



に、窒素原子に引き寄せられ、一種の水素結合で不安定な五員環を形成している。ここに二価イオンが入ってくると〔2〕の反応をおこなって、きわめて安定な電離度の低い錯塩を生成する。Schwartzbachによれば、上記反応の平衡定数は、Ca<sup>++</sup>で3.6×10<sup>10</sup>、Mg<sup>++</sup>で5×10<sup>8</sup>である(1)。

このE.D.T.A.のCa<sup>++</sup>、Mg<sup>++</sup>に対する選択性に着目して、これをフェノールホルマリン系樹脂の合成の際に混合して、Ca<sup>++</sup>、Mg<sup>++</sup>選択吸着樹脂をすでにV. A. Klyachko (2)が合成しているが、その構造がはっきりしていない。著者らは、直接ポリアミン系アニオン交換樹脂を酢酸化することにより、キレートを作る基を高分子構造に導入することにより、Ca<sup>++</sup>、Mg<sup>++</sup>選択吸着樹脂を合成し、海水中のCa<sup>++</sup>、

Mg<sup>++</sup>を選択吸着させることにより、海水精製をすることができるのではないかという想定のもとに、研究を進めた。今回は、その選択吸着性のいくつかを検討したので、その結果について報告する。

2. 試料および実験条件

〔1〕実験方法

(1) ポリアミン系アニオン交換樹脂の酢酸化物の合成

1) 原料樹脂

原料樹脂として、Amberlite IR-4B, IR-45 (Rohm & Haas Co 製)の二種を用いた。その性質は、表1の通りである。

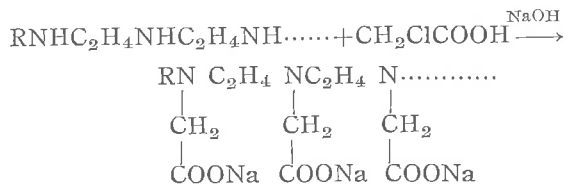
表1 使用したアニオン交換樹脂の性質

原料樹脂	密度 lb/ft <sup>3</sup>	含水率%	有効径 mm	交換容量		最高温度°F	pH有効範囲	最高膨潤度 (%)
				meg/g	meg/cc			
IR-4B	35	62.8	0.4 ~ 0.55	5.23	3.0	105	0 ~ 7	25
IR-45	42	39.5	0.35 ~ 0.50	5.0	2.0	212	0 ~ 7	15

註：交換容量は、1.05 N CaCl<sub>2</sub> 溶液中にて測定 (meqCa<sup>++</sup>/gr dry esin)。meqCa<sup>++</sup>+Mg<sup>++</sup>/cc は海水中の単位容積 (樹脂) あたりの交換容量である。(meq. Ca<sup>++</sup>+Mg<sup>++</sup>/cc wet resin)

2) 合成法

E.D.T.A. と同一の合成法(3)(4)を適用したが、モノクロール酢酸との縮合により合成する方法(3)で、比較的良好な結果が得られた。すなわち、原料樹脂、モノクロール酢酸、10%苛性ソーダ溶液を、表2の割合で混合し、60~70°C 7時間反応後、水洗、風乾し、赤褐色、または、黄白色の粒状生成物を得た。(表2)



(ただし、Rは樹脂母体)

(2) 性能の測定

1) 濃度による Ca<sup>++</sup> 吸着量の変化

Ca<sup>++</sup>の溶液としては、CaCl<sub>2</sub>溶液を用い、Ca<sup>++</sup>濃度は、次の0.06, 0.11, 0.17, 0.34, 1.7 meq/ccについておこない、各濃度の溶液中の総Ca<sup>++</sup>量は、それぞれ17megにして実験をおこなった。

45-No.1, 4B-No.3のNa型樹脂約1gを精秤し、前記濃度のCaCl<sub>2</sub>溶液中に一昼夜放置後、溶液中の残量のCa<sup>++</sup>を、0.01M, E.D.T.A.試薬で定量し、その吸着量をこれより算出した。(表3)

2) 平衡時における溶液中のNa<sup>+</sup>とCa<sup>++</sup>との当量比とCa<sup>++</sup>吸着量の関係

一定濃度のCaCl<sub>2</sub>溶液中のNa<sup>+</sup>濃度をいろいろ変えて、Na<sup>+</sup>/Ca<sup>++</sup>の当量比の0, 0.95, 4.75, 9.5, 14.25, のかん水を作り、おのおの総Ca<sup>++</sup>量を11meqになるように採取し、これらの溶液中に、45-No.1, 4B-No.3のNa型樹脂約1gを精秤して、Na型、またはH型にしたものを加え、一昼夜放置後、溶液中の残量のCa<sup>++</sup>を、0.01M E.D.T.A. 試薬で定量し、これより、Ca<sup>++</sup>吸着量を算出した。この時のpHは、Na型の時は、5.5~6.0, H型の時は、2.8~3.0であった。

選択係数 K<sub>Na<sup>+</sup></sub><sup>Ca</sup> は次式により算出した。

$$\frac{1}{2}Ca^{++} + NaR = Ca\frac{1}{2}R + Na^+$$

(ただしRは、樹脂母体)

$$K_{Na}^{Ca} = \frac{[Ca^{++}]_r^{1/2} / [Na^+]_r}{[Ca^{++}]_s^{1/2} / [Na^+]_s}$$

〔1〕 (単位: √g/cc)

ただし、〔〕rは、平衡時における樹脂中のイオン濃度meq/g dry resin, 〔〕sは、平衡時における溶液中のイオン濃度 meq/cc

(表4, 図1, 2)

3) 海水中の $Mg^{++}$ ,  $Ca^{++}$ 吸着量のpHによる変化  
45-No.1, 4B-No.3のNa型樹脂約1gを精秤して, Na型, または, H型にしたものを, 生海水 (pH=8.3~8.4,  $Ca^{++}=0.019\sim0.0206$  meq/cc,  $Mg^{++}=0.091\sim0.099$  meq/cc,  $Na^+=0.448$  meq/cc) 中に入れ, さらに1N塩酸を加え, pHを調節し, このまま一昼夜放置後, 0.01M E.D.T.A. 試薬で, 溶液中の残量の $Ca^{++}$ は, Murexide 指示薬を,  $Mg^{++}$ は, Eriochrome Black T 指示薬を用いて定量し, これより,  $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$ の吸着量を算出した。pHは, 平衡後測定した。(図3, 4)

4) 交換速度  
樹脂は, 4B-No.3のNa型を用い, 溶液は, 海水を用い, 測定には, カラム (10mm $\phi$ ×132mm) を用いた。

樹脂約10c.c.になるような一定量を精秤し, カラムに充填し, 上部より組成一定の海水を, 一定流速のもとに流下し, 下部よりの流出液を, 各時間ごとの溜分に分け, 0.01M E.D.T.A. 試薬で, 流出液中の残量の $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$ を定量し, これより,  $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$ の吸着量を算出した。(図5)

## 〔2〕実験結果および考察

表2 醋酸化反応条件および性能

試料記号	原料樹脂名	樹脂 g	$CH_2ClCOOH$ M	NaOH 9%aq. M	収量 g	交換容量	
						meq/g	meq/cc
4B-No.1	IR-4B	7.56	0.32	0.75	7.83	2.95	—
4B-No.2	//	7.56	0.42	1.00	8.20	3.25	—
4B-No.3	//	15.12	1.59	3.75	18.40	5.65	1.87
45-No.1	IR-45	30.20	1.60	3.80	34.50	2.05	1.15

註: 交換容量は 1.05N  $CaCl_2$  溶液中にて測定 (meq  $Ca^{++}$ /g-dry resin).

meq ( $Ca^{++}+Mg^{++}$ )/cc は, 海水中での単位容積 (樹脂) あたりの  $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$  の交換容量である。(meq  $Ca^{++}+Mg^{++}$ /cc wet resin).

### (1) 合成条件および性能

アミン類の酢酸化には, モノクロール酢酸(3)でおこなう方法以外に, 青酸化水素とホルムアルデヒドでニトリル化合物となし, これを加水分解しておこなう方法(4)もあるが, この方法では, 吸着容量 0.4 meq  $Ca^{++}$ /g dry resin のものを得たにすぎなかったため, 前者の方法でおこなった。原料樹脂の IR-4B, IR-45 は, 構造が明らかでないので, No.1, No.2, No.3 と三回実験をおこなって, 実験的にモノクロール酢酸の量を求めた。

原料樹脂のアニオン交換容量は, IR-4B は, 5.23 meq/g dry resin で, これに対し, これの醋酸化物 4B-No.3 は, そのカチオン交換容量が 5.65 meq  $Ca^{++}$ /g dry resin で, ほぼ一致するから, 未反応の  $-NH_2$ ,  $=NH$  はなく, 完全に酢酸化されていることがわかる。一方, IR-45 のアニオン交換容量は, 5.0 meq/g dry resin であるが, その酢酸化物 45-No.1 のカチオン交換容量は, 2.1 meq/g dry resin であり, 約59%の未反応の  $-NH_2$ ,  $=NH$  が残っていると考えられる。(表2)

### (2) 外液中の $Ca^{++}$ 濃度と $Ca^{++}$ の吸着量の関係

Na型樹脂について, 外液中の  $Ca^{++}$ 濃度と  $Ca^{++}$ の吸着量について検討した結果は, 表3のごとくで, 4B-No.3, 45-No.1どちらも, 溶液の濃度が 0.2 meq  $Ca^{++}$ /cc までは, 濃度の低下とともに, 徐々に吸着量が減少しているが, 0.2 meq/cc以下の濃度になると急にカーブが降下している。

表3  $CaCl_2$ 溶液中の $Ca^{++}$ 濃度の $Ca^{++}$ 吸着量への影響

試料記号	$Ca^{++}$ 濃度				
	0.06	0.113	0.169	0.338	1.69
4B-No.3	4.3	4.84	5.07	5.1	5.6
45-No.1	0.8	1.3	1.6	1.7	2.1

註: 単位は meq/g dry resin.  $Ca^{++}$ 濃度は meq/cc  $CaCl_2$  soln. pH=5.5~6.0 (平衡時)

### (3) $Na^+$ と $Ca^{++}$ の溶液中の当量比と $Ca^{++}$ の吸着率の関係

普通のイオン交換樹脂の中でカルボン酸型のもは,  $Ca^{++}$ 選択性が大であるので, 著者らの合成したものと, Amberlite IRC-50 を比較検討してみた。

表4 平衡前の (Na<sup>+</sup>/Ca<sup>++</sup>)<sub>s</sub> と (Ca<sup>++</sup>/Na<sup>+</sup>+Ca<sup>++</sup>)<sub>r</sub> の関係

試料記号 \ Na <sup>+</sup> /Ca <sup>++</sup>	0	0.95	4.75	9.5	14.25
4B-No. 3	0.49	0.41	0.43	0.36	—
45-No. 1	0.39	0.30	0.24	0.13	—

註：単位は当量比 (Na<sup>+</sup>/Ca<sup>++</sup>)<sub>s</sub> は平衡前の溶液中の Na<sup>+</sup>と Ca<sup>++</sup>の当量比で ( )<sub>r</sub> は、平衡時の樹脂中の Ca<sup>++</sup>の当量分率を表す。  
pH=2.8~3.0 (平衡時)。樹脂は、H型を用う。

図1は平衡時の溶液中の Na<sup>+</sup>と Ca<sup>++</sup>の当量比と、Ca<sup>++</sup>吸着率(当量分率)の関係を、Na型樹脂について示したものである。これによると、Na型の4B-No.3、45-No.1は、Na<sup>+</sup>/Ca<sup>++</sup>の比の増加につれて、そのCa<sup>++</sup>の吸着率は、C-50のそれに比してその減少の度がゆるやかである。H型については、表4のごとくであるが、これも同じく、Na<sup>+</sup>/Ca<sup>++</sup>の比の増大につれて、Ca<sup>++</sup>吸着率は減少している。表4には、C-50のH型については、記載しなかったが、Na型と同じくH型でもC-50は、4B-No.3、45-No.1よりその

Ca<sup>++</sup>吸着率が低い。

一般に、図1と表4より、H型の方がNa型に比して、その吸着率が小さいのは、カルボン酸型カチオン交換樹脂が弱電解質であるため、解離部分が少く、交換がおこなわれ難いので当然予想しうるところである。

図2は、平衡時における溶液中の Na<sup>+</sup>と Ca<sup>++</sup>の当量比と、樹脂の Na<sup>+</sup>に対する Ca<sup>++</sup>の選択係数との関係を示したもので、ドンナン吸着による過剰陽イオンの存在は無視されている。選択係数は〔1〕式より算出されている。これによると、C-50の場合は、Na<sup>+</sup>/Ca<sup>++</sup>の比の増大とともにその選択係数は、わずかに減少している。しかし、4B-No.3、45-No.1は、Na<sup>+</sup>/Ca<sup>++</sup>の比の増大とともに逆にその選択係数は増加している。しかも、C-50の選択係数よりもかなり大きい値を示している。

この事実から、4B-No.3、45-No.1は、C-50と同じカルボン酸型樹脂でありながら、全く異った性質を示しており、その交換基と Ca<sup>++</sup>との結合様式が違っているものと推定される。おそらく著者らの合成したものは、Ca<sup>++</sup>とカルボキシル基とが、電離度の小さい配位結合をしているものと推定される。

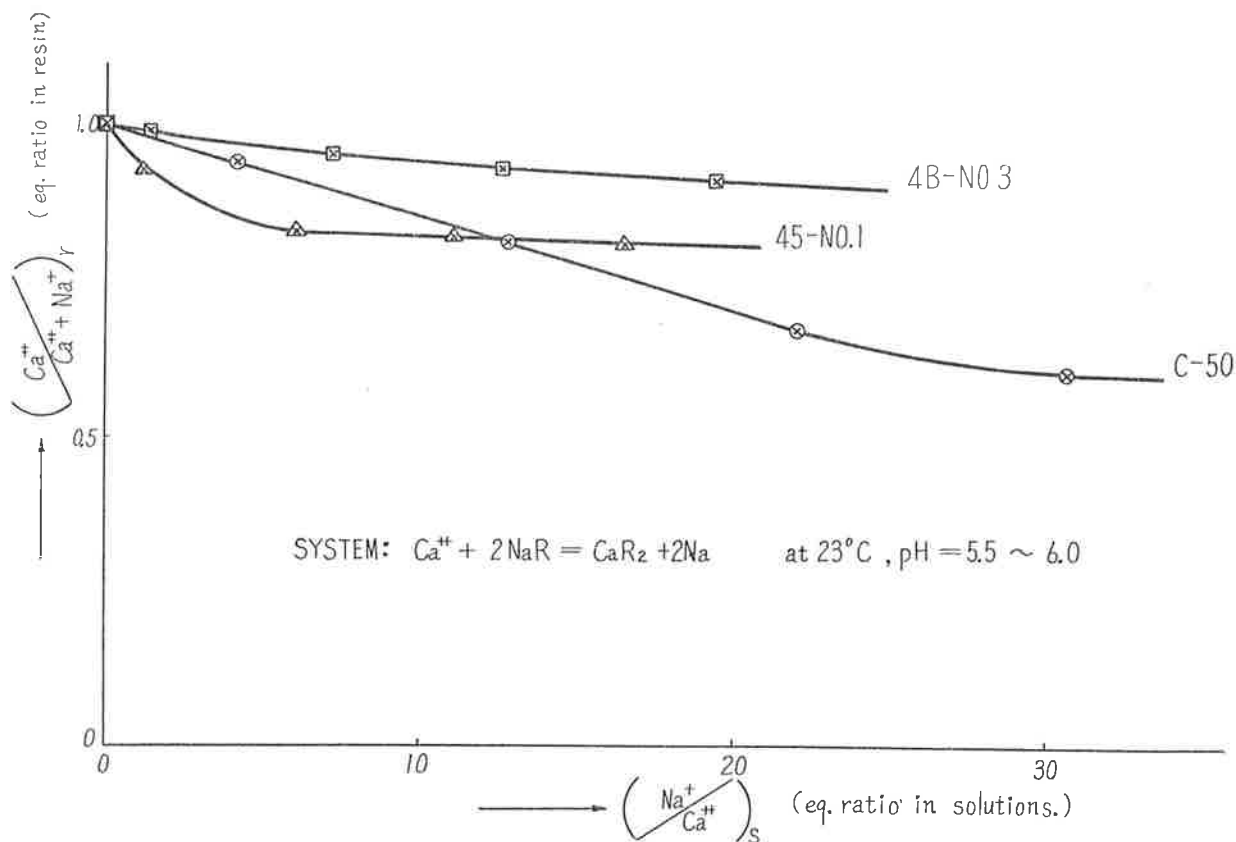


Fig. 1 Selectivities of Weakly acidic cation exchangers in mixed solutions of NaCl and CaCl<sub>2</sub> at equilibrium.

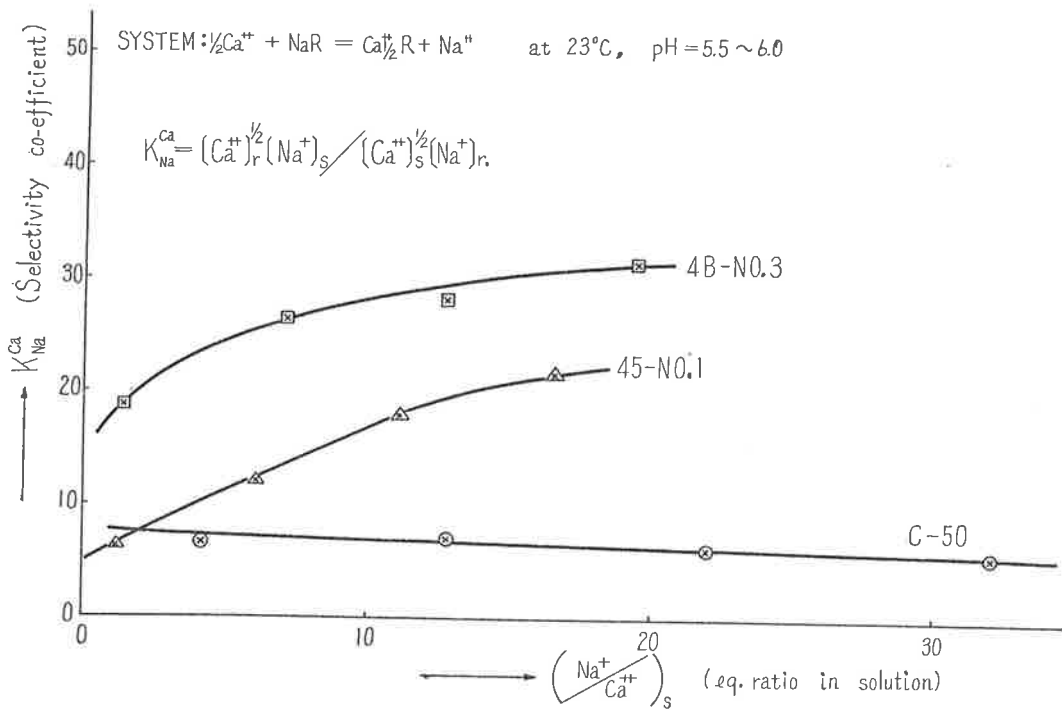


Fig. 2 Selectivity co-efficient of Ca-Na exchange for Weakly acidic cation exchangers in mixed solutions of NaCl and CaCl<sub>2</sub> at equilibrium.

(4) 海水中のMg<sup>++</sup>, Ca<sup>++</sup>の選択的吸着率のpHによる影響

図3は、4B-No.3, 45-No.1, C-50のNa型, H型樹脂の海水中のCa<sup>++</sup>, Mg<sup>++</sup>の選択吸着率とpHの関係を示したものである。これによると45-No.1, C-50は、pH≒4までは、pHの降下とともになだらかなカーブを描いて、その吸着率が減少しているが、pH≒4から急に吸着率が減少している。一方4B-No.3は、pH=3までは徐々に、pH=3以下では、急にその吸着率が減少している。また、海水中では、一般的にその吸着量が人工かん水よりも低くなっている。例えば、4B-No.3は、海水中では人工かん水と同じpH=5.5~6.0の点で、Ca<sup>++</sup>, Mg<sup>++</sup>吸着率は84% (総イオン濃度は0.55meq/c.c.)であるが、人工かん水では、海水中の二価イオンと一価イオンの当量比の同じNa<sup>+</sup>/Ca<sup>++</sup>≒5の点では、吸着率は95% (総イオン濃度2 meq/c.c.)である。しかし、いずれにしても4B-No.3はpH=3~14の間では、80%以上のCa<sup>++</sup>, Mg<sup>++</sup>を樹脂内に吸着する。海水は、普通pH=8.3~8.4であるが、この時の4B-No.3, 45-No.1, C-50の吸着率は、Na型で、85.0, 65.0, 55.0%で、その時の平衡関係から①式より選択係数を求めると、3.5, 2.6, 1.2 (単位:  $\sqrt{\text{g/c.c.}}$ )となり、著者らの合成したものは、C-50よりはるそのCa<sup>++</sup>, Mg<sup>++</sup>選択性がよいといえる。

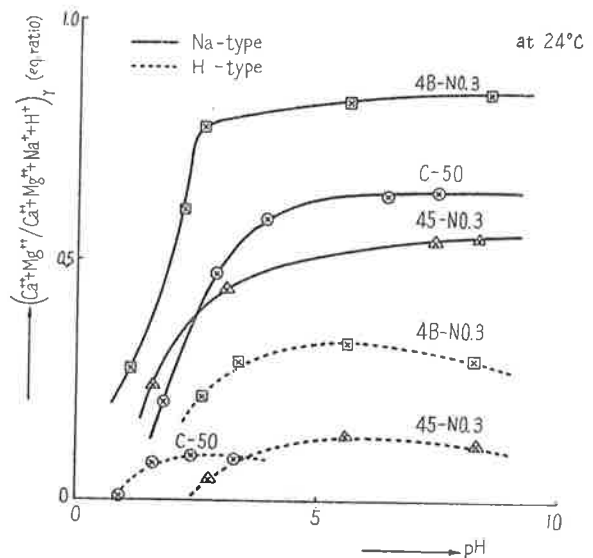


Fig. 3 The effect of pH for selectivity of Mg<sup>++</sup>, Ca<sup>++</sup> in the sea-water. (for Weakly acidic exchangers).

図4は、海水中でのCa<sup>++</sup>, Mg<sup>++</sup>の二価イオン間の選択性とpHとの関係を示したものである。これによると、海水中ではCa<sup>++</sup>とMg<sup>++</sup>との比、Mg<sup>++</sup>/Ca<sup>++</sup>≒5であったものが、樹脂内では、pH≒3以上では、45-No.1は、2.5~2.75, 4B-No.3では、3.25~3.75, C-50では、3~3.5と、いずれの場合も、Ca<sup>++</sup>の方がMg<sup>++</sup>よりも、より濃縮されている。これは、Ca<sup>++</sup>の方がMg<sup>++</sup>よりも、そのイオンの水和

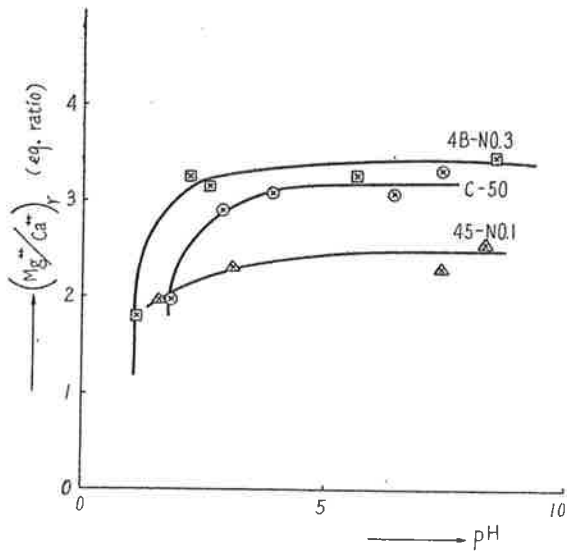


Fig. 4 The effect of pH for  $(Mg^{2+}/Ca^{2+})_r$  in resins for Weakly acidic exchangers in the sea-water.

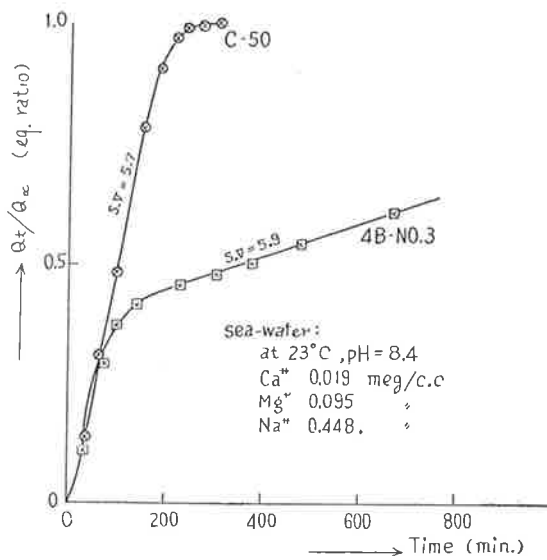


Fig. 5  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  exchange rates in the sea-water for Weakly acidic cation exchangers.

エネルギーが小さいために、 $Ca^{2+}$ の方がより吸着されたのだと、推定される。

(5) 海水中の $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ の交換速度

図5は、4B-No.3, C-50のNa型樹脂の海水中の $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ との交換速度を、定性的に、調べ比較したものである。これによると、C-50は、約300分で飽和量に達しているが、4B-No.3は、300分で飽和時の交換容量の50%しか、反応しておらず、C-50と比較してその交換速度は遅い。

3. むすび

以上、IR-4B, IR-45をモノクロール酢酸と縮合させ、選択吸着樹脂を製造し、その $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ に対する選択性を、C-50と比較検討した。

(1)  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  選択性は、非常によく、 $Na^+$ 濃度の高い溶液中で、異常に大きい。

(2) pH有効使用範囲が3-14で、一般樹脂より広い。pH=3以上では、海水中より、総吸着量の80%以上の $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ を吸着する。

(3) H型では、実用的でないところに難点がある。すなわち、Na型でなければ、その交換容量および、交換速度が、大きくない。ゆえにその再生にアルカリを必要とする。

4. 参考文献

- (1) Schwartzbach, Acker mann ;  
*Helv. Chim. Acta.* 31, 1029 (1948)
- (2) V. A. Klyachko ; *Doklady Akad. Nauk.*  
S. S. S. R., 81, 235~7 (1951)
- (3) 水町邦彦, 本田雅健 ; 化学の領域,  
Vol. 9 No.4 (1955)
- (4) A. H. Loveless, J. K. Botlomy ;  
B. I. O. S. Trip. 2326