

特殊機能を有するキレート樹脂

鉢木 義信 (はちき・よしのぶ)

住化ケムテックス㈱

イオン交換樹脂グループ部長

はじめに

イオンを交換できる樹脂は大別して狭義の「イオン交換樹脂」と「キレート樹脂」に分かれる。いずれも吸着できるイオンに対し選択性を持っているが、イオン交換樹脂においてはその差が小さく、影響を受けやすいイオン濃度差を活用して再生(脱離)し、繰返し使用されている。つまりイオンの種類を問わず濃度の高いイオンを吸着する。これに対しキレート樹脂はイオンの選択性に大きな差を有し、特定イオンを非常に低濃度になるまで吸着できる。また、特定イオンとの吸着力が大きいため、脱離しての繰返し使用ができないケースも発生する。

別の言い方をすれば、イオン交換樹脂は被処理液のpHによってその働きが想定でき、カチオン

交換樹脂は塩基性原液に、アニオン交換樹脂は酸性原液に対してよく働き、交換の対象は同性の全イオンに及ぶ。そこには強、弱の官能基の考え方も含め一定のルールが存在する。これに対しキレート樹脂は吸着できるイオンが特定され、各官能基によっては効果の出るpH域が異なる。従って被処理液組成、吸着除去(回収)したい対象イオン、被処理液pH、そしてそのpHが可変であるか否か等の制約を受けながらグレード選定を行うことになる。当然希望通りの仕事ができるとは限らない。非常に難しい世界と言える。

キレート樹脂はイオン交換樹脂ほどの需要量はない上、特殊官能基を導入するため製造コストがかかり高価である。また官能基の種類も多く、グレード選定においても高度な知識や経験が必要となってくる。

第1表 配位基一覧表

配位原子	主な配位基
O	-OH (アルコール、フェノール), -COOH (カルボン酸), >C=O (アルデヒド、ケトン、ニトロ), -O- (エーテル), -COOR (エステル), CONH ₂ (アミド), -NO (ニトロ化合物), -NO ₂ (ニトロ化合物), >N→O (N-オキシ), -SO ₃ H (スルホン酸), -PHO(OH) (次亜リン酸), -PO(OH) ₂ (亜リン酸), -AsO(OH) ₂ (アリン酸)
N	-NH ₂ (第一アミン), >NH (第二アミン), >N (第三アミン), -N=N- (アゾ、複素環化合物), >C=N- (Schiff塩基、複素環式化合物), -CONH ₂ (アミド), >C=N-OH (オキシム), >C=NH (イミン、アミン)
S	-SH (チオール、チオフェノール), -S- (チオエーテル), >C=S (チオアルデヒド、チオケトン), -COSH (チオカルボン酸), -CSSH (ジチオカルボン酸), -CSNH ₂ (チオアミド), SCN (チオシアート、イソチオシアート)
P	>P- (第一、第二、第三アシルおよびアリアルホスフィン)
As	>As- (第一、第二、第三アシルおよびアリアルアセン)
Se	-she (セノール), >C=Se (セレノカルボニル化合物), -CSeSeH (ジセレノカルボン酸)

我々住化ケムテックス㈱では、多くの特殊官能基導入を試み、業界のニーズに合わせいつでもご検討いただけるように、数多くのグレードを試作し、品揃えしている。

1. キレート樹脂とは

キレート樹脂は、金属イオンを吸着する点ではイオン交換樹脂と似ているが吸着機構が大きく異なる。イオン交換樹脂は「イオン結合」を、キレート樹脂は「配位結合」を利用している。キレート樹脂がイオンの選択性を有する所以である。

金属と錯体を形成する配位原子は周期律表の第V族から第VII族までの元素であるが、殆どがO、N、Sでありこれらを有する配位子を高分子基体に導入したものがキレート樹脂である。

第2表 市販のキレート樹脂（官能基）

1	イミノ二酢酸
2	ポリアミン
3	アミノカルボン酸
4	アミノホスホン酸
5	ジチオカルバミン酸
6	アミドオキシム
7	Nメチルグルコアミン
8	チオール
9	その他

一般に用いられている配位基を第1表に示す。

これらの中から市販キレート樹脂として現在利用されている官能基を第2表に示す。

キレート樹脂の官能基は弱酸性または弱塩基性であり、吸着性能は被処理液のpHに大きく影響される。

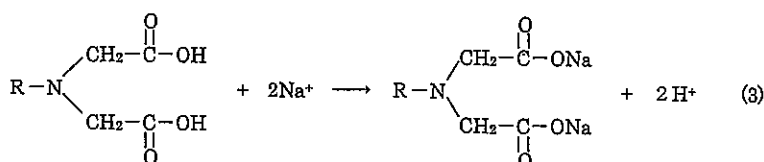
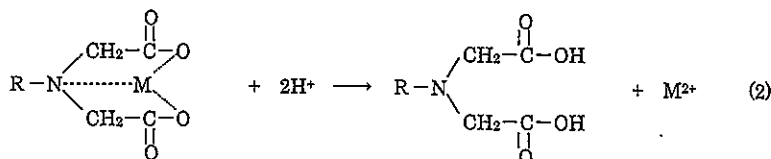
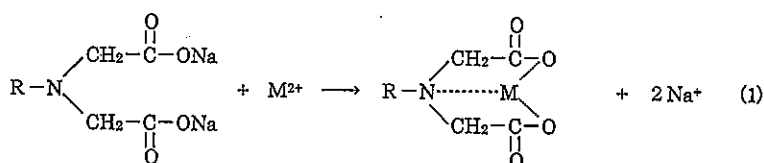
2. キレート樹脂の吸脱着機構

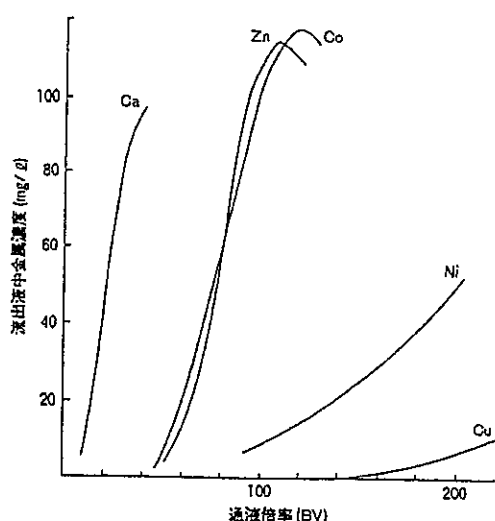
代表的なキレート樹脂であるイミノ二酢酸型キレート樹脂を例にとり説明する。

イミノ二酢酸型キレート樹脂はアミノ基とカルボキシル基を含む両性型のキレート樹脂であり、金属イオンとの吸着反応（配位結合）を式（1）に示す。金属イオンを吸着したキレート樹脂は塩酸等の鉱酸と接触することにより式（2）に示すように金属イオンを溶離することができ、樹脂はH型になる。このまま再度金属吸着させることもできるが、金属イオンとの錯形成力が弱い場合は式（3）に示すように苛性ソーダでNa型に変換してから再度使用される。

3. 金属イオンの選択吸着性

金属イオンの混合液を、キレート樹脂が充填されたカラムに通液すると選択性の低い順に金属イオンがリークしてくる。スミキレートMC75に5種類の2価遷移金属イオンの混合液を通液し第





試験液：Ca, Co, Ni, Cu, Zn 混合液 (pH=4.0)
各金属濃度 100mg/L

第1図 スミキレートMC-75の2価金属イオン選択性

1図に示す結果を得た。このデータからMC75の金属選択性は下記のように考えられる。

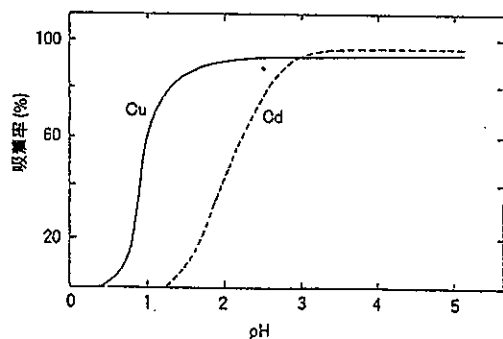
$Cu > Ni > Co \sim Zn > Ca$

尚、これはグリシンとこれらイオンの錯体の安定度と一致しており、樹脂の金属選択吸着性は同様の官能基を有する低分子化合物から推定できるものと思われる。

4. 金属イオンの吸着に与える pH の影響

キレート樹脂の金属吸着性には樹脂官能基の酸解離平衡が関係しており、従って被処理液の pH が大きく影響する。

第2図は銅、カドミウムイオンの混合液をスミ



試験液：100mg Cu/L soln. および 100mg Cd/L soln.
振とう時間：15 Hr.

第2図 スミキレートMC-75金属吸着性のpH依存性

キレートMC75に吸着させた時のpHによる挙動である。pH 3以上では両イオンの吸着除去率は共に最大であるが、pH 1.5付近では銅イオンは大きな吸着率を示すがカドミウムイオンは僅しか吸着されない。この結果から被処理液のpHを操作することにより、単なる吸着除去（回収）のみでなく分離精製も可能であると考えられる。

5. キレート樹脂の活用

キレート樹脂の用途は年々広がって来ており、その中でも良く知られている従来の用途は、公害対策として廃水中の水銀、重金属除去及びソーダ工業での塩水精製（硬度除去）である。最近ではホウ酸の排水規制が言われ特殊な官能基（Nメチルグルコアミン）のキレート樹脂が引合いに出されている。あまり目立ってはいないがメッキ工業界では貴金属を回収したりメッキ液の再生リサイクルに、鉱業においては貴金属やレアメタルの回収、精製用が伸びて来ている。

キレート樹脂の活用例を第3表に示す。イオン交換樹脂と異なる点例えばイオンの選択性、更に液pHによるイオン選択性の変化を活用することにより同性のイオンを含む水溶液中の特定のイオンを除去したり、様々な同性のイオンを含む水溶液中の有価金属イオンのみを回収したり、また特殊金属の純度アップ（精製）に用いたり……中にはイオンの選択性を利用してある範囲の金属イオ

第3表 キレート樹脂の活用例

用 途
1濃硫酸中の脱水銀
2廃水中の一般重金属除去
3廃水中の水銀除去(回収)
4ホウ酸除去(回収)
5塩水中の硬度除去(ソーダ工業)
6貴金属回収(金、白金族)
7インジウム回収
8亜鉛メッキ浴の脱鉄
9ニッケル-亜鉛メッキ浴の脱鉄
10レアメタル回収
11ガリウム回収
12錯体形成している金属の除去
13鉱業製品の不純物除去
14有機酸水溶液中の金属除去

ンを吸着させ、更に脱離工程で用いる脱離剤を工夫することにより特定イオンのみを取り出す等、キレート樹脂ならではの用途も見出されている。

おわりに

単なる硬度成分除去のテーマから、希薄溶液中の有害物質除去、有価金属の回収、また有価金属の精製やメッキ液のリサイクル、高濃度酸中の金属除去等数多くの用途に各種キレート樹脂の使用が広まりつつある。

我々樹脂メーカーとしてできることは、様々な

官能基をもつ樹脂を製造し、各種用途に対する各樹脂の適応性を、経験を積みながら知識として備え、新たに出現するテーマにその知見を生かすということである。

秘密情報であったりまた、あまりな特殊性であることから、需要家から樹脂メーカーへの相談や情報提供がなされず、まだまだ眠っている仕事が多々存在しているように思えてならない。

特殊イオンを選択的に除去（回収）するテーマがあれば、できるできないは別としてとりあえずお声をかけていただければ幸いである。

■トピックス

新日本石油/タツノ・メカトロニクス/松下電器産業/三菱重工業 ITS 自動決済システム実証実験の開始

新日本石油、タツノ・メカトロニクス、松下電器産業、三菱重工業の4社は、インターネット ITS 協議会等を通じて、ITS に関する実用化・事業化を検討してきたが、このたび、サービスステーション（SS）における新たな情報サービスの実用化

として、日本自動車研究所（JARI）が経済産業省の委託を受けて実施する ITS 自動決済システム実証実験に参加し、給油における ITS 自動決済システムの実用化検証を行うこととした。

実用化検証としては、2005年9月20日現在で、844万台普

及している ETC 車載器で給油決済を可能とする ITS 自動決済システム（I）と、JARI が研究している IC クレジットカードの利用を可能とする次世代の ETC/DSRC 車載器で給油決済が可能な ITC 自動決済システム（II）を、名古屋地区の2カ所の ENEOS サービスステーションにて、実施する。

新日本石油

英国北海における新規探鉱区取得

新日本石油の石油開発部門である新日本石油開発は、今年6月に英国政府が実施した北海の新規探鉱区に関する公開入札において、4つの探鉱区（16/3d、210/18、210/19a、210

/20a）をストラティックエナジー社（カナダ法人）と共同で取得した。

英国北海の中部地域に位置する16/3d探鉱区は、同社グループが権益を保有するブレイ油・

ガス田群に隣接しており、また、北部地域に位置する210/18、210/19aおよび210/20aの3探鉱区は、同じく同社グループが権益を保有するマグナス油田の近くにあるが、いずれも今後の探鉱作業により新たな油・ガス田の発見が期待されている。

東レ・ダウコーニング

プラスチック部品に最適なPAOグリースを発売

東レ・ダウコーニングは、自動車業界向けに、合成油（PAO：ポリアルファオレフィン）をベースとした「モリコート・プラスチック用グリース」を発売した。

このプラスチック用 PAO グ

リースは、自動ドア・ロックやサイドミラーおよび各種アクチュエーターなど、自動車の電気系アプリケーションにおいて、プラスチックとプラスチック、プラスチックと金属、金属と金属

の長期的な潤滑に最適な製品である。

