廃イオン交換樹脂からの多孔質炭素の製造

三浦孝一, 中川浩行, 渡邊邦夫

(平成10年7月28日受理, 平成10年10月16日採択)

Production of Porous Carbon from Ion Exchange Resin Waste

Kouichi Miura, Hiroyuki Nakagawa and Kunio Watanabe

The possibility to produce porous carbons with controlled micropores from waste ion exchange resins was examined. Two waste ion exchange resins were used as starting materials : one was used for desalination of water (Waste-P) and the other was used for refining sugar (Waste-Gel). They were carbonized at 500 to 900°C were nonporous due to thermal shrinkage. Waste-Gel contained about 7wt% of calcium, and Waste-P adsorbed organics. Then, to clarify the effect of the impurities contained in the waste resins on the pore development, the virgin resins exchanged by calcium ion and those adsorbing phenol or fructose were prepared and carbonized. Calcium ion was found to greatly affect the carbonization behavior of the resin, and consequently prevented the resin from shrinking thermally. On the other hand, the organics adsorbed enhanced thermoplastic property of the resin. When carbonized at 900°C, the Ca exchanged resin had almost same pore volume distribution as the carbonized Waste-Gel had. This clarified that the pore development of the carbonized Waste-Gel is controlled by the calcium in the resin. The porous carbons produced from the waste resins had molecular sieving property to separate carbon dioxide from methane.

KEYWORDS : Molecular Sieving Carbon, Waste Ion Exchange Resin, CO_2/CH_4 Separation

1. 緒言

イオン交換樹脂は種々の工業において純水の製造や硬水の軟水化に、また食品や医薬品の分野においては水質の改善などに広く使用されている。イオン交換樹脂には、陽イオンを吸着する陽イオン交換樹脂と陰イオンを交換する陰イオン交換樹脂がある。前者は酸で、後者はアルカリで再生することにより繰り返し使用されている。機械的強度や耐薬品性に優れるイオン交換樹脂も、化学的な劣化や有機物等の不純物の蓄積により次第にイオン交換能が低下する。このようにして使用不能となった樹脂は、廃樹脂として埋め立て処分されているのが現状である。しかしながら、廃樹脂量は国内で年間10,000m³にも達し、近年のごみ処理場不足の問題からその処分方法が大きな問題となっている。処分方法としては、焼却処理も可能であるが、焼却に際しては高濃度の煤塵や硫酸酸化物、窒素酸化物等の有毒ガスが発生するうえに、発熱量が高いために焼却炉が傷みやすいなどの問題があるため、ほとんど実施されていないのが現状である。このような状況から、イオン交換樹脂の特性を生かした再利用法の開発が切に望まれている。

しかし、既往の研究としては、廃イオン交換樹脂からほぼ市販のヤシ殻系活性炭と同等の性能を持つ活性炭を製造した例¹⁾が見られる程度である。イオン交換樹脂から炭素質吸

着体²⁾や無機物質分散炭素³⁾を製造する特許は提出されているが、それらは廃樹脂を対象としていない。

本研究では、廃イオン交換樹脂を付加価値の高い機能性材料に転換する方法として、廃イオン交換樹脂から均一な細孔を持つ分子ふるい炭素 (Molecular Sieving Carbon : MSC) 製造の可能性を検討した。具体的には、廃樹脂を炭化して種々の炭素多孔体を調製し、それらの細孔容積分布を測定するとともに、メタンと二酸化炭素の分離への適用性を検討した。また、廃イオン交換樹脂から細孔が形成される機構を炭化時の重量変化とガスの生成挙動から検討した。

2. 実験

2.1 樹脂

廃樹脂として、糖液の精製に使用されたゲル型廃樹脂 (Waste-Gel) と脱塩用純水装置に使用されたポーラス型廃樹脂 (Waste-P) を使用した。これらの廃樹脂の使用前の樹脂 (新樹脂) は、ともにスチレンとジビニルベンゼンの共重合体にイオン交換基としてスルホン基を導入した強酸性陽イオン交換樹脂 (ゲル型 : SK-1B, ポーラス型 : PK228L, 三菱化学株) である (Fig.1)。なお、新樹脂には4.80mol/kgのイオン交換基が含まれている。比較のために、ゲル型およびポーラス型の新樹脂 (SK-1B, PK228L,ともにNa型で販売されている) を1NのHClで処理して、イオン交換基を-SO₃Hにした試

Fig.1 Chemical structure of ion exchange resin used(Gel-H).

料を調製した (Gel-H, P-H)。また、廃イオン交換樹脂に含まれている成分の影響を検討するために、ゲル型については、カルシウム (Gel-Ca)、果糖 (Gel-F)、ポーラス型についてはフェノール (P-Ph) を含む試料を調製した。Gel-CaはGel-Hを1mol/lのCaCl₂水溶液中でイオン交換して調製した (交換Ca量: 2.17mol/kg)。Gel-FはGel-Hを2.5kg/m³の果糖水溶液に、P-PhはP-Hを37.6kg/m³フェノール水溶液に24時間浸漬した後真空70℃で一昼夜乾燥させて調製した。果糖およびフェノールの吸着量は、Gel-Fで0.1g/g-resin、P-Phで0.02g/g-resinであった。

2.1 炭化および細孔容積分布の測定

約0.5 gの試料をセラミックス製のボート (14mmx80mm, 深さ10mm) にのせ、横型のセラミックス反応管 (内径25mm, 長さ500mm) の中央に置き、これを、窒素流通下 (500cc/min) に赤外線イメージ炉 (RHL-E25P, 株式会社真空理工) で10℃/minの速度で最終温度 (500~900℃) まで昇温加熱し、最終温度で10分間保持して炭化した。炭化した試料の細孔容積分布は分子プローブ法によって評価した⁴⁾。すなわち、CO₂、C₂H₆、n-C₄H₁₀、iso-C₄H₁₀の25℃での吸着等温線を全自動吸着量測定装置 (BELSORP 28, 日本ベル株式会社) で測定し、それらをDubinin-Astakhov式 (n=2)⁵⁾ で解析して、それぞれのガスの極限吸着容積を求めた。そして、それらの値が各ガス分子の最小分子径 (CO₂: 0.33nm, C₂H₆: 0.40nm, n-C₄H₁₀: 0.43nm, iso-C₄H₁₀: 0.50nm) よりも大きい細孔の容積に相当するとして細孔容積分布を算出した。さらに、分子ふるい能を評価するために、各試料を900℃で処理した炭化物のCO₂とCH₄の吸着等温線を25℃で測定した。

また、炭化挙動と細孔形成の関連性を検討するために、熱天秤 (TGA-50, 株式会社島津製作所) と質量分析計 (GCMS-QP2000, 株式会社島津製作所) を直結した装置を用いて、各試料の加熱に伴う重量変化とガスの生成速度を連続的に測定した。

3. 結果と考察

3.1 廃イオン交換樹脂の性状

廃イオン交換樹脂の外観を新樹脂 (Gel-H, P-H) と比較すると、まず色の面からはWaste-Pが濃褐色であるのに対してP-

Table 1 Ultimate Analysis and ash content of ion exchange resins used.

	Ultimate analysis [wt% daf basis]				Ash content
	C	H	N	O + S (diff.)	
Weste-Gel	52.2	6.4	2.2	39.2	17.7
Weste-P	51.6	7.9	0.6	39.9	3.1
Gel-H	52.8	6.5	0	40.7	0
P-H	53.2	6.9	0	39.9	0

Hは不透明な白みがかった褐色であり、明瞭な違いが見られた。また、Gel-Hが透明な褐色であるのに対してWaste-Gelの色はやや白みがかった褐色であった。形状はいずれも直径約0.5mmの真球状であり、廃樹脂には繰り返し使用による粒子の磨耗や欠損はほとんど見られなかった。

Table 1に70℃で真空乾燥した後の廃イオン交換樹脂と新樹脂の元素分析値と灰分含有量を示す。廃イオン交換樹脂には若干量の窒素が含まれているが、他の元素分析値は新樹脂と大差なく、廃イオン交換樹脂は新樹脂と比較して構造的に大きくは変化していないと考えられる。一方灰分を比較すると、Waste-Gelのみに多量の灰分が含まれていることがわかる。Waste-Gelを酸化溶解して、原子吸光光度計 (AA-660, 株式会社島津製作所) によって含有金属を同定したところ、そのほとんどがCaであり、その含有量は7.60wt%であった。

3.2 炭化後の試料の形状

各試料を900℃で炭化し、得られた炭化樹脂の形状を比較した。有機物を吸着させたGel-F、P-Phはフレーク状で炭化時にいったん溶融・液相炭化したと考えられるのに対し、廃イオン交換樹脂およびCaをイオン交換した樹脂はいずれも球形を保ったままで、かつ非常に固く、固相炭化したことを示している。H型であるGel-H、P-Hはかろうじで球形を保っていたが、かなり脆く手で触れると容易に壊れた。本研究では、廃イオン交換樹脂の炭化物を吸着剤等に用いることを想定しているが、廃樹脂の炭化物が球形を保っている上に非常に固いということは、工業的に非常に大きなメリットである。このように、試料により炭化後の形状に大きな差が見られたので、炭化挙動も試料により異なっているものと考えられる。以下、炭化時の重量変化、ガスの生成速度、細孔構造の変化について詳細に検討する。

3.3 炭化に伴う重量の変化

Fig.2に各樹脂の炭化に伴う重量変化を示す。ゲル型の樹脂について見ると、Gel-Hは300℃付近と400℃付近で大きく重量が減少し、二段階的に分解していることがわかる。それに対し、Waste-Gelは400~450℃、500~550℃、700~750℃の温度域でやや急激な重量減少が見られるものの、全体として徐々に分解している。また、900℃における固体収率は、Gel-Hが0.42であるのに対してWaste-Gelは0.59と、大きく異なっている。果糖を吸着させたGel-Fは600℃まではGel-Hとほぼ同

Fig.2 Comparison of weight decreasing curves during carbonization between waste resins and virgin resins with various treatment.

じょうに重量が減少していくが、600℃以上ではGel-Fの方が分解が進行するために重量減少量が大きい。Ca²⁺でイオン交換したGel-Caの重量変化挙動は、Gel-Hとは大きく異なり、Waste-Gelとほぼ同様の挙動を示した。また両者の900℃における固体収率もほぼ同じであった。これらの結果とWaste-Gelに多量のCaが含まれていたことから、Waste-Gelの熱分解挙動がその新樹脂のGel-Hと大きく異なるのは、Waste-Gel中に含まれるイオン交換性のCaの影響によるものと考えられた。

ポーラス型の樹脂について見ると、P-Hの重量減少の様子はGel-Hとほぼ同じで、二段階的に熱分解が進行しているのに対し、Waste-Pの300℃付近の重量減少の様子はP-Hとほぼ同じであるが、二段階目の重量減少はGel-Hほど顕著ではない。500℃以上の両者の重量変化の挙動は大きな違いはないが、900℃での固体収率はWaste-Pの方が約3%大きい。一方、フェノールを吸着させたP-Phは、二段階的に熱分解しているが、一段階目の重量減少量はP-Hほど大きくなく、Gel-Fと同じように500℃以上での重量減少量が多い。以上のように、イオン交換樹脂の熱分解挙動は、交換イオン種や樹脂内に吸着した有機物に大きく影響されることが明らかとなった。

3.4 炭化に伴うガス成分の生成速度

Fig.3に、各樹脂の炭化に伴うガス成分の生成速度を示す。新樹脂のGel-HとP-Hのガスの生成パターンはほぼ同じであった。主生成ガスはH₂OとSO₂で、300℃付近にH₂OとSO₂の生成ピークがあり、さらに450℃付近にH₂Oの生成ピークがあることがわかる。これらの温度域はともに重量減少が顕著で

Fig.3 Gas formation rates during carbonization of resins.

あった温度域である (Fig. 2)。イオン交換樹脂の構造から判断して、 H_2O と SO_2 は官能基であるスルホン基の分解によって生成したと考えられる。400℃までにガスとして生成した H_2O と SO_2 の重量は400℃までの重量減少量とほぼ一致しており、400℃まではスルホン基の分解のみがおこっていることを示唆している。なお、400℃までに生成した SO_2 の量はGel-Hで3.41mol/kg、P-Hで3.30mol/kgであり、樹脂中に含まれるスルホン基の量がともに4.80mol/kgであることを考えると、少なくとも約70%のスルホン基が400℃までに分解したことになる。Gel-Hの廃樹脂であるWaste-Gelのガス成分の生成挙動はGel-Hとは大きく異なり、主ガス生成物は H_2O のみであり、 SO_2 はほとんど生成しなかった。また、 H_2O の生成プロファイルはGel-Hのものとは大きく異なり、400℃と520℃付近に生成ピークが存在した。Waste-GelにはCaが多く含まれていたため、 SO_2 の生成が大きく抑制されたのは官能基の分解時にCaSもしくは $CaSO_4$ が生成したためと推測される。この推測の妥当性を確かめるために、 Ca^{2+} でイオン交換したGel-Caのガス成分の生成速度を検討すると、Waste-Gelと同様主生成ガスは H_2O のみであり、さらに H_2O の2つの生成ピークの温度域もWaste-Gelのそれらとほぼ一致している。先の重量変化曲線において、900℃での固体収率がGel-Hと比較してGel-Caは非常に高かったがGel-Ca中に含まれるCaの重量を除いて考えると、Gel-Caの固体収率の増加分は生成した H_2O と SO_2 の重量の差とほぼ同じであった。このことは、樹脂中のCaによる炭化挙動の大きな変化は、主に官能基の分解挙動の違いによる場所が大きいということを示している。

ボラス型の廃樹脂であるWaste-Pのガス成分の生成挙動もP-Hとは大きな違いが見られた。主生成ガスはP-Hと同様 H_2O と SO_2 で、300℃付近のそれらの生成ピークはP-Hとほぼ同じであるがP-Hの450℃付近に見られた H_2O の生成ピークが見られない。 H_2O と SO_2 の生成量をP-Hと比較すると、P-Hについてはそれぞれ6.80mol/kg、3.30mol/kg、Waste-Pについては10.5mol/kg、3.8mol/kgであり、ともに廃樹脂の方が多かった。このように、廃イオン交換樹脂と新樹脂の熱分解機構は大きく異なることが明らかになった。

3.5 炭化に伴う細孔構造の変化

Fig. 4に、廃イオン交換樹脂(Waste-Gel、Waste-P)とそれらの使用前の樹脂である新樹脂から調製した各樹脂を600℃と900℃で炭化した試料の累積細孔容積分布を示す。まず、廃イオン交換樹脂と新樹脂の炭化物の細孔容積分布を比較すると、炭化温度600℃では、全細孔容積に多少の差はあるものの、ゲル型、ボラス型ともに廃樹脂と新樹脂の炭化物は0.4～0.45nmの細孔が発達している。炭化温度が900℃になると、廃樹脂と新樹脂の間では大きな差が現れた。全細孔容積は、廃樹脂であるWaste-GelとWaste-Pはそれぞれ 0.14×10^{-3} と 0.21×10^{-3} cm³/gで、細孔が発達しているのに対し、新樹脂のGel-H、P-Hはともに非常に小さく、ほとんど細孔が存在して

Fig. 4 accumulated pore volume distribution of the resins carbonized at 600°C and 900°C.

おらず、細孔が熱によって収縮したことを示している。細孔径分布についてはWaste-Gelは0.38～0.43nmに集中したシャープな分布を持っており、Waste-PはWaste-Gelよりはブロードであるが細孔の大部分が0.35～0.45nmに集中している。市販のMSCであるCommercial MSCと比較すると、いずれの廃イオン交換樹脂炭化物の細孔径分布も平均細孔径はやや大きいものの同程度のシャープな分布であり、廃イオン交換樹脂の900℃炭化物がMSCとして利用できることが期待できる。次に、有機物およびCaが炭化物の細孔容積分布に与える影響を見ると、有機物については、600℃ではGel-Fで0.4～

0.45nm, P-Phで0.4~0.5nmの細孔が発達していたが, 900℃になるとともにほとんど細孔が存在しておらず, Gel-H, P-Hと同様の傾向を示した。これに対し, Gel-Caは600℃で0.4~0.45nm, 900℃で0.35~0.45nmの細孔が発達しており, Waste-Gelと細孔容積分布が非常に類似している。先の重量変化, ガスの生成速度と考えあわせると, Waste-Gelの900℃炭化物の細孔容積分布が非常にシャープであったのは, 樹脂中に存在しているイオン交換性のCaが樹脂の炭化挙動に大きく影響を与え, 細孔の形成・維持に大きく寄与しているためと考えられる。ここには示していないが, プロトン交換前のNa型の樹脂を炭化すると, 樹脂は完全に溶解し, 900℃炭化物には細孔がほとんど存在しなかった。これらの結果から, Waste-GelとGel-Caでは, 2価であるCaが官能基とイオン架橋を形成しているため, 炭化時に樹脂が溶解するのが抑制され, その結果細孔が形成したものと考えられる。Gel-Ca炭化物の細孔生成の機構については続報でより詳細に検討する。

次に, Waste-Pの炭化物の細孔形成の機構について考察する。まず, Waste-Pには3wt%の灰分が含まれていたが, 塩酸で処理して灰分を除いた試料の炭化物はWaste-Pの炭化物とほぼ同じ細孔容積分布を持っていたので, 灰分は細孔の形成には寄与していないといえる。熱重量変化 (Fig.2) とガス分析の結果 (Fig.3) から, Waste-Pは300℃付近で新樹脂と同様に官能基が分解するが, 新樹脂に見られた450℃付近のH₂Oの生成ピークが見られなかった。Waste-Pのイオン交換容量を測定したところ, 新樹脂 (P-H) の90%以上あり, 官能基はほとんど変質していなかった。先に述べたように, 元素分析値も窒素がごく少量含まれている以外は新樹脂であるP-Hとほぼ同じであった。このようにWaste-PとP-Hの構造には大きな相違がみられなかったが, Waste-Pでは一部の官能基が架橋しているなどP-Hとはわずかに構造が異なると考えられる。そのため, Waste-Pの熱分解機構はP-Hのそれとは異なり, その結果として両者の炭化物の細孔構造に大きな違いが生まれたものと考えられる。

3.6 廃イオン交換樹脂のメタンと二酸化炭素の吸着特性

Waste-Gel, Waste-Pの900℃炭化物の吸着特性の一例として, Fig.5にCO₂とCH₄の25℃における吸着等温線を示す。どちらの炭化物も, CO₂と比較してCH₄の平衡吸着量が非常に少ないことがわかる。700mmHgでの (CO₂の吸着量) / (CH₄の吸着量) の値は, Waste-Gelで5.7, Waste-Pで6.1であり, 両炭化物がCO₂とCH₄を分離する吸着剤として利用できることを示唆している。このように, 廃イオン交換樹脂から分子ふるい炭素を製造できることがわかった。

4. 結 言

廃イオン交換樹脂を高機能な材料に転換する方法として, 廃イオン交換樹脂から均一な細孔を持つ分子ふるい炭素の製

Fig.5 Uptake of CO₂ and CH₄ on the carbonized waste resins. (T_r=900℃)

造を試みた結果, 二種類の廃イオン交換樹脂を900℃で炭化することによって, 新樹脂の炭化物には存在しない0.35~0.45nmの細孔を持つ多孔質炭素を製造することができた。このようにして製造した多孔質炭素のCH₄とCO₂の25℃の吸着等温線を測定したところ, CH₄と比較してCO₂が非常に多く吸着し, CH₄-CO₂の分離吸着剤として十分適用できることがわかった。しかも廃樹脂の炭化物は, もとの球形を保っているうに非常に硬く, そのまま吸着剤や触媒に用いることができるという工業的なメリットを持っている。

新樹脂と廃樹脂の炭化に伴う細孔構造の変化を追跡したところ, 新樹脂は900℃で炭化すると細孔が収縮してつぶれてしまうのに対し, 廃樹脂は900℃でも細孔を保持していることがわかった。その原因を明らかにするために, 樹脂の炭化挙動を検討したところ, 糖の精製で使用された廃樹脂は樹脂中に含まれているCaによって炭化挙動が大きく変化し, その結果として細孔が保持されていることがわかった。純水装置で使用された廃樹脂は, 樹脂中に含まれている灰分ではなく, 一部の官能基が架橋しているなどのわずかな構造の変化によって熱分解機構が変化し, 細孔が保持されているものと推定された。

謝 辞

本研究の一部は, 文部省科学研究費補助金の特定領域研究A (カーボンアロイ) により行った。ここに感謝の意を表します。(課題番号: 09243227)

文 献

- 1) 本多一秀, 瀬能 衛, 落合康伸, 柴田彰久, 野崎誠夫, 第4回廃棄物学会講演論文集 (1993) 285-288.
- 2) 山本 桂, 特開昭 49-53594 (1974) .
- 3) 原田紘一, 村上喜昭, 特公昭 58-13488 (1983)
- 4) T.G. Lamond, J.E. Metcalfe, III and P.L. Walker Jr., *Carbon* 3 (1965) 59-63.
- 5) Astakhov, V.A., M.M. Dubinin and P.G. Romankov, *Theor. Osn. Khim.* 3 (1969) 292-297.