾

で精製することができる。即ち、塩基性のものは陽イオン交換樹脂、酸性のものは陰イオン交換樹脂、両性のものは被処理液の pH 条件により陽・陰イオン交換樹脂のいずれかでイオン交換し、また、解離基を有しない化合物は合成吸着剤によって吸着させることができる。また、目的の医薬成分がイオン交換または吸着されない条件下で、不純物の方をイオン交換または吸着させて除去するという方法を採用することもできる。他に

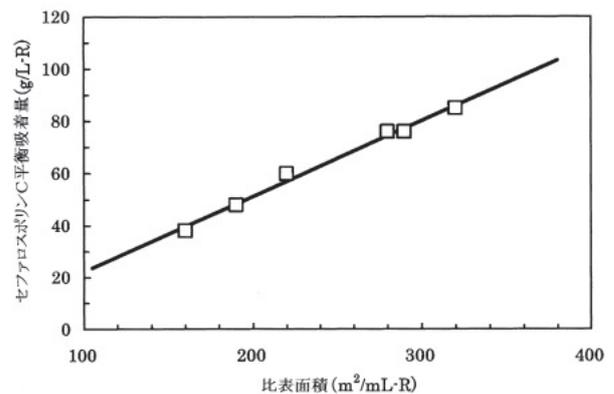


図 6.16 セファロsporin C の吸着量と合成吸着剤の比表面積の関係⁽¹⁶⁾

も、医薬成分の対イオンの変換、例えば SO₄ 塩を Cl 塩にする場合にもイオン交換樹脂を使用することができる。

D-パントテン酸はコエンザイム A (CoA) の構成成分として、糖代謝や脂肪酸代謝において重要な物質である。培地で培養して得た発酵液を加熱後、ろ過して菌体および不溶物を除き、陽イオン交換樹脂 PK216 (H 形) と陰イオン交換樹脂 PA412 (OH 形) で不純物を除去して精製処理する例を図 6.17 に示す。この例では PK216 は陽イオン、PA412 は無機陰イオンおよびパントテン酸より酸性度の強い有機物を除去する目的で用いられている。

今後増加が期待される、タンパク質系の医薬品に対しても、イオン交換樹脂による分離精製が有効に使用できる。タンパク質に対しては、スチレン系のイオン交換樹脂は基体の疎水性が強くて不可逆吸着を生じる

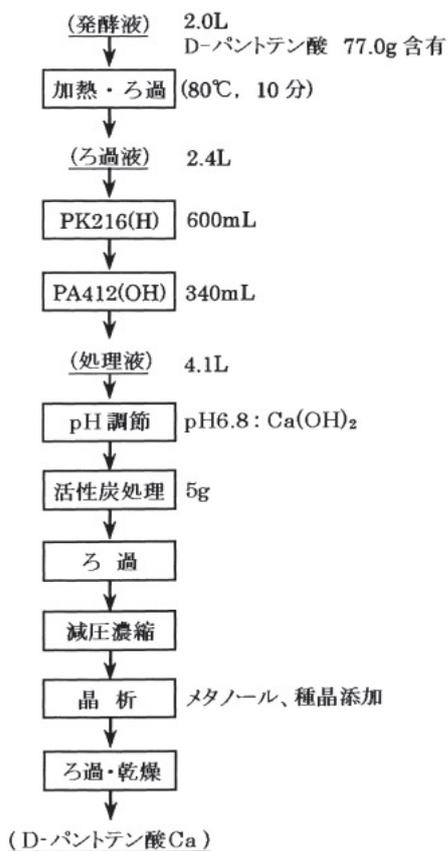


図 6.17 D-パントテン酸の精製フロー例⁽¹⁶⁾

ため、タンパク質に対して相互作用の少ない親水性の基体を用いることが必要である。多糖類系の分離剤が実験室での試験用には多用されているが、大量処理のため高流速、高圧化で処理すると分離剤が変形し、通液が困難になるなど、大型装置で工業的に使用するには問題が多い。工業的なたんぱく質の分離精製に使用できる硬質の親水性の分離剤や分離方法が、提供、提案されている^{(18) (19)}。

一方、医薬用に使用する製薬用水は日本薬局方などでその使用目的に応じて詳細に規定されており、常水、精製水、滅菌精製水、注射用水の4種がある。常

水を用いて製造する精製水や滅菌精製水、注射用水の製造にも、イオン交換樹脂が広く使用されている。しかしイオン交換樹脂単独では、細菌や発熱性物質（パイロジェン）を除去することができないので、限外ろ過膜などとの併用が必要である⁽²⁰⁾。

その他、広範な医薬品の生産工程でイオン交換樹脂は使用されており、日本ではイオン交換樹脂の医薬・薬液の精製用途での使用は、総使用量の5~6%を占めている⁽¹⁾。

6.3.3 酵素の固定化

生物の力を利用した酵素反応は、極めて選択性が高く反応条件もマイルドであり、省エネルギー型の技術として利用が拡大している。通常は生体内での反応として行われるが、酵素を抽出し人工的な反応容器に酵素を添加して溶液反応で行われることも多い。酵素反応をさらに効率を上げて行うため、溶液状の反応ではなく、固体である担体に酵素を固定化して使用する“固定化酵素”による反応も行われる。この固定化酵素の主なメリットは下記の通りである。

- 1) 酵素活性の安定性が向上
 - 温度や、反応条件による酵素の不安定化を防止
 - 酵素を不活性化する物質との接触を防止
- 2) 酵素の長時間の連続使用が可能
- 3) 反応後の酵素と反応物質の分離が容易

酵素の固定化法には、図 6.18 に示すように、大別して、担体結合法、架橋法、包括法がある。担体結合法には、イオン結合法、共有結合法、物理的吸着(疎水結合)法などがある。

イオン結合法は、イオン交換基を持つ水不溶性の担体にイオンの結合させる方法で、担体としてイオン交換樹脂やイオン交換基を持つ多糖類などが用いられる。

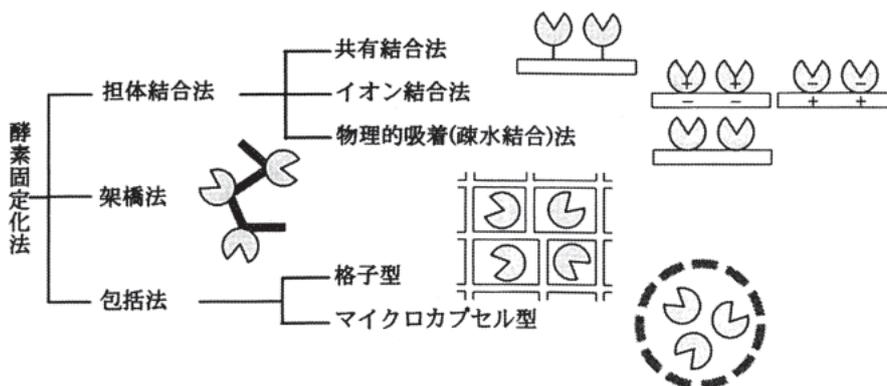


図 6.18 酵素固定化法の分類⁽¹⁶⁾

イオン交換樹脂を用いるイオン交換法は、

- ・固定化が比較的簡単である
- ・担体の物理的強度が大きく長時間の使用に耐えられる
- ・充填層型の通液法のリアクター形式での使用が可能である
- ・担体の繰り返し使用が可能である

などの利点を有する反面、結合が比較的弱く反応中に酵素の脱離が起りやすい問題もある。

共有結合法は、酵素タンパク質に含まれる-NH₂基、-SH基、-COOH基、OH基などの反応性に富む残基のいずれかを介して、担体あるいはその誘導体と共有結合させる方法である。

物理的結合法は、官能基を持たない合成吸着剤などを担体として、疎水結合などにより物理的に吸着させるものである。簡便に酵素を固定化できるが、通液中に、条件によっては、酵素の脱離が生じることもある。

世界で初めて固定化酵素の工業的利用に成功したのは、田辺製薬(株)によるイオン交換性多糖類にイオン交換法で固定化されたアミノアシラーゼを使用した、DL-アミノ酸からのL-アミノ酸の工業的製造である。これにより世界各国で固定化酵素が工業的に酵素反応プロセスに使用されるようになった⁽²¹⁾。

酵素固定化用の担体には、通常のイオン交換樹脂が使用されることもあるが、複雑な構造を持つタンパク

質からなる大きな化合物である酵素を対象とするため、特殊な性質が要求され、国産の酵素固定化用の特別の担体が開発され、1980年頃から発売されている。代表的な酵素固定化担体を表6.3に示した。

これらは、主にアクリル系の親水性の強い多孔性架橋ポリマーを母体とし、酵素を固定化するための、エポキシ基や水酸基、アミノ基を持った各種の担体が提供されている。例えば、エポキシ基を持つ担体は、酵素の持つアミノ基と図6.19に示すように反応して固定化される。この際、反応するアミノ基は酵素活性に影響しないアミノ基であることが重要である。

このように固定化された酵素に関しては、固定化したペニシリンGアシラーゼによる、ペニシリンGから6-アミノペニシラン酸の合成、固定化したD-アミノ酸オキシダーゼと7ACAアシラーゼによる、セファロスポリンCから7-アミノセファロスポラン酸の合成などの抗生物質の合成や、糖やアミノ酸などの合成に広く使用されている⁽¹⁶⁾。

再生可能原料やクリーンケミストリーの要求の高まりと共に、今後も、植物原料の利用や、酵素反応の活用が増加を続けることは確実で、その工業的大型化、効率化のために、固定化酵素および酵素固定化担体の必要性は一層増加すると思われる。これらの要求に応えるために、テラーメードの高機能の担体の開発が望まれる。

表 6.3 代表的なイオン交換樹脂ベースの酵素固定化担体⁽¹⁶⁾

製品名	官能基 および 化学構造	固定化	官能基導入率
セバピーズ EC-EP	エポキシ 	共有結合 (-SH, -NHR, NH ₂ , -OH)	min. 110 μmol/g-wet
セバピーズ EC-HG	ジオール 	共有結合 (一級アミン, -NH ₂)	-
セバピーズ EC-HA	ヘキシルメチルアミン 	共有結合 (一級アミン, -NH ₂)	min. 0.7 mmol/g wet



図 6.19 エポキシ基を持つ担体による酵素の固定化反応⁽¹⁶⁾

6.3.4 医薬品として服用するイオン交換樹脂

イオン交換樹脂そのものを、医薬品として利用する試みも行われてきた。1947年にM. M. Spearsらが、弱塩基性陰イオン交換樹脂の粉末を胃潰瘍の患者に制酸剤として与え、治療効果を確認したのがイオン交換樹脂製剤の最初と言われている。現在日本で医薬品として使用されているイオン交換樹脂の代表例を、表6.4に、またその構造式を図6.20に示す。

表 6.4 医薬品として使用されているイオン交換樹脂の代表例⁽²²⁾

イオン交換樹脂の種類	医薬品名称	主吸着物質	適応症
陽イオン交換樹脂	ポリスチレンスルホン酸ナトリウム (カリセラム)	カリウム	高カリウム血症
陰イオン交換樹脂	コレステミド、コレステラミン	胆汁酸	高コレステロール血症
陰イオン交換樹脂	塩酸セベラマー	リン酸	高リン血症

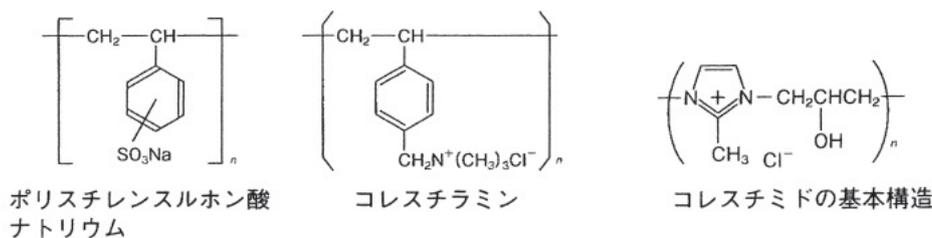


図 6.20 医薬品として使用されるイオン交換樹脂の構造式

カリウム除去に使用される製剤は、水処理で使用される強酸性陽イオン交換樹脂と同構造の樹脂を粉末にしたものである。高脂血症に使用されている、コレステラミンは低架橋度の強塩基性陰イオン交換樹脂の破砕粉末である。勿論、医薬用に使用される樹脂は、厳密に管理された原料と、工程により、特別な処方では生産されている。

胆汁酸はコレステロールを原料として肝臓で生成され、胆のうを介して、十二指腸に分泌される。胆汁酸には界面活性作用があり、食事由来の脂質をミセルを形成して乳化し、消化吸収を助ける。胆汁酸の大部分は小腸下部で再吸収され、肝臓に戻り再利用される⁽²²⁾。

イオン交換樹脂を服用すると、この代謝過程で、イオン交換樹脂は腸管内で胆汁酸を吸着し、胆汁酸の糞中への排出を促進するので、肝臓内の胆汁酸が減少し、コレステロールから胆汁酸への変換が促進され、結果的に血中コレステロール値が低下することになる。コレステラミンは欧米では、1970年代交換から盛んに用いられていたが、服用量が多く、飲みにくいという欠点があった。さらに胆汁酸の吸着量の大きいイオン交換樹脂が研究され、2-メチルイミダゾールとエピクロロヒドリンの共重合体であるコレステミド

が、日本で開発された。コレステミドは、コレステラミンの2~3倍の胆汁酸の吸着量があり、相対的に服用量が減少できる。コレステミドは、薬品名コレバインとして、1999年に、当時の三菱化学(株)が抗コレステロール血症治療剤として発売を開始し、現在は、田辺三菱製薬から製造販売されている。コレバインの作用機構を図6.21に示した。

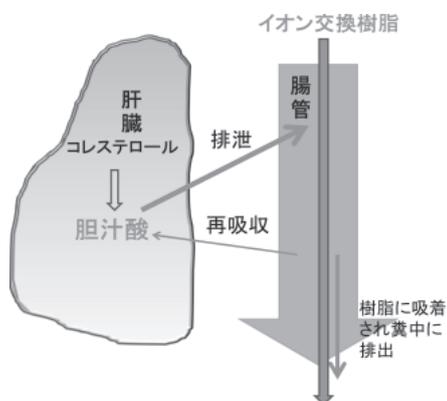


図 6.21 コlestミド (コレバイン) の作用機構⁽²²⁾

コレステミドはその後、消化器管中で同じく陰イオンのリン酸を吸着する、高リン血症治療薬としても薬効拡大を図り、欧州を中心に海外にも展開を図っている。

6.4 食品の製造と分離精製にも多くのイオン交換樹脂

イオン交換樹脂は食品の生産、分離精製にも医薬品以上に広く使用されている。戦後、日本人の味覚を楽しませてくれた、“味の素” (グルタミン酸ソーダ：味

の素、協和発酵)は、日本の発酵技術が世界に誇る産物であるが、この製造プロセスでもイオン交換樹脂が大活躍した。毎日のお世話になっているほとんどの甘味料や調味料の生産工程には必ずと言ってよい程、イオン交換樹脂が使用されている。さらに、日常的に飲用しているジュースやお茶、健康飲料などの割水にも、イオン交換処理された水が多く使用されている。ここでは食品・飲料における、代表的なイオン交換樹脂の応用例について紹介する。

6.4.1 各種の糖類の製造プロセスへの応用

味覚の中でも、特に甘味は、人に幸福感を与えられる。あらゆる物資が欠乏していた戦後に、いち早く化学会社が生産を開始した製品の一つは、サッカリンであった。今日では人工甘味料は、ダイエット以外にはあまり使用されないが、当時は本当に貴重品であった。現代の、真っ白な砂糖や、ボトルの清涼飲料に大量に使用されている異性化糖の製造にもイオン交換樹脂が主要な生産手段として使用されている。

図 6.22 に日本の砂糖、異性化糖の需要推移を示した。漸減傾向が継続しているが、2010 年には、砂糖が 208 万トン、異性化糖が 80 万トン、計 288 万トンとなっている。砂糖の内、北海道で栽培される甜菜(砂糖大根)から作られる国産の甜菜糖は、年約 50~70 万トンで、残りの約 150~160 万トンはサトウキビ由来(甘蔗糖)で、その内約 10%が国産となっている。これらの、異性化糖、甘蔗糖、甜菜糖は、殆どすべてがイオン交換樹脂を使用して、精製・製造されている⁽²³⁾。

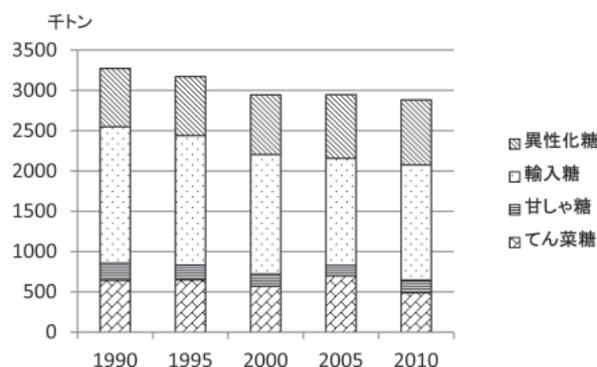


図 6.22 砂糖、異性化糖の需要量推移

[異性化糖・澱粉糖・機能性糖類の製造]

異性化糖は、ブドウ糖(グルコース)と果糖(フルクトース)を主成分とする液状の糖で、1965年に日本の参松工業株式会社が世界で初めて工業化した。しかし日本ではすぐには市場に受け入れられなかった。

この技術については、通商産業省工業技術院(現産業技術総合研究所)が再実施権付きの独占実施契約を、コーンスターチの5大メーカーの一つであった米国 Standard Brands Inc. (現 Nabisco) と 1966年に締結した。異性化糖は、米国において1970年代に急速に受け入れられ、今では米国の糖類の需要の半分近くを占め、世界の異性化糖の生産量の7割を米国が占めている。これは、キューバ革命によってキューバからの砂糖の輸入が途絶え価格が高騰したことと、コカコーラが清涼飲料用の液糖に異性化糖を採用した影響が大きかったと言われている⁽²⁴⁾。

日本では異性化糖の普及は米国より遅れたが、現在では清涼飲料を中心に砂糖の約1/3の需要量に達している。日本の異性化糖は大部分が輸入トウモロコシを原料として、その澱粉を液化し、次に酸または酵素により糖化して、ブドウ糖(澱粉糖)を作り、そのブドウ糖を部分的に果糖に異性化して生産される。果糖含有率(糖のうちの果糖の割合)が50%未満の製品をブドウ糖果糖液糖、50%以上の製品を果糖ブドウ糖果糖液糖と呼んでいる。

わざわざ果糖に変換(異性化)するのは、主に、砂糖の甘みの強さ(甘味度)を100とすると、ブドウ糖の甘味度は65~80であるが、果糖の甘味度は120~170となるためである⁽²⁴⁾。

異性化反応は主に酵素反応によって行われる。ブドウ糖を全て果糖に変換できれば最も甘くなるが、異性化反応は平衡反応であり、普通に異性化された製品は、果糖約42%のブドウ糖果糖液糖となる。甘みを増すために、この果糖の濃度をさらに上げるのには、異性化反応で得られた果糖50%以下のブドウ糖果糖液から、果糖を分離して取り出す方法が使用される。これは、Ca型の強酸性陽イオン樹脂が、果糖とブドウ糖に対して異なる親和性を示すことを利用して、イオン交換樹脂によるクロマト分離により行われる。図 6.23に、果糖とブドウ糖の混合液をクロマト分離したパルス試験の結果を示した。この図で、果糖の流出部分を採取すれば、その採取する部位により果糖が100%から50%以上の液糖を得ることができる。

このクロマト分離は工業的には、疑似移動床式連続クロマト法で行われる。複数に分割した樹脂塔に、原液の注入、水での展開、果糖濃縮部分の抽出、ブドウ糖濃縮部分の抽出、水での展開の工程を、原液の注入、や各抽出の位置を順次移動して繰り返すことにより、完全自動化された、連続的工程により行われる。実際には樹脂は固定されたまま、注入口や流出口を移動することにより、樹脂が移動するのと同様な効果を得る

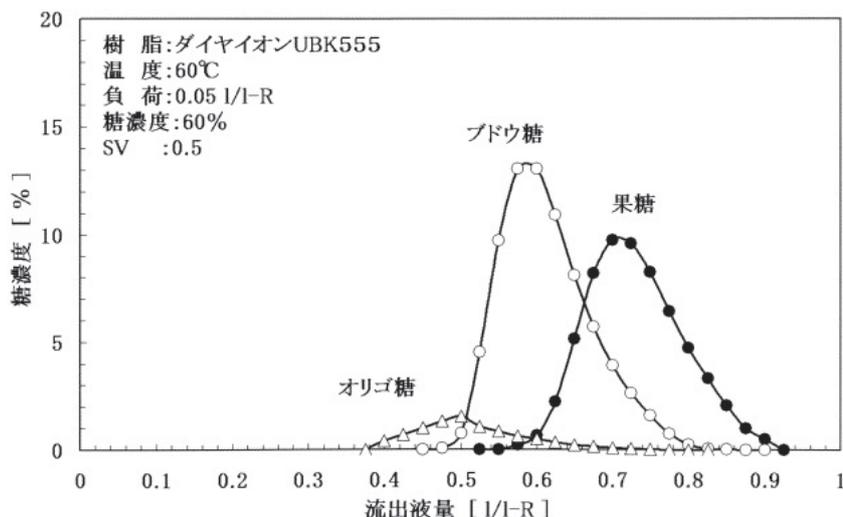


図 6.23 ブドウ糖—果糖分離のパルス試験結果⁽¹⁶⁾

ため、疑似移動床プロセスと呼ばれている。疑似移動床プロセスも種々の改良が行われ、工業的な装置では、注入口や流出口の移動は複数のカラムを直列に接続し、注入や流出をするカラムを順次切り替えることで行われる。最近のプロセスの一例の概念図を図 6.24 に示した。

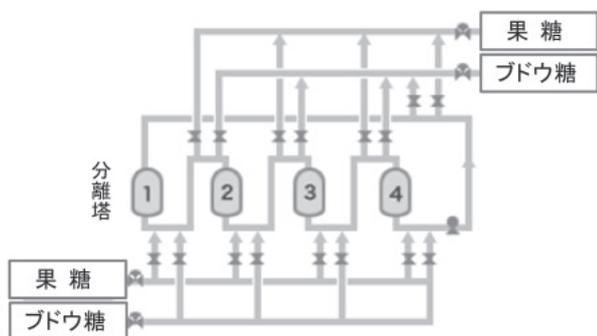


図 6.24 疑似移動床連続クロマト分離システム⁽²⁶⁾

この方法は、ISMB 法と呼ばれ、糖類の分離には多用されている方法である。No.1 から No.4 の 4 塔の分離塔から構成され分離装置で、混合成分を図 6.23 の様にクロマト分離し、次に、分離された各成分を分離ピーク位置に応じて、No.1 から No.4 の何れかのカラムから取り出す方法である。原液の注入と水での展開分離、抜出の工程を分離条件により巧みに調整することにより、僅か 4 基の分離塔で効率の良い分離が出来る。

実際の、果糖とブドウ糖の分離は次の 4 つの工程を繰り返すことによて行われる⁽²⁵⁾。

- ① 原料供給：混合原液を No.3 分離塔に供給し、No.4 分離塔からブドウ糖分画を抜き出す。

- ② 液循環：循環ポンプにより、No.3 分離塔に入れた原液を 4 基の分離塔に展開する。
- ③ 果糖抜出：溶離水により、No.1 分離塔から果糖分画を抜き出す。
- ④ ブドウ糖抜出：溶離水を No.1 分離塔に入れ、No.3 分離塔からブドウ糖分画を抜き出す。

この果糖とブドウ糖のクロマト分離システムは、三菱化学が開発し、1978 年に三和澱粉工業(株)に実施権許諾され、翌年世界で初めて工業化された。その後、世界 10 か国の 26 社に、70 基以上が建設された。日本の大手澱粉糖会社もほぼすべてこのプロセスを採用し、異性化糖を製造している⁽²⁷⁾。

この異性化糖の製造技術は、まさに戦略的な研究開発方針の下で完成された技術である。1970 年頃、当時の、三菱化成では、将来技術の開発を目的としたプロジェクトがあった。そのテーマの一つとして、研究所のプロセス開発室を中心に、将来の甘味料としての果糖の製造が選択された。まず、果糖の分離法の検討から始まり、種々の方法が検討され、最終的に、亜硫酸型の陰イオン交換樹脂とカルシウム型の陽イオン交換樹脂を用いる方法が残った。分離性は前者が優れていたが、安全性や安定性の見地から、Ca 型強酸性陽イオン交換樹脂が最終候補として選択された。クロマト分離装置は、当時既に実用化されていた、ゼオライト等を用いる石化製品の疑似移動連続分離装置などを参考として、独自の多塔式の疑似移動クロマト装置が開発された。一方、使用するイオン交換樹脂は、粒径、架橋度、強度などの最適化が図られ、水処理用の樹脂よりはるかに小さい、粒径約 200 μ m の樹脂を篩で選別した均一粒径樹脂が調整された。

イオン交換樹脂には数十分ごとに、濃厚糖液と水が交互に通液されるため、樹脂の膨潤・収縮によるストレスが激しく、初期には樹脂の表面が剥離する問題や、樹脂が破碎するなどのトラブルが頻出した。ここで使用されるイオン交換樹脂は、スチレン系の低架橋度の強酸性陽イオン交換樹脂であり、製造実績も多く、完成度の高い樹脂であった。それだけに樹脂の改良は一筋縄ではいかなかった。今までに経験しなかった膨潤収縮の繰り返しに耐えるイオン交換樹脂の構造を求めて、イオン交換樹脂の製造時の重合や架橋の条件、さらにスルホン化の条件などが、実液を使用した加速試験を評価手段として絨毯爆撃的に検討された。特に、重合の進行度や架橋の状態が大きく影響することが分かり、遂に実用的に長期間安定に使用できる樹脂の製造処方確立された。その間、樹脂の改良だけで、5年近くが経過していた。3次元架橋高分子の複雑さと制御の難しさを改めて認識させられた検討であった⁽²⁷⁾。

原料の澱粉から異性化糖を製造する代表的プロセスを、図 6.25 に示した。このプロセスの中で、イオン交換樹脂は、澱粉を糖化して生成する澱粉糖（ブドウ糖）の精製、それを異性化した、ブドウ糖果糖液糖の精製、更に、クロマト分離された果糖ブドウ糖液糖の精製に使用されている。ここでの精製は、塩類や有機性の色素成分などを除去することが目的であり、強酸性陽イオン交換樹脂と弱塩基性陰イオン交換樹脂を組み合わせる方法が使用される。さらに、果糖を分離するクロマト分離にも、イオン交換樹脂が大量に使用される。ここではクロマト分離の効率を上げるため、膨潤収縮強度を改善した、均一粒径の Ca イオン型の強酸性陽イオン交換樹脂が採用される。

清涼飲料メーカーなどには、果糖 55% の異性化糖

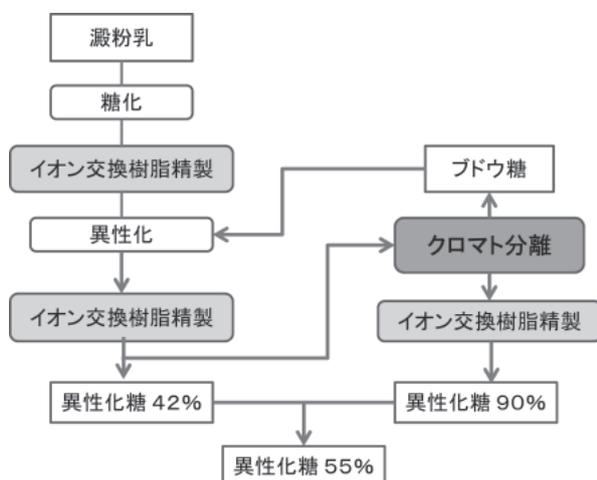


図 6.25 異性化糖（果糖ブドウ糖液糖）の製造プロセス⁽²⁸⁾

が標準製品として出荷されるが、生産の効率を上げるため、クロマト分離では、果糖 90% 以上の異性化糖を製造し、これを果糖含率の低い異性化糖と混合して、果糖 55% の異性化糖が製造されている。

イオン交換樹脂によるクロマト分離の方法はブドウ糖-果糖の分離の他にも、需要が増大している健康食品や、医薬・食品・化粧品添加剤などに使用される、マンノース・ブドウ糖の分離、キシロース・アラビノースの分離、果糖・プシコースの分離、ブドウ糖とオリゴ糖の分離、ソルビトールやマルチトール、エリスリトールの様な糖アルコールの分離精製などにも広範に使用されている。

最近では、疑似移動床クロマト分離装置の運転条件を工夫することにより、3成分の連続クロマト分離が出来る装置も実用化されている^{(29) (30)}。

【甜菜糖の製造プロセスの主役はイオン交換樹脂】

甜菜糖は、純国産の砂糖であり日本の砂糖の消費量の約 1/4 を占めている。日本では北海道だけで栽培されている砂糖大根（甜菜）を原料にして作られる。

甜菜糖が発見されたのは、ドイツで 1747 年のことであり、1801 年には最初の甜菜糖工場が建設された。その後、北欧で甜菜糖の製造が急速に広まったのは、ナポレオンによる 1806 年の「大陸封鎖」がきっかけであった。トラファルガー沖海戦でイギリス軍に敗北したナポレオンは、イギリスとその植民地の物産を大陸から締め出し、たちまち砂糖の価格は暴騰した。このため、甜菜糖の製造が急速に拡大していったと言われている⁽³¹⁾。

日本で甜菜糖が初めて栽培されたのは、東京開墾局が北海道開拓のために試作した 1870 年であり、その後幾つかの工場も作られたが、いずれも事業化には失敗した。現在の甜菜糖事業が復活したのは 1919 年であり、それ以降、貴重な国産の砂糖として保護、育成されている。現在では甜菜糖の生産会社は北海道に 3 社あり、8 製糖所が操業している⁽³¹⁾。

甜菜糖の製造方法の一例を図 6.26 に示した。この例では、煎糖前の、軟化、脱色、脱塩の各工程でイオン交換処理が行われ、さらにイオン交換樹脂脱塩の前にクロマト分離による脱塩、さらに煎糖後の糖蜜をクロマト分離して、甜菜糖と分離し、糖蜜を煎糖前にリサイクルする工程でイオン交換樹脂が使用されている。甜菜糖は地下に生育する大根から採取するため、次に述べる砂糖キビよりも不純物が多く、精製への負担も大きい。イオン交換樹脂の活躍の場所も甘蔗糖の精製に比べて遥かに多くなっている。甜菜糖の

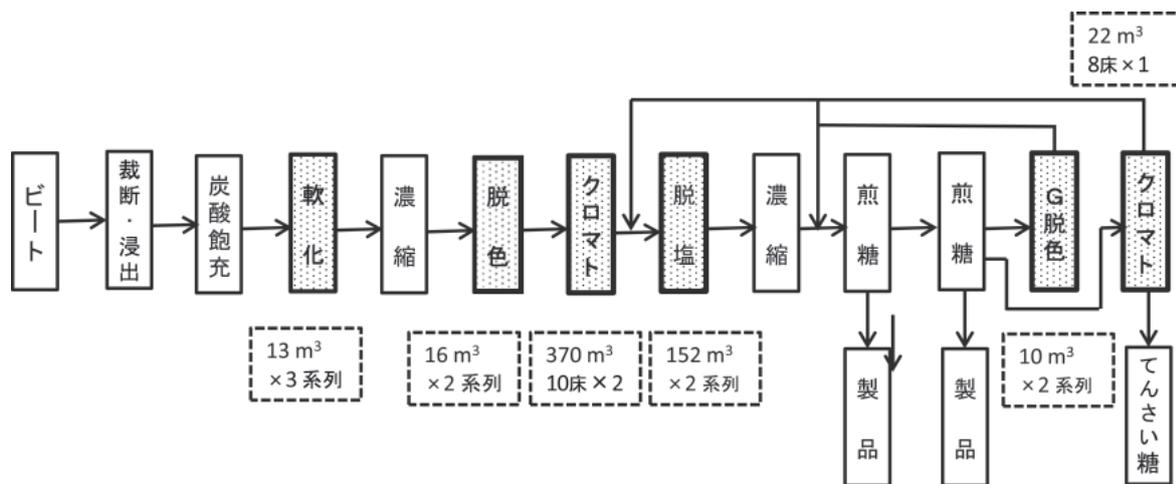


図 6.26 甜菜糖製造プロセスの例⁽³²⁾

製造方法はその分、精製方法も複雑で変化の幅が大きく、各社がそれぞれの技術開発と工夫をしており、日本の全 8 工場でもその処理方法はそれぞれ全て異なっている。しかし、イオン交換樹脂処理が基幹部分で重要な役割を果たしていることは共通している。

[甘蔗糖の脱色にもイオン交換樹脂]

甘蔗糖は砂糖キビから作られる。日本では沖縄と九州の一部で栽培され、その生産量は、日本で消費される甘蔗糖の 1 割程度である。甘蔗糖の大部分は砂糖キビの絞り液に石灰乳を加え、加熱し過して有機性非糖分を除いた液を濃縮して製造される粗糖として輸入される。粗糖は、比較的不純物が少ないため、通常は炭酸飽充、濾過、活性炭や骨炭による脱色を経て、強塩基性陰イオン交換樹脂で処理し、濃縮、煎糖という工程で生産される。強塩基性陰イオン交換樹脂を使用するのは、活性炭や骨炭で除去できなかった色素成分を除去するためであり、低架橋度の陰イオン交換樹脂が使用される。色素成分を吸着したイオン交換樹脂は、食塩などで再生が可能であり、繰り返し使用される⁽³³⁾。

なお、純粋な砂糖（甘蔗糖、甜菜糖）や澱粉糖は無色であり、不純物の無い砂糖の微粉末は純白である。色の付いた砂糖は天然物であれ、何らかの不純物を含んでいることを意味している。砂糖の純白さは、決して化学的漂白などで得られている訳ではない。イオン交換樹脂は、純度 100% に近い不純物のない、真っ白で純粋な砂糖を作るために活躍している。

6.4.2 味の素やリシンなどのアミノ酸の製造にもイオン交換樹脂

アミノ酸とは、分子内にアミノ基とカルボキシル基の両方の官能基を持つ有機化合物の総称である。人体

を構成するタンパク質は、約 20 種類のアミノ酸からできている。アミノ酸またはアミノ酸の化合物は各種の生理活性を示し、調味料や、甘味料、飼料添加物、医薬品などの他、食品の品質改善・安定剤、化粧品添加剤などとしても利用されている。アミノ酸は、アミノ基（ $-NH_2$ 基）とカルボキシル基（ $-COOH$ 基）の両方を持ち、溶液の pH により、酸性物質、または塩基性物質として解離するので、陰イオン交換樹脂や陽イオン交換樹脂を用いてイオン交換することが出来る。

アミノ酸は必須の栄養素であり、食糧問題を改善するための動物の飼料としても大きく貢献している。飼料へのアミノ酸の利用は、長い歴史があり、1950 年代後半に DL-メチオニンがプロイラーの飼料用に使用されたのを始まり、その後 1960 年代には L-リシンが子豚の飼料に使われるようになり、次いで 1980 年代に L-トリプトファンと L-スレオニンが実用化された。

この中で最も大量に使用されているアミノ酸の一つが、L-リシンであり、その世界の生産量は、1982 年から 2002 年の約 20 年間に、4 万トンから、65 万トンへと、15 倍以上に急増した。その間に世界の人口は約 30 億人から 60 億人強へと爆発的に増加したが、それを支えた食料の供給の増大には動物飼料への L-リシンなどのアミノ酸添加物の貢献も大きいと考えられている。さらに最近では、経済発展の目覚ましい中国での需要が急増し、2012 年には全世界で 2002 年の 3 倍近く、約 180 万トンの需要が見込まれている。

L-リシンは、大部分が発酵法で生産されており、日本のメーカーが世界をリードしてきた製品である。1980 年代後半には味の素、協和発酵、韓国の世原（Sewon）の 3 社で世界の生産の 95% を占めていた。現在でも、日本のメーカーが世界の約 35% のシェア

を保有している⁽³⁴⁾⁽³⁵⁾。

その製造プロセスにおいても、イオン交換樹脂が非常に重要な役割を果たしてきた。図 6.27 に L-リシンの精製フローを示した。L-リシンは側鎖にアミノ基を持つ塩基性アミノ酸であり、陽イオン交換樹脂で吸着が可能であり、醗酵液から強酸性陽イオン交換樹脂で直接 L-リシンをイオン交換してイオン交換樹脂に補足し、次いで水酸化アンモニウム水溶液で溶離し、濃縮、晶析し製品化する方法が広く採用されており、1 工場では数百 m³ の大量のイオン交換樹脂が使用されている。L-リシンの精製には、イオン交換樹脂は不可欠な精製手段となっている⁽³⁴⁾。

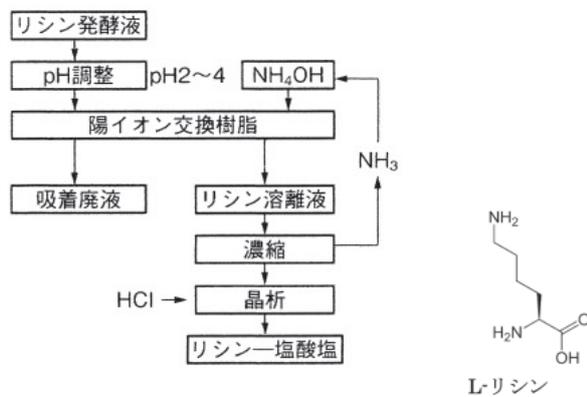


図 6.27 L-リシンの精製工程⁽¹⁶⁾

その他、戦後人類の味覚を豊かにしてきた、アミノ酸系の調味料のグルタミン酸ソーダ（商品名：「味の素」）は、現在世界で約 200 万トン以上が生産される最もなじみの深いアミノ酸である。1908 年に日本で、池田菊苗により「うま味」という味が発見され、そのうま味成分であるグルタミン酸ナトリウムの生産が、

天然物からの抽出法によって始まり、その後の発明、改良などにより、日本企業が世界をリードしてきた。現在、世界の生産量は世界の需要の約半分を消費する中国を中心に増加しているが、日本ではここ数年需要量は約 10 万トン程度で横ばいを続けており、国内生産量は最盛期の約半量の 3 万トン程度に減少している。その中で、味の素㈱が日本の 60% 以上のシェアを持ち、海外 12 か国に生産拠点をもち、世界でもいまだ約 33% のシェアを保有している⁽³⁵⁾。

グルタミン酸ソーダの製法には、抽出法、醗酵法、化学合成法があるが、現在は殆どすべてが醗酵法で生産されている。このグルタミン酸ソーダの醗酵法は 1956 年に協和醗酵（現、協和醗酵バイオ㈱）が世界で初めて生産に成功した、世界に誇る日本の技術の一つである。

イオン交換樹脂を用いる L-グルタミン酸ソーダの精製法を図 6.28 に示す。醗酵液中に生成した L-グルタミン酸は pH 調整され L-グルタミン酸が晶析され結晶で採取される。晶析されずに母液に残った L-グルタミン酸は、塩酸を添加して pH を下げ、L-グルタミン酸を陽イオンとして、強酸性陽イオン交換樹脂に吸着させ回収する。吸着された L-グルタミン酸はアンモニア水溶液などで溶離し、再び晶析工程に戻される。1980 年頃まではこの様な、晶析母液からイオン交換樹脂を用いて L-グルタミン酸を回収するプロセスが主に採用されてきたが、最近では晶析母液から pH 調整によるグルタミン酸塩酸塩として回収する方法も採用されている⁽³⁶⁾。

6.4.3 焼酎ブームの裏方はイオン交換樹脂

イオン交換樹脂は、意外なところでも使用されてい

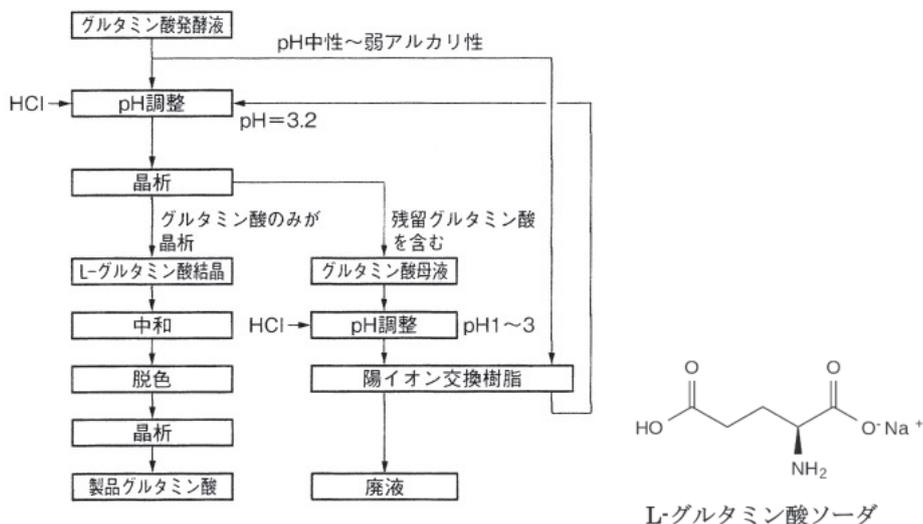


図 6.28 L-グルタミン酸ソーダの精製⁽³⁷⁾

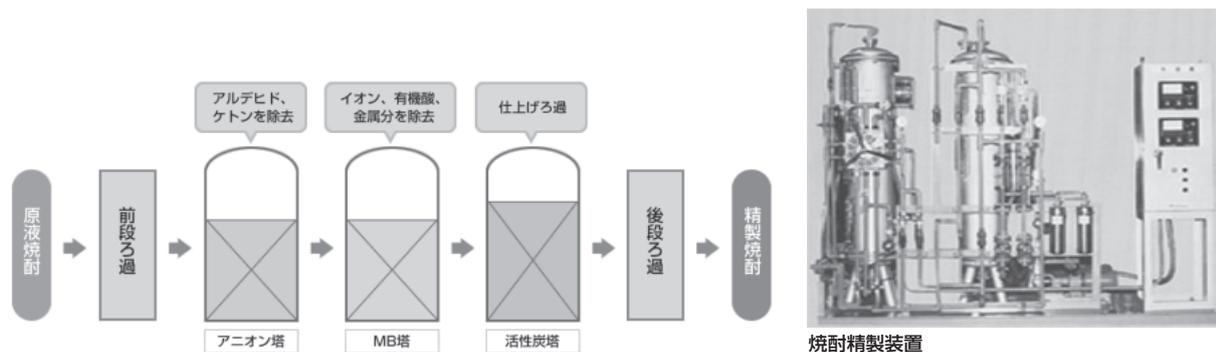


図 6.29 焼酎のイオン交換樹脂による精製プロセスと装置外観⁽³⁸⁾

る。イオン交換樹脂による焼酎の精製も、その一つであり、この簡便でユニークな方法の開発が、今日の焼酎ブームのきっかけとなったと言っても過言ではない。

焼酎には、アルコール含有物を単式蒸留機で蒸留したものでアルコール分 45 度以下の、乙類（本格焼酎とも言う）と、連続式蒸留機で蒸留したものでアルコール分 36 度未満の甲類がある。本格焼酎は、1 回しか蒸留しないため、原料の風味が活かされた深みのある飲み口となる。しかし、同時に好ましくない不純物も混入しやすく、味や香りが損なわれることもある。例えば、焼酎の酸臭の原因の一つである酢酸などの有機酸は、蒸留では殆ど除去できないがイオン交換樹脂で処理することによって、ほぼ完全に除去することができる。また、二日酔いの原因成分とされるアルデヒドは、イオンとしては除去できないが、亜硫酸水素イオンと反応し複合体を形成するため、亜硫酸水素型の強塩基性陰イオン交換樹脂で容易に除去できる。精製プロセスを図 6.29 に、アルデヒドの除去反応を図 6.30 に示す。

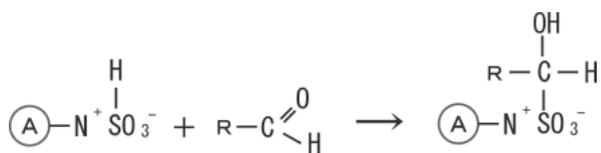


図 6.30 イオン交換樹脂によるアルデヒドの除去メカニズム⁽³⁹⁾

6.4.4 その他の食品類の製造・精製

イオン交換樹脂の食品類の製造や精製における応用に関しては、上述の他にも、イノシン酸などの核酸塩基系調味料成分の分離精製、果汁からのクエン酸や苦味成分の除去、キシリトール、エリスリトール等の機能性糖類のクロマト分離精製、カテキン、ポリフェノールなどの機能性食品素材の分離精製、天然色素の分離精製などに利用されている。

さらに、食品の製造工程で使用される水や、飲料に使用される水の製造にもイオン交換樹脂が使用されて

いる。ボトル用の飲料水に使用される水は、一度イオン交換樹脂で脱塩し、純水とした後に理想の量のミネラル分や飲料水成分を添加して、均質性を高めることも行われており、一般にはイオン交換樹脂処理と共に、オゾンや紫外線による殺菌処理と膜処理を組合せて使用されることが多い。

食の安全・安心、健康食品、世界文化遺産となった和食の微妙な食感や風味などがますます重視される時代に、イオン交換樹脂が寄与できる分野は今後一層増加していくと期待される。

6.5 触媒としての利用：ポリカ樹脂はイオン交換樹脂で製造

イオン交換樹脂は不溶性の固体であり、酸性基または塩基性基を持っているので、これを液状の硫酸や水酸化テトラメチルアンモニウムなどの代わりに、固体の触媒として利用する試みは古くからおこなわれてきた。日本では、ポリビニルアルコールの製造工程で生じる酢酸メチルエステルを、当時輸入が始まって間もない強酸性陽イオン交換樹脂を酸触媒として加水分解し、メタノールと酢酸を回収する装置を倉敷レーヨン（富山工場）と日本合成（大垣工場）が 1956 年に設置したのが工業化の最初であり、その歴史は古い⁽⁴⁰⁾。

触媒としての利用の初期の段階では、反応させる化合物が樹脂の中へ拡散しやすいように低架橋度のゲル型樹脂を用い、樹脂が膨潤しやすい極性溶媒系で、エステル化反応や、エステルの加水分解反応などの触媒として主に使用されてきた。その後、多孔性のイオン交換樹脂が開発され、それまで困難とされてきた、非極性溶媒系でのアルキル化などの反応にも利用されるようになった。さらに、酸性度を高めた強酸性陽イオン交換樹脂やより高温でも使用が可能な耐熱性のイオン交換樹脂が開発されより応用範囲が広がっている。

[イオン交換樹脂を触媒として使用した時の利点]

イオン交換樹脂を触媒として使用した時の特徴は、一般の液状の触媒に対して次の通りである。

1) 連続反応が可能であり、プロセスの合理化ができる
イオン交換樹脂を反応塔に詰め被反応液を通すだけで連続反応が可能であり、プロセスの合理化とランニングコストの低減が可能

2) 触媒と生成物の分離が容易

イオン交換樹脂は不溶性の固体であり、バッチ法で使用した場合でも、反応終了後反応系から容易に分離することが可能

3) 触媒の中和や再濃縮が不要

イオン交換樹脂は不溶性の固体酸、固体塩基なので反応終了後、中和や再濃縮などの後処理が容易

4) 副生物が少なく選択性が高い

分子ふるい効果などにより、対象物を選択できるため、反応選択性が高く副生物が少ない

5) 装置の腐食が少なく材質の選定が容易

イオン交換樹脂は液体の酸、塩基に比べて材質との接触が少ないので、腐食性が低く、装置材質の選定が容易であり、装置コストの低減が可能

一方、次の様な欠点もある。

6) 無機触媒に比べ耐熱性が低い

一般に市販されているイオン交換樹脂は、有機高分子であるため熱に対する安定性が劣り、通常の陽イオン交換樹脂は 100~120℃ 程度、また陰イオン交換樹脂は 40~60℃ 程度の以上の反応では使用時間に制限がある。

7) 反応対象物が大きな分子の場合、反応速度が遅い

イオン交換樹脂は網目構造をしているので、反応対象物の分子量が大きいものは粒子内への拡散が困難となり、反応速度が低下する

次に、イオン交換樹脂触媒が工業的に大量に使用されている例について説明する。

6.5.1 ビスフェノール A (BPA) の製造

ビスフェノール A はポリカーボネート樹脂やエポキシ樹脂の原料であり、世界で年間 450~500 万トンが製造されている。ビスフェノール A は 1891 年に発見されたが、1950 年代に西ドイツのバイエル社によ

りポリカーボネートフィルムや樹脂に使用されてから急激に需要が拡大した。

ビスフェノール A は図 6.31 に示す様に、2 分子のフェノールと 1 分子のアセトンから合成されるが、その製造方法には大きく 3 つの流れがある。第 1 世代は、1950 年代に工業化された塩酸ガス法である。塩酸ガスの回収や材質の腐食の問題が大きく、現在では採用されていない。

第 2 世代は、1970 年頃から増加してきたイオン交換樹脂を使用するフリープロモーター法といわれる方法である。イオン交換樹脂を充填した反応器に原料と共に助触媒のチオール類を通液させる方法である。塩酸ガスによる諸問題が解消され、固定床での反応であるためプラントコストが安価になるなどの利点がある。しかし、原料と共に助触媒であるメルカプタン誘導体を通液するため、臭気やメルカプタンの後処理の問題があった。

第 3 世代は、1990 年頃から採用され始めた、バウンド法と呼ばれる、アミン類とチオール類を分子内に有する化合物を助触媒として予め固定したイオン交換樹脂を使用する方法である。助触媒のチオール類が樹脂に固定されているため、臭気や後処理の問題が解決されている。助触媒の経時劣化の問題があるが、2000 年以降、反応速度や選択性、寿命が改善された助触媒の開発が進み、現在ではバウンド法のイオン交換触媒法が主流となっている。

ここで使用されるイオン交換樹脂は、低架橋度のゲル型強酸性陽イオン交換樹脂であるが、各プラントの反応条件に最適な架橋度、粒度分布の樹脂が各社から開発・販売されている。また、触媒の活性を長期間保つためには、反応液中に含まれる有機物による樹脂の汚染を最小限に保つことが鍵であり、このために、樹脂の基体のポリマーの網目を均一にする目的で、ジビニルベンゼンに代わる架橋剤を使用するとか、架橋の均一性を向上させた樹脂とかが開発されている。

最近のビスフェノール A の新設プラントは、1 基当たり年間 10~15 万トン以上の大型が多いが、これらのプラントでは、1 基当たり 200~350m³ にもおよぶ大量のイオン交換樹脂が、ポリカーボネート樹脂の原料の製造触媒として使用されている⁽⁴¹⁾⁽⁴²⁾。

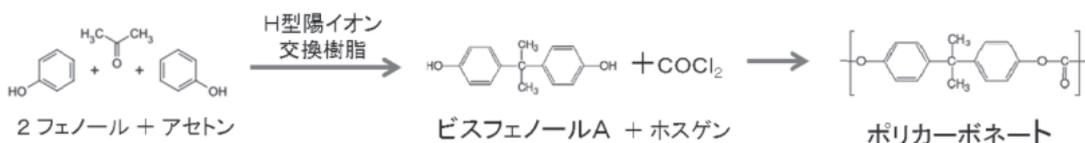


図 6.31 イオン交換樹脂触媒によるビスフェノールの合成とポリカーボネートの製造

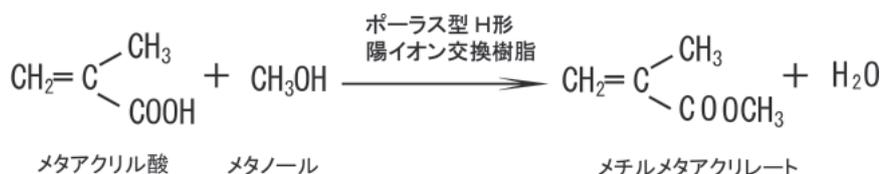


図 6.32 メタアクリル酸のメチルメタアクリレートへのエステル化

6.5.2 メタクリル酸メチル (MMA) の製造

メタクリル酸メチル (MMA) は現在世界で年間約 350~400 万トンが製造されている。MMA は優れた耐衝撃性、光学特性等を生かして、窓ガラス代替材料、化粧版、液晶ディスプレイ用導光板、拡散板などに需要が増加している。MMA は、1932 年に工業化されて以来、アセトンシアンヒドリン法で合成されていたが、1980 年代以降、シアン化水素の不足や危険性の問題もあり、イソブチレンやエチレンを原料とする種々の新しい方法などが工業化されている。このプロセスの中で、図 6.32 に示すイソブチレンから三級ブチルアルコール (TBA) の合成およびメチルエステル化等の工程にもイオン交換樹脂が触媒として大量に使用されている^{(41) (43)}。

6.5.3 その他のイオン交換樹脂触媒の例

現在、触媒用樹脂の世界の使用量は、年間 15,000~20,000m³ 程度と考えられる。その中で主要な用途は、ビスフェノール A、メタアクリル酸エステルその他、スパンデックス等の原料になる 1,4-ブタンジオールの製造や、ガソリン添加剤として使用されるメチルターシャールブチルエーテル (MTBE) やエチルターシャールブチルエーテル (ETBE) の製造用の触媒である。また、イオン交換樹脂に貴金属を担持し、それをその金属を触媒にする方法や、互いに溶解し合わない、親油層と親水層の 2 層の関の物質を、イオン交換樹脂を介して反応させる“相関移動触媒”などの特徴的な使用方法も提案されており、ファインケミカルの合成などへの今後の展開が期待される^{(44) (45) (46) (47)}。

6.6 原子力発電のウラン燃料から発電所の水処理、再処理まで

イオン交換樹脂は全ての火力発電所で不可欠の材料として使用されている。火力発電所では、ボイラーで水を高温で蒸発させ、発生した水蒸気でタービンを回して発電している。発電に使用した水蒸気は海水などで冷却し、再び水 (復水) に戻し、ボイラーへの給水として再使用している。ボイラーに供給する水は極めて純度の高い純水である必要があり、ここでイオン交

換樹脂は、この大量の純水を製造するために使用されている。また、再利用される復水中には金属腐食などが含まれるので、ボイラーに戻す前に脱塩する必要があり、この装置を“復水脱塩器”と呼んでいる。このボイラーへ注入する大量の水を処理する復水脱塩器にもイオン交換樹脂が使用されている。

原子力発電所は、基本的に火力発電所と同じであるが、熱源が石油、天然ガスや石炭の代わりに、原子炉であることに由来する特殊性が多々ある。この原子力発電に関わる分野でもイオン交換樹脂は、多くの用途で使用されており、日本の将来のエネルギーを支える高い期待と可能性がある、優れた日本独自のイオン交換樹脂技術が数多く開発されている。

6.6.1 イオン交換樹脂で海水ウランを採取・回収

原子力発電の燃料であるウラン資源は、日本には限られておりその殆どを輸入に頼っている。しかし日本の四方を取り巻く海水中には平均 3.3ppb (1 トンの海水中に 3.3mg) のウランが含まれている。その含有濃度は希薄ではあるが、海水中のウラン総量としては約 45 億 t に達すると推定され、その量は世界で確認されている鉱山ウランの約 1,000 倍にも達する。

この海水からのウラン回収の研究は、1953 年頃から英国で有機および無機系の吸着剤を使って詳細に行われた。その後、アメリカ、西ドイツなどで研究が始まり、日本でも、四国工業試験所、鐘紡、東大などで、1950 年代から多くの基礎研究が行われた。1973 年の石油ショックを機に、資源エネルギー庁は、エネルギー資源の分散と国産化を推進するため海水ウラン資源に着目し、1975 年に海水ウラン研究プロジェクトを、金属鉱業事業団 (現石油天然ガス・金属鉱物資源機構) に委託し発足させた。民間や学識経験者による委員会の協力も得て、1981 年に香川県仁尾に金属鉱業事業団仁尾支所を開設し、1982 年に実証プラントの建設に入った。1986 年にウラン回収実験設備が完成し、1987 年にかけて、主として水酸化チタン系吸着剤やアミドキシム型のキレート樹脂を用いてウランの回収実験を行い、その間に約 13kg のウランをウラン精鉱として回収した実績を上げている^{(48) (49)}。

ウランの回収剤として現在もっとも、有望なものの一つは、アミドオキシム系のキレート材料である。粒状のアミドオキシム系キレート樹脂は、比較的簡単な原料と反応で製造可能である。既存のイオン交換樹脂製造プラントを利用し、アクリロニトリルをジビニルベンゼンなどの架橋剤と共に懸濁重合し、得られた共重合体を、メタノール中でヒドロキシルアミンと反応させて得られる。構造式を図 6.33 に示した。

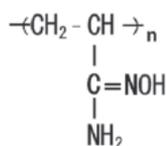
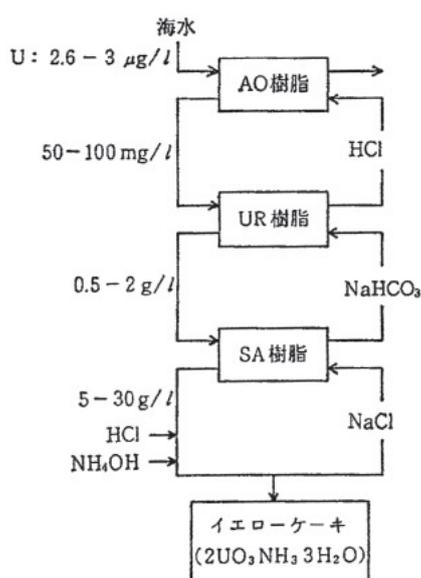


図 6.33 アミドオキシム型キレート樹脂の構造

回収法としては、海水と吸着剤との接触をよくするために海流、潮汐、波高を利用することや、吸着剤の反応速度を大きくするなどの工夫がおこなわれている。最近では、さらに海水との接触を良くしてウランの回収効率を上げるため、表面積の大きい繊維状にした吸着剤を使用することが多くなっている。

海水からのウランの採取プロセスの概念図を図 6.34 に示した。海水からアミドオキシム型のキレート樹脂で吸着したウランを塩酸で溶離し、2~3万倍のウラン濃度となった溶離液をさらに、キレート樹脂、強塩基性陰イオン交換樹脂を用いて、約 1,000 万倍まで濃縮し、その濃縮液からイエローケーキを生産している。

日本近海に流れてくる黒潮が運んでくるウラン資



AO: アミドオキシム樹脂 UR: キレート樹脂
SA: 強塩基性陰イオン交換樹脂

図 6.34 海水ウラン採取プロセスの一例⁽⁴⁸⁾

源量は年間約 5.2×10^6 トンに及ぶ。例えば、日本のウランの年間需要量である 8×10^3 トンを得るためには、この内 0.2% を採取すれば良いことになる。今後、更なる実証化の検討が必要であるが、十分に実現可能な実用的な技術であると考えられている。

エネルギーの安定確保は国家の根幹に関わる問題である。不確定な要因の多い国際情勢の中で、非常事態が発生した際、自力でエネルギーの確保が出来る手段を準備しておくことは極めて大きな意味を持っている。平時においても、いざという時には代替手段があるということを対外的に明示しておくことは、様々な外交交渉において非常に重要なことである。海水ウランの回収は、国家のエネルギーを支える最後の手段の一つとして、緊急時の突然の要請にも応えられるよう、技術者として常に備えておくべき技術であると考えられる。

6.6.2 イオン交換樹脂でウラン 235 の濃縮

海水ウランは勿論であるが、天然ウランの中には、核分裂連鎖反応が可能なウラン 235 は 0.72% しか含まれていない。原子力発電で現在世界の主流となっている軽水型原子力発電では燃料に約 3% の濃縮ウランが使用されている。1940 年代に米国は原爆の製造をめざし、ウラン 235 を 90% 以上まで濃縮できるガス拡散法を開発した。しかしこの方法は電力を大量消費するので経済効率が悪く、原子力発電が普及し濃縮ウランの需要が増加するのに伴い、新しい濃縮法の研究開発が盛んに行われた。その一つが化学濃縮法である。

化学濃縮法は、ガス拡散法など他の方法が、ウラン同位体の質量の差を利用する物理的な方法であるのに対し、ウランの溶液中での化学種の違いによる同位体効果を利用した濃縮法である。この日本における開発は、1959 年に同位体比を正確に測定できる質量分析計が東京工業大学に初めて設置された後本格化した。1960 年代には、陰イオン交換樹脂を使用したイオン交換クロマトグラフィーによる分離実験が行われ、イオン交換樹脂によるウランの濃縮の可能性が明らかにされた。各国でも各種の方法が検討されたが、米国原子力委員会は核拡散防止の見地から、各国が行っている各種のウラン濃縮方法について、実現の可否等の評価検討を行い、1972 年に報告書を提出した。その中で、イオン交換法は、同位体の濃縮に時間が掛かり過ぎ、濃縮技術として監視する必要がない技術である、との評価を公表し世界での化学濃縮法への関心は急速に薄らいでいった。

そのような状況の中で旭化成は、1972 年に東京工

業大学垣花秀武研究室の研究を引継ぎ、化学法による濃縮研究を開始した。研究開発には多大の苦勞と時間を要したが、1984年には、直径10cmの小型濃縮装置で、ウラン235の3%の濃縮ウランが蓄積していることを確認することが出来た⁽⁵⁰⁾⁽⁵¹⁾⁽⁵²⁾。

ウラン同位体の交換反応には、陰イオン交換樹脂が使用されるが、例えば130℃、50気圧で、繰り返し酸化還元反応を受ける過酷な条件に耐える性能が必要であり、分離剤にも大幅な改良が必要であった。そのためイオン交換樹脂についても独自の研究開発が行われ、分離剤の基体には、相分離現象により多孔化された石英の均一径粒子が開発された。イオン交換基には、従来のベンジルアミン型からビニルピリジン型やp-ベンジルイミダゾール型など、ウランの化学濃縮に適し、耐熱性にも優れたイオン交換樹脂が開発された。この樹脂は一般には市販されなかったので、直に観察できる機会はなかったが、貴重な外観写真が日経サイエンス他に掲載されているので、図6.35にコピーを転載する。

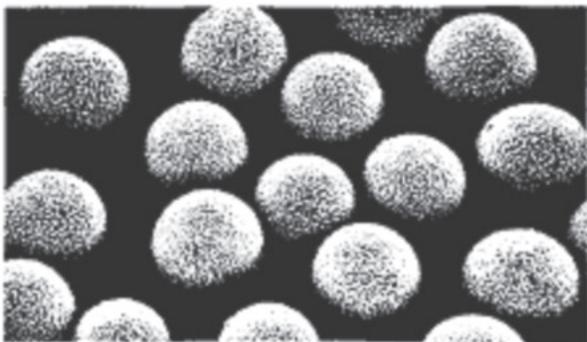


図 6.35 ウラン濃縮に使用される多孔性陰イオン交換体⁽⁵¹⁾

また、直径1mの大型分離カラムを使用してクロマト分離技術の改良が行われ、それらの結果を基に、旭化成は宮崎県日向市に大型試験設備を建設し、1991年には、僅か2ヶ月の濃縮操作期間で3%の濃縮ウランを連続的に量産することが可能となった。このウランの化学濃縮法の原理を図6.36に示した。

ウランは塩酸に溶かすと、4価のウラン(U^{4+})と6価のウラン(UO_2^{2+})が溶液中に共存する。この際、ウラン235は6価ウランの方に僅かに偏って存在する。この6価ウランは陰イオン交換体に吸着されるので、イオン交換体の中にはウラン235が僅かに濃縮される。イオン交換樹脂に吸着された6価ウランは、 Ti^{3+} や V^{3+} などの還元剤を含む溶液液によって4価ウランに還元されて樹脂相から溶離される。還元された4価ウランは水溶液と共にイオン交換塔下方の樹脂相

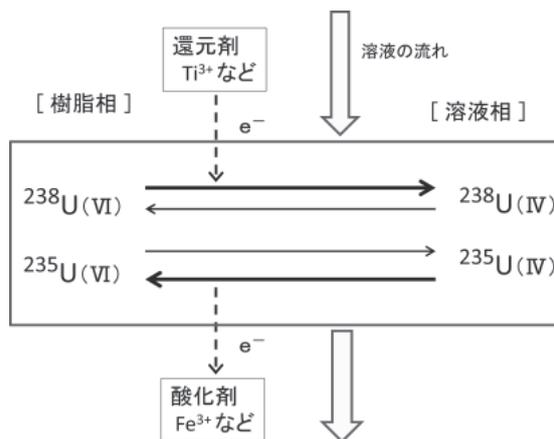


図 6.36 ウラン同位体の化学濃縮法の原理⁽⁵²⁾

へ移動し、吸着帯下端で樹脂に吸着されていた Fe^{3+} イオンと反応し、再び6価ウランに酸化され、樹脂に吸着される。この際のウラン235の濃縮係数は、僅か0.0013であるが、この4価と6価のウランの交換と、6価のウランのイオン交換体への吸着を、カラムの中でクロマト的に、約500万回繰り返すと、ウラン235が約3%となった濃縮ウランが得られる。3%の濃縮ウランが得られるまでにかかる時間は、当初は数十年以上と言われていたが、クロマト分離技術を改良し、吸着帯の長さを短くし、反応速度を上げることなどにより、約2か月にまで効率化されたと報告されている⁽⁵²⁾⁽⁵³⁾。

【イオン交換樹脂法は平和な濃縮技術】

現在、ウランの濃縮法には、イオン交換法の他に、ガス拡散法、遠心分離法、レーザー法(分子法、原子法)などがあるが、遠心分離法が最も効率的であると言われている。一方、濃縮ウランは、原子力発電用の平和利用と共に、核兵器にも使用される可能性があるため、ウラン濃縮技術では核拡散の問題が常に問題となるが、イオン交換法は平和利用に最適の濃縮法であると言える。その主な理由は、イオン交換法ではウランを酸化還元剤の溶液中で扱うため、ウラン235の濃度が20%程度を超えるとウランの核分裂連鎖反応が起きる可能性があり、90%程度の濃縮ウランを得ることは不可能であるためである。化学濃縮法は、世界の開発途上国が使用しても、核拡散の心配の少ない、平和目的のウランの濃縮法とも言える。

旭化成が開発したこの化学法について、原子力委員会のウラン濃縮懇談会は「技術自体については、今後の事業化に向けてブレークスルーを要するような課題は認められない。また、実証プラントを建設した場合は、年1500トンSWU程度の商業プラント規模まで

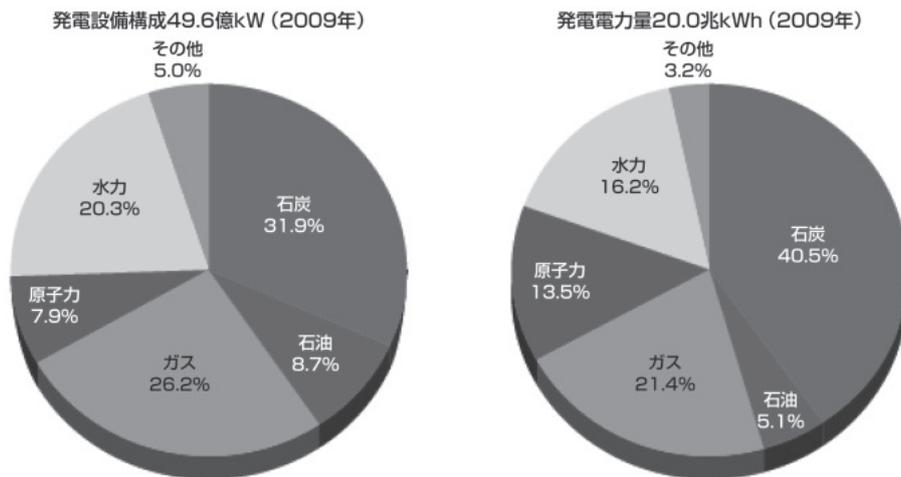


図 6.37 世界の電源設備の構成と発電電力量⁽⁵⁵⁾

は比較的容易に拡充できるものと判断される」と評価 (1992年7月) している⁽⁵²⁾。

しかし、化学濃縮法は、国が各種の濃縮方法を比較検討して、遠心分離法を優先的な方法と判定した結果を受け、旭化成においては2001年から検討が中断された状態となっている。

6.6.3 原子力発電所でも不可欠のイオン交換樹脂

世界最初の商用原子力発電所として、イギリスのコールダーホール (Calder Hall) 原子力発電所が1956年に完成した。日本で最初の原子力発電が行われたのは、東海村に建設された実験炉で、1963年10月26日のことであった。それ以来、現在、世界で運転中の原子力発電所は、2013年1月1日時点で、30の国と地域において計429基で、発電容量は3億8,800万KWに達している。建設中の原子力発電所は、世界17か国で計76基、7,700万KWであり、さらに計画中の原子力発電所は、2012年1月より3基増の97基、約1億1,000万KWとなっている。一方、世界の発電電力量は、エネルギー白書2012によると、約20兆KWhであり、その内約13.5%が原子力発電により発電されている⁽⁵⁴⁾。

建設中、計画中の原子力発電所は、既設の原子力発電所の多い、米国、フランス、日本、ロシア、以外にも、中国、韓国、インド、アラブ首長国連邦、トルコ、ベトナム、インドネシアなどの新興国に多く、世界中では今後も、急成長する国々のエネルギーを支えるため、原子力発電が増加を続けると考えられる。

日本で稼働している商用原子力発電所は全て、水を減速材として使用する軽水炉であり、原子炉冷却材、遮蔽材、減速材、タービン駆動蒸気など様々な形で水を使用している。水は多くの場所で金属材料と接

しており、腐食防止は極めて重要である。また水中の不純物の放射化や水中の放射性物質によるシステムの放射能汚染を防ぐためにも、水の浄化は極めて重要であり、各所でイオン交換樹脂が使用されている。日本で稼働している軽水炉には、沸騰水型原子炉 (BWR) と加圧水型原子炉 (PWR) の2種類がある。次に、それぞれのタイプの原子力発電所におけるイオン交換樹脂の役割とその進歩を紹介する。

【加圧水 (BWR) 型原子力発電所】

BWRは、アメリカのGEが開発し、国内では東芝と日立製作所が製造しており、東京電力、東北電力、中部電力、北陸電力、中国電力などが採用している。日本の最初のBWR発電所は、日本原子力発電敦賀発電所であり、1970年3月から営業運転に入った。

BWRでは原子炉の熱で水を直接加熱して蒸気を発生し、タービンを回すことにより発電することが特徴となっている。代表的な1,100MWの沸騰水型 (BWR) 原子力発電所の系統図の例を図6.38に示した。

蒸気は原子炉で発生し、タービンを回した後、海水

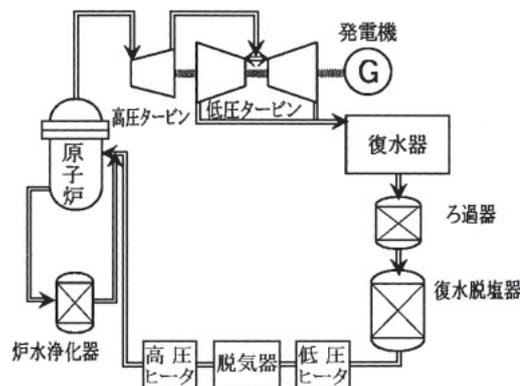


図 6.38 加圧水 (BWR) 型原子力発電プラント概念図⁽¹⁶⁾

表 6.5 BWR 主要イオン交換装置一覧⁽⁵⁶⁾

名称	復水脱塩器	原子炉水 浄化系	燃料プール 浄化系	廃液脱塩器
設置目的	復水浄化および 不溶性金属除去	原子炉水の浄化	燃料プール水の 浄化	プラント回収水の浄化
樹脂種類	ゲル型強酸性および強塩基 性イオン交換樹脂	粉末状イオン交 換樹脂	粉末状イオン交 換樹脂	ゲル型強酸性および強 塩基性イオン交換樹脂
カチオン 樹脂量	4.2 m ³ /塔	17 kg/塔	17 kg/塔	3.4 m ³ /塔
アニオン 樹脂量	2.6 m ³ /塔	17 kg/塔	8.6 kg/塔	3.7 m ³ /塔
塔数	10 塔	2 塔	2 塔	1 塔

で冷却され再び水に戻り（復水）原子炉への給水として使用される。原子炉への給水に不純物が含まれていると、材質の腐食の原因となり、また水中の不純物が放射化され、系内の放射線濃度を上昇させることにつながる。このため大量の復水を脱塩処理するために、イオン交換樹脂が充填された復水脱塩器が極めて重要な役割を果たしている。その他、原子炉水浄化系、燃料プール浄化系、廃液脱塩器にイオン交換樹脂が使用されている。これら主要なイオン交換装置の一覧を表 6.5 にまとめて示した⁽⁵⁶⁾。

使用されるイオン交換樹脂は当初、米国製の製品が使用されたが、原子力発電所の国産化率の向上の目標の下、イオン交換樹脂についても国産化の開発検討が行われ、1972 年には国産のダイヤイオンの原子力発電所用イオン交換樹脂の納入が開始された。また、BWR では、復水中にクラッドと呼ばれる、微量に発生した不溶性の金属の腐食生成物が含まれ、これを除去することが原子炉の冷却系を低放射線量で保つために非常に重要となっている。最近では、このクラッド除去に優れた国産の新規樹脂などが開発され、原子炉の安全運転に寄与している^{(57) (58)}。

【沸騰水（PWR）型原子力発電所】

PWR はアメリカのウェスチングハウス社が開発し、国内では三菱重工が製造し、関西電力、四国電力、九州電力、北海道電力などが採用している。日本で最初の PWR 発電所は関西電力美浜原子力発電所 1 号機であり、1970 年 11 月から営業運転に入った。

PWR では原子炉内の冷却水を高温・高圧の状態（1 次系）にして、蒸気発生器に送り、蒸気発生器で別系統（2 次系）の水と熱交換し、2 次系の水を沸騰させて蒸気を作り、タービンに送って発電するのが特徴である。BWR ではタービンを回す蒸気は原子炉で発生したが、PWR では蒸気は蒸気発生器で発生するため、タービンを回し発電する系統は放射性物質とは切り離

されており、2 次系と呼ばれている。代表的な 1,160 MW の PWR の系統図の例を、図 6.39 に示した。

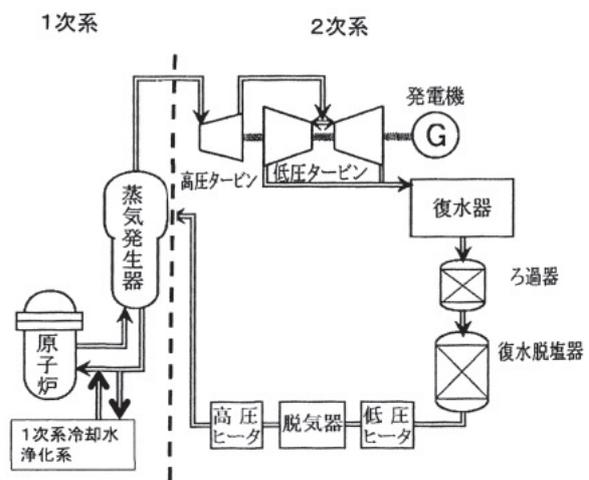


図 6.39 沸騰水（PWR）型原子力発電プラント概念図⁽¹⁶⁾

PWR の 1 次系では高温高圧下、水で原子炉の熱を蒸気発生器に伝えており、腐食防止と中性子制御のため、ホウ酸とリチウム-7 を含む水溶液が使用されている。このため、1 次系では、浄化系にはリチウム-7 型の強酸性陽イオン交換樹脂が、OH 型の強塩基性陰イオン交換樹脂と混合して使用されているのが大きな特徴である。

PWR でも当初は米国製のイオン交換樹脂が使用されていたが、国産化の検討が行われ、海外品に劣らないイオン交換樹脂が開発され、慎重な試験の結果、1970 年から国産のダイヤイオンが使用され始め、間もなく、国内の PWR の 1 次系のイオン交換樹脂は全てが国産品が採用されることになった。原子力発電所に納品されるイオン交換樹脂は、金属含量や再生率、反応速度、樹脂からの溶出物などに特別の規格が決められ、厳密に管理されて製造、納品されている。PWR における主要なイオン交換樹脂の使用例を表 6.6 に示した。

表 6.6 PWR 主要イオン交換装置一覧⁽⁵⁶⁾

名称	復水脱塩器	陽イオン脱塩器	1次冷却材 浄化系	使用済燃料ピット 浄化系	廃液脱塩器
設置目的	復水浄化 および 不溶性金属除去	1次冷却水中の リチウム除去	1次冷却水の イオン成分除去	燃料プール水の 浄化	プラント回収水の 浄化
樹脂種類	ポラス型 強酸性および 強塩基性イオン交換樹脂	ゲル型 強酸性陽 イオン交換樹脂	ゲル型強酸性陽イオン交換樹脂 および 強塩基性陰イオン交換樹脂		
カチオン 樹脂量	7.4 m ³ /塔	570 L/塔	250 L/塔	580 L/塔	100 L/塔
アニオン 樹脂量	3.45 m ³ /塔	—	600 L/塔	1,420 L/塔	240 L/塔
塔数	6 塔	1 塔	2 塔	2 塔	1 塔

6.6.4 復水脱塩器の最先端技術

PWR では 2 次系は原子炉と切り離されており、2 次系の水処理は火力発電と全く同じであり、発電機のタービンを回した後の復水の腐食防止は、当初リン酸処理が施されていた。しかし、美浜原子力発電所 1 号機などの蒸気発生器に想定外のピンホールが発生し、その原因が局所的なアルカリ濃縮にある可能性が指摘され、PWR の復水処理には、揮発性のアンモニア系の薬剤を添加する方法が採用されるようになった。同時に、PWR にもイオン交換樹脂による復水脱塩器が導入されることになった。

この復水脱塩器の水質の要求値は ALAP（可能な限り低く）の思想から極めて厳しく（Na：0.02ppb 以下、Cl：0.05ppb 以下）、従来の混床式脱塩装置では対応できなかった。それは、復水にはアンモニア等が含まれており、これが陽イオン交換樹脂中に微量に残留している Na 等の陽イオンを追い出す効果があり、処理水中に Na を漏出するためである。これを防ぐためには再生後の樹脂中の Na の量を極限まで下げる必要があり、イオン交換樹脂の再生率を上げる方法の検討が行われた。その結果国産技術による、2 段コレクター法が開発され、1976 年に世界に先駆け特許出願された⁽⁵⁹⁾。

混床式で使用された混合樹脂は、逆洗で陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂に分離されたあと再生されるが、その際、陰イオン交換樹脂層に混合した陽イオン交換樹脂は、苛性ソーダによる再生時に、Na 形になってしまい、この樹脂が次の脱塩サイクル時に処理水中に Na が放出される原因となる。

2 段コレクター法は、図 6.40 に示すように、「逆洗 & C 樹脂再生塔」において逆洗分離後の陰・陽両イオン交換樹脂の混合層界面付近の上部と下部に設置された 2 本の樹脂移送管を利用する方式である。混合ゾーンより上に設置された移送管から、混合ゾーンの上部にある陽イオン交換樹脂を含まない陰イオン交換樹脂を、陰イオン交換樹脂再生塔である「A 樹脂再生塔」に移送する。次に、混合ゾーンより下に設置された移送管から混合層の樹脂を「予備槽」に移送する。残った陰イオン交換樹脂を含まない陽イオン交換樹脂はこのまま再生される。

次に、陰イオン交換樹脂再生塔で再生された陰イオン交換樹脂は、「逆洗 & C 樹脂再生塔」で再生された陽イオン交換樹脂と混合されて「脱塩塔」へ送られる。予備槽へ移送された混合樹脂は、次の再生時に、陽・陰混合樹脂の分離前に、「逆洗 & C 樹脂再生塔」へ返送され、「脱塩塔」から送られて樹脂と合わせて、逆洗分離される。

この方法は、1980 年に三菱化成・四日市工場の超高臨界圧ボイラーの復水に 60m³/時の初の実証プラントが設置され、効果を実証したのち、米国電力研究所（Electric Power Research Institute：EPRI）の 1987 年のワークショップ（6th EPRI Workshop on Condensate Polishing and Water Purification in the Steam Cycle）でも紹介され、日本の技術に強い関心と呼んだ^{(60) (61)}。

本方法と同様な効果を目的とした方法には、陽イオン交換樹脂の再生後、NH₃ 溶液で処理して、残留した Na を追い出す方法（アンモネックス法）や、混合

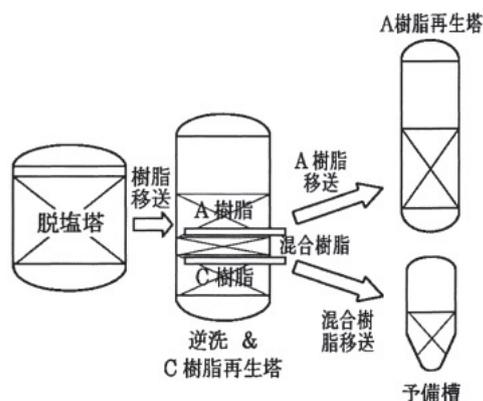


図 6.40 2 段コレクター法による混合樹脂の分離再生方法⁽¹⁶⁾

樹脂の分離を濃厚苛性ソーダ中で、比重分離で行う方法（セプレックス法）などがあったが、いずれも多量の薬剤を要する問題があった。二段コレクター法は、追加の薬剤を全く必要としない、クリーンで経済的、かつ運転管理が容易な画期的な方法である。

本方式の再生装置は、PWRの実機には、1984年に世界で初めて九州電力川内原子力発電所1号機に採用され、オルガノにより設置された。本方式の採用後には、復水脱塩器の処理水純度は、Na濃度が0.01ppbから0.005ppbに、Cl濃度は、0.1ppbから0.02ppbへと大幅に減少した⁽⁶²⁾。

その後、この再生方式は日本の全てのPWR型原子力発電所の復水脱塩装置に採用され、BWR型原子力発電所や、火力発電所の復水脱塩装置にも採用が進み、発電所の復水の水質向上と安全運転に貢献している⁽⁶²⁾。

6.6.5 原子力エネルギーを日本はどうするか

太陽エネルギーは太陽の核反応エネルギーの地球へのお裾分けである。殆どこのエネルギーだけを頼りに、地球上の人類は何十万年以上も生き延びてきた。ごく最近になって、いわば過去の太陽エネルギーの貯蓄である石炭や石油を手に入れ、文明は急速に発展し人口も急増してきた。しかしこの過去の地下の貯蓄を地上にとり戻したことにより、何億年もかかって減少してきた、地球上の二酸化炭素濃度は、上昇傾向を辿ることになり、現在の地球の環境に不測の影響を与える可能性も出てきている。

また、不公平なことに、地球に貯蓄されたエネルギーは地域的に偏在しており、国家間の貧富の理由の一つとなり、しばしば武力による争いの原因ともなっている。残念ながら、日本は太陽の貯蓄資源には恵まれない国であり、現在の経済活動と生活を支えるため、毎年大量のエネルギーを海外から購入している。

さらに、貯蓄された太陽のエネルギーは有限であり、現在のペースで消費し続ければ、僅か数百年単位で、これらの埋蔵エネルギーが枯渇するのは確実と思われる。海外から購入できる間はまだ良いが、資源が不足してくれば、金銭で購入することも次第に難しくなることも予想される。

一方、原子力エネルギーは宇宙から地球への贈り物であるともいえる。大量のエネルギーを放射し続ける太陽の様に、核反応エネルギーを使いこなせれば、地球が潜在的に持つエネルギーは無限に近くなる。勿論、核反応に伴う連鎖反応と放射線の問題は深刻な脅威であり、十分と信じる安全を目指していても、多く

の人が予想もできない事故が起こることは、3.11の事故で十分に認識された。今後、出来る限りの状況を想定した研究開発と対策が進み、ある程度以上の事故を防げる確率は、99.999...%と向上していくのは間違いないが、それでも、原子力に拘わらず、100%の安全を保証できる技術は今後も出てこないと思われる。

今、エネルギー問題が、決断すべき大きな問題として、日本に課されている。ここで述べたように、原子力エネルギーを活用することにより、化石エネルギー資源の不足する日本をエネルギー大国とする技術の基礎が、日本には世界の中でも極めて最高水準で備わっている。原子力産業で先進企業であった米国の企業の原子力事業は、既に実質的に日本企業の傘下であり、今や世界の原子力産業は、日本とフランスが主導権を持てる状況にあると言っても過言ではない。

一方、日本は核兵器を放棄している。これは今後とも死守すべき主張である。しかしながら世界の核廃絶は一向に進まず、国際政治の中で核の保有の有無は非常に大きな影響力を持っているのが現実である。また、原子力発電と核兵器には、密接な関係があることは紛れもない事実であり、もし日本が原子力エネルギーをも放棄すれば、戦争抑止力としての核問題からも一層遠い位置に置かれる危険性が極めて高いことも念頭に置くべきであると思われる。

もし、日本の国土で1億を超える国民の経済活動と生活を支えるために、原子力エネルギーが必要だとすれば、また、世界の70億人を超え、2050年には90億人にも達すると予測される地球の急増する人口を支え、発展途上国の生活の質の向上の欲求にも応えるために原子力エネルギーが不可欠だとすれば、それを最も安全・確実な方法で開発・推進できるのは、あの過酷な経験を貴重な教訓と出来る日本人が最も適した国民である可能性はないだろうか。

核廃棄物の処理を含め、今後も様々な議論が行われると考えられるが、数十年、百年単位の先を見通した議論が冷静に行われることを期待したい。

同時に、エネルギーの安定確保は国家の根幹に関わる問題である。世界のエネルギー事情に予期せぬ状況が生じた時、その危機を乗り越えるための、最善の手段の選択肢を提供できるように、常に最善の備えをしておくことが、技術に携わる者の責任であると信じる。

6.7 塩ビ樹脂にもイオン交換樹脂：電解用塩水の精製

苛性ソーダはアルミニウムやガラスの原料に、そして塩素は塩化ビニルの原料や、水道水の殺菌剤などに

使用されていることはよく知られているが、その他にもプラスチック、繊維、パルプ、アルミニウムや鉄鋼、石油精製など、幅広い製造業において重要な基礎化学原料となっている。この苛性ソーダと塩素は食塩の電気分解で製造される。食塩電解は、当初は水銀を電極に用いる水銀法によって行われていたが、1970年代に問題が顕在化した水俣病を契機として、水銀を使用しない隔膜法またはイオン交換膜法に転換され、さらに、アスベスト膜を用いる隔膜法もアスベストによる悪性中皮腫の問題などから、最終的にはイオン交換膜法に転換されている。

イオン交換膜法への転換は世界の中で日本が最も進んでいる。1975年に世界で初めて、イオン交換膜法による食塩電解設備が、旭化成の自社技術により延岡工場稼働した。その後、旭硝子や徳山曹達も独自の技術を開発し、日本では、1999年10月には、世界に先駆け、全ての食塩電解装置がイオン交換膜法になった⁽⁶³⁾。

6.7.1 電解用塩水の2次精製装置：Ca、Mgの除去

原料の食塩（塩化ナトリウム）は、主に輸入岩塩が用いられるが、これには、Ca、Mg、Sr（ストロンチウム）などの硬度成分が含まれている。イオン交換膜法においては、これらの金属陽イオンもNaイオンと同様に陽イオン交換膜の中を移動するが、陽イオン交換膜の中は強アルカリ雰囲気になっているので、不溶性の水酸化物として膜中に沈着してイオンの透過を阻害し、電圧上昇を招き、さらには膜の破損をも引き起こすことになる。食塩電解用の飽和塩水は、原料岩塩の種類により多少は異なるものの、通常Ca+Mgが5,000 $\mu\text{g}/\ell$ 以上、Srが1,000 $\mu\text{g}/\ell$ 以上含まれているが、イオン交換膜法の食塩電解では、これらをそれぞれ、20 $\mu\text{g}/\ell$ 程度以下の濃度とすることが要求されている。

キレート樹脂と呼ばれるイオン交換樹脂を使用すれば、この濃厚NaCl中からの、Ca、Mgなどの除去も可能となる。通常の陽イオン交換樹脂は、Na、Ca、Mgなどの陽イオンとほぼ同様に反応し、濃厚なNa中の微量なCaやMgを除去することは難しい。しかし、Ca、Mgなどのアルカリ土類金属に選択性のある、例えば、図6.41に示した、イミノジ酢酸型のキレート性の官能基を付けたキレート樹脂を使用すれば、濃厚なNa中の微量のCaやMgの除去が簡便に可能となる。この方法は、凝集沈殿などによる岩塩の粗精製である1次精製に対して、塩水の2次精製と呼ばれている⁽⁶⁴⁾。

このイミノジ酢酸型のキレート樹脂は元々水銀含有排水の水銀除去を主目的に開発されたが、水銀含有排水の大きな発生源の一つである、水銀法食塩電解装置の減少と共に、このキレート樹脂の需要は急減していく。その製品が、水銀法に代わり登場したイオン交換膜法食塩電解装置の精製プロセスに使用する必須のキレート樹脂として、復活するチャンスを得た訳である。

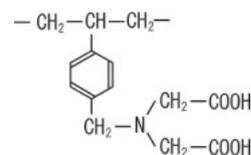


図 6.41 イミノジ酢酸型キレート樹脂の構造

世界に先行してイオン交換膜への転換の必要性に迫られた日本の電解槽メーカーの要請により、塩水精製に適したキレート樹脂の開発検討が行われた。電解用の塩水精製では、キレート樹脂は、30%を超える濃厚食塩水中で使用され、さらに、脱塩水、および再生剤で処理されるサイクルを繰り返すため、非常に大きな浸透圧の差を受けることになり、樹脂の膨潤、収縮に対する高い強度が必要とされる。このため、従来の廃水用の樹脂では耐久性が不足しており、樹脂の多孔性や、架橋の仕方、官能基の導入方法等の検討が行われ、過酷な条件でも破碎せず、長期間の使用に耐える新規な国産キレート樹脂が開発された。

イオン交換膜法への転換が世界に先駆け、非常に迅速に進んだのは、環境問題からの必要性があったのは勿論であるが、水銀法時代の技術の産物である、廃水用のキレート樹脂が既に存在したため、過酷な使用条件に耐える改良製品を比較的短時間に提供できたことが、イオン交換膜法の技術の開発が加速したことも大きく寄与している。旧来の水銀法の廃水処理に使用されていたキレート樹脂が、水銀法に代わって誕生したイオン交換膜法で、原料塩の精製のために使用され、新技術の開発を加速したことは、技術の継続性や新展開の見地から、非常に興味深いことと思われる。

この電解食塩精製装置は、日本錬水がキレート樹脂プロセスを担当して、旭硝子と共同で開発し、世界で初めて、1978年に旭硝子（関西）に納入された。現在、イオン交換膜法の食塩電解装置には、全て塩水2次プロセスが設置されており、世界のイオン交換樹脂メーカーのキレート樹脂が、年間数百 m^3 規模で使用されている⁽⁶⁰⁾。



図 6.42 塩水 2 次精製工業装置の外観 (51)

6.7.2 電解用塩水からの硫酸根除去装置

イオン交換膜法食塩電解の不純物は、Ca、Mg、Srのみではない。原料食塩中には、微量の硫酸ナトリウム（芒硝）が含まれており、塩水の循環使用を繰り返すと、この硫酸塩は電気分解されないの、系外に排除されずに系内を循環し蓄積してくる。濃度が高くなった硫酸塩は、Ca や Mg と反応して沈殿し、電解装置のイオン交換膜を劣化・損傷するだけでなく、電解電流効率も低下させるので、一定濃度範囲内に制限する必要がある。このため従来は、原料塩の段階で炭酸バリウムなどを添加して、硫酸バリウムとして沈殿除去する方法が採用されていた。

しかしこの方法は、バリウム塩が高価であることや、バリウムの毒性による 2 次公害が懸念される等の問題点があった。さらに、電解槽で副生する塩素酸塩も食塩水の循環使用に伴い蓄積して電流効率を低下させると共に、イオン交換膜の劣化、装置・配管機材の腐食の原因となるので除去することを望まれていた。

電解装置の合理化を図る苛性ソーダ・塩酸メーカーからの依頼が 1993 年にあり、濃厚食塩水中の、微量の硫酸塩を除去することが、工業的規模で実用的に可能であるかの詳細な検討が、電解槽メーカーとの緊密な連携の下、イオン交換樹脂メーカーと水処理会社で開始された (65) (66)。

陽イオンと陰イオンの両方の交換基をもつ、両性イオン交換樹脂を使用すれば、食塩と硫酸ソーダを分離できることはイオン交換技術者には知られていた。この樹脂は、スネーク・ケージ樹脂と称して 1957 年から米国で製品化されていた。しかし樹脂内の樹脂内の陽イオン交換基と陰イオン交換基の比率が正確に 1 : 1 ではなく、食塩と芒硝の分離性が実用的に十分ではなかった。ここで、三菱化学が 15 年以上前に特許出願していた技術が復活した。この樹脂は 1 分子内にアンモニウム基とカルボン酸基を持つ、N, N-ジメチルグリシン基を交換基に持つ両性樹脂であり、食塩と硫

酸ソーダ（芒硝）との分離性は実用的に十分であるが確認された (67)。

三菱化学で工業的に試作された樹脂は、酸化性物質を含む濃厚塩水中で使用すると、樹脂の酸化と膨潤収縮による体積の変化により、樹脂の劣化が予想以上に激しい問題があることが判明した。

樹脂メーカーにおいて、分離性を損なわず、樹脂の強度を改良する検討が行われ、樹脂の架橋度、多孔性、粒度分布などの最適化の結果、本目的に最適の樹脂が開発された。食塩電解用塩水の精製用に特別に設計された、両性樹脂 DSR 01 を用いることにより、塩化ナトリウム溶液から、硫酸塩、塩素酸塩の除去が可能となることが長期試験で実証された。検討開始後約 2 年が経過していた。この間の樹脂の開発検討については、4.7 に詳しく記した。

両性樹脂 DSR 01 による、実際の工業装置の食塩電解液中の 3 成分の分離例を図 6.43 に示す。DSR 01 を充填したカラムに、食塩電解液を間歇的に注入し、水で展開し、カラムからの流出液の SO_4 、 ClO_3 を分画することにより、 SO_4 、 ClO_3 を選択的に除去することが可能である。 ClO_3 （塩素酸イオン）は、食塩の電気分解中に副生する酸化性の強い有害物であり、従来は還元剤などを添加し除去されていたが、本装置の導入により、原料から持ち込まれる SO_4 と共に除去することが出来るようになった。

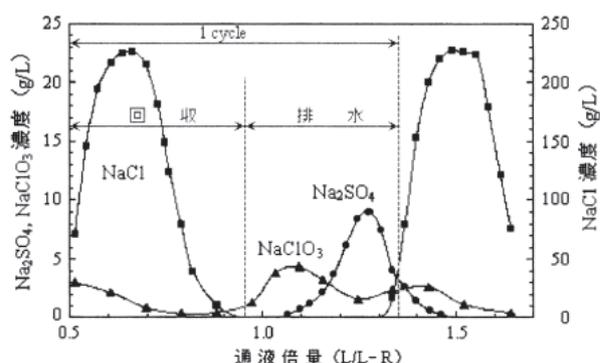


図 6.43 両性樹脂 DSR01 による、Cl、 SO_4 、 ClO_3 の分離 (16)

このプロセスは、三菱化学と日本錬水が共同で開発し、1995 年に世界で初めて、三菱化学・黒崎事業所に設置され、引き続いて、世界最大級の東ソー南陽工場の食塩電解装置を含む、鹿島電解、ヴィテック、昭和電工、旭化成、関東電化、日本軽金属など多数の工場の食塩電解装置に設置された。本装置の設置前までは、循環する食塩水の一部をブローして、蓄積する芒硝を除去していたが、両性イオン交換樹脂による脱芒

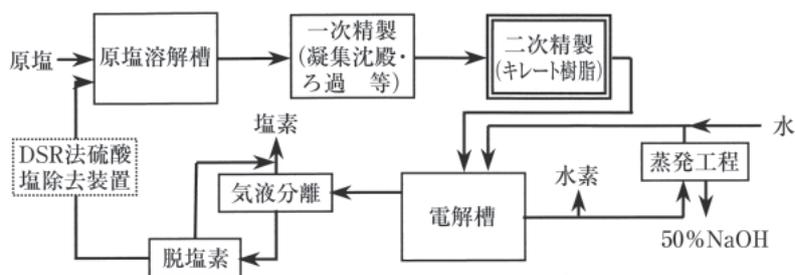


図 6.44 イオン交換膜法食塩電解におけるイオン交換樹脂による精製⁽¹⁶⁾

硝装置の設置後は、食塩のロスが減り、塩素酸による設備の劣化も減少し、運転コストが低減することが確認されている⁽⁶⁶⁾。

キレート樹脂による塩水2次精製装置と、両性樹脂による塩水脱芒硝装置を組み込んだ、イオン交換膜法食塩電解装置のフローを図 6.44 に示した。

イオン交換膜方式の電解装置への切り替えは、世界中で日本が最先頭を進んでいる。また、この食塩電解装置に使用される、イオン交換膜は、日本の旭化成と旭硝子が世界を支配している。また、キレート樹脂による塩水2次精製装置は日本で最初に導入され、日本の技術がリードしており、さらに、両性樹脂による塩水の脱芒硝装置は、日本で開発され日本で導入が始まった装置である⁽⁶⁵⁾。

世界の食塩電解装置は、このような要素技術に支えられ、日本の旭化成と、旭硝子の技術を引継いだ、クロリンエンジニアズ株式会社が業界をリードしている。これらの日本の先進性は、不幸にも日本が水銀公害問題の先進国であったことにも関係している。この大きな犠牲を伴って得られた貴重な技術を、今後とも世界に伝搬していくことは日本の産業技術界に課せられた責務でもあるとも考えられる。

6.8 クラフトパルプ 蒸解薬品中の塩化物を除去してリサイクル

紙パルプ産業は、エネルギー・資源の大量消費産業の一つである。紙の大部分は木材を原料として、クラフトパルプから生産される。クラフトパルプの生産工程では、木材チップにサルファイドイオン (S^{2-}) を含む苛性ソーダ溶液 (白液) を加え高温で反応させて蒸解し、リグニンなどのパルプ以外の成分を取り除く。分離されたパルプ成分は、漂白工程を経てパルプとなり、製紙工程に回される。一方、多量のリグニンを含む薬液 (黒液) は、薬剤を再利用するため回収工程に送られる。

回収工程では、パルプを分離洗浄した後の黒液は濃度が約 15% まで低下しているため、約 70% まで加熱

濃縮された後、回収ボイラーに噴射され、リグニンなどの有機物を燃焼させる。回収ボイラーで発生する熱と蒸気は、発電、紙の乾燥、その他の工場内のエネルギーとして有効に回収される。

回収ボイラーで黒液を燃焼させる際に発生する灰はボイラーのダスト口に設置された電気集塵機 (EP: Electrostatic Precipitator) によって補足される。この捕捉された灰を“EP 灰”と呼ぶ。この EP 灰は燃焼された残渣と共に水に溶解され緑液 (スメルト) となり、生石灰を加えて、蒸解液である白液とされ、再び木材チップの蒸解に使用される。最近のシステムでは、この回収工程における薬品の再利用率は 98% を超えており、新薬品の補充は最小限に抑えられた状況で運転されている⁽⁶⁸⁾。

蒸解に使用される白液は、NaOH と Na_2S からなるが、チップには、木材の種類や産地により含量の差はあるが、カリウム (K) や塩素 (Cl) が含まれており、黒液の回収工程ではこれらが徐々に濃縮される。黒液中の K や Cl の濃度が高くなると、回収ボイラで燃焼させる際、灰の軟化溶融温度を下げ、ボイラ内の加熱器管等に付着しやすくなり、運転時間と共に加熱管等に堆積し、燃焼ガスの流れを阻害し熱効率を下げることになる。また、K や Cl は特に高温部位で材質の腐食を促進するという悪影響を及ぼす。これらを避けるため、現状では EP 灰の一部を工程外に抜き出して廃棄することにより、K や Cl の濃度をそれぞれ、約 10 重量%、5 重量%程度以下に保ち、過度の濃縮を防いでいる。しかし、EP 灰には蒸解に必要な Na や S 分を多く含み、工程外に廃棄することは薬品コストの大きなロスにつながり、対策が求められていた⁽⁶⁶⁾。

水処理エンジニアリング会社が、製紙会社の依頼を受け、両社で共同して検討を行った結果、イオン交換樹脂を用いることにより、EP 灰から、K と Cl を選択的に除去するプロセスが開発された。図 6.45 にクラフトパルプの製造工程の概要を示した。図の右下にある脱 Cl・脱 K 装置によって、黒液の回収ボイラからの EP 灰から、イオン交換樹脂により Cl と K を選

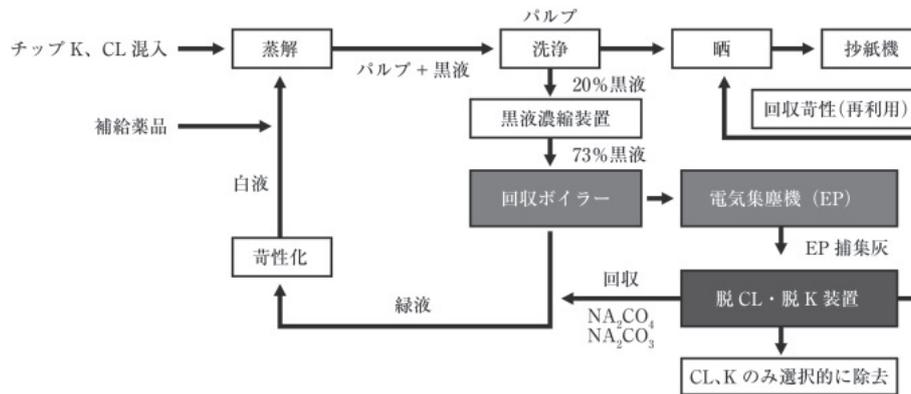


図 6.45 クラフトパルプの製造工程概要と脱 CL、脱 K 装置⁽⁶⁹⁾

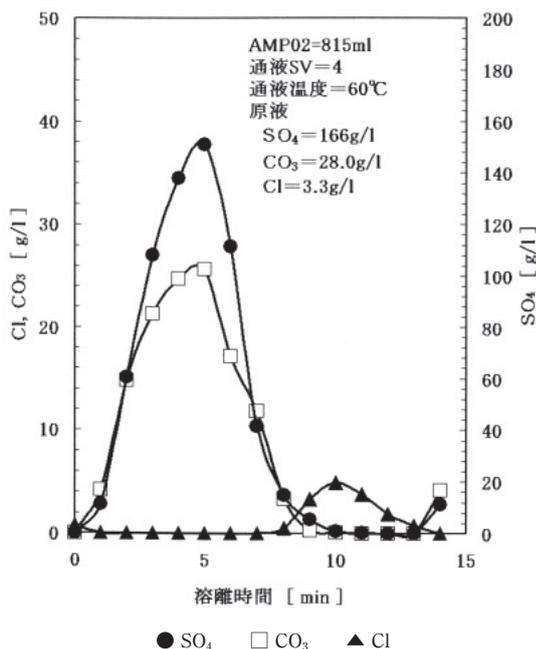


図 6.46 両性樹脂 AMP02 による SO₄, CO₃ と Cl の分離⁽¹⁶⁾

択的に除去することにより、EP 灰の工程外への排出によるロスを避けている。

両性樹脂による、Na₂SO₄、Na₂CO₃ と NaCl の分離の原理を図 6.46 に示した。Cl は SO₄ や CO₃ より遅れて流出するため、この部分を分画することにより Cl を選択的に除去することができる。図 6.47 にイオン

交換樹脂による EP 灰中の脱 Cl・脱 K 装置の概要を示した。脱 Cl 塔では、両性樹脂 AMP02 を用いて、Cl を選択的に除去している。また、脱 K 塔には強酸性陽イオン交換樹脂が使用され、Na 型のイオン交換樹脂で K の除去を行っている。

世界で初めてのこの工業プロセスの誕生は、ニーズとシーズの偶然の出会いであった。製紙メーカーでは、省資源やクリーン化の観点から、Cl と K を選択的に除去する技術を求めている。一方、水処理メーカーは、イオン交換樹脂の新たな応用用途の開発を探求していた。水処理メーカーでは、両性イオン交換樹脂を用いて、硫酸ナトリウムから、塩化ナトリウムが原理的に分離できることは分かっていた。この両社の担当者がたまたま技術交換会で出合ったことから、具体的な検討が 2000 年頃から開始された。

両社の担当者が、基礎情報を交換し検討した結果、両社が正式に共同開発研究に入った。イオン交換プロセスのシーズを持つ日本錬水と、EP 灰精製のニーズを持つ北越製紙（現北越紀州製紙）とが、密接に協力して共同研究開発した結果、クラフトパルプの製造プロセスの特徴を巧みに利用した、EP 灰中から K、Cl を選択的に除去する工業的な方法を開発することができた。

この新しいプロセスは、『イオン交換樹脂法・脱 Cl

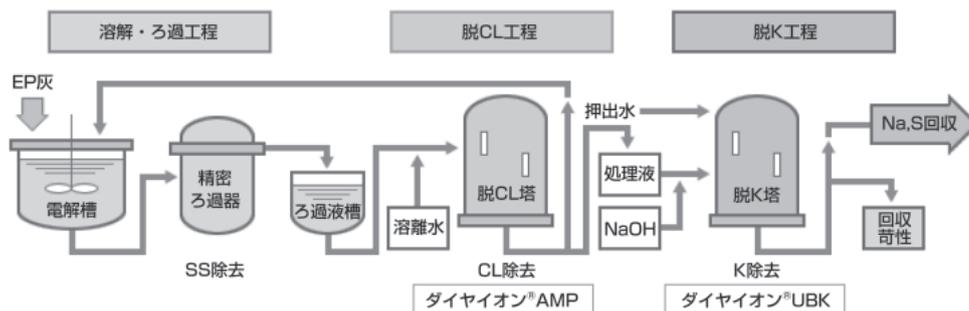


図 6.47 イオン交換樹脂による EP 灰中の脱 Cl・脱 K 装置⁽⁶⁹⁾

脱K装置』の第一号機として2004年1月に、北越製紙新潟工場に納入され、引き続いて日本の最大手製紙会社の、日本製紙株式会社岩国工場や、王子製紙株式会社富岡工場に納入された。このプロセスの導入により、蒸解用の薬液補給量が削減され、ボイラの定修洗浄回数が減り、連続運転期間が延長された。さらに、ボイラの過熱管寿命が延長し、ボイラの熱効率が維持され、使用燃料の低減が達成できたと報告されている⁽⁶⁸⁾。

このプロセスは、2010年度の『紙パルプ技術協会・佐々木賞』を受賞した。今後、国内外のクラフトパルプ工場への更なる普及と、業界の省エネルギーと環境負荷の低減への寄与が期待される。

6.9 日本が輸出する天然資源・ヨウ素の採取・製造

ヨウ素は人間の体に欠くことのできない重要な元素の一つであると同時に、レントゲン造影剤や医薬品をはじめ、ハイテク産業や農業、食品分野など幅広い分野で利用されている希少資源である。世界のヨウ素の生産量は年間3万トン強であり、日本はその約1/3を生産し、チリに次いで世界第2位のヨウ素産出国である。また、日本の生産量の約8割は輸出されており、資源の少ない日本には珍しい、貴重な輸出鉱物資源となっている。

日本では、ヨウ素は天然ガス田の地下かん水から採取されており、約8割が千葉県で、残りが、宮崎県や新潟県で生産されている。千葉県に広がる水溶性天然ガス鉱床とは、約200万年以上前にできた地層中に、天然ガスと共に塩分を多く含んだ地下水層のことで、この地下水がかん水と呼ばれている。

この地下水層の成り立ちは、古代の海底にヨウ素を含む海藻や他の有機物が土砂とともに堆積したものといわれており、これらに含まれていた海藻中のヨウ素分が長い年月のうちに濃縮され、現在のヨウ素の起源となったものと考えられている。かん水の塩分濃度はほぼ海水と同じであるが、ヨウ素濃度は海水の2,000倍近くの100ppm前後もあり、これだけのヨウ素が天然に濃縮されている地域は世界的にもめずらしく、その結果、ヨウ素の世界生産の約3割がこの地域で生産されるようになっている。

日本でヨード製造が事業化されたのは、1887（明治20年）頃であり、非常に長い歴史を持っている。当時の生産量はごく限られており、その後、日清戦争、日露戦争、第一次世界大戦による特需により、千葉県を中心にヨード事業の発展があったが、それも一時的

であり、本格的にヨード事業が興隆したのは、1950年に勃発した朝鮮戦争による特需で、世界的にヨウ素需要がひっ迫した時期であった⁽⁷⁰⁾。

地下かん水中のヨウ素はヨウ化ナトリウムの形で存在するが、このヨウ素の採取にもイオン交換樹脂が活躍している。従来は、硫酸添加・活性炭吸着法が使用されていたが、日本瓦斯化学の依頼を受け、オルガノが1955年から共同研究し、イオン交換樹脂法の基本技術を開発した。その後、1961年に日本天然ガス興業からこの技術を採用する提案があり、本格的な工業化検討が行われ、1963年に同社千葉第2工場に世界で初めてイオン交換樹脂法の1号機が建設された⁽⁴⁾。

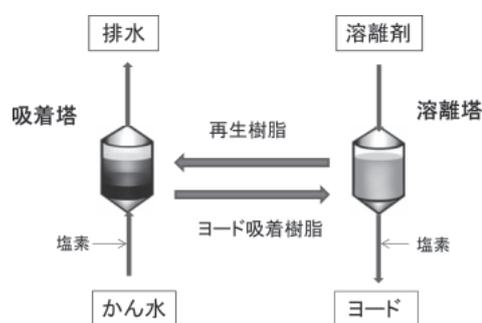


図 6.48 イオン交換樹脂法によるヨウ素の採取⁽⁷⁰⁾

イオン交換樹脂法はヨウ素を塩素で酸化してポリヨウ素陰イオンに変えて陰イオン交換樹脂でイオン交換する方法である。イオン交換樹脂方法の概略を図6.48に示した。遊離ヨウ素を含むかん水を樹脂塔に上向流に流して吸着させ、ヨウ素が飽和吸着した樹脂を下部から抜き出して溶離する方法である。イオン交換樹脂により多くのヨウ素が吸着できるように、塩素、次亜塩素酸塩などで酸化して分子状のヨウ素 I_2 、 I_4 などと、ヨウ素イオン I^- を混在させて、ポリヨウ素陰イオン $I^- \cdot I_2$ 、 $I^- \cdot I_4$ などの形にして強塩基性陰イオン交換樹脂に吸着させる。一定時間かん水を通水してヨウ素を吸着したイオン交換樹脂を抜出して再生を行う。樹脂に吸着したヨウ素の溶離は、苛性ソーダ・食塩水溶液などで行い、溶離液中のヨウ素は酸化剤を加えてヨウ素を析出させ回収する。

この際、ヨウ素を吸着したイオン交換樹脂は比重が重くなるので、上向流で樹脂を流動させながらかん水を通液すると、ヨウ素を多く吸着したイオン交換樹脂ほど、塔の底部に来るため、塔の下部に集まった樹脂を順次抜き出してヨウ素を溶離し、樹脂は再生してリサイクルするという、イオン交換樹脂の特性を巧妙に利用した方法が開発され採用されている⁽⁷⁰⁾。

使用するイオン交換樹脂にも、ひと工夫が必要とな

る。ヨウ素イオンはサイズが比較的大きいため、大きな分子が吸着できるイオン交換樹脂が好ましく、また、かん水中には有機性のフミン質が含まれており、ヨウ素と一緒にこのフミン質も吸着されるので、このフミン質の吸着量がヨウ素に比べて小さく、また有機汚染に耐性の大きい樹脂が望ましい。これらの要求に応えるべく、樹脂の改良がヨウ素メーカーと協力して行われ、重合や架橋方法を改善し、架橋度を調整し、粒度分布など調整した、かん水中のヨウ素の回収専用の国産樹脂が開発され、例えば、ダイヤイオンNSA100等として供給・利用されている。

かん水からのヨウ素の主な製造方法には、他にブローアウト法がある。これはヨウ素の気化しやすい性質を利用して、気化させたヨウ素を吸収液に取り込んで抽出する方法であり、ヨウ素を抽出する工程と濃縮する工程を、1つのブローアウト塔で行え、装置を簡略化できる特徴がある。一方、イオン交換樹脂法には、原料となるかん水の量に応じて、製造設備を大規模なものから小規模なものまで対応できることや、低温かん水からのヨウ素製造に適しているといった特長があり、現在ではそれぞれの方法が製造各社により使用されている。

人間の甲状腺では、ヨードを含むホルモンが作られており、これが不足するとヨード欠乏症となり、発育不全、知能障害、その他種々の機能障害や甲状腺腫などを引き起こす。ヨウ素の1日の必要摂取量は成人で約150 μ g（わかめ約2g相当）と言われ、ヨウ素を豊富に含んでいる海藻類をよく食べる日本人は、欠乏することが少ないが、海産物に乏しい国や地域では、ヨウ素の摂取不足による甲状腺肥大や知能障害、発育不全等のヨード欠乏症が深刻な問題となっている。日本は、ヨード欠乏症に苦しむモンゴルやカンボジアなどのアジアの国などに対し、ヨード支援事業も行っている。また、ヨウ素の世界生産はチリと日本で9割以上を占め、世界の地理的に大きく偏在して生産されている。資源小国の日本にとって貴重な輸出可能な天然資源であり、一層の技術革新により出来る限り長期間維持できるよう大切にしたいものである。

6.10 産業界で活躍するその他のイオン交換樹脂の応用

イオン交換樹脂は産業界の広い分野で使用されている。ここでは我々の生活に密着した意外な用途や、産業界の秤ともいえる、分析における利用について紹介する。

【合成洗剤による湖沼の富栄養化問題の解決に寄与した家庭用軟水器】

日本では珍しいが、欧米では家庭用の水がCa、Mgを多く含む硬水である場合が多くあり、一般家庭にも、強酸性陽イオン交換樹脂を充填した、硬水軟化装置が比較的普通に設置されている。この装置は、各家庭で食塩水溶液を使用して定期的に再生するか、または、プロパンガスボンベの様に業者が使用済の樹脂塔を再生された樹脂塔と定期的に交換して使用されている。

日本では1970年代に、湖沼河川の富栄養化が大きな環境問題となったことがある。原因は急速に普及してきた合成洗剤中にビルダーとして含まれる多量のリン酸塩が排水中に放出され、これが藻や水草類の栄養となり、これらを異常発生させたためであった。リン酸塩は、洗剤の妨害成分である水中のCaやMgなどの硬度成分をブロックするために洗剤に多量に添加されていた。琵琶湖を抱え問題の大きかった滋賀県ではこのリン酸の放出量を下げたため、リン酸を含む合成洗剤の使用を禁止する規制が検討されたが、水の硬度の高い一部の地域では、洗濯の効率が落ち大きな問題が生じることが懸念された^{(71) (72)}。

これを解決したのが、イオン交換樹脂による硬水の軟水器である。滋賀県では、1979年に「滋賀県琵琶湖の富栄養化の防止に関する条例（琵琶湖条例）」が制定された。その施行を翌年に控え滋賀県では、水道水源の水質の硬度が100ppmを超える地域では、石けんの使用に支障を生じないように各戸に軟水器が無料で設置されたのであった。この地域は石灰岩地質からなる鈴鹿山地北部と伊吹山の西山麓に位置しており、軟水器の設置数量は、極めて短期間に数千台を超えるという、水処理業界でも前代未聞の事態となった。

しかしこのような思い切った対応が実り、社会的に大きな関心を惹いた富栄養化問題は急速な収束が達成された。イオン交換樹脂が、社会的な不安の解決に役立った一例である。今日では、リン酸塩に代わるゼオライト系のビルダーなどが開発され、無リン化洗剤が一般的となっている。

【分析化学で活躍するイオン交換樹脂】

正確な情報を得ることは、正しい判断をするための必要条件である。さらには、的確な情報は新しい発見や発明にもつながっていく。科学の世界において、分析は基礎となる情報を支える極めて重要な技術である。その分析化学においてもイオン交換樹脂は、陽イオンを交換する性質、陰イオンを交換する性質、その

多孔性を利用して分子の大きさを識別する能力などを生かして、各所で重要な役割を果たしている⁽⁷³⁾。

例えば、アミノ酸は生体を構成するタンパク質の構成要素であり、栄養源として、また、調味料や医薬品・化粧品などの成分として極めて重要な物質であり、その迅速で正確な分析は非常に重要な基礎技術である。アミノ酸の高速分析には、イオン交換樹脂が主要な役割を果たしている。

陽イオン交換樹脂を用いるアミノ酸分析の液体クロマトグラフィーは1958年、米国のS. MooreとW. H. Stein両博士によって報告されたのが最初である。⁽⁷⁴⁾その後、分離剤の改良、検出装置・システムの改良などが行われ、現在では2~10 μm の微小粒径イオン交換樹脂の分離剤を用い、数10分で、数10のアミノ酸が分離・分析できるようになっている。

1960年代、日本では、日立製作所などがアミノ酸分析装置を製造しており、当時は米国ベックマン社から購入した分析用のイオン交換樹脂を使用していた様であった。三菱化学は1968年頃日立製作所那珂工場から国産のアミノ酸分析用樹脂の供給の相談を受けた。三菱化学では神奈川県溝の口にあった試薬製造所に於いて、1960年頃から一般分析用の小粒径樹脂SK # 1 (74~149 μm)とSA # 100 (74~149 μm)を製造しており基本的な技術は備わっていたので、検討は順調に推移した。分析法や分析機の機種により最適な樹脂は異なるため、粒径や粒度分布、架橋度、官能基の導入量などの異なる多くのサンプルを試作し、その中の優秀なものが標準品として採用された。⁽⁵⁾

分析用樹脂の製造で最も難しいことは粒径を揃えることであった。粒度の調整方法は、逆洗水箴法によるもので、製造した小粒径のイオン交換樹脂をカラムに詰め、底部から水を上向流で流して、目的より小さい粒径の樹脂は流し出し、目的より大きい粒径の樹脂はカラム内に留め、目的の粒径の樹脂だけを集める方法であった。粒径を整えるためには、製造した樹脂を一定温度に保った静寂な室内で、超低流速の上向流で、数か月を掛けて水箴整流するという、気の長くなる様な製法も採用されていた。当時、このような方法で作った粒径10 μm 程度の樹脂の価格は、キログラム当たり100万円とも言われ、金より高価な樹脂として評判になったこともあった。

アミノ酸分析用の樹脂は、日立製作所以外にも当時アミノ酸分析計を製造していた、日本電子や柳本製作所はじめ、多くの分析機器メーカーにも採用されるようになった。樹脂の粒径も、次第に5 μm 、2 μm などの微小粒径の製品が製造可能となり、アミノ酸の分析計も、自動化、迅速化、高性能化され生化学の初期の進歩に大きく寄与した。アミノ酸の分析例を図6.49に示した。タンパク質を分解して生じた各種のアミノ酸が、短時間に芸術的ともいえる精度で分離されている。

一方、水中の各種のアニオン種が非常に簡単に分析できるようになった、画期的なイオンクロマト分析装置にも、陰イオン交換樹脂が分析手段として使われている。イオンクロマト装置は、1975年にH. Smallらが提唱した技術を、米国ダイオネクス社が世界に先駆

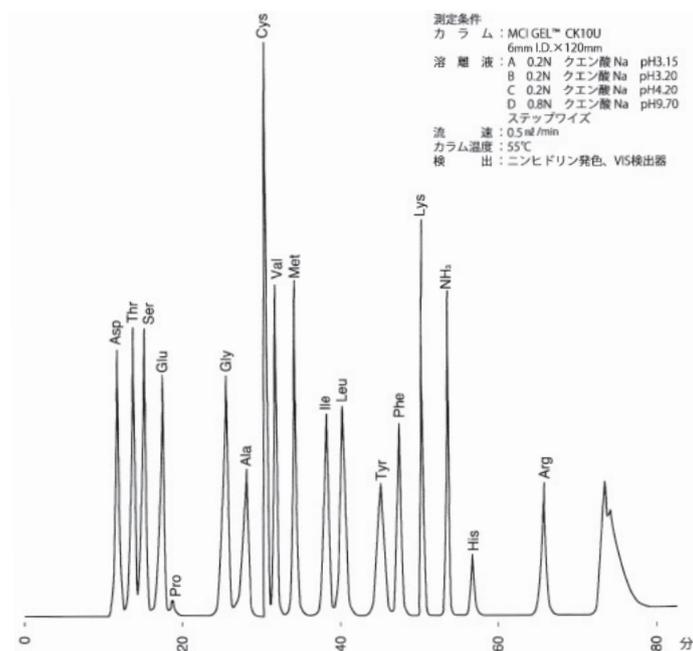


図 6.49 高速液体クロマトグラフィーによるアミノ酸の分析⁽⁷⁶⁾

け装置化した。日本でも、環境問題に関心のあった多くの会社が競って装置化を試み、それぞれ装置を開発、販売して、1970年代以降の公害・環境問題の解決に大きく寄与してきた。⁽⁷⁵⁾

イオン交換樹脂を用いた高速液体クロマトグラフィーと呼ばれる方法は、アミノ酸や陰イオンの分析以外にも、タンパク質、核酸、天然化合物、医薬品、等の分離にも広範に使用されている。また、研究開発用や、微量で有効な医薬品成分などは、分析法と同様な方法で、高速液体クロマトグラフィー法で、キログラム程度以下の少量の目的物を分離し採取することが行われる。これを、分析に対して、“分取”と呼んでおり、複雑な化合物の精製手段として重宝されている。分析・分取用途におけるイオン交換樹脂の利用を表6.7にまとめた。

このような分析や分取に使用されるイオン交換樹脂

は、粒径が2~20 μm と小さく、粒度分布が均一である等の必要があり、工業用のイオン交換樹脂とは異なる方法や装置で製造され、工業用イオン交換樹脂メーカー以外の会社で生産されるものが多いが、国産品では三菱化学が、工業用のイオン交換樹脂ダイヤイオンと共に、MCIゲルやセパビーズとして分析・分取用樹脂を1960年代から販売している。また、3.8で記述した通り、東ソーが、1970年代から、分析装置と共に、イオン交換樹脂を含む優れた分離剤を多数開発しており、世界的な事業を展開している。

[その他の利用]

イオン交換樹脂は上記の例以外にも、産業界、社会の様々な場所で使用されている。工業的な使用実績があるものに限って、その応用例を、表6.8にまとめて示した。

表6.7 分析におけるイオン交換樹脂の利用

使用するイオン交換樹脂	分離に作用する機能	実績のある分析対象例
陽イオン交換樹脂 陰イオン交換樹脂 両性樹脂 多孔性親水性樹脂 多孔性疎水性樹脂	イオン交換 イオン排除 分子フルイ(サイズ排除) 配位子交換 疎水性相互作用	アミノ酸、核酸、オリゴペプチド、 タンパク質、単糖類、オリゴ糖、 無機陰イオン(Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , ClO_4^- 等) 天然有機物(色素、香料) 有機酸、アミン、光学異性体

表 6.8 イオン交換樹脂の産業分野での応用例

用途分野	具体的用途
水処理	
水の軟化 純水の製造 高純度水の製造	硬水の軟化、Ca、Mg、FeなどのNaへのイオン交換 ボイラー用水、工業用水の製造 高圧ボイラー復水処理、原子力発電 復水処理 半導体洗浄水、液晶パネル洗浄水、医薬用水、ボトル用飲料水 等の製造
食品・食品添加物の生産	
蔗糖液の精製 廃糖蜜からの蔗糖の回収 澱粉糖・異性化糖の精製 果糖・ブドウ糖の分離 機能性糖類の分離 アミノ酸の分離・精製 核酸塩基系調味料の精製 焼酎の精製 柑橘果汁の処理 天然色素・香料の精製 機能性食品素材の精製	甘蔗糖、甜菜糖からの無機塩、有機非糖分、色素物質の除去 廃糖蜜からの蔗糖のクロマト分離による回収 澱粉糖、異性化糖からの無機塩、有機非糖分、色素物質、タンパクなどの除去 ブドウ糖と果糖の混合物のクロマト分離 キシリトール、エリスリトール等の機能性糖類のクロマト分離、精製 リジン、グルタミン酸ソーダなどの発酵液からの分離・精製 イノシン酸等、核酸塩基系調味料成分の分離精製 アルデヒドや有機酸等の不純物の除去 果汁からのクエン酸や苦味成分の除去 天然物抽出物からの色素や香料成分の吸着濃縮分離精製 カテキン、ポリフェノールなどの機能性食品素材の分離・精製
医薬品と医薬品の生産・精製	
抗生物質の精製 医薬品成分の精製 血液の浄化 服用医薬品 酵素の固定化	セファロsporin C、カナマイシン等、抗生物質の分離・精製 パントテン酸、ビタミン C、補酵素 コエンザイム Q、漢方薬成分、等の製造、精製 血液中の有害物の除去 高脂血症治療用胆汁酸吸着剤、高リン血症治療用リン酸吸着剤 高カリウム血症治療用カリウム吸着剤 ペニシリン G アシラーゼやリパーゼなどの酵素の固定化
工業用薬液の精製	
電解用塩水の精製 クラフトパルプ EP灰の回収 リン酸ピッキング溶液の精製 アニオン電着塗料の精製 クロム酸めっき溶液の精製 アルミ表面処理浴液の精製 コロイダルシリカの精製 電着塗料の精製 タングステンの精製 塩酸の精製 グリセリン類の精製 ホルマリンの精製 溶媒の脱水・乾燥	食塩電解用塩水のキレート樹脂による二次精製 (Ca, Mg, Sr の除去) 両性樹脂による脱芒硝 (硫酸塩の除去) クラフトパルプ 製造工程の EP 灰を再溶解した、濃硫酸ソーダからの、Cl と K の除去 リン酸溶液からの鉄分除去による表面処理効果の維持 電着液の不純物除去と pH 調整 めっき浴からの不純物金属の除去 アルミ表面処理浴液の硫酸からの硫酸アルミの除去 (イオンリターデーション) シリカゲルの製造時のナトリウムの除去 アニオン電着塗料からのアンモニアや塩酸、硫酸、リン酸の除去 タングステン製造におけるタングステン酸のソーダ塩からアンモニウム塩への変換 塩酸中の鉄分の除去 グリセリン、エチレングリコール類からの脂肪酸、色素成分などの除去 ホルマリン製造時のギ酸、微量金属の除去 クロルベンゼン、トルエン等有機溶剤の中の水分の除去
化学反応触媒	
ビスフェノール A の合成 メタクリル酸メチルの合成 ガソリン添加剤 MTBE の合成	イオン交換樹脂触媒によるフェノールとアセトンの反応 メタクリル酸のエステル化によるメタクリル酸メチルの合成 イソブテンとメタノールからメチルターシャールブタノールの合成触媒
排水処理・有価物の回収	
ベンベルグ紡糸液処理 ビスコースレーヨン紡糸廃液回収 メッキ洗浄廃水の処理 モリブデン含有冷却廃水処理 クロム系冷却水廃水の処理 シアン系廃水の処理 水銀含有廃水の処理 重油灰処理工程廃水処理 鋼材酸洗洗浄廃水の処理 貴金属・希少金属の回収 フェノール含有廃水の処理 ホウ素含有廃水処理 ヨウ素のかん水からの回収	銅アンモニアレーヨン紡糸廃液からの銅・アンモニアの回収 ビスコースレーヨン紡糸廃液からの亜鉛の回収 クロム酸、シアン等のメッキ洗浄廃水からの各種金属の回収 モリブデン含有循環冷却水廃液のからのモリブデンの除去・回収 循環冷却水中のクロム系防食材の除去 メッキ工程から排出されるシアン含有廃液からのシアンの除去 ごみ焼却場や埋め立て地などからの水銀含有廃水からの水銀の除去 重油灰処理工程廃水からの Ni、V の回収 鋼材酸洗洗浄廃水からの鉄分と酸の除去と廃水のリサイクル 金メッキ洗浄廃水からの金の回収、廃触媒からの白金、ロジウム、パラジウム等の回収 フェノール含有廃水からのフェノールの除去・回収 こみ焼却場、石炭火力発電所、ガラス工場などからの排水からのホウ素の除去 地下かん水からのヨウ素のイオン交換による濃縮・回収
分析・分取	
アミノ酸分析装置 イオンクロマト分析装置 GPC (分子量分析計) 光学異性体分析・分取 その他の用途	各種アミノ酸の高速液体クロマトによる同時分析 各種陰イオンの液体クロマトによる同時分析 多孔性基体を利用した、ポリマーなどの分子量分析 医薬品中間体などの光学異性体の分析や少量分取
空気の浄化・ケミカルフィルター 園芸用緩効性肥料	クリーンルームなどのフィルターでの、酸性ガス (SO ₂ 、NO ₂) の除去 イオン交換樹脂に、肥料成分をイオン交換し水栽培に使用

[引用文献]

- 1) 宮田栄二、最先端イオン交換技術、日本イオン交換学会 (2009) 72-75
- 2) 淵脇饒、草野裕志、容器と食品、Vol.14, No.10 (1973) 467-475
- 3) 清水博、J. Ion Exchange, Vol.4, No.1 (1993) 2-22
- 4) オルガノ 50 年のあゆみ、(1997) 1-247、オルガノ
- 5) ダイヤイオン開発私史 淵脇饒、1-105 (1996 年 11 月) 三菱化学
- 6) 江原亮、工業用水、Vol.129, No.6 (1969) 2-7
- 7) 国立科学博物館、産業技術資料データベース、資料番号 102610321009 (2002)
- 8) イオン交換樹脂・合成吸着剤マニュアルダイヤイオン I、三菱化学 (2007)
- 9) 水を究めて 50 年 栗田工業 50 年史、栗田工業 (2000) 1-327
- 10) 宮原成佳 化学装置、No.8, (2012) 61-64
- 11) 日本錬水、技術資料、Codes (2005)
- 12) 山田聡、洗浄技術の新展開 (2002) p134、シーエムシー出版
- 13) 八巻由孝 他、日本イオン交換学会誌、Vol.16, No.3 (2005) 157-163
- 14) 宮田栄二、日本イオン交換学会誌、Vol.6, No.1 (1995) 13-15
- 15) 伊藤嘉吉、水質汚濁研究、Vol.7, No.8 (1984) 480-483
- 16) イオン交換樹脂・合成吸着剤マニュアルダイヤイオン II、三菱化学 (2007)
- 17) 清水博、用水と廃水、Vol.22, No.6, (1980) 641~646
- 18) 草野裕志、BIO INDUSTRY, Vol.2, No.6 (1985) 477-487
- 19) Hiroshi Kusano et al., High Performance Liquid Chromatography in Biotechnology, John Wiley & Sons, New York (1990) 91-116
- 20) 榎本博之、JSIE、第 24 回イオン交換セミナー予稿集 (2011) 13-17
- 21) 千畑一郎 他、化学工学、Vol.40, No.3, 128-132 (1976)
- 22) 武井康次、先端イオン交換技術、日本イオン交換学会、(2009) 260-263
- 23) 農林水産省、H25 年 砂糖・異性化糖需要見通し (2013)
- 24) 農畜産業振興機構、技術資料、お砂糖豆知識 (2001)
- 25) 板垣孝治、日本海水学会誌、Vol.45 (1991) No.2, 95-110
- 26) 日本錬水技術資料、クロマト分離、ISMB 法 (2005)
- 27) 三菱化成社史 (1981)
- 28) 日本錬水、技術資料、澱粉糖の精製 (2005)
- 29) 松田文彦 他、日本イオン交換学会誌、Vol.14, No.1 (1992) 65-72
- 30) 日本錬水技術資料、クロマト分離、N-MCI 法 (2005)
- 31) 日本甜菜製糖株式会社、技術資料、甜菜糖って何 (2009)
- 32) 日本錬水、技術資料、甜菜糖とのかかわり (2007)
- 33) 八尾英也、日本イオン交換学会誌、Vol.21, No.4, (2010) 363-366
- 34) 佐藤弘之 他、Ajico News, No.205 (2002) 25-30
- 35) Bio Industry, Vol.28, No.12 (2011) 56-57
- 36) 川喜田哲哉、日本イオン交換学会誌、Vol.9, No.2 (1998) 81-92
- 37) 増田悟、先端イオン交換技術、日本イオン交換学会 (2009) 276-279
- 38) 日本錬水 技術資料、分離精製装置、焼酎精製装置 (2005)
- 39) 八尾英也、先端イオン交換技術、日本イオン交換学会、(2009) 280-281
- 40) 清水博、用水と廃水、Vol.22, No.9 (1980) 1023-1029
- 41) 久保田裕久、JETI, Vol.57, No.11 (2009) 169-171
- 42) 中川貴史、出光技報、Vol.40, No.6, (1997) 654-659
- 43) 永井功一 他、住友化学 技報誌、(2004-II), 4-14
- 44) 手島英夫 他、日本化学会誌、No.6 (1977) 769~77
- 45) 友井正男、高分子、Vol.38, No.12, (1989), 1058-1061
- 46) 西久保忠臣 他、有機合成化学協会誌、Vol.51, No.2 (1993) 157-167
- 47) 宮原成佳・ランクセス JETI, Vol.57, No.11 (2009) 172-174
- 48) 加藤俊作 他、日本海水学会誌、Vol.49, No.4 (1995) 202-213
- 49) 尾方昇、日本海水学会誌、Vol.30, No.1 (1976) 3-13
- 50) 武田邦彦、新金属工業、(1989)、秋季号、5-11
- 51) M. Seko et al, J. Nucl. Sci. Technol., Vol.27, No.11 (1990) 991-995
- 52) 垣花秀武、武田邦彦、日経サイエンス、1994 年 2 月号、18-28

- 53) 武田邦彦、化学工学、Vol.52, No.12 (1988) 876-879
- 54) 日本原子力産業協会、世界の原子力発電開発の動向、2013年5月
- 55) 経済産業省 エネルギー白書、世界の発電設備構成と発電量、(2012)
- 56) 門井英一、先端イオン交換技術、日本イオン交換学会 (2009) 248-255
- 57) 都築信太郎 他、日本イオン交換学会誌、Vol.19, No.1 (2008) 29-34
- 58) 矢野勝彦 他、日本イオン交換学会誌、Vol.23, No.3 (2012) 77-81
- 59) 草野裕志 他、特願昭 51-005593 (1976)、特開昭 52-088586 (1977)
- 60) 日本錬水 50年の歩み、日本錬水 (2012)
- 61) 6th EPRI Workshop on Condensate Polishing and Water Purification in the Steam Cycle, (1987)
- 62) 清水博、J. Ion Exchange, Vol.4, No.2 (1993) 96-113
- 63) 相川洋明、国立科学博物館、ソーダ関連技術の系統化調査 (2007)
- 64) 相川洋明、日本海水学会誌、Vol.48, No.6 (1994) 439-450
- 65) 松下武志、JETI, Vol.44, No.11 (1996) 163
- 66) 松下武志、ソーダと塩素、Vol.47, No.6 (1996) 234-242
- 67) 板垣孝治 他、特願昭 51-60503 (1976)、特開昭 52-142794、特公昭 60-45942
- 68) 岡村恒則、紙パ技協誌、Vol.64, No.1 (2010) 30-35
- 69) 日本錬水 技術資料 黒液の精製 (EP 灰の脱 K・CL) (2007)
- 70) 海宝龍夫 他、日本海水学会誌、Vol.60, No.2 (2006) 105-109
- 71) 近藤月彦、靨研所報 (1986) 78-79
- (72) 井手慎司 他、環境システム研究論文集、第 28 回 (2000) 375-381
- 73) 井上嘉則、日本イオン交換学会誌 Vol.15, No.3 (2004) 159-168
- 74) S. Moore et al, Anal. Chem. Vol.30 (1958) 1185-1190
- 75) 後藤良三、東亜ディーケーケー、かんぎきょう、No.7 (2011) 15-16
- 76) 三菱化学 MCI-Gel データ集 (2005)

7 | 新規イオン交換樹脂技術の開発と今後の展望

イオン交換樹脂は、水処理のみならず、社会の広範な分野で、多様な用途に使用され、多くの産業とその発展を支えてきた。今後も、ボイラー用の純水の供給や、各種のプロセス溶液の精製などを中心に、産業の基盤を支える役割を果たし続けるのは間違いないが、さらに、今まで使用されなかった領域においても、イオン交換樹脂の各種の機能を活用することにより、新規なプロセスの誕生や、既存のプロセスの省エネルギー化、省資源化、さらにクリーン化などに寄与することが期待される。ここでは、今後の革新的進歩をもたらすと予想されるイオン交換樹脂技術や、産業界においてイオン交換樹脂の新規な活用の可能性が期待される分野や将来の方向について、その幾つかを具体的な例をあげて紹介する。

7.1 エネルギー・資源・環境分野でのイオン交換技術への期待

[原子力エネルギー]

天然地下資源に恵まれない日本の将来のエネルギーを支える柱の1本となる可能性のある原子力発電に関し、イオン交換樹脂技術の寄与は不可欠である。原子力発電の燃料となるウランの海水からの採取や、軽水炉の燃料として必要なウラン 235 が約 3% の濃縮ウランを得るための天然ウランからの濃縮において、6.6でも述べた通り、実用化の可能性が実証された日本独自のイオン交換樹脂技術が開発されている。また、既設の原子力発電所では、原子炉冷却水の処理や発電用の復水処理に、特別に開発された国産の各種のイオン交換樹脂や応用技術が開発、実用化されている。また、核燃料の再処理や廃棄物処理についても、様々なイオン交換樹脂技術の活用が提案されている⁽¹⁾。

日本は不幸な原発の事故を経験したが、原子力発電は本来科学的に安全にコントロールすることが可能な技術である。地球の有限な資源、世界的な人口の急激な増加、発展途上国の生活水準の向上を考えると、原子力発電は、少なくとも今後 100 年単位では、人類にとって高い優先度で必要とされるエネルギーであり続けると判断される。

一方、世界のエネルギー事情が将来さらに厳しくなる可能性は高く、今後起こりうる状況に備えて、日本として自己完結型の代替策を確保しておくことは極めて重要だと思われる。また、これらの技術は、断絶させることなく、陳腐化させることなく、常に新しい技

術を付加して、好ましくはパイロット試験等を通じて最高級の技術水準を維持し、世界の情勢に対応して必要となった時に、瞬時に実用化の態勢に移行できるように備えておくことが、現代の技術を担う者の責務であると思われる。

[鉱物資源のリサイクル]

地下資源の少ない日本にとって、世界 2 位の産出量を誇り、生産量の約 80% を輸出しているヨウ素の生産にも、特別に開発された陰イオン交換樹脂が使用されていることは、6.9 で説明した。鉱物資源の回収という点では、他にリン酸の回収がある。肥料などに使用されるリン酸は、日本は大量に輸入しており、国際的にも資源の枯渇が心配されている。下水中からのリン酸の回収や、下水処理の活性汚泥からリンの回収が試みられている。無機イオン交換体の検討が先行しているが、排水中からリン酸をより選択的に吸着できるイオン交換樹脂が開発できれば、排水から直接リン酸が効率よく回収できる有力な手段となると期待される⁽²⁾。

その他、都市鉱山ともいわれる貴金属、希土類などの希少金属の回収についても、多くの試みがなされている。これらの分野では全ての希少金属に対して有効な汎用的な技術の開発は難しく、実用的技術とするためには、個々の条件に適合した、特異的な分離剤の開発と、その特徴を生かした巧みな複合プロセスの選択が成功の鍵となる。高機能な分離剤とそのシステムの出現が期待される。

[太陽エネルギーで水のリサイクルを支えるイオン交換樹脂]

水は「産業の血液」とも言われ、生命の維持には勿論、経済の発展にも不可欠である。日本は比較的水資源に恵まれ、さらに治水対策も進んだことから、最近では水不足の問題は頻発しないが、熱帯地域や乾燥地域の発展途上国では、水の供給が産業や国の発展を左右することも多い。このような地域では高塩量のかん水や各種排水を淡水化して、水資源として有効利用することが求められている。

イオン交換樹脂による脱塩は、溶存塩濃度が 1ppm 程度以下の脱塩水を容易に製造できることが特徴であるが、繰り返し使用するためには、塩酸や苛性ソーダなどの再生剤が必要である。一方、一般の工業用水や

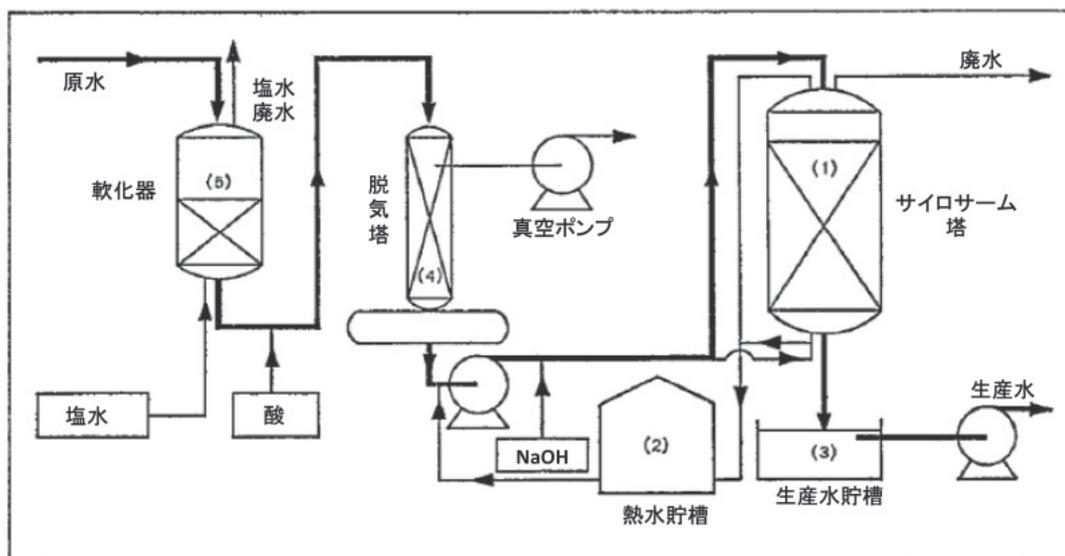


図 7.1 サイロサームプロセスフロー (600m³/D) ⁽⁴⁾

生活用水は、溶存塩量が100~500ppm程度で十分であり、イオン交換樹脂による程完全には脱塩する必要はなく、より効率的、経済的な部分脱塩法が望まれている。最近、急成長している、逆浸透膜 (RO 膜) による脱塩は、これに応えるものであるが、高水圧をかけるための電力が必要であり、さらに水中の有機物や微生物による膜の劣化などによるコスト的な問題もある。

再生剤を使用せず排熱を利用して脱塩が出来る、イオン交換樹脂による部分脱塩方法が開発されている。このプロセスは、サイロサームプロセスと呼ばれ、その原理は、温度によるイオン交換平衡の差を利用するものである。弱酸性陽イオン交換樹脂と弱塩基性陰イオン交換樹脂を組み合わせ、常温で陽イオンと陰イオンを吸着して脱塩し、高温でこの陽イオンと陰イオンを放出させて、樹脂を再生することを特徴としている。この基本原理は、豪州連邦科学技術研究機構 (CSIRO) により、1960 年代初期に発明されている ⁽³⁾。

しかし、一般に使用されている弱酸性型と弱塩基性樹脂の組合せでは反応速度が遅く、実用化は難しかった。CSIRO は ICI オーストラリア社と共同で、樹脂の開発を行い、耐熱性に優れ温度による塩の吸着量の差が大きくなった、新たなサイロサーム樹脂を開発して、実用化検討を行い、1975 年には ICI オーストラリア社のオスポーン工場で、図 7.1 に示すようなフローで 600m³/D の本格プラントを稼働させた実績がある。図 7.2 に各塩量の原水に対する、通水と再生の温度差と樹脂の交換容量の関係を示した。温度差が 65℃ 程度あれば、0.15eq/l - 樹脂程度の有効交換容量が得られ、これは例えば通常の陽イオン交換樹脂の 1/10 程度の容量に相当する。

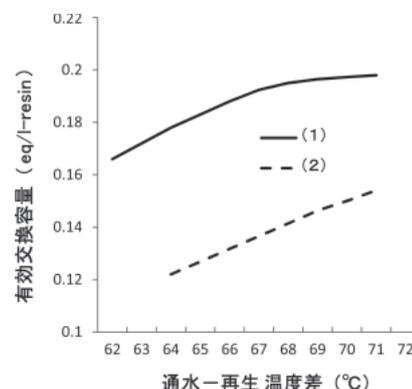


図 7.2 有効交換容量に及ぼす通水-再生温度差の影響 ⁽⁴⁾
 原水電導度: (1) 約 950 μS/cm
 (2) 約 425 μS/cm

この技術は世界各社にライセンスされ、日本では三菱化学がこの技術を導入し、日本サイロサーム株式会社を、1976 年に設立して開発に当たった。南砂町浄水場において都市下水の脱塩のパイロット試験や甘草の脱塩などを行ったが、樹脂の耐久性の問題があり、また、日本では対象となる高塩量の水が少なく、さらに、工業用水の量的な不足も深刻ではなかったため、実用化には至らなかった ⁽⁴⁾。

サイロサームプロセスは化学薬剤や電気等のエネルギーを必要とせず、排熱等を利用した高温の水で洗浄することにより、高塩濃度の水を脱塩できる、極めて省エネルギー型の技術である。大きな工業の無い地域でも、排熱の代わりに太陽光を利用して、80~95℃の温水を得て、工業用水や生活用水レベルの淡水を得ることが可能である。

今後より高性能な熱再生イオン交換樹脂が開発できれば、特に水資源の不足している開発途上国などへの

技術支援にも活用できる、太陽熱エネルギーだけで利用できる、オンサイト型の有望な水処理手段となると期待される。

7.2 産業プロセスの先鋭化へのイオン交換樹脂の応用

各種の産業プロセスでは、様々な原料や、副資材、エネルギー等が使用され、製品と共にプロセスに特有の副生物や廃棄物、廃液などが発生している。これらのプロセスの合理化を図り資源の消費量を低減し、副生物や廃棄物を削減することにより、その有効利用やリサイクルを行うことは、産業の市場競争力を高め、また環境に優しい技術とすることにより、産業の持続性の強化にもつながる。

一方、イオン交換樹脂には溶液中のイオンを交換する機能以外にも、第3章で説明した様に、多様な機能があり、これらの機能をその適用するプロセスに特有な特徴を生かしながら活用することが出来れば、今までは実用化されていなかったことが、実用的、工業的に実現できる可能性がある。

例えば、6.8で紹介した、クラフトパルプ蒸解薬品のリサイクルプロセスなどはその一例である。また、同じく工業用水の大量消費産業である、鉄鋼業界でも、強酸性陽イオン交換樹脂と弱塩基性陰イオン交換樹脂を使用して、鋼材酸洗排液の完全クローズド化を達成した実機プロセスの報告がなされている。これは再生に使用する、酸と塩基の廃液をプロセス内で有効利用し、処理水はリサイクルすることにより、系外に

排出する廃棄物を実質的にゼロとすることにより、完全クローズド化を達成したもので、これもプロセスの特徴を十分に理解し、総合的な解決を図った結果の成果である⁽⁵⁾。

鉄鋼、紙パルプ産業は日本では化学に次ぐ、それぞれ2番目、3番目に大量の工業用淡水を使用する産業である。特に紙パルプは、用水や化学薬品を大量に消費し、濃厚な有機物を含む大量の廃液を排出する代表的な産業であり、今までも徹底的な省エネルギー・省資源・リサイクルの検討が行われてきた。そのような業界でも、既設のプラントについてさらに違う視点からの検討を加えれば、まだ省資源化、合理化の種は見つかるということを示す例でもある。

幸いにも今まで、さほど深刻に省資源や省エネルギーの検討に労力を割かず競争力を保ってこられた業界や工場に於いては、さらに宝の山が眠っていると思われる。分離や精製を含む、単位操作等の知識を持つ専門家と共にプロセスの総合的な見直しを行えば、実用的に価値のある効率化・合理化の芽がさらに見つかる可能性は高い。一方、イオン交換技術の側からも、産業界に対して、積極的な情報の発信を行い、シーズとニーズの適合化を達成することにより産業界に寄与する一層の努力が望まれる。

7.3 革新的なイオン交換樹脂の開発

イオン交換樹脂技術の新しい用途を見出すことにより、イオン交換樹脂の産業界への活用の拡大を図るこ

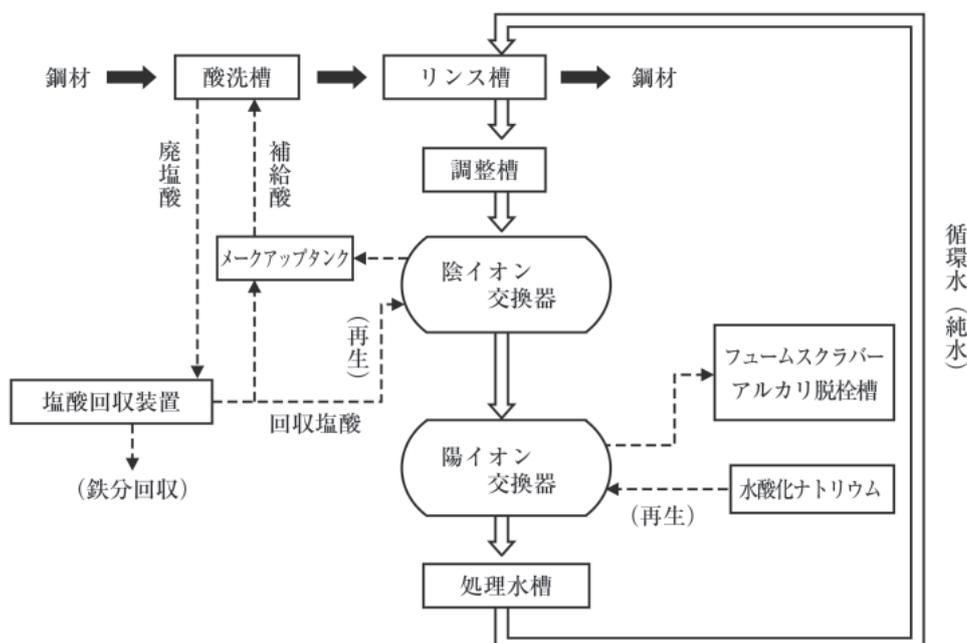


図 7.3 鋼材酸洗廃液のリサイクルプロセス⁽⁵⁾

とは大きな意義があるが、今までに無かった新しい機能、性質をもつ新規なイオン交換樹脂を創造開発することも非常に重要である。今までのイオン交換樹脂の性能上の制約により、実用上満足な機能が発現できなかった場合、その制約を外せば新しい工業的応用が開ける筈である。また、今までのイオン交換樹脂とは全く違う構造・性質・機能を持つ新規な製品が生まれれば、斬新な用途が生まれる可能性が大きい。ここでは、それらの可能性の幾つかに触れてみる。

7.3.1 100℃以上の高温でも使用できる強塩基性陰イオン交換樹脂

イオン交換樹脂は有機性の基体と官能基からなっているため、本質的には高温には弱い。イオン交換樹脂の耐用温度は、一般に通常の条件で使用した際に1年以上の継続使用ができることを基準としており、強酸性陽イオン交換樹脂の場合、120℃とされているが、再生型の強塩基性陰イオン交換樹脂の場合は、トリメチルアンモニウムⅠ型で60℃、ジメチルエタノールアンモニウムⅡ型の場合は40℃とされている。

この陰イオン交換樹脂の耐用温度の低さが、イオン交換樹脂の用途を大幅に制限している。例えば、イオン交換樹脂は、陽陰両樹脂を混合して使用するが、強塩基性陰イオン交換樹脂の耐用温度に制約され、ボイラー復水などを高温で処理することが出来ず、一旦冷却水で30~40℃程度に下げてイオン交換処理した後、再び昇温しなければならない制約があり、このことが、熱エネルギーのロスを招いていた。また、強塩基性陰イオン交換樹脂を触媒として使用する際も、反応温度の制約が大きな障害となっており、陰イオン交換樹脂の耐熱性の向上が求められていた。

三菱化学と横浜国立大学とが共同研究し、陰イオン交換樹脂の熱劣化は、ベンゼン環と陰イオン交換基の間のメチレン鎖の切断が主原因であることを突き止めた。メチレン鎖の長さとの耐熱性の間の相関を調べた結果、図7.4に示す通り、メチレン鎖が長くなるほど耐熱性は向上し、実用的にはn=4が最適であることの結論を得た。図中、n=1は現行の強塩基性陰イオン交換樹脂である⁽⁶⁾。

このn=4の樹脂は三菱化学により試験的に製造され、ダイヤイオンTSA1200として、2000年頃から市場開発された。TSA1200と現行樹脂との耐熱性の比較を、対イオン形を変えて試験した結果を図7.5に示した。140℃の脱塩水中で、1か月使用しても、Cl形では、交換容量の低下は殆ど見られない。触媒などで使用される、炭酸水素形では、現行樹脂は同じ条件の

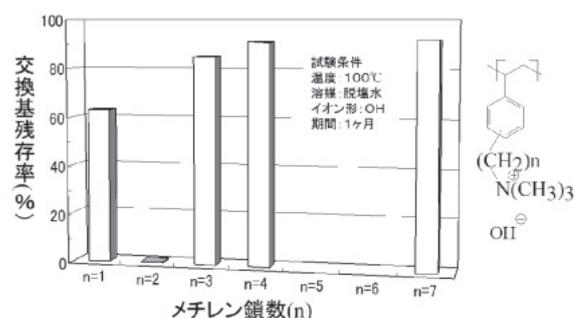


図7.4 陰イオン交換樹脂の耐熱性とメチレン鎖の長さ⁽⁷⁾

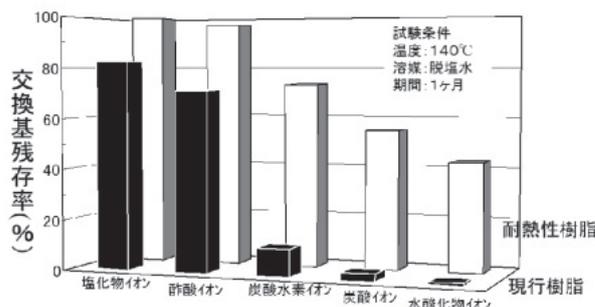


図7.5 陰イオン交換樹脂の耐熱性と対イオン形⁽⁷⁾

試験で、場合ほぼ10%の官能基しか残留しないのに対し、TSA1200では、70%以上の交換基が保たれている。また、TSA1200は従来の陰イオン交換樹脂よりも低温で短い反応工程により製造されるため、樹脂からの分解溶出物が少なく、漏出するTOCの少ない高純度の処理水が得られる特徴もある⁽⁷⁾。

耐熱性イオン交換樹脂の特徴を生かして、下記の様な新しい用途が提案されている。

- 1) 超純水の製造：有機性溶出物の少ない、高純度の水質が可能
- 2) 高温での殺菌処理：医薬用水や食品用途などの高温殺菌処理を必要とする系での脱塩
- 3) 高温での冷媒の脱塩：燃料電池のエチレングリコールなどの冷媒の高温での脱塩
- 4) 固体塩基性触媒：酸化エチレンの加水分解やアルドール縮合反応などの触媒

現在、この耐熱性陰イオン交換樹脂は、製造コストが高いこともあり、定常的には工業生産されていない様であるが、更なる樹脂の改良が進み、生産量が増加すれば、コストも下がり、新しい用途の開拓が広がるものと期待される。

【強酸性陽イオン交換樹脂の耐熱性の改良】

一方、強酸性陽イオン交換樹脂に関しては、耐用温度が120℃とされており、通常の使用条件では、耐熱

性が問題にされることは少なかったが、触媒用途では、更なる高温耐性が求められている。強酸性陽イオン交換樹脂のベンゼン環にBrなどのハロゲン基を導入することにより、また、スルホン基を2個導入することで、耐用温度が20~30℃高くなり、樹脂の酸性度が上がり触媒活性も強くなることが報告されている。今後の更なる改良と、実用化が期待される⁽⁷⁾⁽⁸⁾。

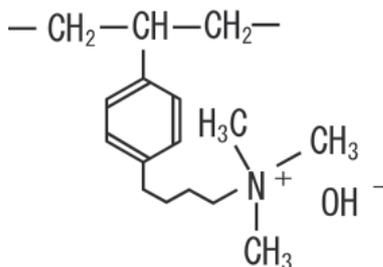


図 7.6 耐熱性強塩基性陰イオン交換樹脂

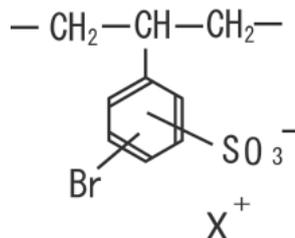


図 7.7 耐熱性強酸性陽イオン交換樹脂

7.3.2 新しい機能を備えた官能基を持つイオン交換樹脂

今までのイオン交換樹脂には無かった機能を備えた官能基を持つイオン交換樹脂が生まれれば、これまでイオン交換樹脂が使えなかった用途でも、新たにイオン交換樹脂が寄与できる可能性がある。今までにも多くの新規なイオン交換樹脂が提案されているが、ここでは、将来に期待が持てる幾つかの例を紹介する。

[カレックスアレーン誘導体]

カレックスアレーンとは、ホルムアルデヒドと p-アルキルフェノールとの縮合反応により得られる大環状ホスト化合物である。特異な立体構造を持ち、その単位構造数 [n] によって大きさや形状が異なるため、認識機能を持つ化合物として注目されている。図 7.8 にカレックスアレーンの立体構造の一例を示した。この官能基を含むイオン交換樹脂の2価金属選択性は、 $Pb > Cu > Zn > Ni > Co$ の序列となった。また、鉛と亜鉛を含む混合溶液を、カラムに充填した樹脂に流すと、鉛が選択的に吸着され、容易に分離できることが確認されている⁽⁹⁾。以前から報告されているシクロデキス

トリン化合物にも類似の機能があり、多くの報告がなされているが、大規模に実用化された例はない⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。

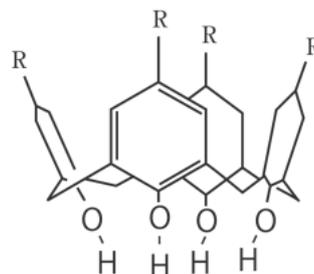


図 7.8 カレックス [4]アレーンの立体構造⁽¹²⁾

カレックスアレーンはシクロデキストリンよりも合成が容易な例が多く、より柔軟な選択性を示す可能性が大きい。今後、カレックスアレーンの大きさや置換基を選ぶことにより、目的に応じた適度の選択性を持つ実用的な樹脂が製造できれば、都市鉱山とも呼ばれる新たな資源からの、希土類や貴金属の選択的回収や有害金属の選択的除去などに活用が期待される⁽¹²⁾。

[光学異性体等の生理活性物質の分離]

21世紀は生物産業の時代とも言われ、遺伝子組み換え、酵素反応、細胞培養などにおけるイオン交換樹脂技術の活用の機会は今後も増加すると期待される。生理活性物質の分離精製を目的とした各種のイオン交換樹脂が開発販売されているが、今後、需要の増加に伴い更なる新製品の開発が期待される。生理活性物質の中でも、イオン交換技術の寄与が最も大きく期待される分野の一つが、光学異性体の分離である。

光学異性体とは化学構造は全く同一でありながら、右手と左手の様に、重ね合すことができない一対の化合物である。化学構造や化学的、物理的性質は同一であるため、通常の方法では差異が認識できないが、例えば生体を構成するアミノ酸には、グリシン以外は全て光学異性体があり、2種の異性体は立体配置の状態から、D-体とL-体、若しくは、光学的性能によりR-体とS-体と表される。生体を構成するアミノ酸は全てL-体である。

生体に作用する医薬品では、化学合成された化合物は光学異性体があっても、通常、R-体とS-体が等量混合したラセミ体で製造される。1950年代末に催奇性が大きな問題となった催眠剤のサリドマイドは特徴的である。市販のサリドマイドは等量の異性体が混合したラセミ体として合成される。開発された当時の技術では分離が難しく、ラセミ体のまま発売された。日本では、サリドマイドを混合した医薬品が、妊婦の

つわり防止薬として処方され、被害を大きくした。後に、R-体は無害であるが、S-体は非常に高い催奇性を示し、高頻度で胎児に異常を引き起こすとの報告がなされた。当初から、R-体のみからなる医薬品とされていれば、催奇性の問題は防止できた可能性が大きい⁽¹³⁾。

光学異性体の分離にもイオン交換樹脂が使用できる。光学異性体の分離には、他にも優先晶出法、ジアステレオマー法、酵素法などがあるが、イオン交換樹脂などの分離剤を使用するクロマトグラフィー法が適用できれば、分離可能な光学異性体の対象範囲も広がり、比較的簡便に実施できる。クロマトグラフィー分離に使用される分離剤は、光学異性体を認識する機能が必要であり、イオン交換、配位子交換、シクロデキストリン、アミノ酸、タンパク質、多糖類などのタイプ官能基を持つ多くの種類の分離剤や高速液体クロマトグラフィー用のカラムが、ダイセル化学工業、昭和電工、住友化学分析センター、三菱化学など、多数の日本の会社からも販売されている^{(14) (15)}。

光学活性リガンドでの配位子交換クロマトグラフィーによるイソロイシンの異性体の分離結果を、図7.9に示した。イソロイシンには2か所の不斉中心があり、図中の allo-D、allo-L は2つ目の不斉中心による異性体であり、これらもシャープに分離できていることが分かる⁽¹⁶⁾。

医薬品以外でも、農薬、化粧品、食品など、生理活性物質に関連した広い分野において、光学異性体分離の重要性はますます増大している。例えば、調味料のグルタミン酸ソーダは、旨味を示すのはL-体のみであり、抗パーキンソン氏病薬のL-ドーパはD-体の

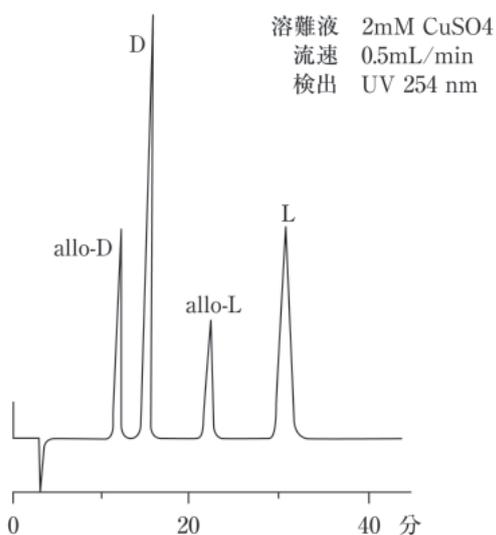


図 7.9 クロマトグラフィーによるイソロイシンの分離⁽¹⁶⁾
[カラム: MCI™GEL CRS10W]

副作用が大きいため、L-体のみが医薬品として使用されている。従来は光学異性体の混合物のラセミ体で使用されていた既記載の医薬品に関しても、新たに光学分割された成分が医薬品登録されるケースも出ており、今後の新薬に関しては、光学分割成分からなる医薬品が主流となっていくことが予測される⁽¹⁷⁾。

それらの需要に応えるためには、より効率の良い分離剤と分離システムの開発が必要となる。分離剤に関しては、全てのタイプの光学異性体に対して有効である分離剤は難しく、それぞれの目的に応じて、様々な光学異性体の認識機能を巧みに利用した分離剤の開発が望まれる。

工業的実用化の鍵となる、もう一方は分離システムの開発である。D-体とL-体の分離は、通常のイオン交換よりもはるかに難しく、微妙な選択性を利用して効率的に分離する必要があることが多い。光学異性体の分析では、数十気圧以上の高圧を負荷する高速液体クロマトグラフィーを利用して完全分離が行われるが、大量分取を最大の目的とする工業的分離では、2成分を完全に分離する必要はなく、部分分離された部分だけを取り出し、残りはリサイクルすれば、目的は十分に達せられることが多い。このためには、分離剤の開発と共に、連続法クロマト分離などの効率的で簡便なシステムやプロセスの開発も極めて重要である。

7.3.3 3次元架橋高分子の分子レベルでの設計

イオン交換樹脂は、ポリスチレン、ポリアクリル酸などのポリマーをジビニルベンゼンなどの多官能性のモノマーで架橋した構造を基体としている。さらに、モノマーは溶解するがポリマーは溶解しない溶媒を添加して重合することや、重合後に抽出できる高分子を添加して重合することにより、基体に多孔性を付与することもある。製造される架橋高分子の構造と性能は、使用するモノマーの純度、架橋剤の種類と量、重合禁止剤の種類と量、重合浴の液組成と量、溶存酸素量、重合開始剤の種類と量、添加する溶剤の種類と量、添加する高分子の分子量や分量、添加する重合浴の攪拌の方法、重合温度と昇温のパターン、重合時間、重合後の加熱処理、等に複雑に影響される。これらの条件と製品に及ぼす性能との関係を全て解明することは相当に難度が高く、各社の製品の製造プラントで実際に使われている方法は、未だに長年の技術の蓄積から作られた製造基準と、経験による判断に基づいていることが多い。

三次元架橋ポリマーの架橋の分布や、立体的構造の制御が分子レベルで制御できれば、イオン交換樹脂の

物理的強度や、樹脂粒子内のイオンの拡散速度、イオン交換の選択性等の設計が、より精確に可能になり、要求性能に応える究極の樹脂設計の可能性に近づけると期待される。

また、基体の立体構造に関して見れば、オングストローム単位で制御された多孔性の無機質の基体に、目的の機能に応じて設計された官能基を持つ有機性の不溶性高分子を被覆した複合分離剤が、強度と機能を兼ね備えた理想のイオン交換樹脂の一つの形であるかもしれない。

7.4 日本の技術が世界的発展を遂げた要因と将来の可能性

世界のイオン交換樹脂事業は、現在、ローム・アンド・ハース社を買収したダウ・ケミカルと、バイエル社から分離独立したランクセス社、さらにイオン交換樹脂専業のピュロライト社と共に、日本の三菱化学が世界をリードする4社の一角を占めている。最近、汎用のイオン交換樹脂を中心に、中国、インド、ルーマニアなどを生産国とする、大量・安価供給のメーカーが勢力を伸ばしており、汎用品に関してはこれからもこのような傾向は続くと思われる。さらに、これらのメーカーもしくは新規参入メーカーが、新規イオン交換樹脂技術を開発し、最高品質のイオン交換樹脂を提供し、革新的なイオン交換樹脂の応用技術を開発するなどして、世界のイオン交換樹脂技術をリードするような時代が意外と早く到来する可能性も決して否定できない。

イオン交換樹脂技術の将来の予測を説明するために、今までの経緯を簡単に振り返ってみたい。日本のイオン交換樹脂の工業的生産は、世界に遅れること、数年の1944年にフェノール系のイオン交換樹脂から始まった。その後、終戦後の化学品の輸入規制でスチレン系への転換には後れを取ったが、スチレン系の樹脂の販売を開始した1955年以降は、世界の最高水準の国産の樹脂を、海外からの輸入品と共に日本の産業界に供給し続けてきた。また、イオン交換樹脂を使わない技術も、イオン交換樹脂の誕生に大きく遅れることなく設立された、日本の3社の水処理会社を中心に、世界の最高水準を保ち続けていたことも間違いない。

日本の半導体産業が世界を席卷したのは、日本のイオン交換樹脂技術がそれを支えたことが一因であり、原子力発電において世界有数の先進国となり、米国のGE社やWH社を傘下に収める主要国となったのも、優れたイオン交換樹脂技術が、技術の導入、国産化、

さらに改良技術開発に寄与したことの影響が大きかった。これらのことは日本が長年イオン交換技術に於いて世界最高水準をたもってきた事実を裏付けている。また日本の国産のイオン交換樹脂が日本国内のみならず、台湾、イタリア、韓国で国産ブランドのダイヤイオンを生産し、売り上げの半分近くを海外で上げていることから、実証されている。

日本で世界に確固たるイオン交換樹脂技術が発展、維持、強化されてきたのには、大きく次の2つの理由があると考えられる。

- (1) 世界のイオン交換樹脂の創生期から、イオン交換樹脂の生産を始め、その後一貫してイオン交換樹脂の生産を60年以上継続し、技術を開発、改良、継承し続けてきた国産メーカーが存在したこと
- (2) 水処理会社の、オルガノ、栗田工業、日本錬水の3社がいずれも、イオン交換樹脂の誕生後間もない1950年代に設立され、各社が、特定のメーカーのイオン交換樹脂を販売し、それぞれが固有の顧客会社と密接な関係を持ち、イオン交換設備の開発、設計、製作、販売を継続的に実行したこと

その結果、日本では、イオン交換樹脂メーカー、水処理会社、イオン交換樹脂のユーザーの関係が極めて密に保たれており、例えば、イオン交換樹脂を使用する日本の大多数のユーザーが、イオン交換装置やイオン交換樹脂を使用した製品や処理結果に問題が出たとき、水処理会社かその代理店に連絡を取れば、代理店、水処理会社、またはイオン交換樹脂メーカーが直ちに対応するシステムが確立している。イオン交換樹脂のユーザーは、イオン交換樹脂やその装置だけでなく、いわば処理結果を保証されている状態にある。

このようなユーザーとの緊密な関係があればこそ、イオン交換樹脂の使用者が肌で感じているプロセスの問題点や、改善の願望の相談を水処理会社や樹脂メーカー直接受け取り、ユーザーとのキャッチボールを通じて、新しいイオン交換樹脂やシステム、プロセスの開発につながってきたことが多い。

さらに、上で述べた企業や事業の継続性と共に、人および人に付随する技術の継続性がある。深い専門知識と技能を持つ技術者が安定した経営に基づく研究開発環境の下で、継続して働くことにより、研究開発が効率化、深化される例は多い。また、日本ではこの継続性に加えて、系列会社の豊かさも強みと言える。日

本のイオン交換樹脂メーカーは、世界の十指に入る大手総合化学会社であり、社内および関係会社、グループ会社に、イオン交換樹脂のユーザーとなる多くの業種の企業がある。新技術の開発に於いて、これらの企業から、一般には得られない開発に有用な技術情報を得ることが比較的容易であり、時には場所を借りてフィールド試験なども行うことにより、開発を加速することが出来る。

これらは欧米などの諸外国ではあまり見られない事業形態であり、日本のイオン交換樹脂業界の大きな特徴である。

今後も、イオン交換樹脂技術が社会や産業に貢献し続けるためには、この日本の事業形態の特徴をさらに深化し、世界に展開することが最適の方法であると思われる。

7.5 日本のイオン交換樹脂技術の今後の展望

技術革新が起こり、産業構造が変化すると、それまで興隆していた技術が突然の様に消えてしまうことは良くあるが、イオン交換樹脂に関してはそのような兆候は現時点では全く感じられない。なぜなら、人類の生活を支える産業から、水の脱塩、物質の分離・精製のニーズが消滅することはありません。また、イオン交換樹脂技術に完全に取って代わる新技術の見通しは無いからである。

水の脱塩に関しては、逆浸透膜（RO膜）の急激な隆盛があるが、水処理膜とイオン交換樹脂は棲み分けがほぼ明確となってきた。すなわち、膜処理は、水分子は通すがイオンは殆ど通さない膜による透過率の差で、水を粗脱塩することが得意である。廃棄物は、除去対象物がやや濃縮された液であり、連続運転ができるが、塩を高度に、例えば、0.1%以下まで除去することは実用的に難しい。

それに対して、イオン交換樹脂は、カラムに充填して通液処理することにより、多段の処理が可能であり、対象物を徹底的に除去することが得意である。条件を選べば、超純水の様に、イオン成分をppt（1兆分の1）のレベルまで除去することも可能である。その代り、イオンを一定量以上交換した樹脂は、繰り返して使用するためには再生する必要があり、酸やアルカリを含む多量の廃液が発生する。

例えば400mg/lの塩量を含む水1m³を純水とする際に必要なエネルギーを、その際排出される二酸化炭素量と比較すると、イオン交換樹脂法の場合0.05kgCO₂/m³であるのに対し、逆浸透膜法（RO）法

では、0.3kg CO₂/m³であり、イオン交換樹脂法の6倍のエネルギーを要することが明かされている⁽¹⁸⁾。海水の処理を例にとれば、飲料水程度（100~500mg/lの塩量）まで脱塩するのは、RO膜が好適であり、それを脱塩水（1~0μg/l）にするには、イオン交換樹脂が必須である。これからも、水処理膜の需要は拡大すると予想されるが、膜がイオン交換樹脂に取って代わることは考えられず、今後とも共生して成長を続けると考えられる。

イオン交換樹脂の今後の展開については、今までの発展の例が大きな参考になる。イオン交換樹脂技術の今後の発展に、特に重要なことは下記であると思われる。

(1) 最新のイオン交換樹脂、イオン交換技術の開発常に世界最高水準の、イオン交換樹脂、イオン交換技術を開発できる企業の体力を維持し、日本の産業を支えるという使命感を持って、常にその時代の最高水準の新製品、新技術を開発、もしくは先行技術が現れたならそれに追随する努力を継続することが大切である。

(2) 世界最高水準のイオン交換樹脂の継続的な生産体制の確保
イオン交換樹脂は新製品、既製品共に、使用用途に応じた、微調整がしばしば必要である。これらに迅速に対応するために、広範囲な目的に対応可能な製造設備・技術の蓄積・維持が非常に重要である。

(3) イオン交換樹脂の生産・販売システム開発・建設・メンテナンスの一貫体制の維持
イオン交換樹脂プロセスは、対象となる工場やプロセス全体の中で、必要処理液質や廃棄物の処理等を総合的に判断して、最適のプロセスを選定することが成功の秘訣である。このためにはユーザーとの緊密な関係を通じてユーザーのプロセス全体を理解し、イオン交換樹脂の選択・製造、プロセスの選定、装置の設計・製作、試運転・メンテナンスサービスなどを、緊密な連携を保って取り進めることが必要である。

上記、(1) - (3) に共通するのは、継続性である。技術の継続性は、その組織と共に、技術者や周辺関係者の人の継続性にも通じる。人の育成と技術の伝承が極めて大切となる。

日本には以前に存在した“五水会”の様な、イオン交換樹脂を中心としたメーカーや水処理会社による業

表 7.1 日本で発行されたイオン交換樹脂の単行本

発行年	著者	表題	出版社
1950	小田良平、清水博	イオン交換樹脂	学術図書出版社
1953	清水博	イオン交換樹脂	共立出版
1954	本田雅健	イオン交換—イオン交換樹脂とその応用	南江堂
1955	本田雅健、垣花秀武、吉野諭吉	イオン交換樹脂—基本操作と応用	廣川書店
1960	垣花秀武、成田耕造	最新イオン交換	廣川書店
1962	山辺武郎	イオン交換樹脂—基礎と応用	金原出版
1963	清山哲郎、山辺武郎	イオン交換樹脂	日刊工業新聞社
1963	中野専次、佐藤栄男	イオン交換樹脂、フェノール樹脂	誠文堂新光社
1969	垣花秀武、森芳弘	イオン交換入門	廣川書店
1972	宮原昭三 他	実用イオン交換	化学工業社
1976	北条舒正	キレート樹脂・イオン交換樹脂	講談社
1991	妹尾 学、鈴木 喬、阿部 光雄	イオン交換—高度分離技術の基礎	講談社
2009	神崎愷、日本イオン交換学会	最先端イオン交換技術のすべて	工業調査会
2010	寺本民生	見直されたレジン(陰イオン交換樹脂)	フジメディカル出版
2013	岡田 哲男、早下 隆士	トコトンやさしいイオン交換の本	日刊工業新聞社

界内の横の連絡組織は現在は無くなったが、日本イオン交換学会という、1985年にその前進が設立された、現在法人会員22社、会員数約300人(内、個人会員約200名)の産学連携の学会がある。イオン交換技術に関わる殆どの主要な研究機関と民間会社が参加しており、学会活動や若手を対象としたセミナーなどの活動を積極的に行っている。これらの活動が一層活発化し、研究開発の活性化や、シーズとニーズのマッチング、人材の育成・交流などが促進され、日本の産業を支える底力となることを期待したい。

積極的な研究報告や技術発表、著作も技術の発展には重要な要素である。日本ではイオン交換樹脂に関する優れた単行本も1950年代から数多く発刊されている。代表的な単行本を表7.1にまとめて示した。

イオン交換樹脂技術は、それを実質的に代替する新しい技術は現時点では見当たらない。今後とも、産業の表に立つことは少ないが、見えない内部で分離・精製という機能で産業の基盤を支え続けて行くと思われる。日本のイオン交換技術には、長年にわたって培われた優れた特徴と、海外勢に劣らない強みがある。必要な重要事項を着実に実践していけば、世界の中で、日本の産業と共に更なる発展を遂げていくと信じるものである。

さらに、企業や事業の買収や売却をいわずに繰り返さない、日本式の技術の継続性と持続的な成長を重視した事業モデルを、海外、特にこれから経済発展を遂げる諸国・地域に伝搬し、産業発展の基礎となる水の処理に関して、安定的な技術を提供する技術を持つ企業をそれらの国・地域に育て上げる一助になれる海外展開が行われることを期待したい。

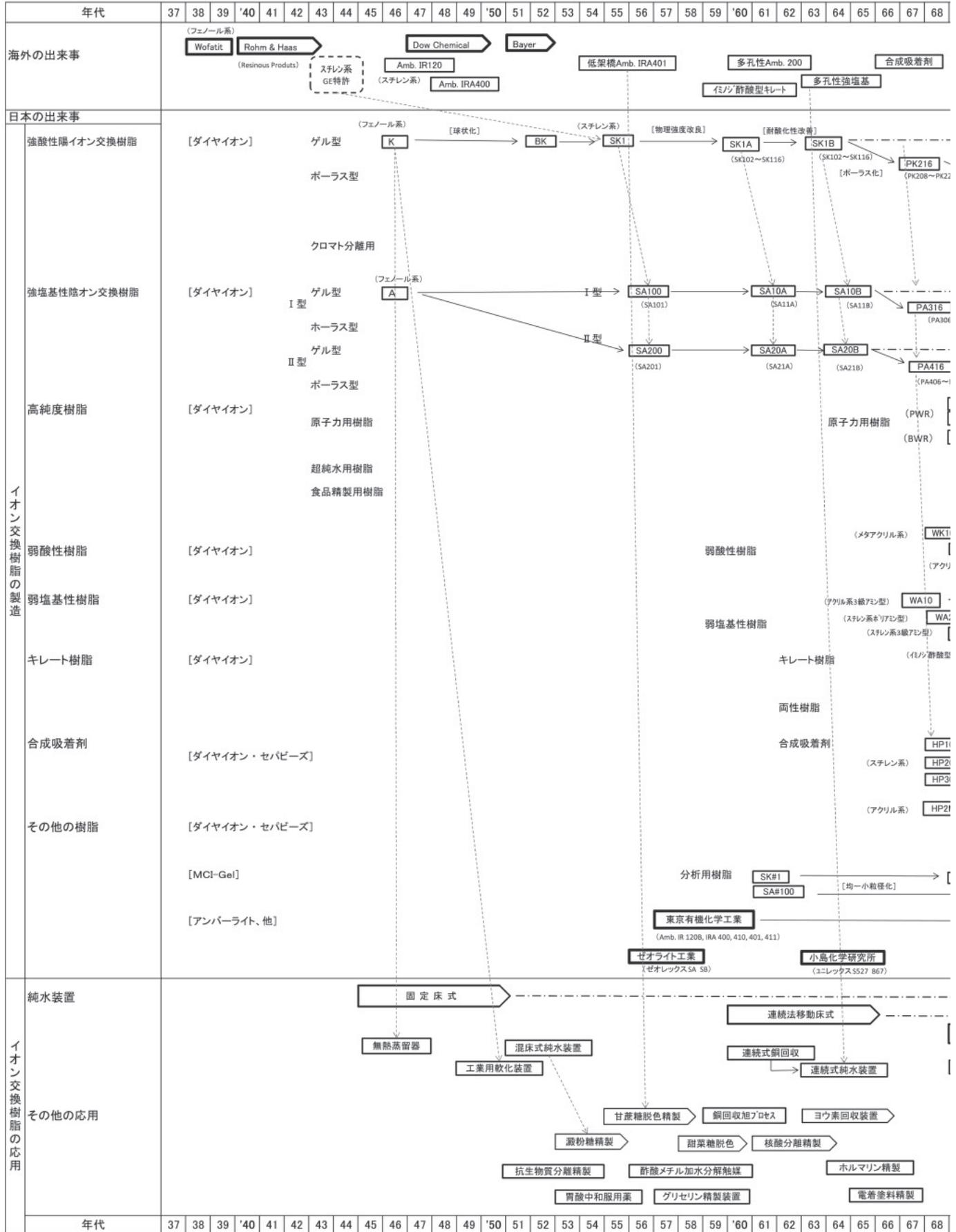
[引用文献]

(1) 鈴木達也、先端イオン交換技術、日本イオン交換

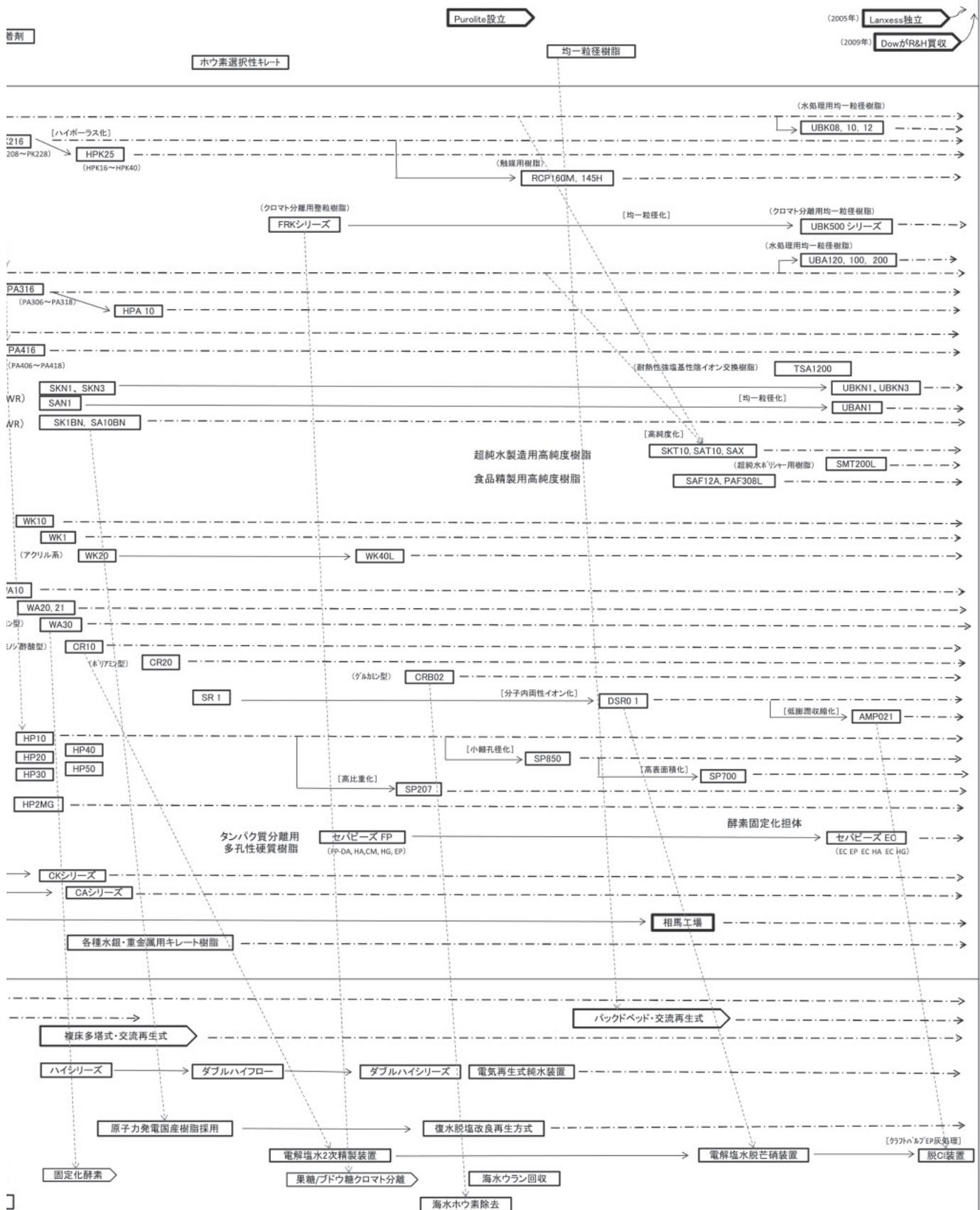
学会(2009)244-247

- (2) 加藤文隆 他、土木学会論文集 G、Vol. 63, No.4 (2007) 413-424
- (3) B.A. Bolto et al., Aust. J. Chem., 21, 2703 (1963)
- (4) 平野 務 他、日本海水学会誌、Vol. 31 (1977-1978) No. 1, 20-30
- (5) 草野裕志、水処理剤と水処理技術、シーエムシー(1988)
- (6) 友井正男、久保田裕久、高分子加工、Vol. 48, No. 2 (1999) 57-63
- (7) 久保田裕久、ペトロテック、Vol. 27, No. 6 (2004) 507-512
- (8) 宮原成佳、先端イオン交換技術、日本イオン交換学会(2009)88-91
- (9) 大渡啓介、日本イオン交換学会誌、Vol. 17, No. 2 (2006) 51-58
- (10) 橋本 剛 他、日本イオン交換学会誌、Vol. 19 (2008) No. 1, 2-11
- (11) 桑原哲夫、日本イオン交換学会誌、Vol. 24 (2013) No. 3, 82-87
- (12) 大渡啓介、先端イオン交換技術、日本イオン交換学会(2009)306-309
- (13) 山岸和夫、渡加裕三、有機合成化学協会誌、Vol. 44 (1986) No. 6, 476-485
- (14) 柴田 徹 他、先端イオン交換技術、日本イオン交換学会、(2009)140-143
- (15) 西岡亮太、SCAS NEWS 2000-II, Frontier Report (2000) 7-11
- (16) MCI-GEL 技術資料、三菱化学(2010)
- (17) 厚生労働省、中医協 薬-2、(2011.10.19)
- (18) 都築信太郎、JSIE、第25回イオン交換セミナー予稿集、(2012)2-6

イオン交換樹脂技術開発 系統図



7 68 69 '70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 '80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 '90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 '00 01 02 03 04 05



7 68 69 '70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 '80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 '90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 '00 01 02 03 04 05

イオン交換樹脂技術 産業技術史資料 所在確認

番号	名称	製造年	製作者	資料種類	資料現状	所在	選定理由
1	二段コレクター式復水脱塩装置	1980	日本錬水(株)	量産品	使用中	東京都千代田区	超高純度な水質を要求される火力・原子力発電所等の復水脱塩器に使用される混合床イオン交換樹脂の高性能再生装置。1980年に三菱化学・四日市事業所の超臨界圧ボイラーの復水処理に世界で初めて設置され、その後日本の全てのPWR型原子力発電所、火力発電所、臨界圧ボイラー等に広く導入され、水質の高純度化、蒸気発生器の材質腐食の低減に貢献している。
2	食塩電解用塩水二次精製装置	1978	日本錬水(株)	量産品	使用中	東京都千代田区	苛性ソーダや塩ビ樹脂の原料を製造する食塩電解は、水銀法から膜法へと転換が計られ、日本が世界最速で完了した。これを加速したのが、イオン交換膜法において妨害物となる塩水中の微量のCa、Mgなどを、キレート樹脂を用いて除去する、塩水二次精製装置である。1号機が1978年に日本で設置され、以降、国内外の殆ど全ての膜法食塩電解装置に設置され、環境保護やコスト低減に寄与している。
3	食塩電解用塩水脱芒硝装置	1995	日本錬水(株)	量産品	使用中	東京都千代田区	日本の食塩電解は世界に先駆け、全てイオン交換膜法に転換された。本装置はイオン交換膜の性能低下の原因となる、濃厚塩水中の微量の芒硝を、日本独自の両性イオン交換樹脂を使用して除去する。世界初の1号機は1995年に三菱化学(黒崎)に設置され、以降多くの装置に設置され、省資源、コスト低減、環境汚染防止等に寄与している。
4	異性化糖中の果糖とブドウ糖のクロマト分離装置	1979	日本錬水(株)	量産品	使用中	東京都千代田区	清涼飲料水の甘味料には、ブドウ糖を酵素で一部果糖に転化した異性化糖を、より甘味の強い果糖成分を選択的に分離濃縮して利用されている。この果糖の分離は、イオン交換樹脂を用いた擬似移動床法クロマト分離装置によって行われる。1号機が1979年に国内澱粉会社に設置され、以降世界各国に建設され、現在も唯一の果糖分離濃縮方法として、清涼飲料の甘味料製造に広く使用されている。
5	紙パルプ黒液回収EP灰溶解液からの塩化物とカリの除去装置	2004	日本錬水(株)	量産品	使用中	東京都千代田区	紙パルプ製造工程で発生する黒液は、ボイラで燃焼されエネルギーが回収され、さらに電気集塵捕集(EP)灰からも蒸解薬剤が回収される。本装置は、EP灰中の不純物である塩化物とカリを、日本独自のイオン交換樹脂により除去する。世界初の1号機が2004年に北越製紙(新潟)に設置され、その後他の大手製紙会社に導入され、ボイラの連続運転の長期化や紙が産業の省エネ、環境保護に貢献している。
6	高速液体クロマトグラフィー用微小均一粒径イオン交換樹脂の水鏡装置	1966	三菱化学(株)黒崎事業所	試作品	使用中	福岡県北九州市	アミノ酸の分離・分析は、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)によって行われ、その分離剤には、2~10 μ mの微小均一粒径のイオン交換樹脂が使用される。本装置は極低流速の上向水流により、微小粒径樹脂を数か月を掛けて水鏡分級し、高度の均一性と目的の平均粒径を持った微粒子留分を採取する。初代は1966年頃設置され、現在の装置により世界のアミノ酸HPLC用樹脂の約6割が製造されている。
7	オルガチット式純水製造装置	1946	山田化学(株)	写真	保存	京都府京都市	日本で初めて山田化学研究所にて工業生産されたフェノール系のイオン交換樹脂を用いて、日本で初めて製造販売された、オルガチット式純水製造装置のカタログ。燃料・動力・電気なしで蒸留水よりも純粋な水が得られることを売り物としていた。京都大学 小田良平教授、京都大学医学部付属病院薬局長等の推薦文が掲載されており、当時、医療用、研究用に使用されていたことを証している。
8	日本初のイオン交換樹脂の工業生産に関わる研究報告書及び関係資料	1944	山田化学(株)	文献	保存	京都府京都市	日本初のイオン交換樹脂の工業生産は、1944年8月頃山田化学研究所により行われた。それに先立ち、同研究所の山田正五郎が、京都大学小田良平教授の下で行った研究の報告書(1944年10月)、舞鶴海軍工廠で行われた技術発表会の資料(1944年3~9月)、および工業生産やその製品の輸送に関わる、海軍からの手紙(1944年7月)などの書類一式。当時の研究、生産の状況を知る貴重な資料である。
9	国産イオン交換樹脂の創成期の製造・応用の技術開発に関する諸資料	1946	三菱化学(株)	文献	保存	東京都千代田区	国産のイオン交換樹脂の商業生産は1946年に黒崎工場で開始された。製造技術や性能評価、応用開発は情報量も少なく、多くは独自開発された。三菱化学においてイオン交換樹脂の研究に1945年から従事された淵脇饒氏の、イオン交換樹脂の製造や応用開発に関わる、開発当初の状況が分かる、手書きの記録を含めた各種の資料が残されている。
*	無熱蒸留水製造装置	1946	オルガノ(株)	写真	保存	東京都江東区	
*	大型モノベット式純水装置	1951	オルガノ(株)	量産品	使用中	同上	
*	超純水製造装置	1957	オルガノ(株)	設計図	保存	同上	
*	オルガノ・アサヒ式連続イオン交換装置	1963	オルガノ(株)	量産品	使用中	同上	
*	原子力発電用水処理設備	1963	オルガノ(株)	量産品	使用中	同上	
*	パウデックス方式ろ過脱塩装置	1965	オルガノ(株)	量産品	使用中	同上	
*	小型浄水器(オルベット)	1966	オルガノ(株)	写真	保存	同上	
*	アンモニア型復水脱塩装置	1967	オルガノ(株)	量産品	使用中	同上	
*	脱色脱塩装置	1970	オルガノ(株)	量産品	使用中	同上	
*	疑似移動床クロマト分離装置	1991	オルガノ(株)	量産品	使用中	同上	
*	無逆洗2床3塔式純水装置	1995	オルガノ(株)	量産品	使用中	同上	
*	ニュートリノ観測施設水処理装置	1995	オルガノ(株)	量産品	使用中	同上	
*	無薬品型純水製造装置	2002	オルガノ(株)	量産品	使用中	同上	

註) *の付いた案件は、(社)日本産業機械工業会を通じて、データベースに収録済のイオン交換樹脂技術関連の産業技術史資料

イオン交換樹脂 開発年表

年次	日本の出来事		世界の出来事
	イオン交換樹脂の開発・生産・輸入	イオン交換樹脂の応用技術・販売 他	
1850			英 H. S. Thompson が、土壌のイオン交換現象を発見
1855			英 J. T. Way が土壌中のアルミニウムシリケートが、等量的にイオン交換を起こし、イオン交換体がケイ酸塩とアルミニウムから合成できること発表
1905			独 R. Cans が合成ゼオライトで硬水軟化とシロ糖溶液のカルシウムイオン除去処理実施
1935			英 B. A. Adams, E. L. Holmes がフェノール系樹脂がイオン交換することを発見、イオン交換樹脂の始まり
1938	日本化成工業（当時）がイオン交換樹脂の探索研究開始 [M]		独 I.G.Farbenindustrie A.G. がフェノール系イオン交換樹脂 Wofatit の工業的生産を開始
1940	京都大学工学部・小田良平研究室でイオン交換樹脂の研究開始		米 Resinous Products & Chemical 社（現 R&H）がフェノール系イオン交換樹脂 Amberlite の生産を開始
1942	日本化成工業大井町研究所樹脂班（長澤不二男班長）で「樹脂による硬水軟化」というテーマ名で研究開始 [M]		
1943	陸軍より、樹脂による Na ⁺ と Cl ⁻ の除去方法の研究委託を受け、翌年海水脱塩研究のためのイオン交換樹脂サンプルを提供 [M]		
1944	海軍監督工場・山田化学研究所が設立され、小田良平教授の指導の下、フェノール系イオン交換樹脂オルガチットを製造 黒崎工場でフェノール系陽イオン交換樹脂約1トンを製造 [M]		米 G.E. 社の G.F.D'Allelio が、スチレン系とアクリル系の付加重合によるイオン交換樹脂の合成特許を取得
1945	黒崎工場で陰イオン交換樹脂を製造、陽・陰両イオン交換樹脂を陸軍衛生材料廠に納入 [M]	丸山正武氏がイオン交換樹脂を利用した純水製造装置を開発	
1946	フェノール系イオン交換樹脂 ダイアイオン K、A の工業生産を開始 [M]	日本オルガノ商會を、元陸軍軍医の丸山正武社長が設立 [O]	米 R & H がスチレン系強酸性陽イオン交換樹脂 Amberlite IR-120 の工業生産を開始
1947			米 M.M.Spears らが、陰イオン交換樹脂粉末を胃潰瘍の薬に使用
1948			米 Dow Chemical 社がスチレン系の強酸性陽イオン交換樹脂 Dowex 50 の工業生産を開始 R&H がスチレン系強塩基性樹脂 IRA-400、アクリル系弱酸性陽イオン交換樹脂 IRC-50 の工業生産を開始
1949		日本初の工業的イオン交換硬水軟化装置を製作納入 [M] ダイアイオン K、A を用い、原水にフッ化ナトリウムを添加し、シリカをケイフッ化水素酸の形で除去する脱シリカ脱塩装置を開発 [M] 栗田工業を栗田春生氏が神戸に設立 [K]	R&H が分析グレードの Amberlite イオン交換樹脂の販売を開始 R&H が混床式純水製造方式を開発 米で最初のイオン交換樹脂の単行本が刊行、F. C. Nachod, Ion Exchange, Theory and Applications
1950	初めて米国から R & H のアンバーライトをオルガノが輸入 [O]	イオン交換樹脂の日本初の単行本が出版（小田良平、清水博、イオン交換樹脂）	米で最初のボイラー給水用の複床式純水製造装置が実用化 米でストレプトマイシン等の抗生物質の弱酸性陽イオン交換樹脂による抽出精製が工業化 米で最初のボイラー給水用の複床式純水製造装置が設置
1951	スチレン系イオン交換樹脂の米国からの大量輸入開始 [O]	世界最大規模の大型混床式純水装置を実用化し納入 [O] 栗田工業が水処理事業に進出 [K] イオン交換に関する民間専門研究所が開設 [O] イオン交換樹脂によるストレプトマイシンの本格的工業的生産が明治製菓、協和発酵などで開始 [O]	米でイオン交換樹脂によるグリセリンの精製が開始
1952	球状フェノール系イオン交換樹脂ダイアイオン BK の工業生産を開始 [M]	日本錬水が三菱化成と金商の合弁会社として設立 [N] 日本オルガノ商會がローム・アンド・ハース社の総代理店に [O] オルガノハイライト 創刊 [O]	米でイオン交換樹脂によるウラン抽出装置が稼働 強塩基性陰イオン交換樹脂による大規模な固定床式ウラン抽出精製装置が南アフリカで稼働開始 米でイオン交換樹脂による甜菜糖汁の精製と甘蔗糖液の精製装置が稼働 米 H.P. Gregor らがフェノール・ホルムアルデヒド系のキレート性イオン交換樹脂を発表
1953	昌平工業と水処理装置の販売提携し、ダウエックスの輸入を開始 [K] スチレンの米の輸出禁止解除	イオン交換樹脂による大型混床式澱粉糖精製装置を実用化 [O] イオン交換樹脂によるホルマリンの脱ギ酸精製装置が実用化 [O] 中村滝製菓株が、国産の弱塩基性陰イオン交換樹脂を胃酸中和服用薬として販売 [N]	

1954		神鋼ファウドラ設立	R&Hが低架橋度の陰イオン交換樹脂 Amberlite IRA-401 (元 XE-75)、IRA-411 (元 XE-98) の量産と販売を開始 独 Bayer がレバクーゼンでレバチットの生産開始
1955	米 GE とステレン系イオン交換樹脂の特許の実施権許諾契約 [M] スチレン系陽イオン交換樹脂ダイヤイオン SK1 の生産を開始 [M]	Cl 型強塩基性陰イオン交換樹脂による甘蔗糖の脱色装置を芝浦製糖第 2 工場などに納入 [O]	米で初の原子力 (PWR) 潜水艦 Neutilus 号に混床式純水装置が搭載
1956	スチレン系強塩基性陰イオン交換樹脂ダイヤイオン SA100 の生産を開始 [M] ゼオライト工業(株)が米国 GE 社との技術提携により、スチレン系強酸性陽イオン交換樹脂ゼオレックス SA の生産を開始 東京有機化学工業が [O] などにより設立	旭化成がベンベルグ紡糸廃液からのアンモニアの回収に向流動層式連続イオン交換装置を開発 荏原インフィルコ設立 三菱化成が栗田工業とダイヤイオンの販売提携 [M] [K] 強酸性陽イオン交換樹脂によるクロム酸浴液の精製装置を実用化 [O] PVA 製造工程で生じる酢酸メチルエステルを強酸性陽イオン交換樹脂を触媒として用い、加水分解して回収する装置を倉敷レーヨンで実用化 [O]	R&H が小粒径で粒径が揃ったクロマトグラフィ用用の Amberlite CG シリーズを製造を開始 米でイオン交換樹脂による大規模な希土類分離装置が稼働開始
1957	低架橋度の強塩基性陰イオン交換樹脂 SA101、SA201 の生産を開始 [M] 東京有機化学が、R&H の技術を導入し、イオン交換樹脂アンバーライトの国内生産を開始	電子工業用の高純度純水製造装置を日本電気に設置 [O] 甜菜糖希薄汁軟化装置を芝浦製糖北見工場に建設 [O] 混床式イオン交換によるソルビットの脱塩精製装置を日研化成で実用化 [O] 混床式イオン交換方式によるグリセリン精製装置がライオン油脂で実用化 [O]	R&H が各種の原子力用イオン交換樹脂の製造販売を開始 米 Permutit Co. が超臨界圧ボイラーの復水精製用の混晶式ポリシャールを設置 米で世界初の営業用加圧水型の Hippingport 原子力発電所に、一次系冷却水の浄化と補給水の製造に混床式イオン交換装置が設置 米 M.J. Hatch 等が、Snake Cage (蛇籠) 樹脂を製造
1958		甜菜糖希薄汁の軟化脱色装置が日本甜菜製糖・土別工場稼働開始 [O]	R&H が多孔性強塩基性陰イオン交換樹脂 Amberlite IRA-402 の製造販売を開始 米でクロマトグラフィ用強酸性陽イオン交換樹脂 Amberlite CG-120 を水箝分級した樹脂を用い、タンパク質分解物のアミノ酸の完全分析に成功
1959	スチレンモノマーの国内生産始まる (旭ダウ、三菱油化)	旭化成が紡糸廃液から、銅および硫酸を回収する交流移動床式連続イオン交換方式 (旭プロセス) を実用化 日本原子力研究所東海研究所に放射性廃液処理設備を設置 [M、K、月島機械、旭硝子] 世界初のイオン交換樹脂による甜菜糖汁を脱色・脱塩・脱臭するシステムが日本甜菜製糖・土別製糖所で操業開始 [O] イオン交換樹脂による乳糖液脱塩装置を、森永乳業(株)富士工場に設置し、実用化 [K] イオン交換樹脂を使用した酒類精製装置が駒酒造で実用化 [O]	ポーラス型イオン交換樹脂製造の相分離重合法の特許が Bayer (独)、Rohm and Haas (米)、Permutit (英) により出願 ダウ・ケミカルがイミノジ酢酸基を持つキレート樹脂 Dowex A-1 の販売開始 米 Ionics が最初の電気透析脱塩装置を設置
1960	スチレン系無亀裂球の強酸性陽イオン交換樹脂 SK1A の販売開始 [M] 旭硝子(株)がイオン交換膜セレミオンの連続製膜工場を完成し本格的工業生産を開始。(旭化成は 1961 年、徳山曹達は 1963 年に生産開始)		R&H が M R 型の多孔性イオン交換樹脂、Amberlite 200 の販売を開始 R&H がイオン交換紙の製造販売を開始、分析化学に使用 米で世界初の沸騰水型原子力発電所 (BWR) において、Infilco 社製の、復水処理、炉水浄化、などに混床式純水装置を設置し発電開始
1961	(当時の世界のイオン交換樹脂製造メーカー 14 か国 20 社 推定需要量 世界 50,000m ³ 米 40,000m ³ 欧州 8,000m ³ 日本 2,000m ³)	ダイヤイオン イオン交換樹脂マニュアル 1 発行 [M] ヤマサ醤油が核酸の酵素分解物を強塩基性陰イオン交換樹脂で精製し、化学調味料のイノシン酸やグアニル酸の工業生産を開始 [O] リン酸ピッキング液精製装置の 1 号機を石川島播磨重工に納入 [N]	R&H が MR 型強塩基性陰イオン交換樹脂 Amberlite XE-208 (後の IRA-904) の製造販売を開始
1962		甜菜糖のイオン交換樹脂による脱色脱塩システム日本甜菜製糖土別製糖所でフル稼働開始 [O] 塔外再生型混床式復水ポリシャールが、亜臨界圧貫流ボイラーを用いた火力発電所に採用 [O] 北海道電力滝川発電所に、MR 型の強塩基性陰イオン交換樹脂 XE-208 を用いた有機物スカベンジャーを設置 [O] 台湾・台湾錬水と水処理技術支援契約を締結 [N]	R&H が非水系で使用できる Amberlyst の生産開始 米 Graver 社が微粉末イオン交換樹脂 Powdex を製造し、イオン交換濾過方式を開発 多孔性弱塩基性陰イオン交換樹脂 Amberlite IRA-68 をワイン類の精製に用いることが米国政府により認可
1963	耐酸化性を改善した強酸性陽イオン交換樹脂 SK1B の販売開始 [M] 小島化学研究所がアクリル系陰イオン交換樹脂ユニレックスを製造	連続法移動床式複床式純水装置の 1 号機を、旭ダウ川崎工場に設置 [O] 天然ガスかん水中のヨウ素を陰イオン交換樹脂で回収するヨウ素製造プラントを、日本天然瓦斯興業第二千葉工場に建設 [O] ポリシャール付 3 床 4 塔式 162m ³ /h の能力の 2 系列の日本最大級の純水装置を三菱化成黒崎工場に納入 [N]	R&H が水処理用の MR 型陰イオン交換樹脂を量産開始: IRA-93、IRA-900、IRA-904、IRA-911 ('65 年に IRA-910、'71 年に IRA-94) 独 Bayer が流動床バックドベッド方式の特許出願

1964	北越炭素工業が重金属廃液処理用の両性吸着樹脂 (HS、KS、DO) の生産を開始 東京有機化学工業(株)が、強酸性陽イオン交換樹脂、Amberlite IR-120 の物理的強度と外観を改良した、IR-120B の製造を開始	中塩基性陰イオン交換樹脂を用いたホルマリン精製装置を大日本インキ(株)市原工場に設置 [O] イオン交換樹脂による電気泳動塗料液の精製装置を、本田技研工業(株)狭山製作所に設置 [O]	米 UOP 社が開発した、疑似移動床式 Sorbex プロセスの 1 号機として、モレキュラーシーブによるパラフィン分離の UOP Molex 法が稼働開始 R&H がアクリル酸弱酸性陽イオン交換樹脂 Amberlite IRC-84 の製造販売を開始 豪 D.E. Weiss らが熱再生イオン交換脱塩法の研究結果を発表
1965		上向流通水移動床式の連続式純水装置を味の素川崎工場に設置 [N] 電着塗料精製装置をハニー化成に納入 [N] 韓国・三養社と韓国におけるダイヤイオンの販売提携 [N]	R&H が、イオン交換樹脂による、かん水の粗脱塩方式 (Desal Process) を開発 R&H が N-メチルグルカミン型のホウ素選択性キレート樹脂、Amberlite XE-243 (後の IRA743) の販売を開始 Bayer がマクロポラス型樹脂の開発
1966	国内重電機会社と協力し、PWR の炉水浄化に使用するイオン交換樹脂の国産化の検討開始 [M]	旭一オルガノ式移動床式混床式純水製造装置を旭ダウ(株)川崎工場に建設 [O]	R&H が超 MR 型強塩基性陰イオン交換樹脂 XE-238 を開発 R&H が MR 型多孔性の合成高分子吸着剤 Amberlite XAD-1、XAD-2 の生産を開始
1967	スチレン系の一連のポラス型イオン交換樹脂 ダイヤイオン PK PA の生産を開始 [M]		米 Crane Co. がアンモニア型陽イオン交換樹脂を用いた混床式復水ポリリャーを火力発電所で実用化
1968			R&H が MR 型の t-ブチルハイドロキノン型の酸化還元樹脂 Amberlite XE-239 を開発 英 William Body & Co. が固定床式の向流再生式大型純水製造装置を実用化
1969		田辺製薬(株)がイオン交換法による固定化酵素での L-アミノ酸合成の工業化に成功 野村マイクロサイエンス 設立 ハイシリーズ純水装置の 1 号機を、鹿島北共同発電に納入 [K]	豪 CSIRO の D.E. Weiss らが磁性を有するイオン交換樹脂の製造と応用の研究を開始
1970	スチレン系ハイポラスイオン交換樹脂 (HP, HPK, HPA)、アクリル系樹脂 (WK, WA)、原子力用樹脂の販売開始 [M] 北越炭素工業(株)が水銀選択吸着用のキレート樹脂 MA、MA-G を開発し、製造販売	沸騰水型軽水炉 (BWR) の日本原子力発電敦賀発電所が営業運転開始、各所にイオン交換装置を設置 [O] 加圧水型軽水炉 (PWR) の関西電力美浜原子力発電所 1 号機が、米国製イオン交換樹脂を使用して、営業運転開始 関西電力美浜原子力発電所 1 号機用の入れ替え用に国産樹脂を樹脂を納入 [N] ハイフロー式純水装置をバイエルと提携し完成 [K]	米 DuPont が球状シリカの表面にイオン交換樹脂をコーティングしたクロマトグラフィー用イオン交換樹脂 Zipax を販売開始
1971	スチレン系イミノジ酢酸型キレート樹脂 CR-10 の製造販売開始 [M]	沖電気・八王子に電子産業向け超純水装置を納入 [N]	
1972	スチレン系ポリアミン型キレート樹脂 CR20 の販売開始 [M] 日本曹達シリカゲルにチオール化合物を含浸させた水銀選択吸着剤 ニッソー-MEP-100 シリーズを発売	東京電力福島第 1 原子力発電所 (BWR) の復水脱塩装置用のイオン交換樹脂に国産樹脂を荏原製作所が納入 [N] イオン交換樹脂と逆浸透膜を組合せた、パイロジェン除去無菌純水装置を実用化 [O]	
1974	ミヨシ油脂が水銀選択性樹脂 エポラス Z-7、エポラス MX-8 などを上市	野村マイクロサイエンスがアクアメディア社の超純水技術を導入	R&H がスチレン系 MR 型樹脂にイミノジ酢酸基を有する Amberlite XE-318 (後に、IRC-718 と改名) を販売開始 米 Diamond Shamrock Chemical がイミノジ酢酸型の Duolite ES-466 を販売開始 Bayer がイミノジ酢酸型のレバチット TP207 の販売開始
1975	住友化学が水銀選択性のスミキレート Q-10 を開発し発売 ユニチカがフェノール系球状キレート樹脂、ユニフレックス UR-10、20、30、を上市 協和発酵工業が水銀選択吸着樹脂 PMCA、淀川化工機が水銀吸着樹脂 カメレオン、テルナイト工業が重金属選択吸着剤 フミン-C などを発売	世界初のイオン交換膜法食塩電解設備が旭化成・延岡で稼働開始 ダブルハイフロー式純水装置 1 号機を住友金属工業 (鹿島) に納入 [K]	
1976	ダイヤモンド・シャムロック社へイオン交換樹脂に関する技術の実施権を許諾 [M] 住友化学がクロム酸イオン選択吸着樹脂のスミキレート CR-2 を発売 アミノ酸型分子内両性樹脂の特許出願 [M]	ローム・アンド・ハース・ジャパン 設立 三菱化成が栗田工業とイオン交換樹脂販売契約締結	Diamond Shamrock Chemical がアミドキシム基を有し Cu ²⁺ に選択性のある Duolite CS-346 を発売 オランダ Akzo Chemie がチオール基を有し水銀選択性の Imac-TMR を販売開始
1977		高純度水復水脱イオン装置を四国電力(株)伊方発電所 1 号機、九州電力(株)玄海発電所 1 号機に設置 [O]	Dow Chemical がスチレン系で弱塩基性基を有し、Cu ²⁺ 、Ni ²⁺ 、Co ²⁺ に選択性を持つ Dowex XF-4195 と XF-4196 などを製造販売
1978	積水化学がセクスイ水銀吸着剤を発売 分級法による均一粒径樹脂ダイヤイオン FRK を販売開始 [M]	キレート樹脂を使用した食塩電解用塩水 2 次精製装置を旭硝子と共同開発し、旭硝子 (関西) に納入 [N] 果糖分離技術の実施権を初めて三和澱粉工業に許諾 [M] A. E. スターレー・マニュファクチュアリング社に、高果糖異性化糖の製造に関する特許および技術情報の海外初の実施権の許諾 [M]	

1979	韓国 三養社にスチレン・ジビニルベンゼン共重合体の製造に関する技術の実施権の許諾 [M]	異性化糖から果糖を分離するイオン交換樹脂によるクロマト分離装置が、菱化テクノにより三和澱粉に建設 [M] 下向流通水-上向流再生式の向流型複層床式純水製造装置をサッポロビール(株)恵比寿工場に納入 [O] 滋賀県にリン酸による富栄養化対策用のステンレス軟水器 3000 台を納入 [N]	
1980		完全クローズド化超純水製造システムを日本テキサス・インスツルメント・大分県日出工場に建設 [O] 三菱化成(四日市)に、2段コレクター式復水脱塩器再生装置を納入 [N] 交流再生式糖液精製装置を日本食品化工に納入 [N] 高果糖異性化糖の製造に関する特許および技術情報の実施権を、米 CPC インターナショナル社、米アムスター社に許諾 [M]	Diamond Shamrock Chemical がホスホメチルアミノ基を有し Ca, Mg に強い選択性を示す ES-467 を製造販売
1981	台湾に太平洋成社を設立し、ダイヤイオンの生産開始 [M]	カートリッジ再生センター (1,000m ³) を静岡に開設 [N]	米で Purolite 社が営業開始
1982	ニチビが世界初の強酸性陽イオン交換繊維の工業生産を開始	ダブルハイシリーズ式純水装置 1 号機を川崎製鉄(千葉)に納入	
1983	ホウ酸選択性キレート樹脂 CRB02 の販売開始 [M]		Dow Chemical が均一粒径樹脂 Monosphere を初めて製造
1984		原子力発電所の復水処理のイオン交換樹脂の高純度再生方式が川内原子力発電所に採用 [O] 海水中のホウ素除去装置を宇部興産に納入 [N]	R&H が Diamond Shamrock Chemical のイオン交換樹脂部門を買収
1985		カナダの GACO 社と北米でのイオン交換樹脂、装置の販売を目的とし合弁会社ダイヤネクス社を設立 [N]	Dow Chemical が伊 Montedison 社からイオン交換樹脂事業を買収
1986			電気再生式連続脱塩装置が米国ミリボア社の子会社のイオンビュア社により開発
1987	小細孔径高表面積合成吸着剤 SP850 を発売 [M]	金属鋳業事業団がウラン回収実験を四国・仁尾で実施	Bayer が均一粒径樹脂(第一世代・分級法)を販売開始
1988	非水系触媒用樹脂 RCP160M の販売開始 [M]	米イオンビュア社の電気透析式連続脱塩装置を販売開始 [K]	Dow Chemical が均一粒径樹脂 Monosphere を販売開始
1989	伊 レジンディオン社を買収し、ダイヤイオンの欧州での生産開始 [M]		
1990		疑似移動床クロマト分離で3成分分離が可能な、新 JO 方式クロマト分離システムを開発 [O]	
1991	アミノ酸型両性樹脂 DSR-01 を発売 [M] 東京有機化学工業がローム・アンド・ハース社の 100% 子会社に		
1993	東京有機化学工業が相馬工場の操業を開始		
1995	東京有機化学工業がローム・アンド・ハース・ジャパンに改名	塩水脱芒硝装置を初めて三菱化学黒崎事業所に納入 [N]	米 Purolite が中国工場の操業を開始
1997			Purolite がルーマニア工場の操業を開始 Bayer が旧東独のポファッチットを統合
1998	耐熱性アニオン交換樹脂 TSA1200 の販売開始 [M]	疑似移動床式クロマト分離技術が日本錬水に移管 [M]	
1999	均一粒径樹脂 UBK、UBA シリーズの販売開始 [M] 抗コレステロール血症治療薬コレバインが発売 [M]	フランスの Eurodia 社とクロマト分離技術ライセンス契約を締結 [N] 食塩電解が世界に先駆け日本ですべてイオン交換膜法に転換(1996年 水銀法全廃)	Bayer が第2世代均一粒径樹脂 モノプラスの製造販売開始
2000	酵素固定化担体 セバビーズ EC シリーズを発売 [M]		Bayer が米国サイブロンアイオナックを買収
2001		Purolite が伯東と日本での総代理店契約締結 水質汚濁防止法でホウ素が有害物質に指定され、ホウ酸選択性キレート樹脂の需要拡大	米 Purolite が中国工場の設備更新
2004		クラフトパルプの EP 灰脱 Cl、脱 K 装置を北越製紙・新潟に納入 [N] ピュロライト株式会社 設立	
2005			バイエルの化学品事業と高分子材料事業の一部が分離・独立し、ランクセス社を設立
2009		ローム・アンド・ハース・ジャパンがダウ・ケミカル日本の子会社に	Dow Chemical が R&H を買収し、イオン交換樹脂事業を統合

- (註) 1) 同一年内の記述の順序は、発生順と無関係
2) 会社名の略号 [M]: 現、三菱化学株式会社 [O]: 現、オルガノ株式会社 [K]: 栗田工業株式会社 [N]: 日本錬水株式会社 [R&H]: Rohm and Haas Co.
3) 会社名の変遷: 三菱化学株式会社 [1934 日本タール工業(株) 1936 日本化成工業(株) 1944 三菱化成工業(株) 1950 日本化成工業(株) 1952 三菱化成工業(株) 1988 三菱化成(株) 1994 三菱化学(株) オルガノ株式会社 [1946 (株)日本オルガノ商会 1966 オルガノ(株)]

8 | あとがきと謝辞

あとがき

筆者は1971年以来40年以上にわたり、イオン交換樹脂に研究開発や事業経営で関係してきたが、その間、イオン交換樹脂の歴史やその展開の背景については断片的にしか学ぶ機会がなかった。今回、この調査研究の機会を得たお蔭で、漸く系統的な整理と解析を試みる事が出来た。

今回の調査では、イオン交換樹脂技術の発明や開発に関して、その裏に潜む偶然性や必然性について、調査した結果を許容される範囲で出来る限り詳しく記述することを試みた。特に、イオン交換樹脂の応用技術の開発については、その当時の社会や産業界からの要求や必要性、さらに開発された技術が産業界や人々の日常生活へ及ぼした効果や影響などについて、紙数の許す限り解析と説明を試みた。今までにはあまり例を見なかった視点からの報告書になったと自負している。

調査を通じて、改めて感じたことは、事業の継続性の重要さである。イオン交換樹脂は、日本では三菱化学、米国ではダウ・ケミカルとローム・アンド・ハース、欧州ではドイツのバイエルが、いずれも1940年代から事業を開始し、その後、60年以上にわたり一貫してイオン交換樹脂の研究開発や事業を続けてきた。その間、世界中で多くの企業がイオン交換樹脂事業に関与したが、次第に集約整理され1960年代頃からは、この4社が世界のイオン交換樹脂技術と事業をリードし、共に発展する状態が続いてきた。

筆者はその間、20世紀末から21世紀初にかけて三菱化学のイオン交換樹脂事業を預かる立場にあったが、当時の世界の他社のリーダー達とも積極的に交流し、互いに世界のイオン交換樹脂をリードする者の責任として、世界の産業界へのイオン交換樹脂の新技术・新製品の開発や安定供給を果たすべく努めてきた。しかし、ドイツでは2005年にバイエルが、分離独立したランクセスにイオン交換樹脂事業を移管し、米国ではダウ・ケミカルがローム・アンド・ハースを2009年に買収し、両社のイオン交換樹脂事業はダウ・ケミカルの一部門として統合された。世界をリードしてきた4社体制が、三菱化学を除いて変化しつつあり、中国やインドなどのアジアの会社の台頭もあり、これからの世界のイオン交換樹脂技術の開発や事業の展開が気になるところである。

今回の調査研究でもう1点、改めて再認識したこと

は、イオン交換樹脂が産業界の実に多様な分野と用途で活躍し、産業界を縁の下で支えていることである。筆者も数えきれないほど多数のイオン交換樹脂のユーザーを訪ねたが、興味深いことは、イオン交換樹脂は類似の用途でも、どの1社として全く同じ使い方をしている会社は殆ど無いということである。それは、ユーザーの目的と必要とする結果は同じでも、それぞれのユーザーのプロセスが同じではなく、原材料の品質やコスト、水や薬品、電力のコスト、廃棄物処理の方法やコストが異なるため、採用されているイオン交換プロセスが、殆どの会社で違ってくるためである。このことは逆に言えば、イオン交換樹脂には実に多様な使用方法があり、少しのアイデアと工夫によりイオン交換樹脂の活用とそのプロセスの改良の種は限りなく潜在していることを意味している。

プロセスの革新と最適化に関しては、水処理会社などのエンジニアリング会社との連携も不可欠である。第7章には、日本のイオン交換樹脂技術の将来への可能性について私見を交えて記述した。日本のイオン交換樹脂業界が世界に誇れる最大の特徴は、安定した事業を継続して豊富な経験とインフラ施設を備えた、イオン交換樹脂メーカーと水処理会社が密接に連携して、顧客のニーズを十二分にくみ取り、顧客に最適なイオン交換樹脂技術を継続的に提供してきたことである。イオン交換樹脂の非常に広範な多様性を活かすためには、今後も基本的にこのような態勢は不可欠である。日本のイオン交換技術が常に最高水準を維持し、広く世界の産業の発展と生活の質の向上に、今後も寄与し続けることを期待したい。

謝辞

今回の「イオン交換樹脂技術の系統化調査」をまとめるに当たり、多数の方々から、ご指導、ご教示を頂くとともに、貴重な資料や情報の提供を頂いた。調査の趣旨をお伝え申し上げると、殆どの方々から積極的な協力のご意向をお示し頂き、関係者のイオン交換樹脂に対する愛着の深さを強く感じる事が出来た。また、調査に当たっては先輩の清水博氏、淵脇饒氏の著書や資料から多くを学び、引用させて頂いた。改めて感謝申し上げますとともに、業績の大きさと存在の偉大さを感じ入った次第である。また、優れたイオン交換樹脂に関する単行本も数多く残されている。そのいくつかを、表7.1にまとめて示した。

本稿では書き切れなかったこと、また、十分な調査ができなかったことなども多くあるが、本稿が今後の関係者の調査や解析の糸口になれば幸いである。

今回、非常に多くの方々からのご協力とご支援を頂いたが、この場を借りて、代表者の方々の名をあげて感謝を申し上げる。

日本イオン交換学会	井川 学氏 宮田栄二氏
山田化学工業株式会社 旭化成株式会社	山田新平氏 池田章彦氏 川上文明氏
住友化学株式会社	中江清彦氏 滝川宏司氏 鉢木義信氏
三井化学株式会社	木曾佳久氏 諫山 滋氏

ダウ・ケミカル日本株式会社
オルガノ株式会社

栗田工業株式会社
ムロマチテクノス株式会社
日本錬水株式会社

三菱化学株式会社

細見泰弘氏
野崎正平氏
藤原謙二氏
都築信太郎氏
古藤信義氏
石川裕幸氏
佐藤重明氏
大盛和人氏
浜 英昭氏
安藤清人氏
園部 明氏
福谷秀夫氏
縄田一成氏
南部 惇氏
石丸元国氏
柏木 尚氏
中野浩次氏
杉山 正氏