

# 廃イオン交換樹脂の利用に関する基礎的研究(1)

## — 廃樹脂の変性と粉砕 —

Studies on Utilization of Waste Ion-exchange Resins (1)  
— Chemical Conversion and Pulverizing of Waste Resins —

鳥羽山 満\*・江川 義之\*\*・妹尾 学\*\*\*

Mitsuru TOBAYAMA, Yoshiyuki EGAWA and Manabu SENO

### 1. はじめに

最近、産業廃棄物の再利用の研究が多くなされている。再利用の方法は二つに大別される。一つは燃料(エネルギー)として、もう一つは原料(再資源化)としてである。塗料工業は昔から産業廃棄物を有効に利用してきている。たとえば、石油精製からのアスファルト(ピッチ<sup>1)</sup>)やパルプ廃液からのトル油<sup>2)</sup>などである。特にトル油はアルキド系塗料の重要な成分である。

イオン交換樹脂は架橋型高分子であり、長期間使用すると劣化し、カムラ充填層での圧力損失が大きくなり、交換容量も低下する。廃イオン交換樹脂は埋め立て地などで一部使用されているが、倉庫に保管されているものも多い。

本研究では、廃イオン交換樹脂が塗料の体質顔料あるいは塗膜形成成分などとして再利用できるかどうかを調べるために、基礎的検討を行った。

### 2. 実験方法

廃イオン交換樹脂としては、ミツミ電機厚木工場の廃水処理に使用したものをを用いた。赤外線吸収スペクトルおよび pH 指示薬による検査の結果、廃樹脂はカチオン交換性であることが確かめられた。

廃樹脂を塩酸水溶液で処理して H 型にした。完全に H 型へ変換したことを、けい光 X 線分析により確認した。処理液 pH の時間変化を測定することにより、変換速度を求めた。

次に、H 型樹脂を Na 塩、K 塩など種々の金属塩水溶液で処理することにより、Na 型、K 型など M 型樹脂に変換した。変換時の pH 変化も測定した。また、M 型樹脂を酸水溶液で処理し、処理液の原子吸光分析により変換

効率(交換率)を求めた。金属塩の種類(アニオンの違い)の影響も調べた。

次に、H 型および M 型樹脂をボールミルにより粉砕し、粒度分布の時間変化を測定することにより粉砕挙動を詳細に検討した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 廃イオン交換樹脂のキャラクタリゼーション

廃イオン交換樹脂を 110℃ で 1 時間乾燥し、その 20 粒をビーカーにとり、水酸化ナトリウム水溶液を 150 ml 加え 5 分間かくはんし、ろ別した後、洗浄液がアルカリ性でなくなるまで蒸留水で洗浄した。このようにして得られた樹脂粒をフェノールフタレイン指示薬で処理しても着色が認められなかったため、カチオン交換性であると判断した。

また、廃樹脂粒をボールミルを用いて 4 時間粉砕した。回転数は 105 rpm で、スチールボール(直径 1 および 0.8 インチのもの各 25 個)を用いた。粉砕樹脂を KBr 錠剤法により赤外測定を行ったところ、ポリスチレンスルホン酸型であることが明らかとなった。

次に、廃樹脂粒に塩酸水溶液を加えよくかくはんした後、ろ別し、洗浄水が pH 7 近くになるまで蒸留水で洗浄した。このようにして得た樹脂粒を 5 個のビーカーに 100 粒ずつとり、各々に塩化ナトリウム飽和水溶液を、10, 50, 100, 150 ml ずつ加え、時々かくはんしながら 1 日放置した後ろ別し、ろ液を 0.1 規定水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定を行い、交換容量を求めた。この結果、H 型樹脂 100 粒の放出するプロトンは約  $8.6 \times 10^{-5}$  mol であり、樹脂の直径は約 1 mm であるので、交換容量は約 2 mol/l と見積もられる。

#### 3.2 種々のイオン型への変換

廃樹脂の H 型への変性は次の二つの方法に従って行った。

(1) 1 ℓ ビーカーに廃樹脂 100g をとり、これに蒸留水を加えて 500 ml にする。ついで 1N HCl 400 ml を

\* 職業訓練大学校

\*\* 職業訓練大学校、現在大分総合高等職業訓練校

\*\*\* 東京大学生産技術研究所 第 4 部

加えて、pHが変化しなくなるまでかくはんを続ける。ろ別し、110℃で1時間乾燥する。

(2) 1ℓビーカーに廃樹脂200gをとり、蒸留水で数回洗浄のち、1N HCl 400mlを加えてかくはんする。pH変化がなくなった時、ろ別し、蒸留水で数回洗浄した後乾燥する。

方法(1)では塩化水素が残留するおそれがあるので、方法(2)を主として用いた。廃樹脂のH型への変性時の処理液のpH変化を図1に示す。変性は約1.5分で終了する。pH変化は約0.15で、交換容量とよく対応している。このようにして得られた樹脂のけい光X線分析を行った結果、重金属等によるシグナルは認められず、ほぼ完全にH型に変換されたと判断した。

このようにして得られたH型を各種金属塩の水溶液で処理することにより、各種のM型を得た。用いた金属塩の種類と得られるM型の識別記号を表1に示す。

たとえば、水酸化カリウムによる変性は次のように行った。水酸化カリウム56.300gを含む水溶液をつくり、これにH型樹脂200gを加えてかくはんし、pH値が変化しなくなったところをろ別し、蒸留水で数回洗浄し、110℃で2時間乾燥し、KA型を調製した。

H型からM型(Ba型、Zn型、Na型、K型、KC型)への変性時のpH変化を図2に示す。図からわかるように、約30秒で変性はほぼ終了する。

このようにして得られたM型樹脂のうち、Zn型、Na型、K型、KC型を、硝酸で処理し、処理液の原子吸光分析を行った結果、Na型とK型では交換率100%、Zn型やKC型では交換率約70%であった。

### 3.3 粉 碎

物理的性質および混合性の改良のために廃樹脂粒の粉碎を行った。粉碎はボールミルにより、ボールとしては、スチールボールまたはセラミックボールを用いた。スチールボールは、1インチおよび0.8インチボール各25個を使用した。セラミックボールは直径2.55cm, 1.84cm, 1.44cmのボールをそれぞれ13, 21, 10個、同時に使用した。これらのボールミル系は通常条件<sup>3)</sup>に従っている。最初、スチールボールを使用した。スチールボールの摩耗により金属が混入する恐れがあるので、セラミックボールを主として用いた。

ボールミルの最適回転数は次式により求める。

$$\text{RPM}_0 = \frac{37 - 3.3r}{\sqrt{r}}$$

ここで、 $r$ はミルの半径(ft)で、用いたボールミルの $\text{RPM}_0$ は82.65となるので、レバー・セットをF(85.58 RPM)にした。

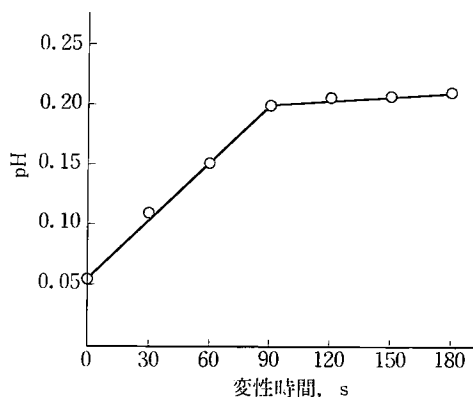


図1 H型への変性にもなう pH の時間変化

表1 廃樹脂の各塩型への変換

処理液	塩型記号
NaOH	NaA型
KOH	KA型
Ba(OH) <sub>2</sub>	BaA型
NaCH <sub>3</sub> COO	Na型
KCH <sub>3</sub> COO	K型
Ca(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	Ca型
Ba(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	Ba型
Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	Zn型
K <sub>2</sub> (COO) <sub>2</sub>	KC型

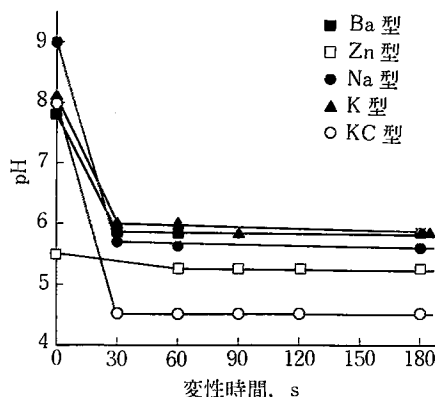


図2 H型からM型への変性にもなう pH の時間変化

粒度分布はふるい分けにより求めた。ふるいとしては、35, 42, 48, 60, 65, 80, 100, 115, 150, 170, 200, 250, 270, 325 メッシュのものをを用い、ふるい振とう器に試料約20gをとりふるい分けにより粒度分布を測定した。ふるい分け時間の影響を表2の実験番号9に示した。ほぼ30分でふるい分けは完了すると判断される。他の粒度分布の測定法として、沈降法、顕微鏡による直接法など

研究速報

表2 粉砕時間による粒度分布の変化

実験番号 No	型	粉砕時間 hr.	粒 度 分 布 wt % (メッシュ)														
			35	42	48	60	65	80	100	115	150	170	200	250	270	325	325<
1	W*	1/2	33.8	11.8	9.2	13.7	6.0	7.3	5.4	3.5	2.5	1.2	1.2	1.2	0.0	0.0	1.5
		1	0.0	1.5	4.7	16.6	9.0	5.6	11.5	11.2	6.2	4.3	5.3	7.5	0.0	3.1	11.2
		3/2	—	—	—	0.0	1.3	8.2	13.1	12.8	10.5	8.5	9.2	24.3	3.2	3.2	4.9
		2	—	—	—	—	—	—	0.0	14.0	36.1	3.5	4.5	25.9	3.5	3.5	8.4
2	H	1	—	—	—	—	—	—	39.4	9.8	7.3	12.3	3.9	14.7	3.9	4.9	3.4
		2	—	—	—	—	—	—	8.0	24.6	10.7	17.0	4.4	14.3	6.2	6.7	7.6
		3	—	—	—	—	—	—	—	8.9	3.9	23.3	9.9	24.8	7.9	8.9	11.9
		4	—	—	—	—	—	—	—	1.5	6.1	4.5	16.8	21.4	15.3	17.8	16.3
3	H	8	—	—	—	—	—	—	80.8	5.0	4.0	3.0	2.0	3.0	1.0	1.0	0.0
		18	—	—	—	—	—	—	58.8	13.7	9.8	7.8	1.9	2.9	2.9	1.9	0.0
		42	—	—	—	—	—	—	4.7	3.8	28.5	15.2	4.7	17.1	9.5	11.4	4.7
4	Na	35	—	—	—	—	—	—	1.0	1.0	4.1	10.3	2.0	41.2	1.0	26.8	12.3
5	K	26	—	—	—	—	—	—	20.8	3.1	3.1	3.1	1.0	28.1	1.0	27.0	12.5
6	KC	18	—	—	—	—	—	—	28.3	2.8	3.7	3.7	1.8	24.5	0.0	20.7	13.2
7	Zn	48	—	—	—	—	—	—	50.4	0.0	0.0	4.5	0.0	20.1	0.0	14.6	5.5
8	Ba	33	—	—	—	—	—	—	20.0	4.0	14.0	4.0	10.0	20.0	4.0	15.0	9.0
9	ふるい分け	1/12	—	—	—	—	—	—	53.5	0.1	2.5	4.0	7.5	19.0	2.5	1.0	—
		1/4	—	—	—	—	—	—	19.8	14.8	4.9	3.9	10.8	29.7	11.8	13.8	—
		1/2	—	—	—	—	—	—	0.0	10.9	1.0	5.4	10.9	36.0	13.6	21.8	—

\* 廃樹脂

があるが、本試料の場合、沈降法では沈降速度がはやすぎるため測定は不可能であった。

実験番号1(表1)は、スチールボールによりW型(廃樹脂粒)を粉砕した時の粒度分布の時間変化である。2つのピークをもつ傾向を示しながら、小メッシュから大メッシュにピークが移動した。この条件では250メッシュが限界であることがわかる。また2時間での150メッシュの値は粒子の凝集によるものと推定される。

実験番号2は、H型をセラミックボールで粉砕した結果である。W型とは異なって、全体的に大メッシュ側に移動した。

実験番号3は、かなり良く乾燥したH型の粉砕結果である。この場合、非常に長い粉砕時間が必要であるが、水の添加により粉砕時間を短縮できる。

実験番号4, 5, 6, 7, 8は、Na型, K型, KC型, Zn型, Ba型に対する粉砕結果である。粒度の限界は325メッシュに移動した。

44から66μmの粒径(325メッシュ)にまで粉砕するのに要する時間は約30時間であった。

乾燥した樹脂粒は弾性的で、粉砕に多くの時間を要する。水を加えると膨潤により硬くなり、粉砕し易くなる。いずれの場合も、粒度分布に2つのピークがあることから、単純な粉砕が進むというより、徐々に削りとられていくという傾向が強いと考えられる。

H型にくらべ、M型のほうがより容易に粉砕されることは興味深い。M型の中でも、とくにNa型, K型などがすぐれた粉砕挙動を示した。水添加の有効性とアルカリ金属イオン型の樹脂特性による相乗効果がカチオン交換性イオン交換樹脂の粉砕挙動に影響を与えているものと考えられる。

4. おわりに

塗料成分への廃イオン交換樹脂の利用という立場から物理的性質の変化と混合性の改善を目的として、種々の条件下での樹脂の粉砕を検討した。その結果、塗料成分としての適合性の判断基準となる基礎データを測定するために、次の手順により粉砕試料を調製するのが望ましいことが分かった。

- (1) 塩酸水溶液で処理、次いで水洗
  - (2) 金属塩水溶液で処理、次いで水洗
  - (3) 水を少量加えて、ボールミルにより粉砕
  - (4) 乾燥
- (1980年6月24日受理)

参考文献

- 1) R. R. Myers, J. S. Long, Treatise on Coatings, vol. 1, Film-Forming Compositions, Part 1, p. 99, DEKKER (1967)
- 2) ibid, Part 3, p. 479, DEKKER (1972)
- 3) T. C. Patton, Paint Flow & Pigment Dispersion, 2nd Ed., p. 410, Wiley Interscience (1979)