イオン交換体による廃水処理

純水製造や糖類精製など水溶液の中から不純物をつまみ出す化学的なビンセットの役目をするイオン交換体は、廃水処理の分野でも、これを巧みに利用すれば、廃水の中から有害なものを取り除いたり、あるいは再使用の可能な有価物を取り出すことができる。とくに、きわめて毒性の高い物質が希薄な濃度で含まれている多量の廃水から、有害物質だけを選択的につまみ出して廃水を無害化したり、廃水の中から取り出した有価物を再び生産工程に使いやすい形で戻したりするのは、イオン交換法ならではの廃水処理法といえるだろう。イオン交換体を用いた廃水処理を単独、あるいは従来の沈殿、口過、中和、生物処理などの廃水処理法と組み合わせて、より合理的な廃水処理を行なうことができる。

野 崎 正 士*

1. 概 説

イオン交換技術の発達に伴い、廃水処理への利用もかなり広範囲にわたって応用されるようになってきた。とくに最近のイオン交換体自体の改良と、用いられるイオン交換装置の発達で、これまで困難とされてきた分野にまで、その用途を広めている。

1-1. イオン交換による廃水処理の特徴

イオン交換体を用いて廃水処理を行なう場合には、次のような特徴をあげることができる。

- i) 廃水中から有価物質を回収して再使用できる。
 - ii) 有害物質の完全除去を期待できる。
 - iii) 希薄な有害物質を含む多量の廃水を、イオン交換体で濃縮して処理を容易にすることができる。
- しかし、一方、イオン交換法による廃水処理には、次のような制約がある。
- iv) 対称物質がイオン、または極性物質でなければならない。
 - v) 廃水中の対称物質の濃度に比例して、再生剤の費用がかかるので、あまり高濃度の廃水の場合には得策でない。
 - vi) 対称物質以外に、他の共存塩類が多い場合には対称物質のイオン交換体の吸着量が少なくなるので、イオン交換体の利用が困難な場合がある。

したがって濃度は低いが毒性が高く、かつ多量の廃水を処理する場合とか、廃水中から有価物質を回収できる場合には、イオン交換法はきわめて有用である。

このような特徴があるので、イオン交換法による廃水処理は、その重点のおきかたから、三つに大別される。

- i) 有価物の回収・再使用
- ii) 希薄有害物質の濃縮
- iii) 間接的な廃水処理

これらのうち間接的な廃水処理とは、たとえばクロムメッキの溶液は、メッキの操作を行なっているうちに、しだいに鉄その他の不純物金属が蓄積して汚れてくるので、ときどきメッキの溶液をブローして新しい溶液と取りかえるが、このブローされる廃液は重大な汚染源となっている。この場合、溶液をイオン交換樹脂で処理して不純物金属を除去すれば、上述のような溶液のブローをする必要がなくなり、ブロー廃水の処理をする必要がいばかりでなく、クロム酸の補給量も著しく減少する。このような場合を間接的な廃水処理という。

2. 廃水処理で用いるイオン交換体と装置

2-1. イオン交換樹脂

イオン交換体のうち、廃水処理にもっとも広く使われているのはイオン交換樹脂である。普通用いられているイオン交換樹脂はスチレンとジビニルベンゼン（DVBと略す）の共重合物を基体として、これにイオン交換基を付与したものであるが、イオン交換基の種類により、次の四つに大別される。

- { 強酸性陽イオン交換樹脂 $R-SO_3M$
 - { 弱酸性陽イオン交換樹脂 $R-COOM$
 - { 強塩基性陰イオン交換樹脂 $R\equiv NX$
 - { 弱塩基性陰イオン交換樹脂 $R-NH_2, R=NH, R\equiv N$
- (Rは樹脂母体, Mは陽イオン, Xは陰イオン)

* Masashi Nozaki オルガノ株式会社研究管理課長
Waste Water Treatment by Ion Exchanger

第1表 酸化剤で処理したH型強酸性陽イオン交換樹脂の不可逆膨潤

樹 脂 名	樹脂母体	DVB含有量	水分含有率 (%)	総交換容量 (meq/ml)	酸化処理後の膨潤率* (%)
アンバーライト IR-120	ゲル型	標 準 品	44~48	1.9	140
アンバーライト IR-122	ゲル型	IR-120 より多し	40~44	2.1	40
アンバーライト IR-124	ゲル型	IR-122 より多し	37~41	2.1	20
アンバーライト 200	MR型		46~51	1.75	ほとんど 0

* 30% H₂O₂ を樹脂量の 2.5 倍加え、55°C に 8 時間処理したときの値

第2表 MR 型樹脂とゲル型樹脂の比較

樹 脂 名	樹脂母体	水分含有率 (%) (形)	比表面積 (m ² /g)*	気孔率 (ml/ml)	平均孔径 (Å)	官 能 基	総交換容量	
							(meq/ ml)	(meq/ g)*
アンバーライト 200	MR型	46~51 Na	43	0.32	288	-SO ₃ M	1.75	4.3
アンバーライト IR-120	ゲル型	44~48 Na	<0.1	0.018	—		1.9	4.3
アンバーライト IRA-904	MR型	56~62 Cl	63	0.51	645	-N(CH ₃) ₃ X	0.7	2.6
アンバーライト IRA-900	MR型	60~64 Cl	27	0.27	250		1.0	4.4
アンバーライト IRA-400	ゲル型	42~48 Cl	<0.1	0.004	—	-N(CH ₃) ₂ X	1.4	3.7
アンバーライト IRA-911	MR型	42~44 Cl	45	0.40	500		0.9	2.4
アンバーライト IRA-910	MR型	55~60 Cl	—	—	—	-C ₂ H ₄ OH	1.1	4.0
アンバーライト IRA-93	MR型	46~54 OH	25	0.48	1,390	-N(CH ₃) ₂	1.4	4.6
アンバーライト IR-45	ゲル型	40~45 OH	nil	nil	<30	-N(R) ₂ , -NHR, -NH ₂	1.9	5.0

* 乾燥樹脂重量あたり

これらのイオン交換樹脂は、それぞれの性質に応じて中和反応、中性塩分解反応あるいは複分解反応を起こし、廃水中より有害物質を吸着除去するわけであるが、とくに廃水処理においては、廃水中に酸性性物質が含まれていたり、あるいは濃度の高いものを取り扱ったり、かなりかきくた条件のもとで使用されることが多い。したがって、このような条件のもとでも使用に耐える樹脂を選ぶ必要がある。

この樹脂の耐久性は樹脂母体の構造によって、かなり改善される。普通硬水軟化や純水製造に用いられているイオン交換樹脂は、いわゆるゲル型構造樹脂と称せられるもので、スチレンと DVB の混合物を懸濁重合させ

て樹脂母体を合成したものであるが、最近これにマクロな多孔性を付与した、いわゆるMR型 (Macroreticular Resin) の樹脂が注目を集めるようになった。これはスチレンと DVB の混合物を重合させる工程で、モノマーは溶解するが、生成する重合物は溶解しないような第3の溶剤を加えると、重合の進行に従ってこの第3の溶剤は重合物の外にはじき出され、その跡にかなり大きなチャンネルができる。普通イオン交換樹脂は、吸着イオンの違いや周囲の塩類濃度、温度などの変化によって膨潤・収縮が起こるが MR 型のイオン交換樹脂では、このような変化に際して樹脂粒子内部に起こるひずみが、上記のマクロなポーアに吸収されるので、ゲル型樹脂に比べて物理的に耐久性の強いものが得られる。また MR 型樹脂では、マクロ ポーアをもつために DVB の含有率をゲル型の場合より高くしても、内部表面積が大きいいため反応速度が低下しない。そのためにかなり高橋かけ度の (すなわち DVB を増したもの) 樹脂が使えるので耐酸化性もゲル型樹脂の場合より大きくなる (第1表参照)。したがってこのような合成法¹⁾ で得られたイオン交換樹脂は廃水処理に好適な場合が多い。第2表に現在市販されている MR 型樹脂とゲル型樹脂の特性を示す。

2-2. その他のイオン交換体

廃水処理では、イオン交換樹脂 (IER) のほか、イオン交換液 (IEL), イオン交換膜 (IEM), イオン交換繊維または繊維 (IEF) あるいはキレート樹脂なども用いる

野崎正士氏 昭和 29 年 京都大学工学部工業化学科を卒業、オルガノ (株) に入社、イオン交換体の応用研究に従事、現在に至る。技術士 (化学部門) 趣味はゴルフ、ドライブなど。

ことができる。イオン交換液は液状のイオン交換体で、第1～第3アミンからなる陰イオン交換液と、有機リン酸系統の陽イオン交換液がある。これらはいずれも分子量が数百程度のアシルまたはアリル基に、イオン交換基が結合しているものであり、普通有機溶媒（たとえばケロシン）に溶かして、液-液抽出の技術を用いて使用する。以下にいくつかのイオン交換液の化学構造を示す。

アンバーライト LA-2 (第2アミン型)

DDPA (ドデシル酸) (モノアルキルリン酸)

イオン交換膜は高濃度の廃水の処理に適しており、イオン交換樹脂やイオン交換液では濃度が高すぎて経済的に処理されにくいような場合に適している。

イオン交換繊維は天然あるいは合成繊維にイオン交換基を導入したもので、たとえばポリビニルアルコール繊維にアンモニウム基やアミノ基を導入²⁾して強塩基性または弱塩基性陰イオン交換繊維を、またスルホン基³⁾やリン酸基⁴⁾を導入して陽イオン交換繊維をつくることができる。

キレート樹脂は樹脂中に、重金属イオンとキレート結合するような官能基をもったもので、次のような官能基が使われている。

これらのキレート樹脂は、重金属に対する選択性が非常に大きいので、塩類濃度の非常に高い廃液中に微量存在する重金属の有害物質を除くのに適している。

2-3. イオン交換法で用いる装置

現在用いられているイオン交換装置を分類してみるとまず使用するイオン交換体の種類によって分けられる。イオン交換樹脂についてはあとで述べるが、イオン交換液はふつう液-液抽出で用いられるミキサーセトラー、向流接触塔あるいは遠心分離器の一種であるポドビルニャック装置などが使え、連続操作が容易な点が特徴である。イオン交換繊維はまだ工業装置としては利用されていないが、第1図のようなエンドレスベルト方式で、連続的にイオン交換を行なわせようという提案⁸⁾がある。

第1図 エンドレスベルト方式⁸⁾

イオン交換樹脂を用いる装置は、いろいろな形式があるが、いずれもつぎの四つのファクターの組合せからできている。

- i) 固定床式か連続式 (半連続式を含む)
- ii) ベッドの用いかけた
- iii) 液の流しかた
- iv) 通液 (通水) のときのベッドの状態

固定床式とはイオン交換樹脂を塔に充てんして固定したベッドをつくり、処理 (吸着) や再生 (脱着) が終了するまで樹脂を移動させたりしないもので、したがって、処理→再生→処理→再生……というサイクルをくり返して用いる。これに対して連続式は処理 (または再生) をしながら、処理済み (または再生済み) の樹脂を連続的に取り出して次工程に用いるものであって、したがって、処理→再生→水洗などの操作を行なう部分に樹脂を移動させて使用する。

第2図 ベッドの用いかけた

ベッドの用いかけたは、同種または異種のイオン交換樹脂の組み合わせかたで、第2図に示す。もっとも基本になる単床式、同種の樹脂を2塔以上に分けて用いる多床式、異種の樹脂を別の塔に入れて用いる複床式、異種の樹脂を同一の塔に入れて混ぜて用いる混床式、および異

第3表 イオン交換装置の型式

用いるイオン交換体	固定床式か連続式か	
I E R	固定床	{ベットの用いかた (単床式, 多床式, 複床式, 混床式, 複層床式, イオン交換口過式 ⁹⁾) {液の流しかた (上昇流式, 下降流式, 向流式)}
	連続	ベットの状態 {移動床式 (固定層) {ベットの用いかた (単床式, 多床式, 複床式, 混床式) 塔の数 {単塔型 (ヒギンス法 ¹⁰⁾ , アレハルト法 ¹¹⁾ 多塔型 (オルガノアサヒ法 ¹²⁾ , ポーター法 ¹³⁾ 液の流し方 (上昇流式, 下降流式) 流動層式 {上昇流接触式 (オルガノアサヒ法 ¹⁴⁾ , ドル法 ¹⁵⁾ かきまぜ接触式 (RIP 法 ¹⁶⁾ , インフィロコ法 ¹⁷⁾
I E L	連続	装置の形状 {塔を用いる方式 (パルスカラム, 向流接触塔など) 槽を用いる方式 (ミキサー セトラーなど) 遠心分離方式 (ポドビルニアク法)}
IEF, IEM	連続	エンドレスベルト式 ⁸⁾

種の樹脂を同一の塔に上下に分けて用いる複層床式などがある。

液の流しかたは基本的にはイオン交換樹脂のベッドを上から下に流れる下降流方式と、反対に下から上に流す上昇流方式があるが、この他上下から液を流してベッドの中間から液を取り出す向流方式の三つがある。

通液のときのベッドの状態とは、樹脂粒子が静止の状態 (固定されたベッドを形成する) にあるか、流動状態にあるかの違いである。

このようにイオン交換装置は、いくつかの因子が組み合わせられてできているが、どのような装置とするかは処理の目的、イオン交換効率、あるいは経済性などの観点

から決められる。第3表にこれらの事項をまとめて示す (第3表中の種々の方式については紙数の関係で詳述できないので、それぞれの参考文献を参照されたい)。

廃水処理においては、比較的濃度の高い液を対象とすることが多いので、連続イオン交換装置が有利に用いられる場合が多い。第3表にも示されているように非常に多くの連続イオン交換装置が提案されているが、第3図と第4図にその一例を示す。連続イオン交換装置の特徴は固定床に比べて

- i) 一般に使用樹脂量が少なくてすむ。
- ii) 一般に設備費が少なくてすむ。
- iii) 再生剤の使用量は少なくてすむ。

3. イオン交換体による廃水処理

イオン交換体による廃水処理は、前述のように大別して三つのケースに分けて考えることができる。以下それぞれについて例をあげて説明する。

3-1. 有価物の回収・再使用を伴う廃水処理

これは廃水の中から再使用可能な有価物を回収して、工程に戻して利用すると同時に、有害物の除去を行なおうとするものである。

3-1-1. パルプ廃液より可溶性塩基の回収

重亜硫酸蒸解廃液よりイオン交換樹脂を用いて、 NH_3 や Na を回収、再使用する試みはいくつかある^{18)~20)}。この場合強酸性陽イオン交換樹脂に吸着した塩基を亜硫酸水溶液で溶離して再びパルプ蒸解に利用するわけであるが、そのためにはかなり高濃度 (100 から 150 g NaHSO_3/l) の溶離液を得る必要がある。そのためにいくつかの提案^{21), 22)}があり、その一例を第5図に示す。

3-1-2. 銅アンモニア法人銅廃水より銅の回収

銅アンモニア法人銅、すなわちベンベルグ糸の製造工程からは種々な組成の銅を含んだ廃水が排出されており、この銅の除去回収は、有害成分の除去ということば

第3図 オルガノ・アサヒ式連続イオン交換装置

第4図 カウンターフロー方式

第5図 パルプ蒸解廃液よりベース回収²²⁾

処理量: 600m³/hr
 主要機器: 通液槽 2.0m²×1.3mH×5 基, 再生槽
 0.8m²×5.0mH×2 基, 水洗槽 0.8m²×
 2.0mH×1 基 (水洗槽は流動層式)

第6図 銅アンモニア法人絹廃水より銅の回収

かりでなく、経済性の面からも必須の工程となっている。そのうちの一例を第6図に示す。この装置では強酸性カチオン交換樹脂を用い 30~40 ppm の銅と約 2500~3000 ppm の硫酸を含む廃水を毎時 600 m³ 処理し、1 日あたり 450~600 kg の銅を回収・再使用している。なおこの場合、処理廃水中の銅は 0.1 ppm 以下となっている。

3-1-3. その他

以上の2例のほか、有価物の回収、再使用を伴う廃水処理としては、レーヨン工場から排出される廃水に含まれている硫酸亜鉛の回収。ファイバー製造工程より塩化亜鉛を含む廃水が排出されるので、この廃水から塩化亜鉛を回収するケース。イオン交換液を用いて硝酸廃水を処理し、硝酸イオンを硝酸アンモニウムとして回収する方法などもある。

3-2. 希薄有害物質の濃縮を伴う廃水処理

多量の廃水のなかに、有害物質が希薄な濃度で含まれていて、廃水を直接処理するのは設備的にも経済的にも困難な場合、目的物がイオン交換体に吸着されるもので

あれば、一度目的物をイオン交換体に吸着させ、これを適当な溶離剤で脱着すれば、溶離液中に目的物が濃縮され、処理すべき容量も元の廃水量に比べれば、数十分の1ないし数百分の1となり、処理が容易になる。

3-2-1. 四エチル鉛製造廃水処理^{23), 24)}

塩化エチルと Na-Pb アマルガムから四エチル鉛を製造する工程から酸化鉛、塩化鉛など無機鉛を含む廃水と、副反応生成物の有機鉛を含む廃水がでてくる。前者は凝集沈殿法で除かれるが、有機鉛は凝集沈殿法では除去されない。この有機鉛を含む廃水を MR 型の強酸性陽イオン交換樹脂で処理し、水酸化ナトリウムで溶離すると有機鉛は数百倍に濃縮され、これは塩素で酸化鉛に分解され、凝集沈殿法で除去可能な形にすることができる。第7図にこの廃水の処理フローシートを示す。

第7図 四エチル鉛製造廃水処理フローシート²⁴⁾

3-2-2. その他

放射性廃水の処理においては、イオン交換樹脂の使用はほとんど必須なものになっている。これは放射性廃水の場合、その処理水の放射能を 10⁻⁸ μc/ml 程度にしなければならないからである。イオン交換樹脂に吸着された放射性物質は溶離液中に濃縮され、これは別個に処理される。またクロムメッキ工程でクロム酸を数十 ppm 含む洗浄廃水が出るが、これを強塩基性陰イオン交換樹脂で処理して吸着・除去して廃水を無害化する。使用する樹脂としては耐酸化性の MR 型のものを用いるのがよい。溶離液は別個に還元・沈殿処理を行なう。

3-3. 間接的な廃水処理

これは前にも述べたように、本来ならば廃棄するような液を精製して、循環再使用することによって、とくに廃水処理への負担を、著しく減少させようとするものである。利用されているものとしては、前述のクロムメッキ浴液の精製、リン酸ピクリング浴液の精製、塩酸洗浴液の精製、アルマイトの製造に用いるシュウ酸浴液の精製などがある。

第4表 イオン交換体による廃水处理

廃水の種類	廃水組成	使用するイオン交換体*	処理廃水の処置	再生剤	再生排出液の処置	備考
銅アンモニア法人絹紡糸廃水	CuSO_4 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	SA	そのまま放流	硫酸水	回収して紡糸浴に再使用	有価物の回収 廃水の無害化
同上	CuSO_4 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ NH_4OH	WA	同上	排紡酸 H_2SO_4 CuSO_4	同上	同上
ビスコースレーヨン紡糸廃水	ZnSO_4 , H_2SO_4 Na_2SO_4	SA	中和後放流	H_2SO_4 または Na_2SO_4	同上	同上
ファイバー製造廃水	ZnCl_2	SA	同上	HCl	回収して再使用	同上
水銀廃水	HgCl_2 HCl	SB	同上	HCl	濃縮して水銀回収	同上
Al 電解精錬廃ガス洗浄廃水	HF	SB	そのまま放流	NaOH	硫酸バン土を加え水晶石として回収	同上
リン鉱石パイ焼る廃ガス洗浄廃水	HF, H_2SO_4 Na_2SiO_3 など	WB	処理廃水に $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を加え CaF_2 , MgF_2 として回収	NH_3 -水	廃棄	同上
パルプ廃水	リグニン・スルホン酸ソーダ	SA	別個に処理する必要あり	SO_2 -水	回収してパルプ蒸解に再使用	有価物回収
硝酸廃水	HNO_3 H_2SO_4	AEL	中和後放流	NH_3 ガス	NH_4NO_3 として回収	同上
四エチル鉛製造廃水	有機鉛	SA	そのまま放流	NaOH HCl	Cl_2 ガスで有機鉛を分解	有害物の濃縮 廃水の無害化
クロムメッキ洗浄廃水	H_2CrO_4 H_2SO_4	SB	同上	NaOH NaCl	Cr^{+3} に還元後 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ として沈殿	同上
放射性廃水	各種イオン	SA SB	同上	HCl, H_2SO_4 NaOH	濃縮して固化後廃棄	同上
ホウ酸含有水の処理	H_3BO_3	特殊樹脂	同上	NH_3 -水	回収	同上
クロムメッキ浴液の処理	Fe^{+3} , Cr^{+3} , Cu^{+2} CrO_3 , H_2SO_4	SA	循環再使用	H_2SO_4 HCl	中和して金属を沈殿	間接的廃水処理
リン酸ピクリング液の処理	Fe^{+2} H_3PO_4	SA	同上	同上	同上	同上
アルマイト製造浴廃液	Al シュウ酸	SA	同上	同上	同上	同上
ステンレス鋼表面処理廃液	Fe^{+3} , Cr^{+3} , Ni^{+2} HNO_3 , HF	SA	同上	同上	同上	同上
塩酸洗浄廃液	Fe^{+2} , Fe^{+3} HCl	SB	同上	水	同上	同上

* SA…強酸性陽イオン交換樹脂, WA…弱酸性陽イオン交換樹脂
SB…強塩基性陰イオン交換樹脂, AEL…陰イオン交換液
特殊樹脂…アンバーライト XE-153

4. む す び

これまで述べてきたものを第4表にまとめて示す。これらの中には、すでに実施されているものや、現在計画されているものも含まれているが、今後のイオン交換体の改良や、イオン交換装置の発達に伴って、いままでも困難であった廃水处理もより合理的に行なうことができるようになることと思う。拙文がなんらかのご参考になれば幸である。

文 献

- 1) エーリッヒ エフ マイッナーら：日特 昭 307263
- 2) 本里義明：工化, 60, 472 (1957)
- 3) 本里義明：工化, 59, 109 (1956)
- 4) 本里義明：工化, 59, 479 (1956)
- 5) H. P. Gregor et al.: *Ind. Eng. Chem.*, 44, 2834

(1952)

- 6) L. D. Pennington: *Ing. Eng. Chem.*, 51, 759 (1959)
- 7) ダウケミカル社カタログ
- 8) C. H. Muendel et al.: *Ind Eng. Chem.*, 47, 374 (1955)
- 9) 清水 博：オルガノハイライト, 30, 80 (1963)
- 10) I. R. Higgins et al.: *Chem. Eng. Prog. Symposium Ser.*, 50, [14] 87 (1954)
- 11) T. A. Arehart et al.: *Chem. Eng. Prog.*, 52 [9] 353 (1956)
- 12) 三原一彦：オルガノハイライト, 25, 22 (1962)
- 13) R. R. Porter: *Chem. Week*, (June, 9, 1956)
- 14) 三原一彦：オルガノハイライト, 32, 32 (1963)
- 15) A. L. Wilcox et al.: USP 2528099 (1950)
- 16) R. Hollis et al.: International Conference on

Peaceful Use of Atomic Energy, UN 526
(1955)

17) *Chem. Week*, March 30 (1957)

18) A. E. Merckham et al.: *TAPPI*, 37, 355 (1954)

19) D. W. Bolme et al.: *TAPPI*, 42, 379 (1959)

20) D. F. Manchester et al.: *Papee Trade Journal*,
(July 28, 1961)

21) ドナルド エフ マンチェスターら: 日特公昭
37-13501

22) 野崎正士ら: 日特昭 441906

23) M. Nozaki et al.: *Water Research*, 1, 167
(1967)

24) 野崎正士ら: 日特昭 487495

高分子学会定期刊行物

(6804)

バックナンバー在庫紹介

下表に在庫分の巻、号、頒価を掲げます。購入希望の方
は下記あてお申し込み下さい。なお、各巻の 12 月号
にその年発行された分の総目次が掲載してあります。

東京都中央区銀座東 5-2-4 本州ビル 4 階
電話 東京 (03) (543) 3771 (代表)
高分子学会会員課バックナンバー係

高 分 子

巻	通巻 (号)	金額(円) (ただし送料は実 費いただきます)
1	(2)~(6)	(120)
2	(1)~(8), (10)~(12)	(100)
3	(1)~(2), (4)~(12)	
4	(3), 37~40 41~45	
5	47, 49~51, 55	以下10巻まで(150)
6	63~65, 67~69	
7	70, 72, 75~81	
8	82, 84, 85, 89, 90, 92, 93	{100号} {106号} (300)
9	95~97, 100~102, 104, 105	
10	108, 110~118	
11	120~123, 126~128	以下(220) 但し 127号 (650) 128号 (1200) 142号 (300) 163号 (850) 172号以下 (300)
12	130~141	
13	142~153	
14	154~162, 164, 165	以下(220) 但し 127号 (650) 128号 (1200) 142号 (300) 163号 (850) 172号以下 (300)
15	168, 171~175,	
16	183~189	
17	190, 193	

高分子文献集

年	号	金 額 (円)
1954	2 ~ 6	150
1955	7 ~ 1	150
1956	14~21	150
1957	22, 24	150

高分子化学

巻	号	金 額 (円)
9	87, 89~91	(200)
〃	88, 92	以下15巻まで(100) 但し 133号 (200) 161号 (130) 163号 (130) 164号 (250) 162号 (350)
10	93~104	
11	105~107, 109~116	
12	117~119	以下(130), (250) 下記の号は (250) 165号, 192号, 195号, 198号 210号, 213号 219号, 222号, 231号, 234号 240号, 243号, 246~249号 252号, 253号 255号以下 (180), (350) 下記の号は (350) 255号, 261号, 262号, 264号 267号 272号
〃	122~128	
13	129, 131~136, 138	
15	158~164	以下(130), (250) 下記の号は (250) 165号, 192号, 195号, 198号 210号, 213号 219号, 222号, 231号, 234号 240号, 243号, 246~249号 252号, 253号 255号以下 (180), (350) 下記の号は (350) 255号, 261号, 262号, 264号 267号 272号
16	165~167	
17	187, 188	
18	191, 194, 195, 198, 200	以下(130), (250) 下記の号は (250) 165号, 192号, 195号, 198号 210号, 213号 219号, 222号, 231号, 234号 240号, 243号, 246~249号 252号, 253号 255号以下 (180), (350) 下記の号は (350) 255号, 261号, 262号, 264号 267号 272号
19	209~211	
20	213, 214, 219~222	
〃	224	以下(130), (250) 下記の号は (250) 165号, 192号, 195号, 198号 210号, 213号 219号, 222号, 231号, 234号 240号, 243号, 246~249号 252号, 253号 255号以下 (180), (350) 下記の号は (350) 255号, 261号, 262号, 264号 267号 272号
21	229, 231~235	
22	237~241, 243~247	
23	249, 250, 252, 255~257	以下(130), (250) 下記の号は (250) 165号, 192号, 195号, 198号 210号, 213号 219号, 222号, 231号, 234号 240号, 243号, 246~249号 252号, 253号 255号以下 (180), (350) 下記の号は (350) 255号, 261号, 262号, 264号 267号 272号
24	261, 262, 264~272	
25	274	

海外高分子研究

巻(年)	号 (通巻番号)	金 額 (円)
1	1, 6	150
2	1~5	150
3	1~6	150
4	3~6	150
5	1, 4~6	150
6	1, 3, 5~9	150
7	2, 3, 4, 8, 11	150
(1961)	(52), (54)	200
(1962)	(55)~(65)	200
(1963)	(67)~(78)	200
(1964)	(79)~(86)	200
(1965)	(92)~(97), (100), (102)	200
(1966)	(104)~(114),	200
(1967)	(116)~(127)	200