

選択吸着樹脂の研究 (第2報)

ポリアミン系アニオン交換樹脂の酢酸化によるキレート樹脂の諸性質について

小 坂 勇 次 郎
清 水 明 彦
藤 田 宜 宏

Studies on Selective Adsorption Resins [2]

Properties of Chelate Resins from Polyamine Type Anion Exchange Resins.

Yujiro Kosaka
Akihiko Shimizu
Yoshihiro Fujita

The ion exchange rates were determined for sodium-magnesium ion exchange and magnesium-hydrogen ion exchange, respectively, in various temperature between 10~40°C on the chelate resins which were synthesized by condensation of polyamine-type anion exchange resins, Amberlite I R-4B and IR-45, with monochloroacetic acid in alkaline solutions.

Results showed that these exchange reactions were the first order and that the rate determined step was ionic diffusion in the resin.

Consequently, it is found that the activation energies for diffusion of ions in the resin were 5 Kcal/mol. for magnesium ion, 5.6Kcal/mol. for hydrogen ion, and that diffusion coefficient of magnesium ion in the resin 10^{-7} - 10^{-8} cm²/sec. The ion exchange capacities of these resins scarcely decreased even in 2N hydrochloric acid at 60°C.

1. ま え が き

選択吸着樹脂は、簡単にいえば、混合溶液、たとえば、海水のような混合溶液から少量存在するイオンのみを選択的に吸着して、他の多量に存在するイオンは、全く吸着しないような樹脂をいうのである。

普通一般のイオン交換樹脂は、混合溶液中から、多量に存在するイオンをより多く吸着するので、少量のイオンを取り出すということは、経済的に成立しない。

選択吸着物質にはいろいろ種類があるが、一般にその分子内にローンペア電子を持つ元素を有し、これが金属の空いた軌道内にローンペア電子を配位して、結合する。

このようにローンペア電子を有するものならなんでもよいのであるが、現在知られているのは、N. O. S. の三元素である。

この内、N. S. を樹脂内に有しているキレート樹脂は、その選択性はよいのであるが、結合が強固であるため、樹脂の再使用が不可能であるという欠点がある¹⁾。これに対し、N. O. を樹脂内に有するキレート

樹脂は、その選択性がよく、特別なものを除いて、酸、アルカリで容易に吸着された金属イオンを除くことができる。

このN. O. を有しているキレート化合物には、Ca, Mg 分析試薬としてよく知られている E. D. T. A., N. T. A. 等がある。この E. D. T. A. のCa⁺⁺, Mg⁺⁺ に対する選択性に着目して、直接ポリアミン系アニオン交換樹脂をモノクロール酢酸と縮合させることにより、E. D. T. A. と同じであると思われるキレートを作る基を高分子内に導入し、Ca, Mg 選択吸着樹脂を合成し、海水中のMg⁺⁺, Ca⁺⁺, を選択的に吸着させることにより海水精製ができるのではないかという想定のもとに研究を行った。

まず海水中のCa, Mg の選択性について検討したが、その選択性がよいにもかかわらず、H型で使用できない欠点があり²⁾一時、研究を中止していた。当社分析室において飽和安塩水中のCa, Mg の分析方面にその用途が見い出されたので³⁾、引き続きその交換機構、安定度、選択性について検討した。

2. 試料および実験条件

〔1〕試料

試料として、ポリアミン系アニオン交換樹脂アンバーライト IR-4B および IR-45 のモノクロール酢酸との縮合物を用いた²⁾。その性能は表1の如くである、

表1 使用した試料樹脂の性能

試料樹脂名	含水率	有効径		交換容量	pH 有効範囲
		%	mm		
① IR4B-Ac-Na	60~63	0.40 ~0.55		4.26~4.53	3~14
② IR-45-Ac-Na	48~49	0.35 ~0.50		1.05~1.71	4~14

〔2〕実験方法

(1) ①②樹脂の Na 型の飽和食塩水中における Mg⁺⁺ との交換速度の測定および、選択係数、活性化エネルギーの算出

①② Na 型樹脂の一定量を精秤し、Mg⁺⁺ 濃度 0.1 meq/cc Na⁺ 濃度 5.44 meq/cc の飽和食塩水中に浸セキし、温度 10°, 20°, 30°, 40°C における外液中の Mg⁺⁺ の減少量を一定時間ごとに、0.01N E.D.T.A. 試薬で、エリオクロームブラック T を指示薬として定量し、時間と Mg⁺⁺ の減少量より反応速度定数を求め、温度と反応速度定数より活性化エネルギーを算出した。また、平衡時における外液中の Mg⁺⁺, Na⁺ 濃度、樹脂内の Mg⁺⁺, Na⁺ 濃度より、この樹脂の Na⁺ に対する Mg⁺⁺ の選択係数を求めた。ただし、ドンナン吸着量は無視した。(第1, 2, 3, 5図, 表2)

反応速度定数 k

$$K = \frac{\log(a_0 - a_\infty) / (a_t - a_\infty)}{0.4343t} \dots\dots(1)$$

選択係数 K_{Na}^{Mg}

$$K_{Na}^{Mg} = \frac{[Mg^{++}]_r^{1/2} / [Na^+]_r}{[Mg^{++}]_s^{1/2} / [Na^+]_s} \dots\dots(2)$$

選択係数 K_{Mg}^{H}

$$K_{Mg}^{H} = \frac{[H^+]_r / [Mg^{++}]_r^{1/2}}{[H^+]_s / [Mg^{++}]_s^{1/2}} \dots\dots(3)$$

活性化エネルギー E

$$E = \left(\frac{\log k_2 - \log k_1}{1/T_2 - 1/T_1} \right) 2.303R \dots\dots(4)$$

ただし、k : 反応速度定数 1/hr, t : 時間 hr, a₀ : 外液中の Mg⁺⁺ の初濃度 meq., a_t : t 時間後の外液中の Mg⁺⁺ 濃度 meq., a_∞ : 平衡時の Mg⁺⁺ 濃度 meq., []_r : 平衡時における樹脂内のイオン濃度 meq./g dry resins, []_s : 平衡時における外液中のイオン濃度 meq./cc, T₁, T₂ : 絶対温度 °K, k₁,

k₂ : 反応速度定数 1/hr., R : 気体定数 1.987 cal/mo 1°K

(2) ①②Na型樹脂の Na—Mg 交換反応の次数の決定

①② Na 型樹脂の一定量を、それぞれ温度を一定とした Mg⁺⁺ 濃度の 0.1 meq./cc, 0.2 meq./cc 飽和食塩水に浸セキし、その時間の経過と外液中の Mg⁺⁺ 濃度の減少量より、初期反応速度を求め、その初期反応速度と初濃度より反応次数を求めた。測定方法は、(1) に準ずる。(表2)

反応次数 n

$$n = \frac{\log(\Delta n_A / \Delta \theta) - \log(\Delta n_A' / \Delta \theta')}{\log n_{A_0} - \log n_{A_0}'} \dots\dots(5)$$

ただし、 $\Delta n_A / \Delta \theta$, $\Delta n_A' / \Delta \theta'$: おのおの初濃度 n_{A0}, n_{A0'} のものの初期反応速度, n_{A0'} / n_{A0} : 飽和塩水中の Mg⁺⁺ 初濃度 meq./cc

(3) 拡散係数

①②樹脂内の Mg⁺⁺ の拡散係数は、(1) のデータより、次式により求めた。(第6, 7, 8, 9図)

$$Q_t / Q_\infty = 1 - (6/\pi^2) \cdot e^{-Bt} \dots\dots(6)$$

ただし、 $B = (\pi^2 \cdot D_i) / r^2$, $0.86 < Q_t / Q_\infty < 1.0$,

$$Q_t / Q_\infty = (6/\pi^2)^{1/3} (Bt)^{1/2} \dots\dots(9)$$

$$0 < Q_t / Q_\infty < 0.86$$

Q_t : t 時間後の樹脂内の Mg⁺⁺ 吸着量 meq.

Q_∞ : 平衡時に於ける樹脂内の Mg⁺⁺ 吸着量 meq.

t : 時間 sec.

r : 樹脂の相当直径 cm.

D_i : 拡散係数 cm²/sec.

(4) ①② Mg 型樹脂の 0.1N 塩酸中における Mg—H 交換速度の測定および、選択係数、活性化エネルギーの算出

①②Na型樹脂の一定量を精密にはかり、Mg⁺⁺ 濃度 0.1 meq./cc の飽和食塩水中に浸セキし、平衡後、外液中の Mg⁺⁺ 減少量より Mg⁺⁺ 吸着量を求め、この Mg 型樹脂を 0.1N 塩酸溶液の一定量に浸セキし、時間の経過による外液中の H⁺ の減少量および、外液中の Mg⁺⁺ の増加量より反応速度定数を求め、温度を 10°, 20°, 30, 40°C と変えることにより、活性化エネルギーを算出した。また、(1) と同じ方法で(3)式より選択係数を K_{Mg}^H 算出した。しかし、ドンナン吸着量は無視した。(第10, 11図, 表2)

(5) 熱に対する安定度

①②H 型および、Na 型樹脂約 1 g を精密にはかり、それぞれに 100cc の蒸留水を加え、20°, 40°, 60°C に保った恒温そう内に浸セキし、一昼夜放置後、Na 型のもはそのまま 1N Mg Cl₂ 水溶液中加入し、

H型のはNa型とし、1N MgCl₂水溶液中に入れ、一昼夜放置後、そのMg⁺⁺吸着量を求め、実験前に求められた交換容量との差を求め、次式をもって熱に対する安定度の比較値を表した。(表3)

$$\text{安定度} = \frac{\text{テスト後の}^{++}\text{交換量} - \text{テスト前の}^{++}\text{交換容量}}{\text{テスト前のMg}^{++}\text{交換容量}} \times 100 \dots\dots\dots(8)$$

(6) 酸に対する安定度

①②H型樹脂約1gを精密にはかり、おのおの0.5N, 1N, 2N塩酸溶液100cc中に浸セキし、20°, 60°Cに保った恒温そう内に浸セキし、一昼夜放置後、樹脂を取り出し、Na型となし、1N MgCl₂水溶液中に一昼夜放置後、そのMg⁺⁺吸着量を求め、(5)と同じく、(8)式により酸に対する安定度の比較値を表した。(表4)

3. 実験結果および考察

表2は、①②Na型樹脂の飽和食塩水中におけるMg⁺⁺に対する選択係数 K_{Na}^{Mg} 、および、①②Mg型樹脂の0.1N塩酸中におけるH⁺に対する選択係数 K_{Mg}^H の温度による変化と反応次数を示したものである。

表2 ①②樹脂の選択係数 K_{Na}^{Mg} , K_{Mg}^H および反応次数n

温度 °C	① 樹脂				② 樹脂			
	10°	20°	30°	40°	10°	20°	30°	40°
選択係数 K_{Na}^{Mg}	590	660	—	664	153	167	378	128
選択係数 K_{Mg}^H	—	13.0	12.6	15.0	—	—	16.8	16.8
反応次数 n	n = 1				n = 1			

これによると、 K_{Na}^{Mg} , K_{Mg}^H のどちらも、大体温度による変化は、見られない。①の場合、 $K_{Na}^{Mg} \approx 640$ (樹脂内に98%以上のMg⁺⁺を吸着する) $K_{Mg}^H \approx 14$ (樹脂内にH⁺を75%吸着する)であり、②の場合 $K_{Na}^{Mg} \approx 151$ (樹脂内に90%以上のMg⁺⁺を吸着する), $K_{Mg}^H \approx 16.8$ (樹脂内にH⁺を70%吸着する)で、どちらも K_{Mg}^H の方が、 K_{Na}^{Mg} に比して非常に小さい。これより、いかにMg⁺⁺に対する選択性が大きいかということがわか

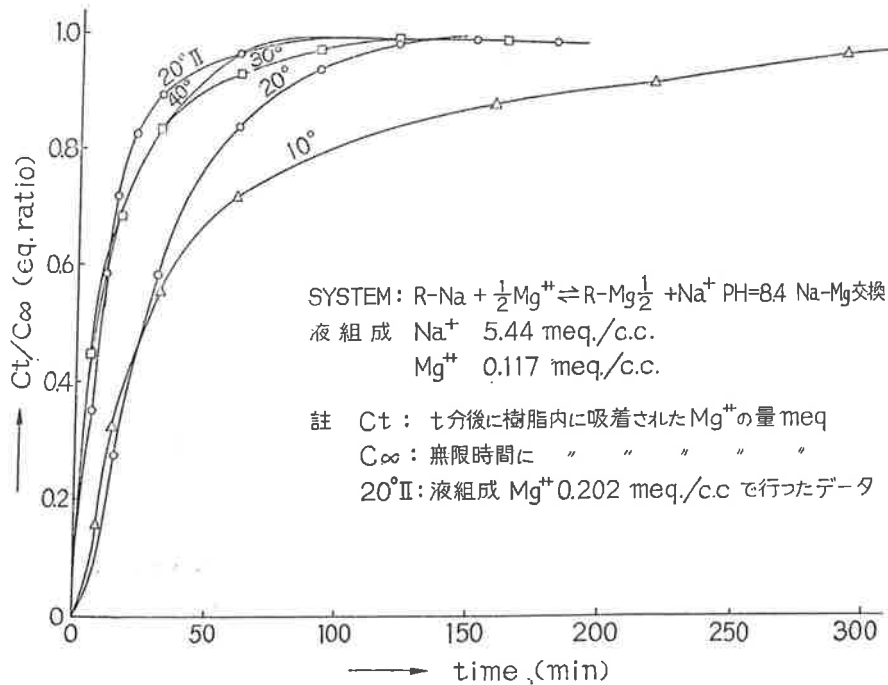


図1 1R-4B-Ac-Naの飽和占水中のMg⁺⁺との交換速度と温度の関係

る。

図1, 図2は、①②Na型樹脂の飽和食塩水中におけるMg⁺⁺との反応進行率と時間の関係を示したものである。①②共に温度の上昇につれて反応進行率が大きくなっている。20°Cにおいて、Mg⁺⁺0.116, と0.202

meq./ccの場合の反応進行率と時間との関係が、同じく図1, 図2に示されている。この時の初期反応速度と初濃度より(5)式により反応次数を求めてみると、①②共に一次反応であることがわかる。実際に、一次反応速度式(1)式により、直線関係が見られることから

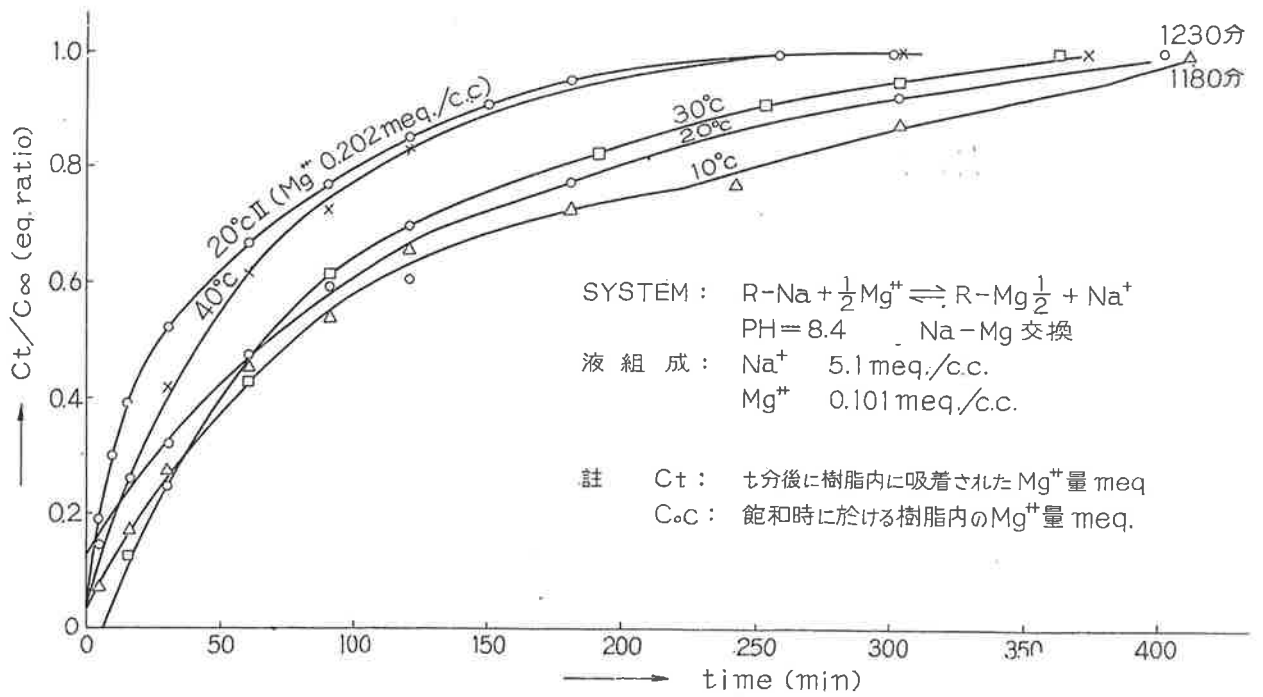


図 2 1R-45-Ac-Naの飽和占水中の Mg^{++} との交換速度と温度の関係

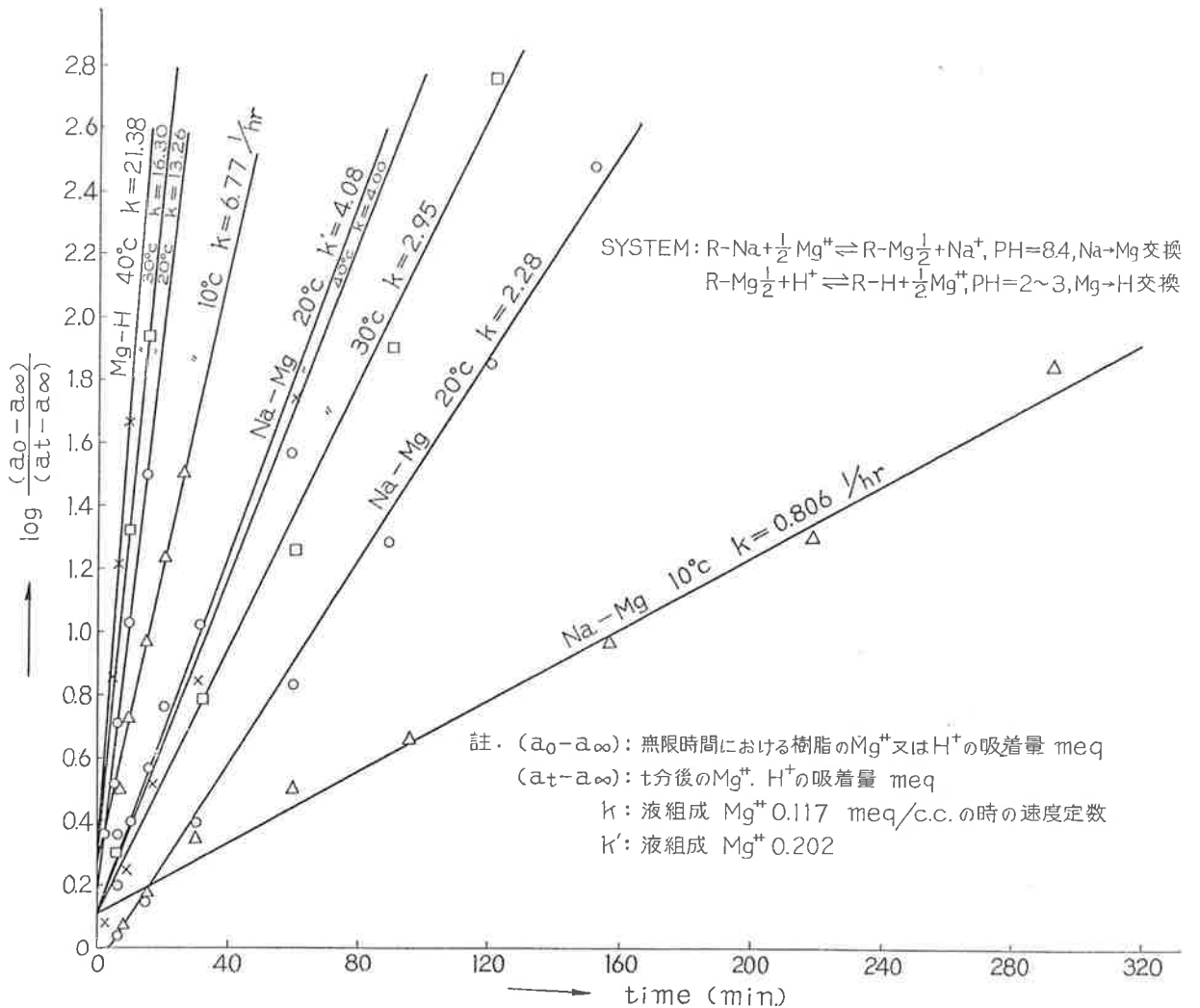


図 3 1R-4B-Ac-Naの飽和食塩水中における Mg^{++} 吸着反応速度及0.1NHClによる Mg^{++} の脱離反応速度

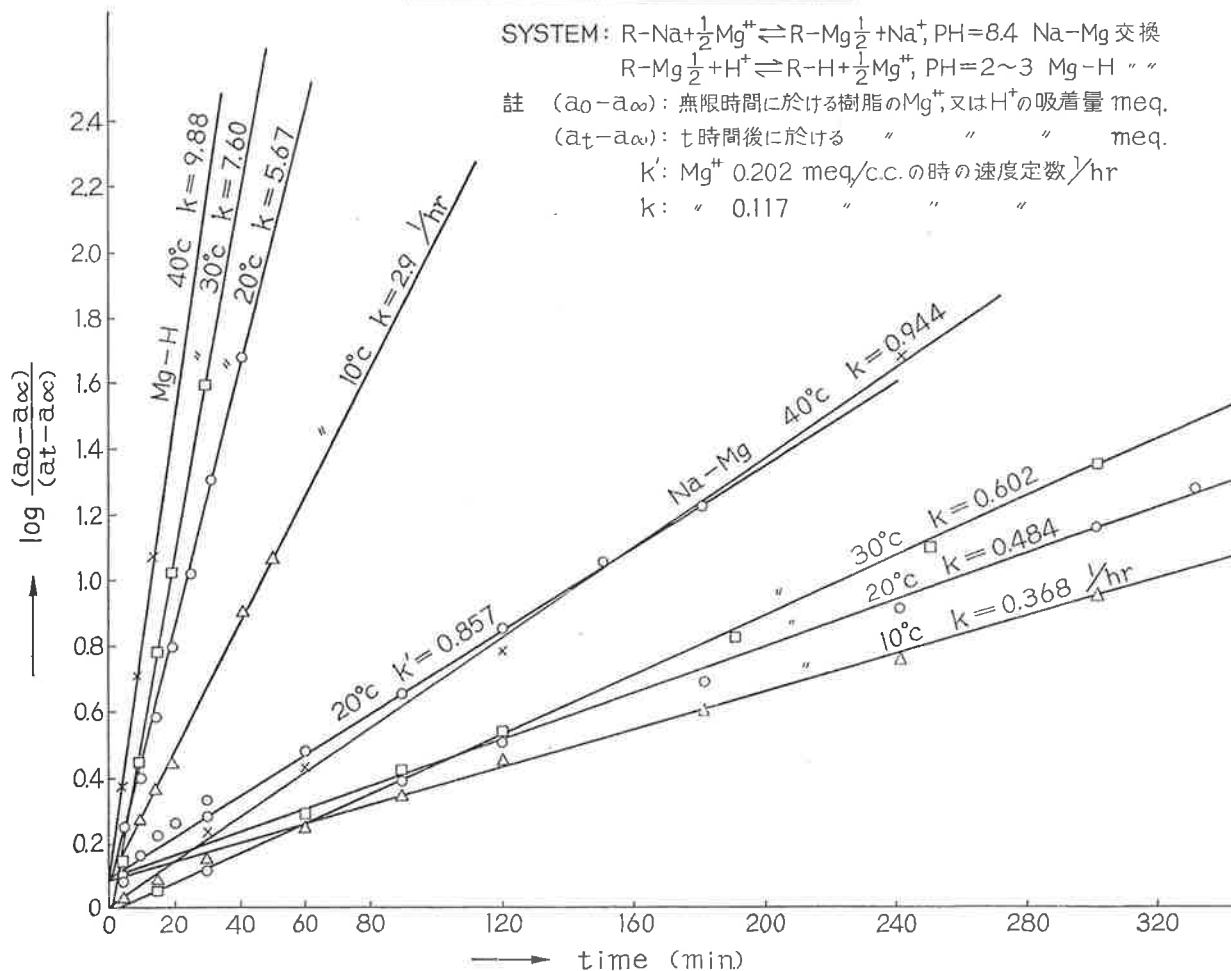
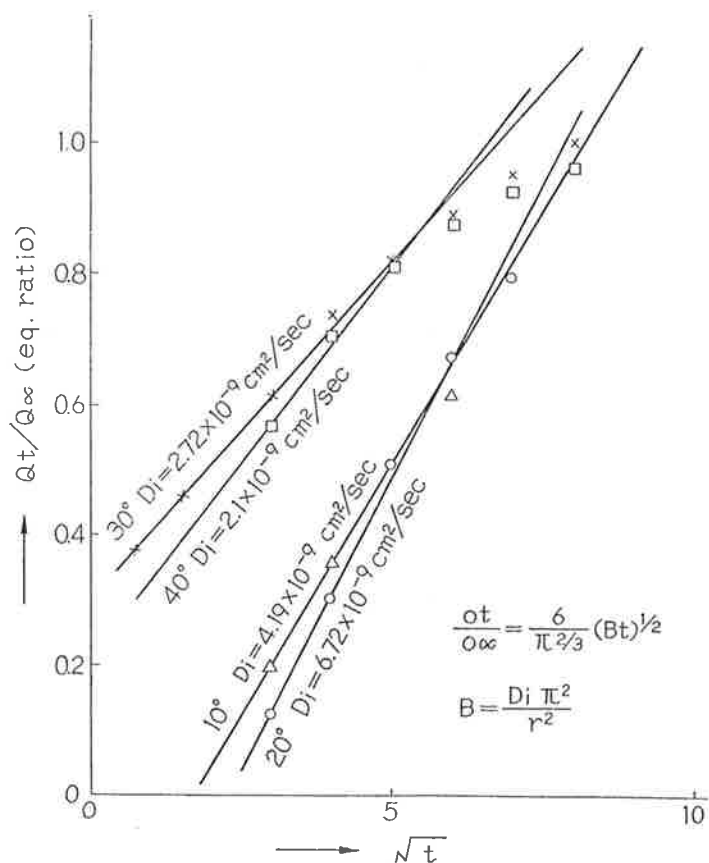


図 4 1R-45Ac-Naの飽和塩水中におけるMgの吸着反応及0.1NHclによるMgの脱離反応速度



でもうなずける。(図3, 図4)

図6, 7, 8, 9は, ①②の飽和食塩水中における Mg^{++} との交換反応におけるイオンの拡散係数と温度の関係を示す。①②共に反応進行率 $Q_t/Q_\infty = 0 \sim 0.86$ の間は, (9)式よくあてはまり, $Q_t/Q_\infty = 0.89 \sim 1.0$ の間は, (8)式によくあてはまる。いずれにしても, Bは, 一定となり拡散係数が, 粒状樹脂の半径の二乗に比例する。

一般に $M_1R + M_2 \rightleftharpoons M_2R + M_1$ なる反応における交換反応の過程は,

- (1) M_2 イオンの境膜附近の拡散
- 2 M_2 イオンの交換体内の拡散
- (3) 交換基附近での M_2, M_1 両イオンの化学的な交換反応
- (4) 交換されて遊離した M_1 イオンの交換体内の拡散

図 6 1R-4B-Ac-Na→Mg交換反応における Mg^{++} の樹脂内の拡散係数 (1)

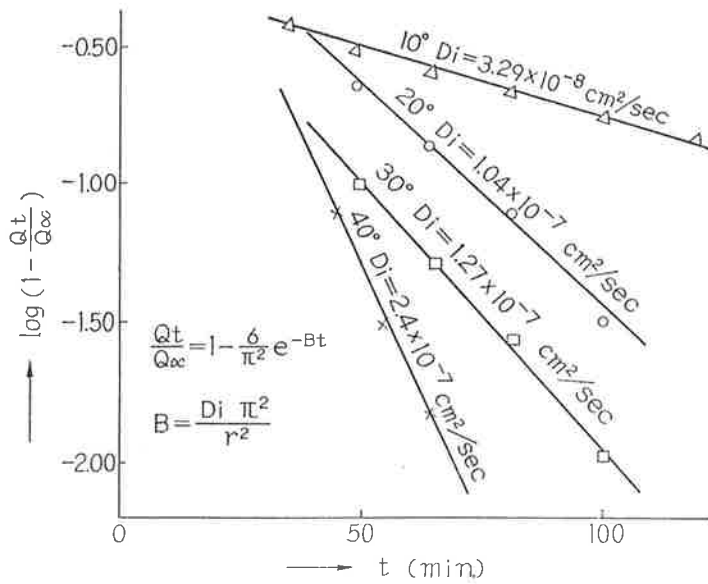


図7 1R-4B-Ac-Na→Mg交換反応におけるMgの拡散係数 (2)

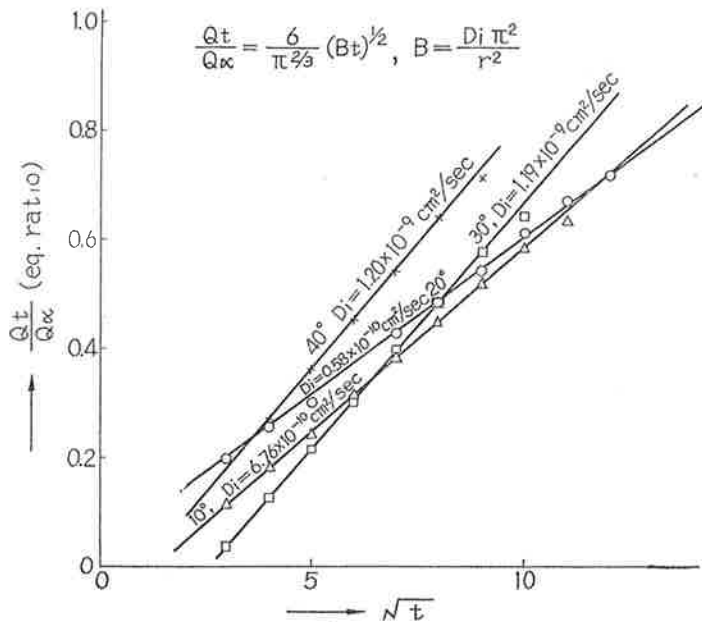


図8 1R-45-Ac-Na→Mg交換反応におけるMg²⁺の樹脂内の拡散係数 (1)

(5) M₁イオンの境膜附近での拡散

の如く考察されている。¹⁰⁾

この実験においては、終始激しく溶液がかきまぜられているので、(1)、(5)の影響は無視できる。(3)の化学的反応がこの反応を律速しているならば、二次反応であるはずである。ところが、反応次数は、どちらも一次であるので他の(2)、(4)が反応を律速しているものとする。

(8)式で求めたDiと、(9)式で求めたDiとの間に、1度、1 order の差があり、また、温度との関係が、(9)式で求めたものが概してばらついていないのは、反応初

期のサンプリングの下手際によるものと考えられる。①②樹脂のどちらのDiも温度の上昇と共に増大している。①は 10⁻⁷cm²/sec., ②は 10⁻⁸cm²/sec.で、溶液中における拡散係数 10⁻⁶cm²/sec.よりも小さい。これは、樹脂内の間隙間粘度が、溶液中よりも、濃度が樹脂内で高くなっているため、大となっていること、また、樹脂内の溶液の通路のねじれのためであると思われる。¹¹⁾

図5は、①②樹脂のMg⁺⁺脱着反応において拡散に要する見掛の活性化エネルギーを示したものである。これによると、Mg⁺⁺吸着のときよりもMg⁺⁺をH⁺で脱離するときの方より大きい活性化エネルギーを要している。しかし、いずれも、5~6kcal/molであり、普通のイオン交換樹脂の活性化エネルギーと大差ない¹²⁾ので、その交換機構もほとんど変わらないものと思われる。

図10、11図は、①②Mg型樹脂の0.1N塩酸によるMg離反進行率と時間の関係を示したものである。外液中のH⁺減少量より反応進行率を求めたものは、曲線上にH⁺と書いてあるもので、外液中のMg⁺⁺の増加量より反応進行率を求めたものは、曲線上にMg⁺⁺と書いてあるものである。平衡時における外液のpH=2~3で脱Mgは、①樹脂の場合、75%、②樹脂の場合、70%で、それぞれ25%、30%のMg⁺⁺が樹脂内に残存している。これは、Mg⁺⁺と交換基が、かなり強力な結合をしていることを暗示している。換言すれば、第1報²⁾に示した如く低いpH領域でも安定なキレートを作り、この再生には、更にpHの低い条件を選ばねばならない。

表3、4は、樹脂の熱および酸に対する安定度を示したものである。これによると、データが、かなりばらついていて、はっきりしたことはわからないが、蒸留水中60°Cの場合は、負の値を示し、安定でなくなっているが、2N塩酸中60°Cの場合は、その交換容量の減少は認められない。

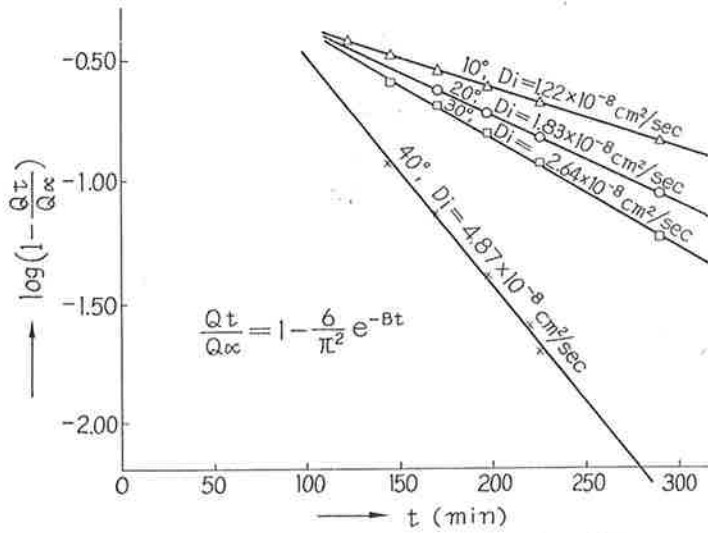


図9 1R-45-Ac-Na→Ma交換反応におけるMgの樹脂内の拡散係数 (2)

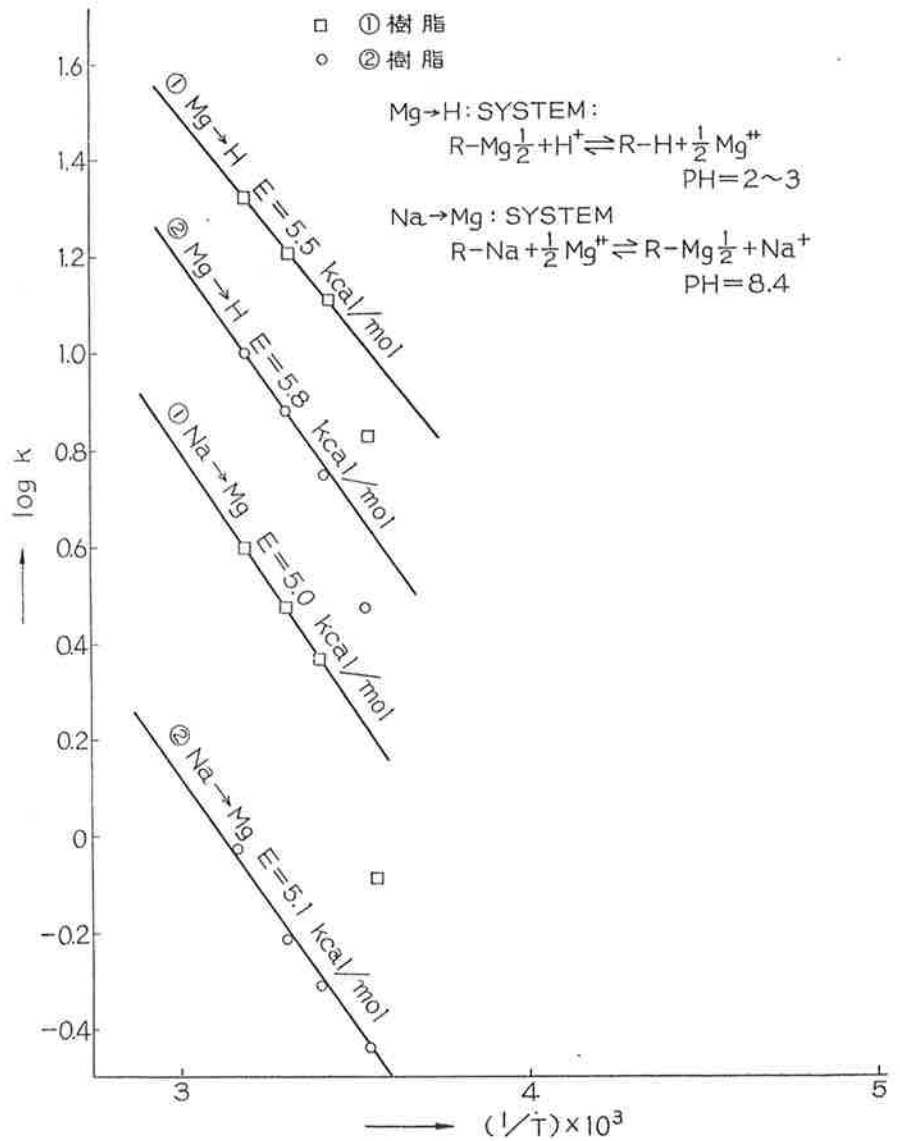


図5 1R-4B-AC, 1R-45-AcのMg脱着反応における拡散に要する見掛けの活性化エネルギー

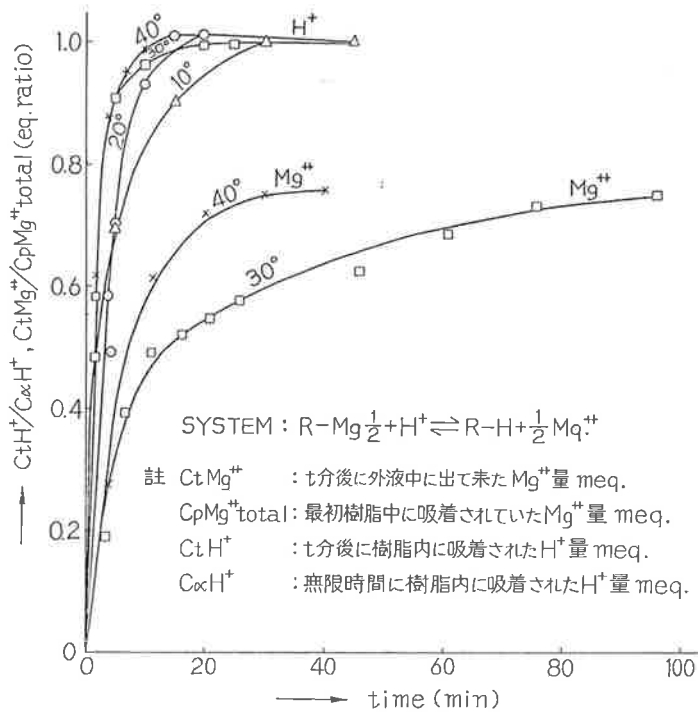


図10 1R-4B-Ac-Mgの0.1NHClによる Mg^{++} 脱反応速度と温度

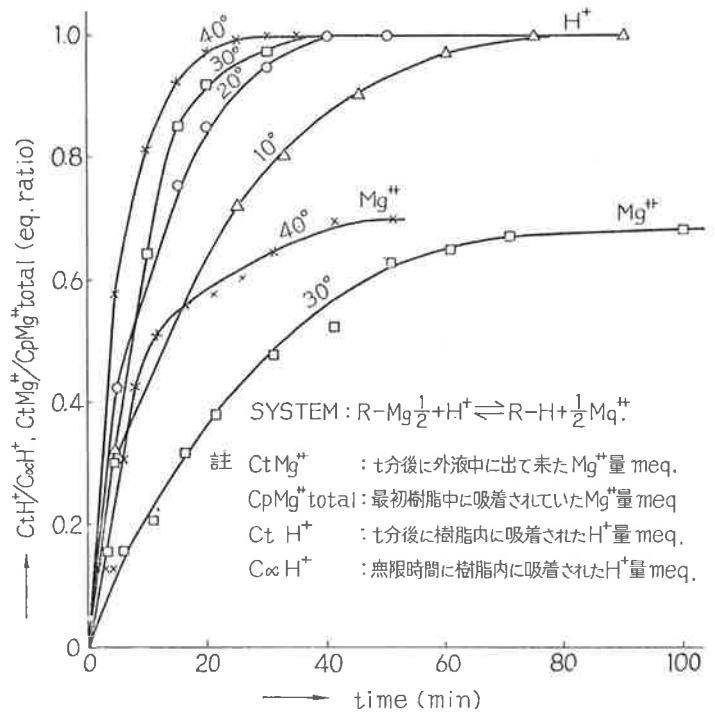


図11 1R-45-Ac-Mgの0.1NHClによる Mg^{++} 脱反応速度と温度

表3 熱に対する安定度

樹脂名	温度 °C		
	20°	40°	60°
① Na 型 樹脂	+1.65	+3.29	-5.96
① H 型 樹脂	+8.22	-8.22	-1.54
② Na 型 樹脂	+4.76	+6.67	-2.13
② H 型 樹脂	+6.67	-0.95	+0.76

表4 酸に対する安定度

温度	20 °C			60 °C		
	0.5N	1.0N	2.0N	0.5N	1.0N	2.0N
① H 型 樹脂	+2.58	-1.64	+1.41	+1.1	+2.27	+0.5
② // // // //	+1.90	+2.86	-0.95	+4.0	+2.95	+1.3

4. むすび

以上、ポリアミン系アニオン交換樹脂のモノクロール酢酸との縮合物の飽和食塩水中における Mg^{++} 交換速度、反応次数、活性化エネルギー、拡散係数、および0.1Nにおける Mg^{++} 脱離反応次数、活性化エネルギー、拡散係数、選択係数を求め、これらキレート樹脂のイオン交換機構を調べ、他方、熱および酸に対する安定度について検討した。その結果

- (1) $Mg \leftarrow Na$, $Mg \rightarrow H$ 交換反応は、一次反応である。
- (2) この反応は、樹脂内のイオンの拡散に律速されている。
- (3) イオン交換機構は普通のイオン交換樹脂と類似している。
- (4) 2 N塩酸中 60°C で一昼夜放置しても、その交換容量の減少は認められない。
- (5) 選択係数 K_{Na}^{Mg} 、 K_{Mg}^H に対する温度の影響は、認められない。常に飽和食塩水中より、①樹脂は、98%以上、②樹脂は、90%以上の Mg^{++} を選択的に吸着する。

ことがわかった。

5. 参考文献

- (1) 北条鈺正；ケミカルエンジニアリング3，No.1，63 (1958)
- (2) 小坂勇次郎，清水明彦，松本隆吉；東曹研究報告2，No.1 (1958)
- (3) 高木利治，井本博；分析化学7 No.9，565—568 (1958)
- (4) 大竹伝雄；反応装置の設置 p. 30
- (5) 本田雅健；イオン交換 p. 221
- (6) 清水博；イオン交換樹脂 p. 125
- (7) 大竹伝雄；反応装置の設計 p. 36
- (8) D. Reichenberg；J. A. C. S. 75,589 (1953)
- (9) 同上
- (10) G. E. Boyd, A. W. Adamson, L. S. Meyers；J. A. C. S. 69, 2836 (1947)
- (11) A. Despic & G. J. Hills；Trans. Farad. Soc. 53, No. 9, 1262 (1957)
- (12) 清水 博；イオン交換樹脂 p. 112