

J A E R I - M
88-008

触媒燃焼によるイオン交換樹脂の減容処理
(第1報 基礎試験)

1988年1月

矢幡 脩昭・寺門 範充・栗原 正義

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

JAERI-Mレポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の問合せは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）あて、
お申しこしください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城県那珂郡
東海村日本原子力研究所内）で複写による実費領布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.
Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division Department
of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokaimura, Naka-gun, Ibaraki-
ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1988

編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 日青工業株式会社

触媒燃焼によるイオン交換樹脂の減容処理

(第1報 基礎試験)

日本原子力研究所大洗研究所管理部

矢幡 駿昭・寺門 範充・栗原 正義

(1988年1月受理)

イオン交換樹脂減容処理の基礎データを得るために、熱天秤を用いて樹脂の熱分解挙動を調べた。イオン交換樹脂の熱分解は3段階に生じ、第1段は樹脂の含有水の蒸発であり、第2段は交換基の分解で、陰イオン交換樹脂の場合360～480℃、陽イオン交換樹脂の場合280～600℃で分解する。第3段は基体の脱水素反応による炭化と炭化物の熱分解によって生ずる。含有水、交換基の熱分解は酸素分圧の影響を受けないが、基体の燃焼速度は酸素分圧が高い程速くなる。

次に固定床型焼却装置を用いて、樹脂の焼却試験を行った。樹脂の熱分解生成物は、約550℃に加熱した酸化銅触媒と接触反応によって燃焼させた。陽イオン交換樹脂の熱分解で発生するSO₂は触媒毒となるが、Ca(OH)₂と混合加熱することによりCaSO₄として除去出来た。触媒は熱分解生成物を効率よく燃焼させ、スス及びタールの発生を防止出来た。

VOLUME REDUCTION OF ION EXCHANGE RESINS BY CATALYTIC INCINERATION
(I. BASIC EXAMINATION)

Taneaki YAHATA, Norimitsu TERAKADO and Masayoshi KURIHARA

Division of Administrative Services

Oarai Research Establishment

Japan Atomic Energy Research Institute

Oarai-machi, Higashi Ibaraki-gun, Ibaraki-ken

(Received January 11, 1988)

Thermal decomposition behavior of ion exchange resins has been examined using thermobalance in order to obtain the basic data for incineration of ion exchange resins. Evaporation of water included in the resin occurred below 200°C. The anion exchange radical was decomposed between 360 and 480°C. For cation exchange radical, the decomposition temperature spread between 280 and 600°C. The resin structure base was gradually decomposed over ca 600°C. The evaporation of water and decomposition of ion exchange radical were not affected with oxygen pressure, but the thermal decomposition and/or incineration of resin base was accelerated with the pressure.

Incineration examination has been made using a crucible type furnace in air flow at 600°C. Thermal decomposition products from the resins were effectively oxidized by copper monoxide catalyst. Sulfur dioxide SO₂ evolved from cation exchange resin is a poison of this catalyst. However, SO₂ could be fixed with calcium hydroxide. The thermal decomposition products were easily oxidized by the catalyst after elimination of SO₂.

Keywords: Volume Reduction, Incineration, Ion Exchange Resin, Thermal Decomposition, Thermobalance, Anion Exchange Radical, Cation Exchange Radical, Copper Monoxide Catalyst, Elimination of SO₂.

目 次

1. はじめに	1
2. 実験方法	2
2.1 使用したイオン交換樹脂	2
2.2 熱天秤による熱分解挙動	2
2.3 焼却試験装置	2
2.3.1 装置	2
2.3.2 触媒	2
2.3.3 焼却方法	3
2.3.4 ガス分析	3
3. 結果及び考察	4
3.1 热分解に及ぼす温度の影響	4
3.2 热分解に及ぼす酸素の影響	5
3.2.1 酸素調整ガスにおける熱分解挙動	5
3.2.2 不活性ガスにおける熱分解挙動	5
3.2.3 純酸素における熱分解挙動	6
3.3 樹脂の焼却試験	6
3.3.1 陰イオン交換樹脂の焼却	6
3.3.2 陽イオン交換樹脂の焼却	6
3.3.3 S O ₂ 固定法の検討	7
4. まとめ	7
5. 今後の課題	8
謝辞	8
参考文献	8

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental	2
2.1 Ion Exchange Resins Used	2
2.2 Thermal Decomposition Behavior using Thermobalance	2
2.3 Crucible Type Incineration Apparatus	2
2.3.1 Apparatus	2
2.3.2 Catalyst	2
2.3.3 Experimental Condition	3
2.3.4 Gases Analysis	3
3. Results and Discussion	4
3.1 Effect of Temperature on Thermal Decomposition of Ion Exchange Resins	4
3.2 Effect of Oxygen Partial Pressure on thermal Decomposition of Ion Exchange Resins	5
3.2.1 Effect of Oxygen Controlled Gas	5
3.2.2 Effect of Inert Gas	5
3.2.3 Effect of Pure Oxygen	6
3.3 Incineration Experiment	6
3.3.1 Incineration of Anion Ion Exchange Resin	6
3.3.2 Incineration of Cation Ion Exchange Resin	6
3.3.3 Elimination of SO ₂	7
4. Summary	7
5. Problems to be Understand in Future	8
Acknowledgment	8
References	8

1. はじめに

原子力施設で使用したイオン交換樹脂の処理方法は、まだ確立していないため、現在大部分の廃樹脂は、サイト内に貯蔵されたままになっている。樹脂は化学的に安定な物質であるため、減容処理は極めて困難で、最初はセメント又はピチューメン等で固化処理が試みられた。しかしながら、これらの方法は減容性に劣るため、湿式処理と乾式処理による減容方法の開発が進められた。

湿式処理は、樹脂を $H_2SO_4 \cdot HNO_3$ 混酸によって溶解させる方法と H_2O_2 に鉄又は銅イオンを触媒として酸化させる方法である¹⁾。これらの方法はスス、タール、 SO_x 及び NO_x 等を発生させないという特徴を持っている。しかしながら、加熱した酸を使用するため耐食性の材料が必要で、装置は相当に高価なものとなる。

一方、 H_2O_2 を酸化剤に用いる方法は、Puを回収するために HEDEL²⁾ が開発したもので、原子炉で発生する廃樹脂の処理には使用されていない。大量の H_2O_2 を必要とするため、処理コストの問題、また多量の廃液が二次廃棄物として発生するという欠点がある。

乾式処理は、産業廃棄物処理、都市廃棄物処理で培われた焼却技術があるものの、イオン交換樹脂の焼却にその技術を転用することは困難である。即ち、イオン交換樹脂は硫黄を高濃度に含んでおり、焼却すると腐食性の強い硫酸が最後に生成する。一方、樹脂はステレン・ジビニルベンゼンの共重合体で、極めて発熱量の大きい物質であるため、耐熱性の焼却材料が要求される。さらに高温を発生させると空気中の窒素を酸化させ、 NO_x の生成が懸念されるため、その対策も必要となる。もし、酸素の供給が不足すると、樹脂は不完全燃焼となり、ススを発生し排気系フィルターの目づまりを惹起する。

このように、イオン交換樹脂の焼却には、スス、 SO_x 及び NO_x に対する配慮が必要である。腐食によって焼却炉の耐用年数が減少することになれば、焼却炉が放射性廃棄物となるため、イオン交換樹脂の減容効果は相殺されることになる。従って、イオン交換樹脂を焼却によって減容処理するには、これらの諸問題を解決しなければならない。

ここでは、わが国の原子力施設で使用されている代表的なイオン交換樹脂の熱分解挙動、樹脂の熱分解生成物と触媒との接触反応について調べ、さらに、樹脂から発生する SO_2 の固定法について検討した結果を述べる。

2. 実験方法

2.1 使用したイオン交換樹脂

Table 1 は本実験に使用したイオン交換樹脂の名称及び性状を示す。Fig. 1 はこれらのイオン交換樹脂の構造式を示したものであり、この中で破線部分は交換基の位置を示し、トリメチルアンモニウム基を結合したものが陰イオン交換樹脂、また、スルホン酸基を結合したものが陽イオン交換樹脂である。両樹脂ともに有機溶媒、強酸、強アルカリその他の還元剤等に対して安定である。使用した樹脂の形状は粒状及び粉末であり、粒状樹脂の粒度はいずれも 300～1,200 μ 、見掛け密度は陰イオン交換樹脂の場合、650～700 g/l、陽イオン交換樹脂の場合 750～850 g/l、含水率はいずれも 40～60 %である。

2.2 熱天秤による熱分解挙動

イオン交換樹脂の熱分解挙動は、示差熱天秤〔真空理工機製 TGD-5000 型〕を用いて調べた。各樹脂の熱分解は、試料重量；30 mg、昇温速度；30 °C/min、ガス流量；200 ml/min の同一条件のもとで行った。秤量した各試料は、アルミナ製ルツボに入れ、室温から 300、500 及び 600 °C の各設定温度まで加熱したのち保持してその重量変化を調べた。

樹脂の熱分解に及ぼす酸素分圧の影響を調べるために、酸素調整ガスとして、10 % O₂ - 90 % Ar、20 % O₂ - 80 % N₂ (空気) 及び 30 % O₂ - 70 % Ar 三種類の混合ガスと 100 % O₂ 及び 100 % N₂ を用いた。

2.3 燃却試験装置

2.3.1 装置

Fig. 2 に固定床型燃却試験装置を示す。本装置の主要部分はステンレス鋼 (SUS 304) 製であり、熱分解炉部と触媒炉部から構成され、両部分の反応管とも電気炉を用いて加熱した。触媒炉部の反応管には、空気導入管を取り付け、コンプレッサーで空気を供給した。酸素調整ガスは別に触媒炉部入口に酸素調整ガスボンベを取り付け、必要に応じて供給した。触媒炉部出口には排ガスの成分分析を行うために必要な分析試料採取管を取り付けた。

2.3.2 触媒

触媒は 80 メッシュ銅網と 80 メッシュステンレス鋼網を重ねて円柱状に巻いて成型し、空気中で約 800 °C に加熱し、酸化物として使用した。酸化銅網を単独で触媒として使用すると焼結して塊状となり、触媒の表面積が減少するので、ステンレス鋼網を挿入して焼結を防止した。酸化物触媒は直径 40 mm、長さ 250 mm のもの 3 個触媒炉に挿入して使用した。^{3,4)}

2.3.3 燃却方法

陰イオン、陽イオン交換樹脂及び両者の混合物 20～200 g はステンレス鋼製の内容器（直径 85 mm、高さ 140 mm）に入れ、熱分解炉に装荷し、空気を流しながら 600 °C で熱分解させた。

熱分解炉部から発生する可燃性の熱分解生成物は、550 °C に加熱保持した触媒層と接触反応を行わせた。

陽イオン交換樹脂から発生する SO₂ は、CaCO₃、BaCO₃ 及び Ca(OH)₂ 等を用い、その固定効果を調べた。

2.3.4 ガス分析

ガス分析は質量分析計（Finngan MAT、CH 7）を用いて行った。ガス分析試料はイオン交換樹脂を熱分解炉で 600 °C まで加熱する昇温途中及び 600 °C に保持中発生する熱分解生成物を 550 °C に加熱した触媒と接触反応後、排ガスをガラス製真空容器に採取したものである。

3. 結果及び考察

3.1 热分解に及ぼす温度の影響

イオン交換樹脂を空气中で加熱し、温度と重量変化の関係を調べた。

Fig. 3(a), (b), (c)及び(d)は陰イオン交換樹脂(DIAION SAN-1)を空气中300, 400, 500及び600°Cにそれぞれ加熱し、各設定温度に保持した場合の重量変化を示す。縦軸は重量の減少率 $\Delta W/W_0$ (ΔW ; 変化量, W_0 ; 初期重量)を示し、横軸は300, 400, 500及び600°Cに至る温度と、各温度に到達後の保持時間を示す。Fig. 3(a)は300°Cに保持した場合、約60%の減量を示す。これは樹脂の含有水の重量に相当するものであり、熱天秤反応管の冷却部分に凝縮した水滴が見られた。Fig. 3(b)は400°Cに保持した場合であり、ここでは二段階の減量を示しており、第一段は含有水の減量、第二段は交換基の分解による減量と考えられる。300°Cでは褐色の乾燥樹脂が得られ、400°Cでは黒色の粒状物質が見られたことから、交換基の分解と一部基体の炭化によるものと考えられる。

Fig. 3(c)及び(d)は500及び600°Cに加熱し、各設定温度に保持した場合を示す。図に示すように、500°C以上に加熱した試料は、三段階の重量変化を示して熱分解は完了する。これは含有水の蒸発、交換基の分解に続き基体の分解が生じたものである。400°C以上で取り出した熱分解中の試料は、常に黒色粒子であることから、脱水素反応によって基体の炭化が生じたものと考えられる。形状の変化は認められないので、加熱中に樹脂の溶解は生じないと考えられる。

Fig. 4(a), (b), (c)及び(d)は陽イオン交換樹脂(DIAION SKN-1)を空气中300, 400, 500及び600°Cにそれぞれ加熱し、各設定温度に保持した場合の重量変化を示す。縦軸は重量の減少率 $\Delta W/W_0$ 、横軸は300, 400, 500及び600°Cに至る温度と各温度に到達後の保持時間を示す。Fig. 4(a)及び(b)では二段階の減量曲線を示しており、陰イオン交換樹脂の場合と同様に、含有水の蒸発と交換基の分解によるものと考えられる。Fig. 4(c)及び(d)では三段階の重量変化を示しており、含有水の蒸発、交換基及び基体の熱分解が進行するものと考えられる。500°Cの加熱では完全な熱分解は得られず、完全熱分解を得るには、さらに高温に加熱する必要がある。

陽イオン交換樹脂は、陰イオン交換樹脂に比較して、熱分解の完了に長時間を要したが、これは実験に用いた陽イオン交換樹脂の架橋度が高いためと考えられる。架橋度が高いと、熱的に安定となり分解に高温を要するという報告がある⁵⁾。松田等⁶⁾によると、陽イオン交換樹脂の交換基-SO₃Hは熱分解の際に一部スルホニル架橋-SO₂-を形成し、熱的に安定になる。従って、陽イオン交換樹脂が熱的に安定なのは、架橋度の大きさとともに、熱分解の際にスルホニル基形成の寄与が考えられる。

3.2 熱分解に及ぼす酸素の影響

イオン交換樹脂のような高分子化合物を燃焼させるには大量の酸素が必要である。樹脂は酸素の不足状態で燃焼させると大量のススを発生させ、過剰の酸素を供給すると高温を伴って急激に燃焼する。従って、樹脂を安全に完全燃焼させるに必要な酸素分圧の影響について調べた。酸素濃度は 10% O₂ - 90% Ar, 20% O₂ - 80% N₂ (空気) 及び 30% O₂ - 70% Ar 三種類の混合ガスと 100% O₂ 及び 100% N₂ の二種類の純ガスを用いた。

3.2.1 酸素調整ガスにおける熱分解挙動

Fig. 5 (a), (b) 及び (c) は粒状の陰イオン交換樹脂 DIAION SAN-1, DIAION SA-10A 及び DOWEX-1 X 8 を各々の酸素調整ガス中 600 °Cまで加熱し、さらに 600 °C に保持した場合の重量変化を示す。縦軸は重量の減少率 $\Delta W / W_0$, 横軸は温度と 600 °C に到達後の保持時間を示す。各樹脂ともに含有水の蒸発、交換基の熱分解を経て基体の熱分解が生じているが、昇温過程における熱分解に及ぼす酸素濃度の影響は見られない。600 °Cに保持している時、酸素分圧の高い程重量の減少が進行しているのは、基体が熱分解と同時に燃焼を伴っているためと考えられる。

Fig. 6(a), (b) 及び (c) は粒状の陽イオン交換樹脂 DIAION SKN-1, DIAION SK-1B 及び DOWEX 50 W-X 2 を酸素調整ガス中で 600 °Cまで加熱し、さらに 600 °C に保持した場合の重量変化を示す。縦軸は重量の減少率 $\Delta W / W_0$, 横軸は温度と 600 °C に到達後の保持時間である。陰イオン交換樹脂の場合と同様に、昇温過程における熱分解に対する酸素分圧の影響は認められないが、600 °C保持の時、重量の減少率は酸素分圧に依存し、酸素分圧が高い程大きい。DIAION SK-1B の場合には、白色残渣がみられることから、-SO₃H型樹脂の一部に-SO₃Na 型が混入し、Na₂SO₄ が生成したものと考えられる。

Fig. 7 (a) 及び (b) は粉末試料についての結果であり、(a) は陰イオン交換樹脂 (POWDEX PAO), Fig. 7(b) は陽イオン交換樹脂 (POWDEX PCH) の重量変化を示す。縦軸は重量減少率 $\Delta W / W_0$, 横軸は温度と 600 °C に到達後の保持時間を示す。粉末樹脂の場合も、重量変化は三段階で生じ、500 °C附近から酸素濃度の影響を受ける。粉末樹脂は粒状樹脂よりも表面積が大きいため、酸素との接触が容易であり燃焼が早く生じるものと考えられる。

3.2.2 不活性ガスにおける熱分解挙動

不活性ガス中では、樹脂の燃焼は生じないため、ここでは 100% N₂ を用い、熱分解の残査について調べた。

Fig. 8 (a) は陰イオン交換樹脂 (DIAION SAN-1), (b) は陽イオン交換樹脂 (DIAION SKN-1) を N₂ 中 600 °C に加熱し、600 °C に保持した場合の重量変化を示す。縦軸は重量減少率 $\Delta W / W_0$, 横軸は温度と 600 °C に到達後の保持時間を示す。Fig. 8 (a) にみられるように、陰イオン交換樹脂の重量減少率は N₂ 中でも大きく、大部分は揮発性の熱分解生成物となる。一方、Fig. 8 (b) にみられるように、陽イオン交換樹脂の場合には、重量減少率は約 80% であり黒色残査を確認できた。松田等⁷⁾ は N₂ 中で陽イオン交換樹脂を熱分解した場合、約 50% の残査

が生ずることを示しており、これは $-SO_2-$ 基による熱的安定物質の生成によるものとしているが、本実験で使用した樹脂の含水率を考慮すると残査量については、ほぼ一致した結果といえる。

3.2.3 純酸素における熱分解挙動

Fig. 9 (a) は陰イオン交換樹脂 (DIAION SAN-1), Fig. 9 (b) は陽イオン交換樹脂 (DIAION SKN-1) をそれぞれ O_2 中で $600\text{ }^\circ\text{C}$ に加熱し、 $600\text{ }^\circ\text{C}$ に保持した場合の重量変化を示す。縦軸は減少率、横軸は温度と $600\text{ }^\circ\text{C}$ に到達後の保持時間を示す。両者ともに完全に熱分解するが、陽イオン交換樹脂は、陰イオン交換樹脂に比べて減量速度が低い。 O_2 中でも、前述の N_2 中と同様に $-SO_2-$ 基による樹脂の安定化が起るものと考えられる。

Fig. 10 は陰イオン交換樹脂 (DIAION SAN-1) を O_2 中 $400\text{ }^\circ\text{C}$ に加熱し、その温度に保持した場合を示す。酸素濃度が高くても、完全な重量減少が得られないことから、 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 付近では燃焼は生じないものとみなせる。

3.3 樹脂の焼却試験

焼却試験では陰イオン交換樹脂として DIAION SAN-1 を、また陽イオン交換樹脂として DIAION SKN-1 をそれぞれ用いた。以下の記述では商品名を省略する。

3.3.1 陰イオン交換樹脂の焼却

Table 2 は陰イオン交換樹脂約 200g を空气中 $600\text{ }^\circ\text{C}$ に加熱し、次に、発生した熱分解生成物を $550\text{ }^\circ\text{C}$ に加熱した触媒と接触反応させた後のガス成分の分析結果を示す。ガス中に微量の、 CH_4 が存在するが、他の炭化水素は検出されなかった。

$360\sim 480\text{ }^\circ\text{C}$ における N_2 の増加は、交換基トリメチルアンモニウムの熱分解によるものであり、この温度範囲は Fig. 3 (c) 及び (d) に示した第二段、交換基の熱分解の温度範囲と一致している。

CO_2 の増加に従って O_2 の減少が見られるが、これは熱分解生成物と触媒との接触反応によって燃焼が生じたことを意味している。触媒は $550\text{ }^\circ\text{C}$ と、低い温度で使用するため、空気酸化による NO_x は検出されなかった。

3.3.2 陽イオン交換樹脂の焼却

Fig. 11 は陽イオン交換樹脂を約 100g を用い、陰イオン交換樹脂の場合と同じ条件で焼却試験を行ったとのガス成分の分析結果を示す。縦軸は O_2 に対して $18\sim 19\text{ Vol/o}$, CO_2 , SO_2 及び CH_4 に対して $0\sim 2\text{ Vol/o}$ 、横軸は温度と $600\text{ }^\circ\text{C}$ に到達後の保持時間を示す。なお、比較のために、熱分解曲線を重ねたもので、縦軸 $\Delta W/W_0$ は重量変化率を、横軸は温度を示す。 SO_2 は $280\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ の間で検出されているが、この温度範囲は熱分解曲線の第二段から第三段の重量変化に相当する。このように広い温度範囲にわたって SO_2 が検出されることとは、 $-SO_2-$ が徐々に分解していくためと考えられる。 SO_2 の発生中は CH_4 量も多く、また、排ガス管にはタール状物質も見られることから、このような状態は、酸化銅の触媒能が消失したものと考えられる。

3.3.3 SO₂固定法の検討

Table 3 は陽イオン交換樹脂 100g に Ca(OH)₂ 50g を混合した試料を焼却した後の排ガスの分析結果を示す。Ca(OH)₂ 50g は SO₂ 固定に必要な化学当量の約 3 倍に相当する。分析結果では SO₂ は検出されず、また焼却灰を分析した結果、CaSO₄ が確認されたことは SO₂ が Ca(OH)₂ と反応し、CaSO₄ として固定されたことを示している。CH₄ は微量確認されたものの、他の炭化水素は検出されずスス及びタール状物質もみられなかった。このように、SO₂ を除去することにより、樹脂の完全燃焼が得られるとともに、酸化銅の触媒能が回復したとみなせる。

Table 4 は陰イオン、陽イオン交換樹脂それぞれ 50g と Ca(OH)₂ 15g を混合した試料についての分析結果を示す。Ca(OH)₂ 15g は SO₂ 固定に必要な量の約 1.5 倍に相当する。SO₂ が検出されないことは、CaSO₄ として固定されたことを示す。CH₄ は微量存在するが、他の炭化水素は検出されなかった。スス及びタール状物質がみられないことは完全燃焼が得られたといえる。その他の SO₂ 固定剤として CaCO₃、BaCO₃ をそれぞれ樹脂と混合し 600 °C に加熱したが、完全に SO₂ を固定することは出来なかった。炭酸塩は熱的に安定であるため、交換基の分解温度 280～600 °C では SO₂ と十分に反応できないものと考えられる。一方、Rocky Flat⁸⁾ ではイオン交換樹脂を流動層で焼却するときに、流動媒体として NaCO₃ を用い、SO₂ を固定し構成材料の腐食防止を試みた報告もある。

4. まとめ

- 1) 陰イオン及び陽イオン交換樹脂は空気中 600 °C に加熱すると、いずれも第 1 段で含有水の蒸発、第 2 段で交換基の分解、第 3 段で基体の脱水素反応による炭化と熱分解を生ずる。
- 2) 両樹脂とも 600 °C に加熱している時、これらの熱分解速度は酸素分圧の高い程早くなる。
- 3) 陽イオン交換樹脂は陰イオン交換樹脂に比較して熱分解しにくい。これは陽イオン交換樹脂の架橋度が大きく、また、交換基の分解時にスルホニル架橋が生成し、樹脂が熱的に安定するものと考えられる。
- 4) 陰イオン交換樹脂は酸化銅触媒を用いることによって熱分解生成物を完全に燃焼させることができた。
- 5) 陽イオン交換樹脂から発生する SO₂ は酸化銅触媒の触媒毒となるが、Ca(OH)₂ と混合燃焼させることにより、CaSO₄ として除去できる。
- 6) SO₂ を除去することにより、陽イオン交換樹脂の熱分解生成物は酸化銅触媒を用いて完全燃焼が出来た。

3.3.3 SO₂固定法の検討

Table 3 は陽イオン交換樹脂 100g に Ca(OH)₂ 50g を混合した試料を焼却した後の排ガスの分析結果を示す。Ca(OH)₂ 50g は SO₂ 固定に必要な化学当量の約 3 倍に相当する。分析結果では SO₂ は検出されず、また焼却灰を分析した結果、CaSO₄ が確認されたことは SO₂ が Ca(OH)₂ と反応し、CaSO₄ として固定されたことを示している。CH₄ は微量確認されたものの、他の炭化水素は検出されずスス及びタール状物質もみられなかった。このように、SO₂ を除去することにより、樹脂の完全燃焼が得られるとともに、酸化銅の触媒能が回復したとみなせる。

Table 4 は陰イオン、陽イオン交換樹脂それぞれ 50g と Ca(OH)₂ 15g を混合した試料についての分析結果を示す。Ca(OH)₂ 15g は SO₂ 固定に必要な量の約 1.5 倍に相当する。SO₂ が検出されないことは、CaSO₄ として固定されたことを示す。CH₄ は微量存在するが、他の炭化水素は検出されなかった。スス及びタール状物質がみられないことは完全燃焼が得られたといえる。その他の SO₂ 固定剤として CaCO₃、BaCO₃ をそれぞれ樹脂と混合し 600 °C に加熱したが、完全に SO₂ を固定することは出来なかった。炭酸塩は熱的に安定であるため、交換基の分解温度 280～600 °C では SO₂ と十分に反応できないものと考えられる。一方、Rocky Flat⁸⁾ ではイオン交換樹脂を流動層で焼却するときに、流動媒体として NaCO₃ を用い、SO₂ を固定し構成材料の腐食防止を試みた報告もある。

4. まとめ

- 1) 陰イオン及び陽イオン交換樹脂は空気中 600 °C に加熱すると、いずれも第 1 段で含有水の蒸発、第 2 段で交換基の分解、第 3 段で基体の脱水素反応による炭化と熱分解を生ずる。
- 2) 両樹脂とも 600 °C に加熱している時、これらの熱分解速度は酸素分圧の高い程早くなる。
- 3) 陽イオン交換樹脂は陰イオン交換樹脂に比較して熱分解しにくい。これは陽イオン交換樹脂の架橋度が大きく、また、交換基の分解時にスルホニル架橋が生成し、樹脂が熱的に安定するものと考えられる。
- 4) 陰イオン交換樹脂は酸化銅触媒を用いることによって熱分解生成物を完全に燃焼させることができた。
- 5) 陽イオン交換樹脂から発生する SO₂ は酸化銅触媒の触媒毒となるが、Ca(OH)₂ と混合燃焼させることにより、CaSO₄ として除去できる。
- 6) SO₂ を除去することにより、陽イオン交換樹脂の熱分解生成物は酸化銅触媒を用いて完全燃焼が出来た。

5. 今後の課題

イオン交換樹脂は粒形であるので、焼却炉内で堆積状態となる。従って、酸素の拡散が困難となり、樹脂の焼却には長時間をする。酸素を効率良く供給するには、樹脂を攪拌する必要があり、流動層式焼却装置は有力な方法と考えられる。

樹脂の減容処理には、樹脂の連続供給、樹脂の流動化、SO₂の固定と焼却灰の回収法、スズの触媒燃焼等を組合せた方法を開発することが重要である。

謝 辞

本実験の分析に多大の尽力をされた化学部分析センタ大内操・武石秀世両氏に厚く御礼申上げます。また、有意義な議論をいただいた管理部プルトニウム技術開発室の平田勝氏に感謝します。

参 考 文 献

1. 天沼信、阪田貞弘監修“放射性廃棄物処理処分に関する研究開発”産業技術出版テクノ・プロジェクト(1983).
2. Lerch, R.E., et al. Division of Waste Management program report, July – Dec. 1978 HEDEL-Tme 79-15, (1979).
3. 矢幡胤昭：特許公報 昭60-35038.
4. 矢幡胤昭、他：放射性有機廃棄物の燃焼に及ぼす酸素の影響、JAERI-M 9974 (1982).
5. 村橋俊介、小田良平、井本稔 編集 プラスチック ハンドブック 朝倉書店、昭和49年8月。
6. Matsuda, M., et al., Influence of Functional Sulfonic Acid Group on Pyrolysis Characteristics for Cation Exchange Resin. J. Nucl. Sci. Tech., Vol 24 [2] pp. 124~128 (1987).
7. Matsuda, M., et al., Decomposition of Ion Exchange Resins by Pyrolysis., Nuclear Tech. Vol. 75, pp. 187~192 (1986).
8. 浅岡忠知著、応用触媒化学、三共出版株式会社、昭和58年4月.
9. Meile, L. J., et al., Rocky Flats Plant Fluidized-Bed Incinerator RFP-3249, (1982).

5. 今後の課題

イオン交換樹脂は粒形であるので、焼却炉内で堆積状態となる。従って、酸素の拡散が困難となり、樹脂の焼却には長時間をする。酸素を効率良く供給するには、樹脂を攪拌する必要があり、流動層式焼却装置は有力な方法と考えられる。

樹脂の減容処理には、樹脂の連続供給、樹脂の流動化、SO₂の固定と焼却灰の回収法、スズの触媒燃焼等を組合せた方法を開発することが重要である。

謝 辞

本実験の分析に多大の尽力をされた化学部分析センタ大内操・武石秀世両氏に厚く御礼申上げます。また、有意義な議論をいただいた管理部プルトニウム技術開発室の平田勝氏に感謝します。

参 考 文 献

1. 天沼信、阪田貞弘監修“放射性廃棄物処理処分に関する研究開発”産業技術出版テクノ・プロジェクト(1983).
2. Lerch, R. E., et al. Division of Waste Management program report, July - Dec. 1978 HEDEL-Tme 79-15, (1979).
3. 矢幡胤昭：特許公報 昭60-35038.
4. 矢幡胤昭、他：放射性有機廃棄物の燃焼に及ぼす酸素の影響、JAERI-M 9974 (1982).
5. 村橋俊介、小田良平、井本稔 編集 プラスチック ハンドブック 朝倉書店、昭和49年8月。
6. Matsuda, M., et al., Influence of Functional Sulfonic Acid Group on Pyrolysis Characteristics for Cation Exchange Resin. J. Nucl. Sci. Tech., Vol 24 [2] pp. 124~128 (1987).
7. Matsuda, M., et al., Decomposition of Ion Exchange Resins by Pyrolysis., Nuclear Tech. Vol. 75, pp. 187~192 (1986).
8. 浅岡忠知著、応用触媒化学、三共出版株式会社、昭和58年4月。
9. Meile, L. J., et al., Rocky Flats Plant Fluidized-Bed Incinerator RFP-3249, (1982).

5. 今後の課題

イオン交換樹脂は粒形であるので、焼却炉内で堆積状態となる。従って、酸素の拡散が困難となり、樹脂の焼却には長時間をする。酸素を効率良く供給するには、樹脂を攪拌する必要があり、流動層式焼却装置は有力な方法と考えられる。

樹脂の減容処理には、樹脂の連続供給、樹脂の流動化、SO₂の固定と焼却灰の回収法、スズの触媒燃焼等を組合せた方法を開発することが重要である。

謝 辞

本実験の分析に多大の尽力をされた化学部分析センタ大内操・武石秀世両氏に厚く御礼申上げます。また、有意義な議論をいただいた管理部プルトニウム技術開発室の平田勝氏に感謝します。

参 考 文 献

1. 天沼信、阪田貞弘監修“放射性廃棄物処理処分に関する研究開発”産業技術出版テクノ・プロジェクト(1983).
2. Lerch, R. E., et al. Division of Waste Management program report, July - Dec. 1978 HEDEL-Tme 79-15, (1979).
3. 矢幡胤昭：特許公報 昭60-35038.
4. 矢幡胤昭、他：放射性有機廃棄物の燃焼に及ぼす酸素の影響、JAERI-M 9974 (1982).
5. 村橋俊介、小田良平、井本稔 編集 プラスチック ハンドブック 朝倉書店、昭和49年8月。
6. Matsuda, M., et al., Influence of Functional Sulfonic Acid Group on Pyrolysis Characteristics for Cation Exchange Resin. J. Nucl. Sci. Tech., Vol 24 [2] pp. 124~128 (1987).
7. Matsuda, M., et al., Decomposition of Ion Exchange Resins by Pyrolysis., Nuclear Tech. Vol. 75, pp. 187~192 (1986).
8. 浅岡忠知著、応用触媒化学、三共出版株式会社、昭和58年4月。
9. Meile, L. J., et al., Rocky Flats Plant Fluidized-Bed Incinerator RFP-3249, (1982).

Table 1 List of Ion Exchange Resins

Maker	Strongly acidic cation exchange resin	Strongly basic anion exchange resin	Shape
Mitsubishi Kasei Co.	DIAION SKN-1	DIAION SAN-1	Particle
Mitsubishi Kasei Co.	DIAION SK-1B	DIAION SA-10A	"
Dow Chemical Co.	DOWEX 50W-X2	DOWEX 1-X8	"
Rohm & Haas Co.	AMBERLITE IR-120B	AMBERLITE IRA-400	"
Ekodine Co.	POWDEX PCH	POWDEX PAO	Powder

Table 2 Components of exhausted gases

(% ([°] C))	300	360	420	480	540	60(min)		
						0	30	600
CH ₄	0.02	0.07	0.01	0.01	0.03	-	-	-
NO _x	-	-	-	-	-	-	-	-
CO ₂	0.87	2.48	11.24	10.46	1.25	0.62	0.62	0.78
N ₂	79.60	80.07	82.61	82.05	79.83	79.20	78.90	78.86
O ₂	18.57	16.44	5.17	6.52	17.98	19.25	19.55	19.43
Ar	0.94	0.94	0.96	0.95	0.91	0.93	0.93	0.93

Decomposition temperature; 300 to 600 °C

DIAION SAN-1; 200g

Air flow; 15 l/min

Temperature of catalyst; 550°C.

Table 3 Components of exhausted gases

(% \n (°C))	280	300	320	360	420	480	540	0	30	60(min)
								600	600	600
CH ₄	-	-	-	0.01	0.04	0.02	-	-	0.02	0.01
NO _x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SO _x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CO ₂	0.08	0.08	0.07	0.08	0.11	0.12	0.24	0.08	0.09	0.47
N ₂	78.78	78.81	78.87	78.79	78.95	79.10	79.57	78.83	78.89	78.95
O ₂	20.21	20.20	20.15	20.21	19.99	19.85	19.28	20.19	20.11	19.66
Ar	0.92	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91	0.90	0.89	0.90

Decomposition temperature: 280 to 600 °C.

DIAION SKN-1; 100g

Ca(OH)₂; 50g

Air flow; 15 l/min

Temperature of catalyst; 550 °C.

Table 4 Components of exhausted gases

(% \n (°C))	280	300	320	360	420	480	540	0	30	60(min)
								600	600	600
CH ₄	-	-	-	0.05	0.05	0.03	-	0.02	0.02	-
NO _x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SO _x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CO ₂	0.27	0.28	0.32	1.72	3.01	0.57	0.61	0.58	0.47	0.46
N ₂	78.93	78.91	79.04	79.13	79.84	79.33	79.01	79.12	78.90	78.95
O ₂	19.88	19.89	19.71	18.16	16.18	19.16	19.48	19.38	19.71	19.69
Ar	0.92	0.92	0.93	0.94	0.92	0.91	0.90	0.90	0.90	0.90

DIAION SAN-1; 50g, DIAION SKN-1; 50g

Ca(OH)₂; 15g

Air flow; 15 l/min

Temperature of catalyst; 550 °C.

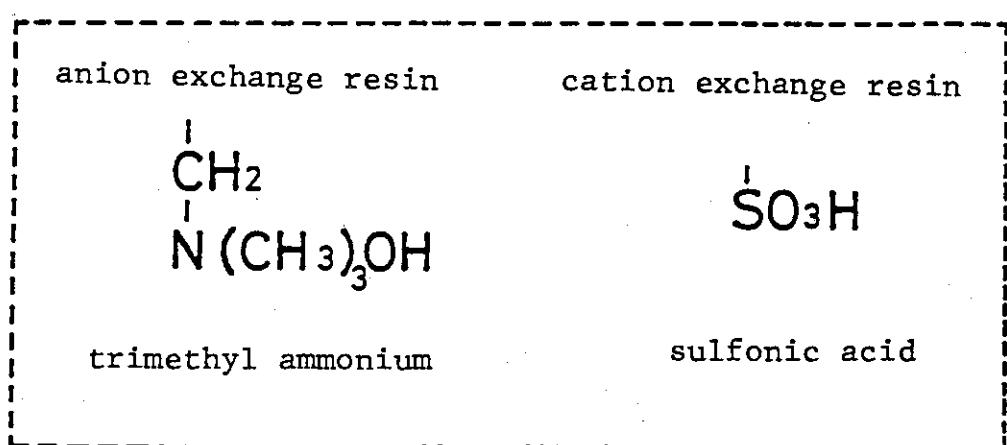
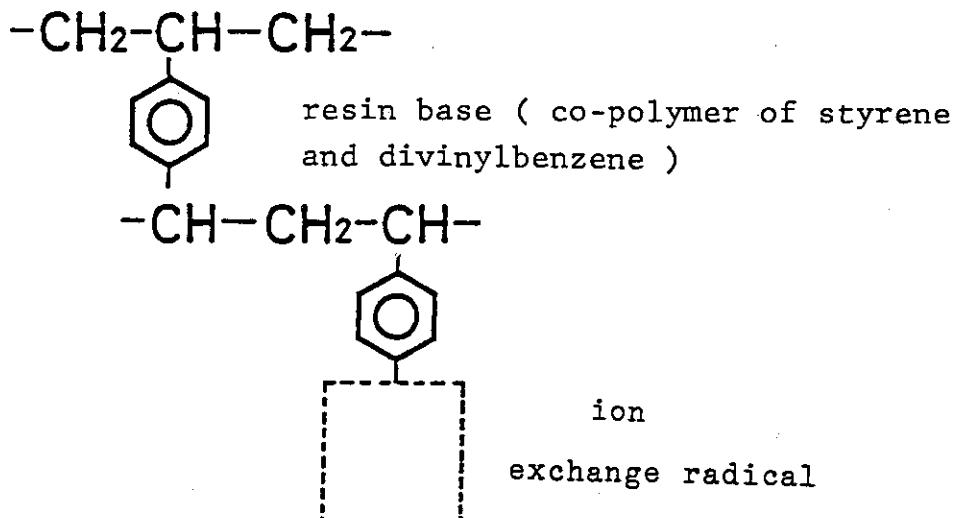


Fig. 1 Structure of ion exchange resins

Anion exchange resin is formed by the combination with trimethyl ammonium and resin base.

Cation exchange resin is formed by the combination with sulfonic acid and resin base.

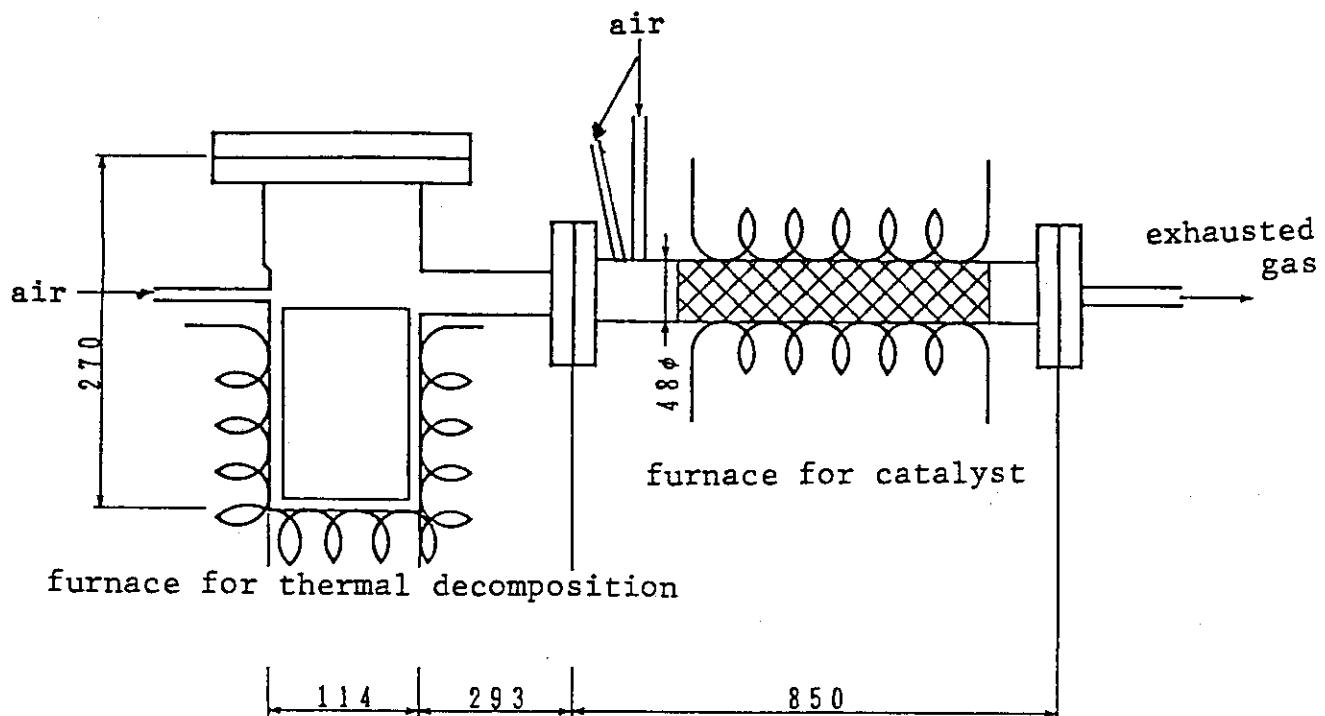


Fig. 2 schematic illustration of incinerator.

Dimensions are in millimeters.

Apparatus was made of stainless steel tubes. Two parts comprise the whole apparatus; the left side is for thermal decomposition of ion exchange resins placed in a stainless steel crucible and the right side is for complete incineration by the catalytic oxidation. Catalyst was copper monoxide.

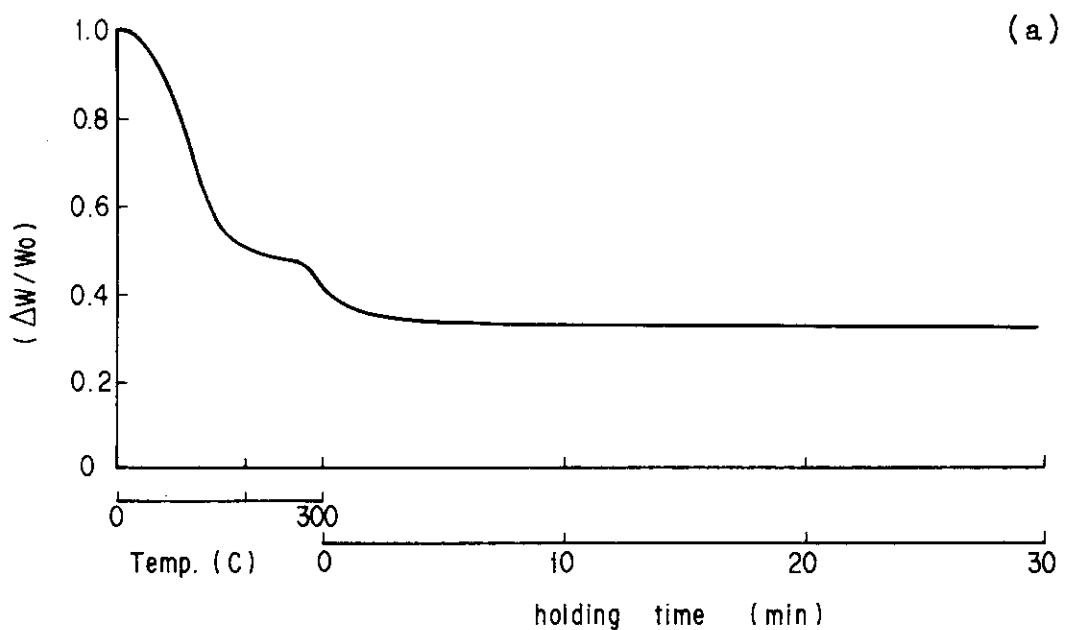


Fig. 3 Thermogravimetric curves of anion exchange resin
(DIAION SAN - 1) in air flow.

W/W_0 is the decreasing ratio of the resin. Where, W_0 is the initial weight of the resin and W the weight decrease during raising temperature. The first step of the curve corresponds to the evaporation of the water included in the resin. The second step corresponds to ion exchange radical and the final step is the decomposition of the resin matrix base. Curves (a), (b),(c) and (d) correspond to the decomposition temperatures 300, 400, 500 and 600 °C, respectively.

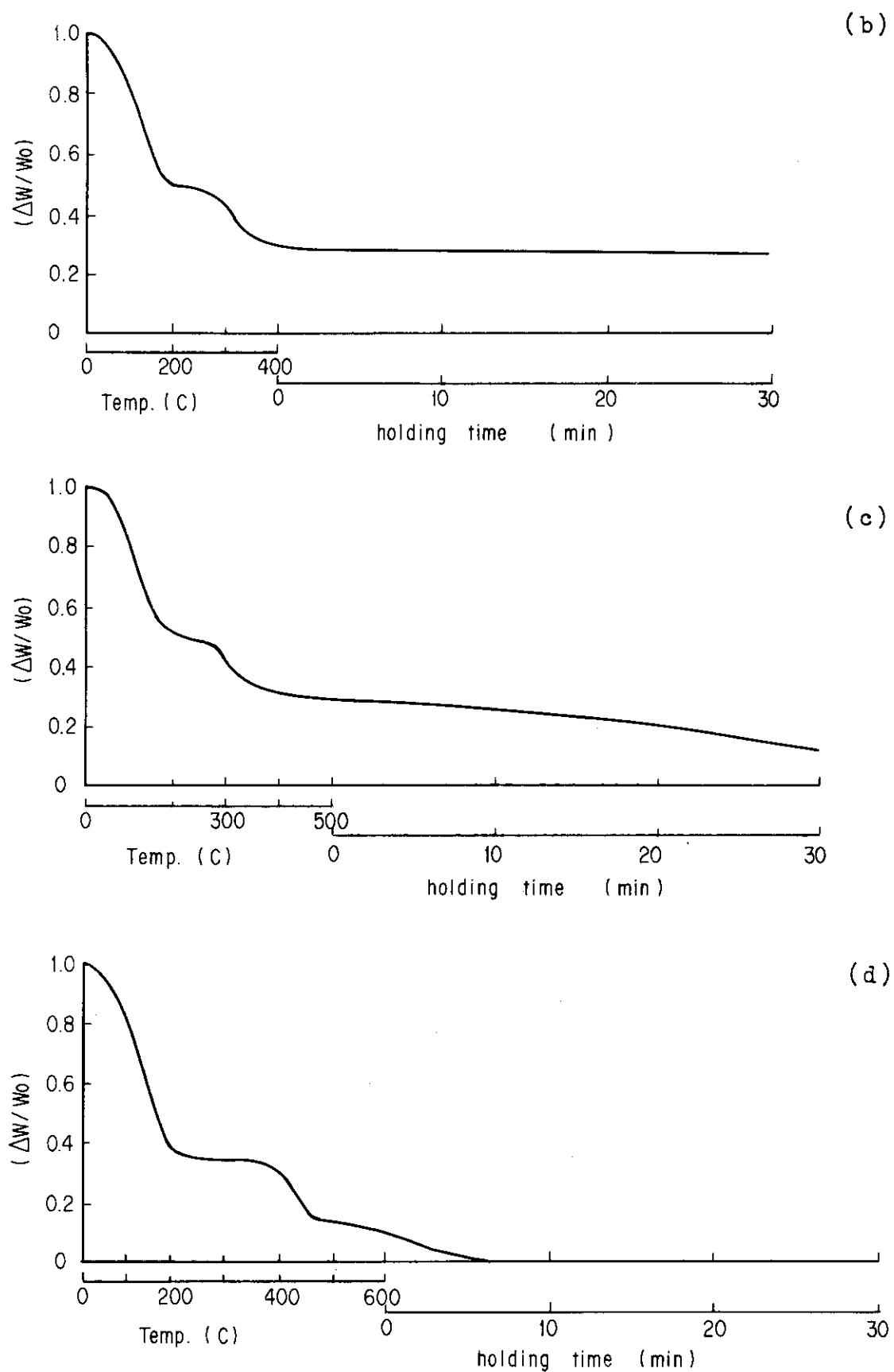


Fig. 3 (Continued)

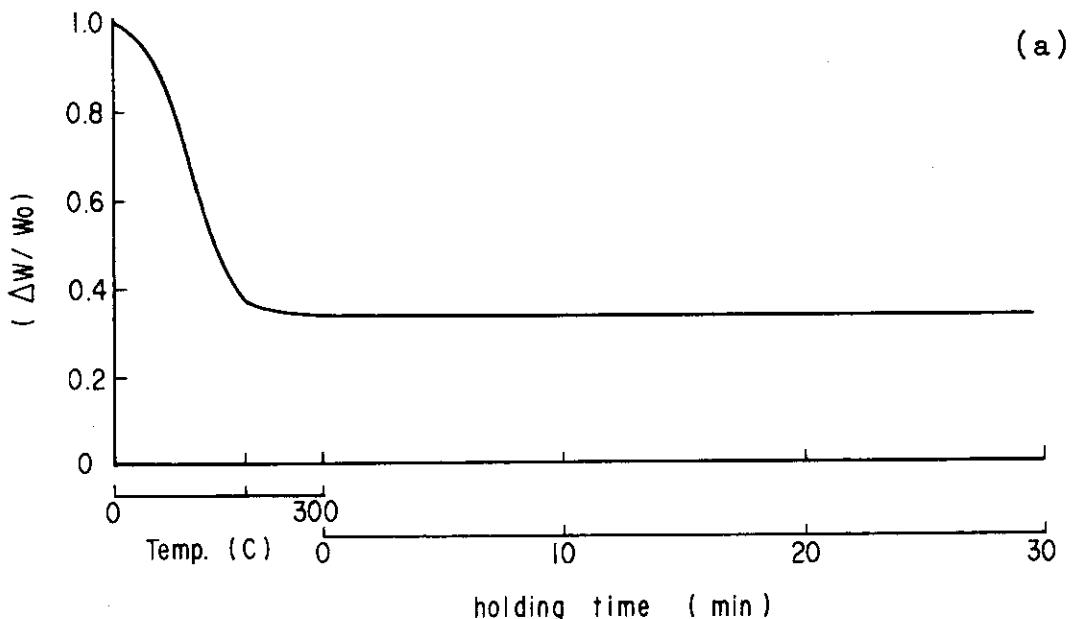


Fig. 4 Thermogravimetric curves of cation exchange resin (DIAION SKN -1) in air flow.

The weight decrease of the first step corresponds to the evaporation of the water included in the resin. The second step corresponds to the decomposition of the ion exchange radical and the final step is the decomposition of the resin base. Curves (a), (b), (c) and (d) correspond to the decomposition temperatures 300, 400, 500 and 600 °C, respectively.

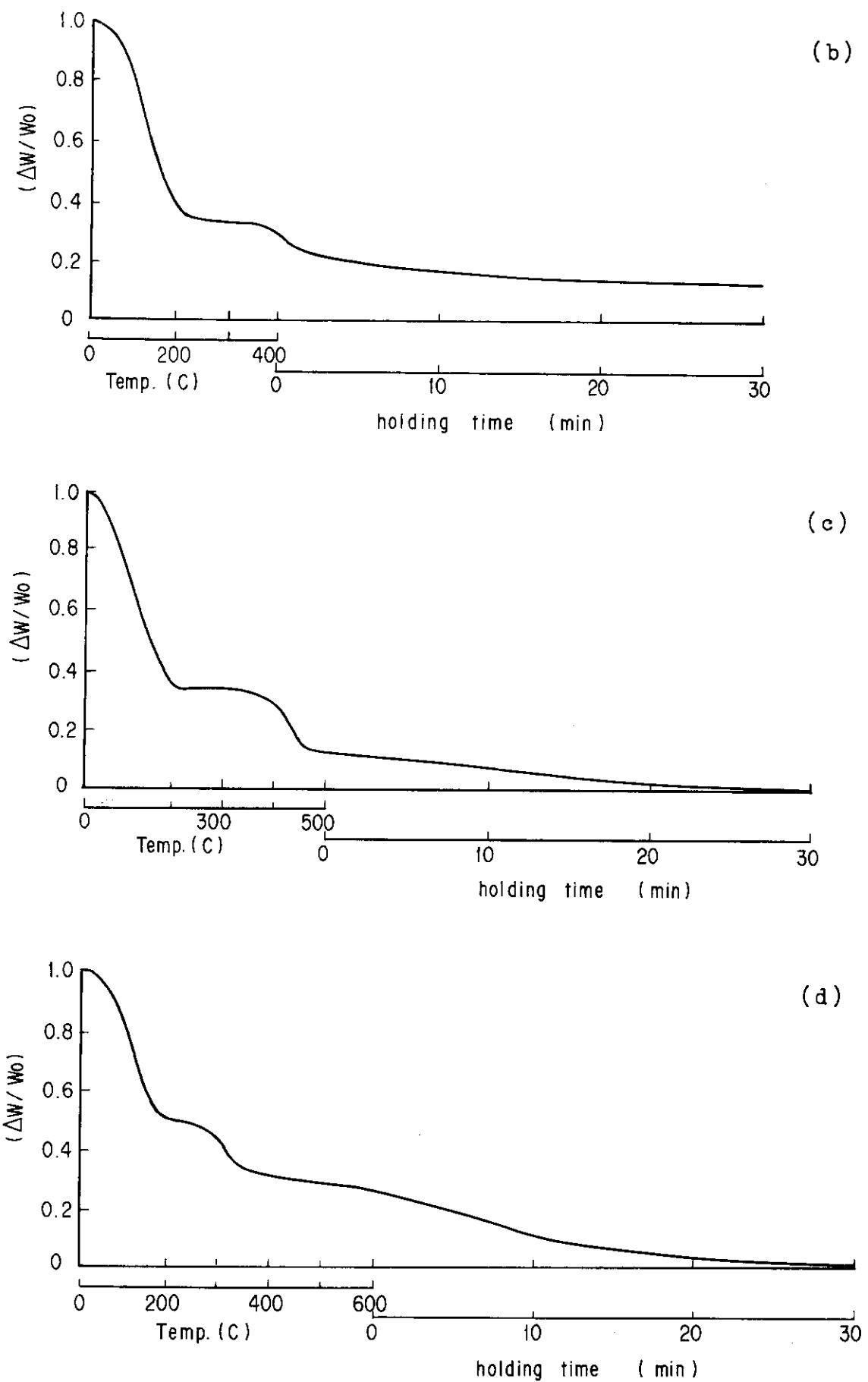


Fig. 4 (Continued)

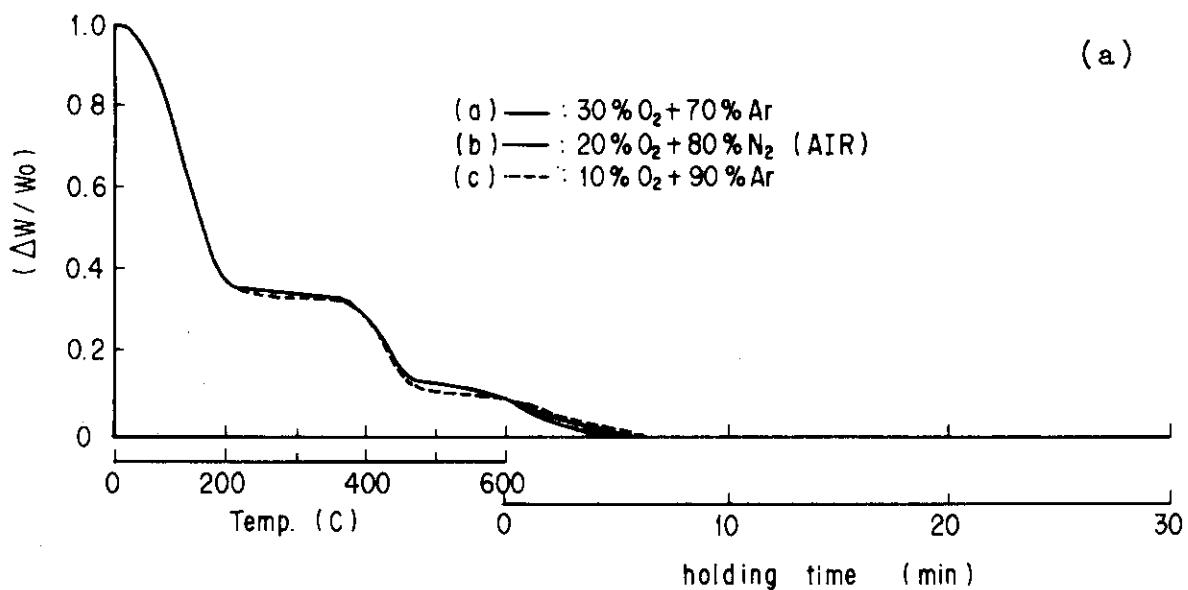


Fig.5 Effect of oxygen partial pressure on the thermal decomposition of anion exchange resins.

Thermogravimetric curves (a), (b), and (c) correspond to DIAION SAN - 1, DIAION SA - 10A and DOWEX 1 - X8, respectively. Three kinds of oxygen gases, 10% O_2 - 90% Ar, 20% O_2 - 80% N_2 and 30% O_2 - 70% Ar were used in each run.

Dotted line; 10% O_2 - 90% Ar,
 Solid line; 20% O_2 - 80% N_2 ,
 Fine line; 30% O_2 - 70% Ar.

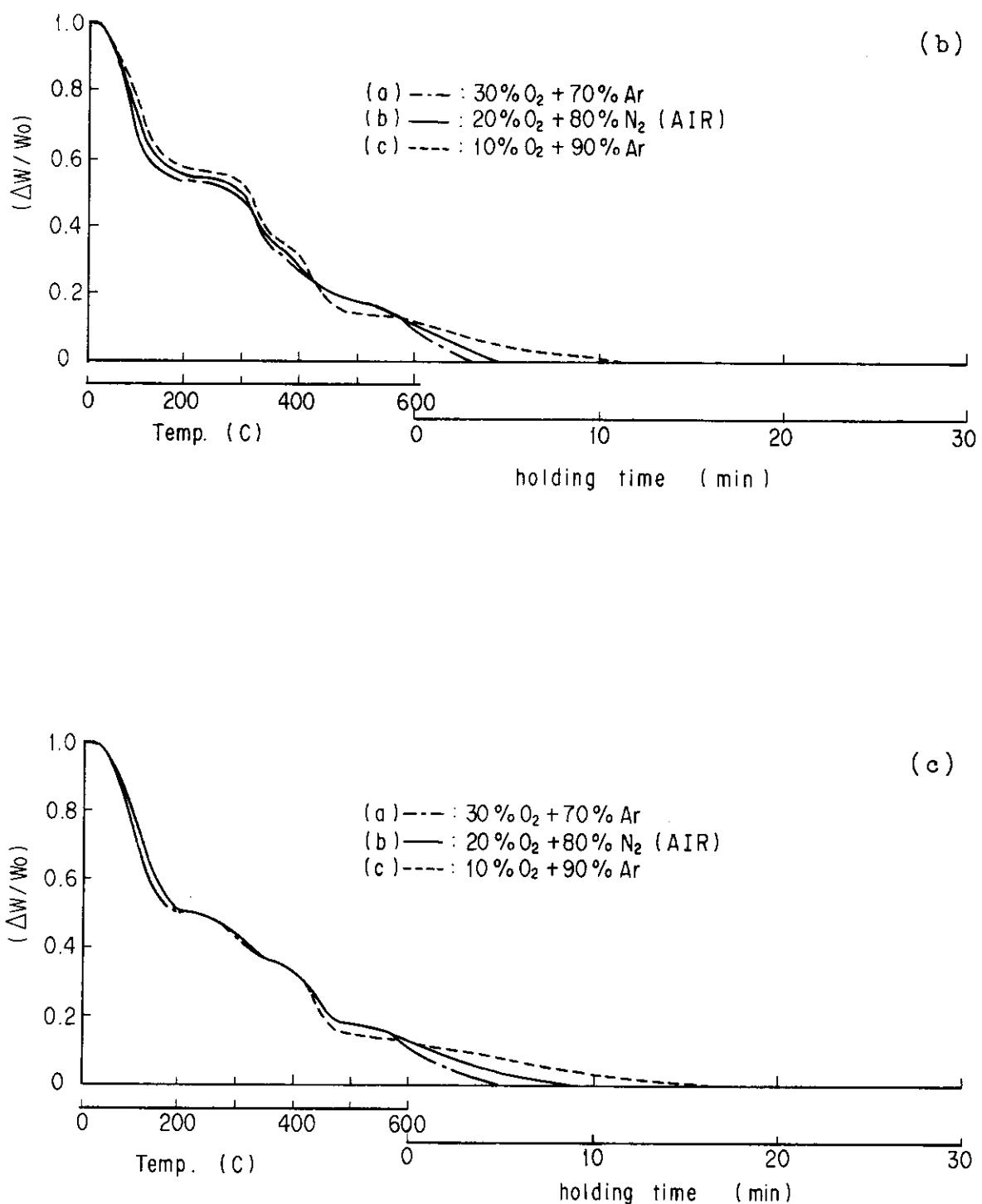


Fig. 5 (Continued)

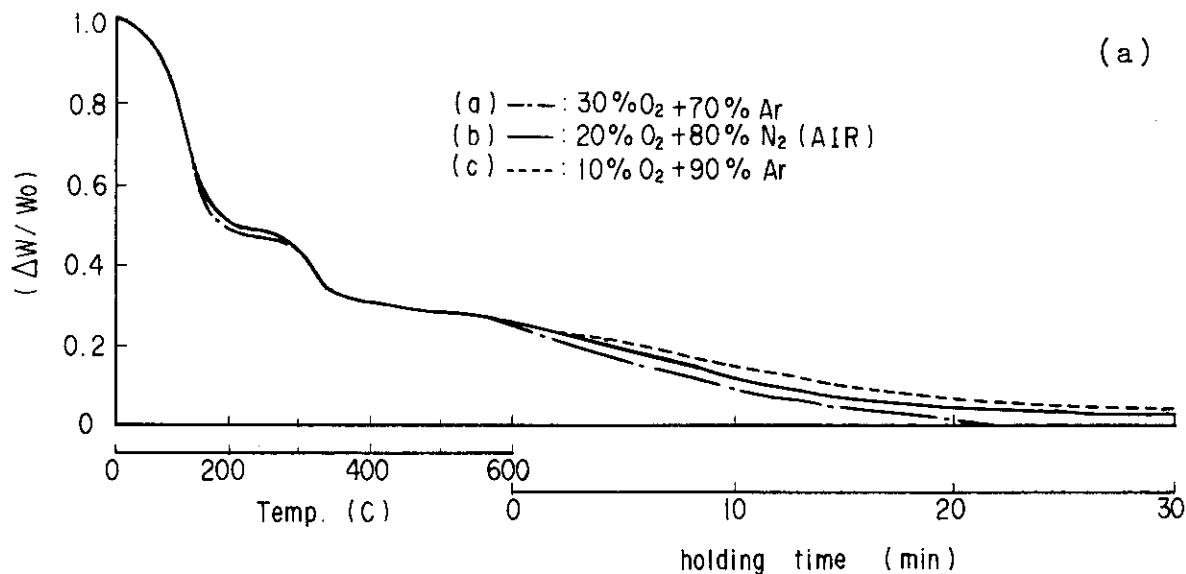


Fig. 6 Effect of oxygen partial pressure on the thermal decomposition of cation exchange resins.

Thermogravimetric curves (a), (b), and (c) correspond to DIAION SKN-1, DIAION SK-1B and DOWEX 50W-X2, respectively. Three kinds of oxygen gases, 10% O₂ - 90% Ar, 20% O₂ - 80% N₂, and 30% O₂ - 70% Ar were used in each run.

Dotted line; 10% O₂ - 90% Ar

Solid line; 20% O₂ - 80% N₂,

Fine line; 30% O₂ - 70% Ar.

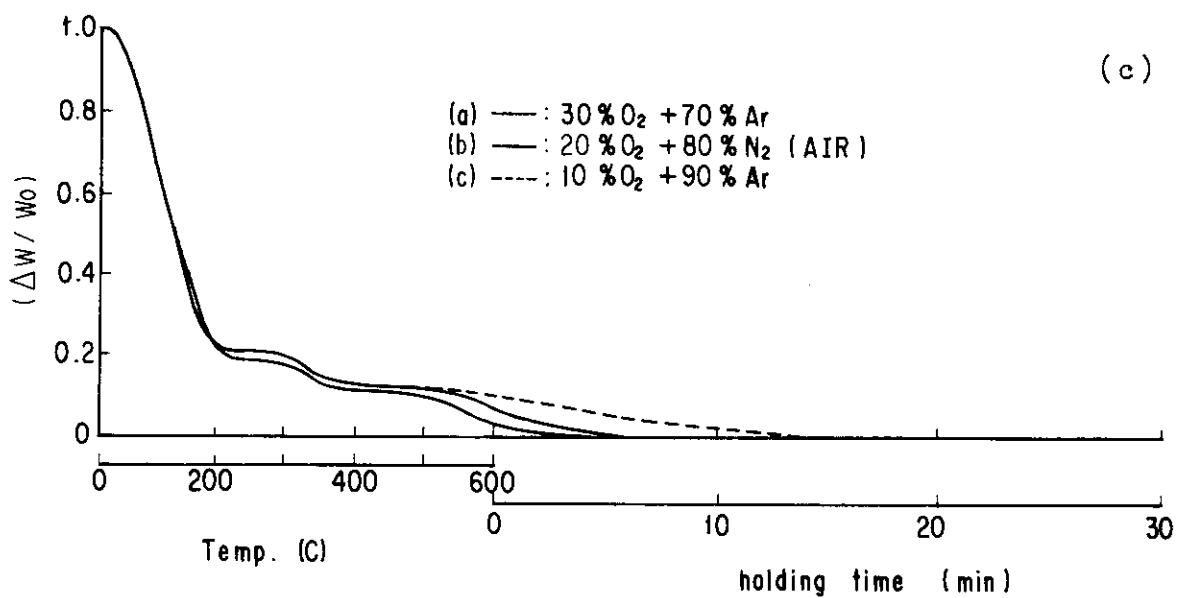
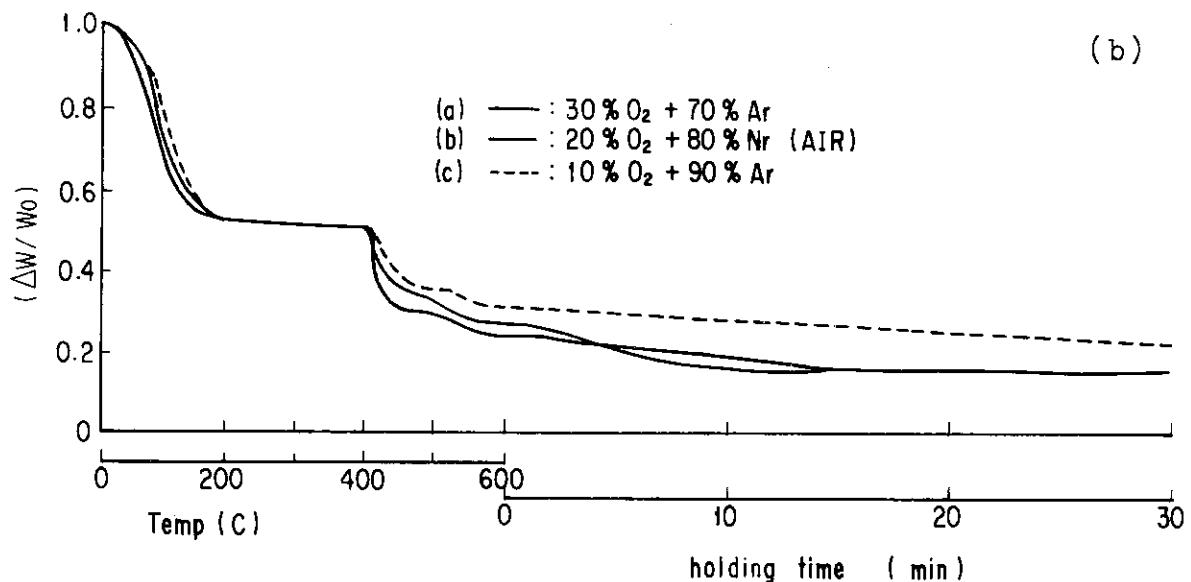


Fig. 6 (Continued)

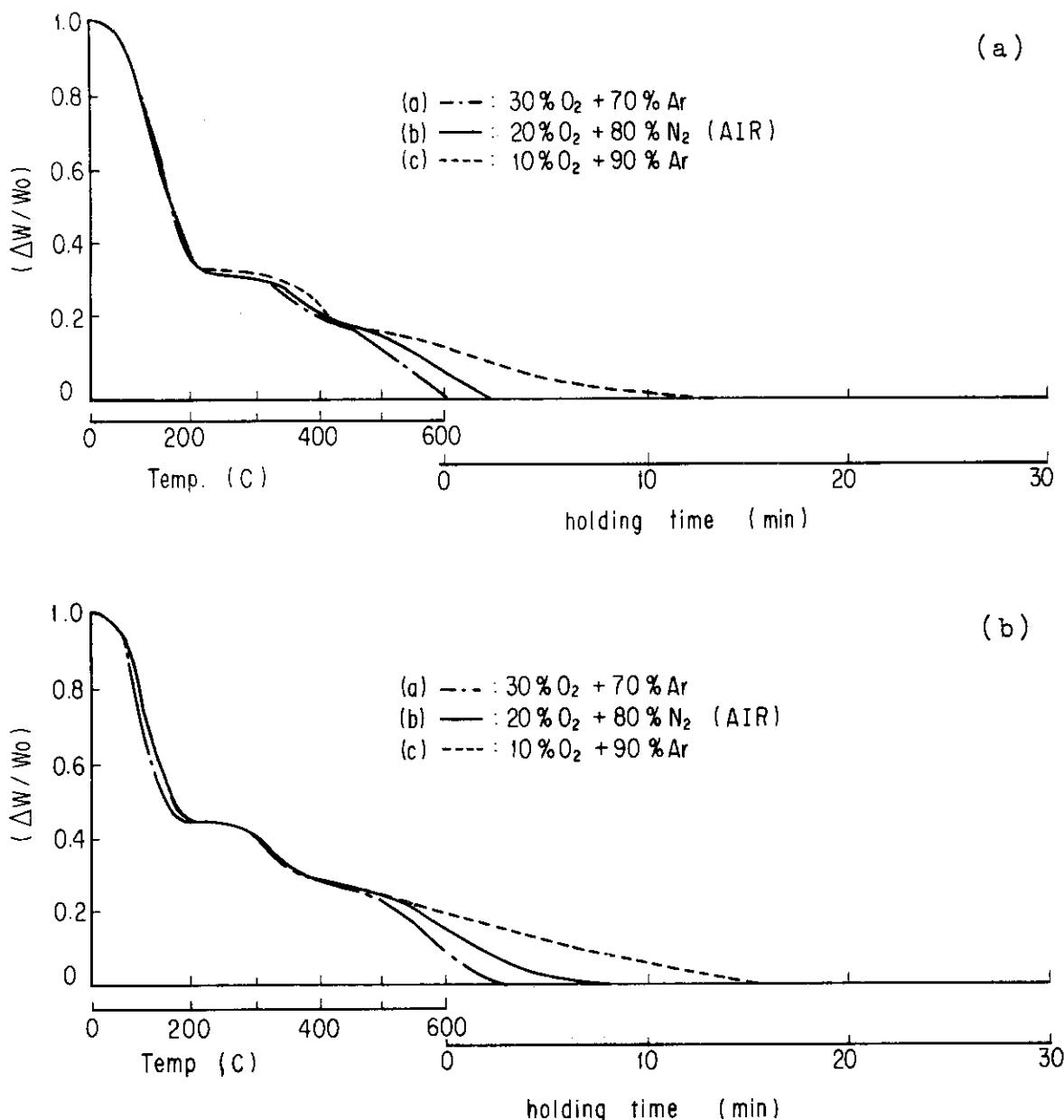


Fig. 7 Effect of oxygen partial pressure on the thermal decomposition of powdered ion exchange resins.

Thermogravimetric curves (a) are for the anion exchange resin, POWDEX PAO, and (b) for the cation exchange resin, POWEX PCH. Three kinds of oxygen gases, 10% O_2 - 90% Ar, 20% O_2 - 80% N_2 and 30% O_2 - 70% Ar were used in each run.

Dotted line; 10% O_2 - 90% Ar,

Solid line; 20% O_2 - 80% N_2 ,

Fine line; 30% O_2 - 70% Ar.

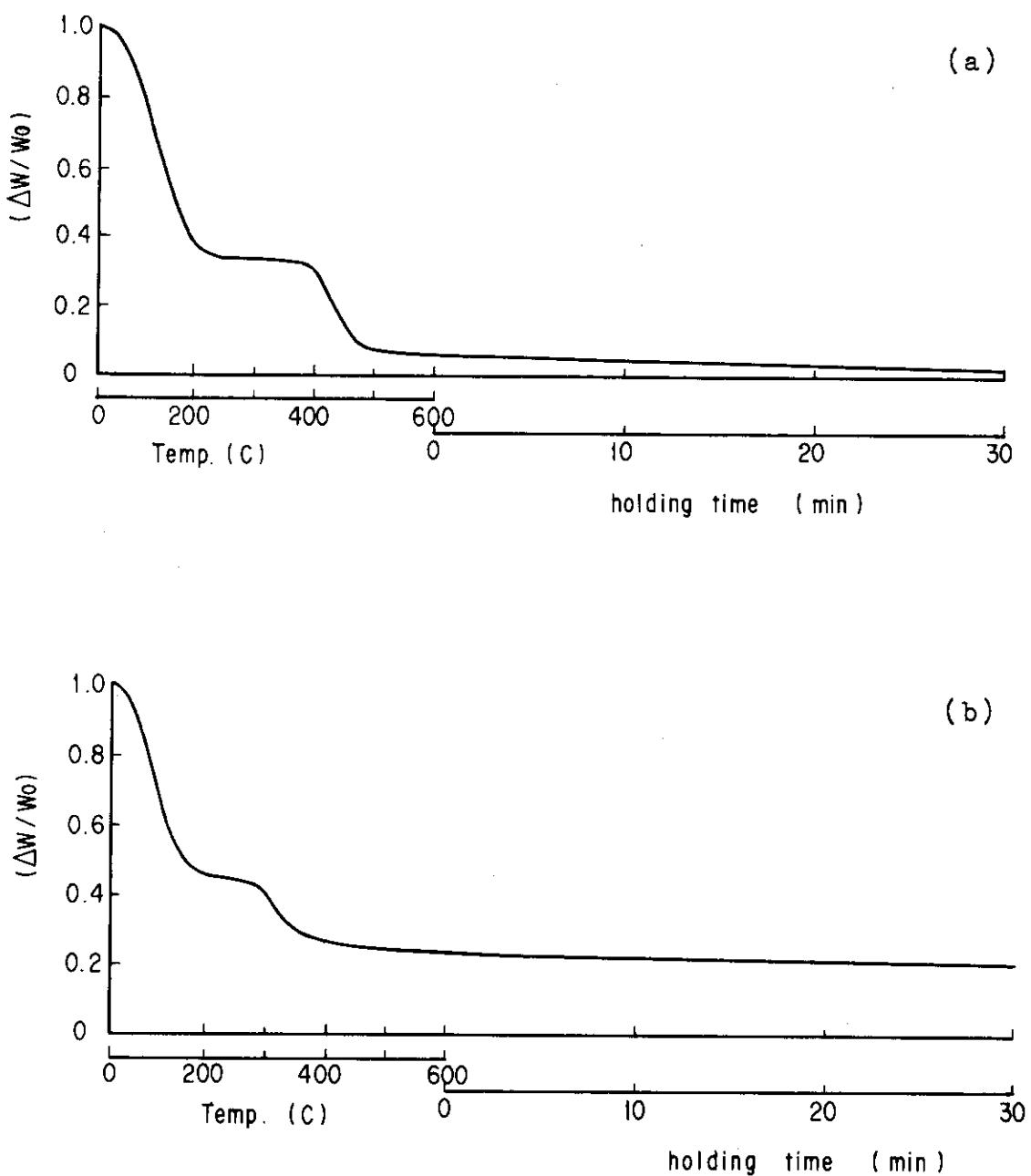


Fig. 8 (a) Thermogravimetric curve of anion exchange resin (DIAION SAN - 1) and (b) cation exchange resin (DIAION SKN-1) in nitrogen gas flow at 600 °C.

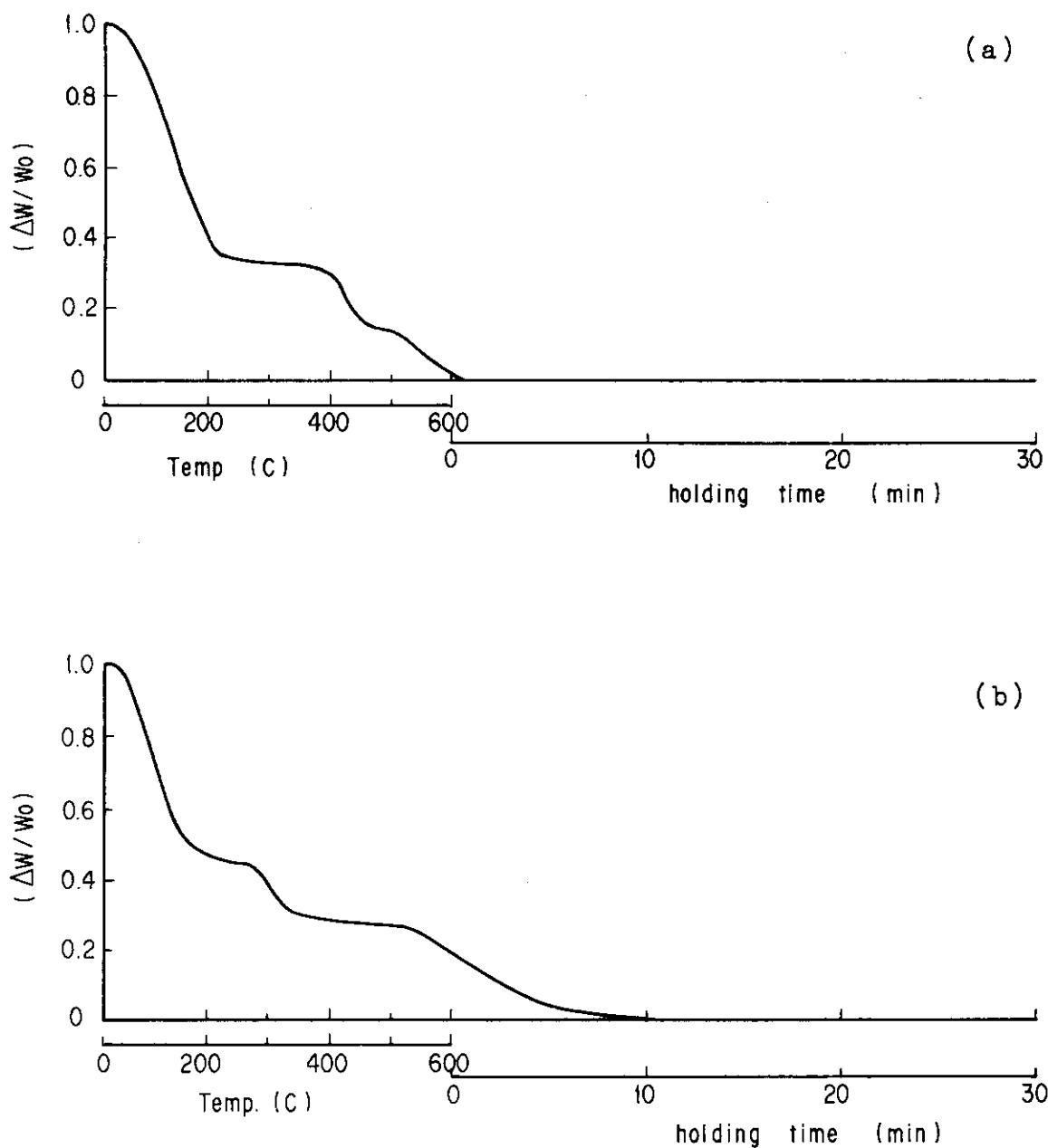


Fig. 9 (a) Thermogravimetric curve of anion exchange resin (DIAION SAN-1) and (b) cation exchange resin (DIAION - 1) in oxygen gas flow at 600 °C.

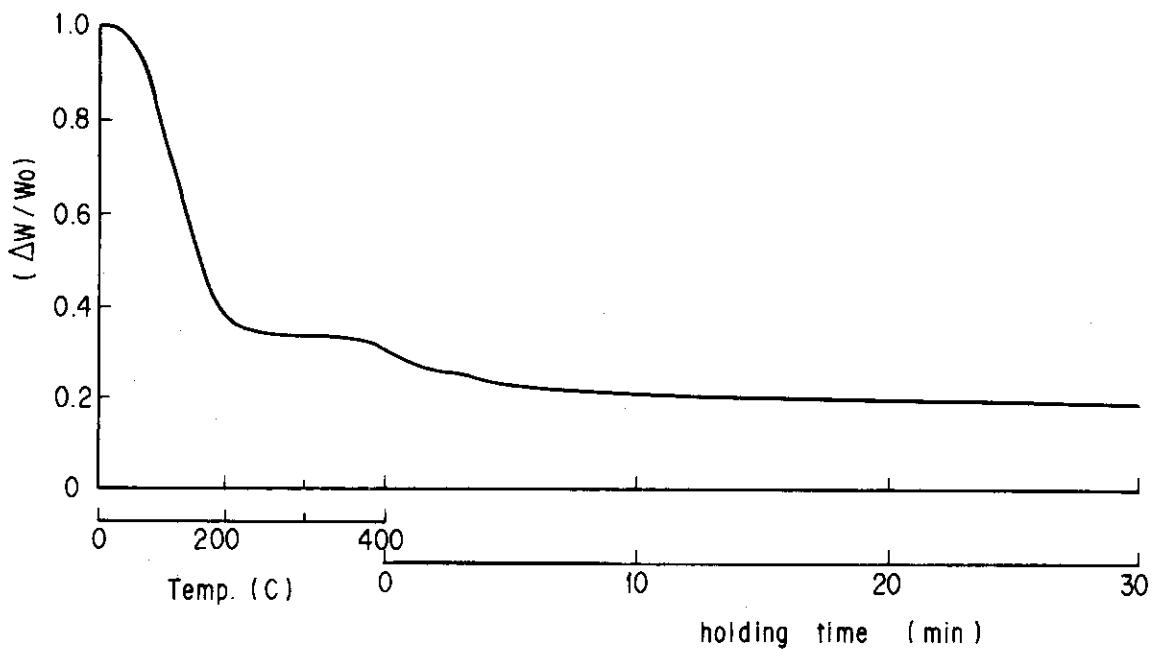


Fig. 10 Thermogravimetric curve of anion exchange resin (DIAION SAN - 1) in oxygen gas flow at 400 °C.

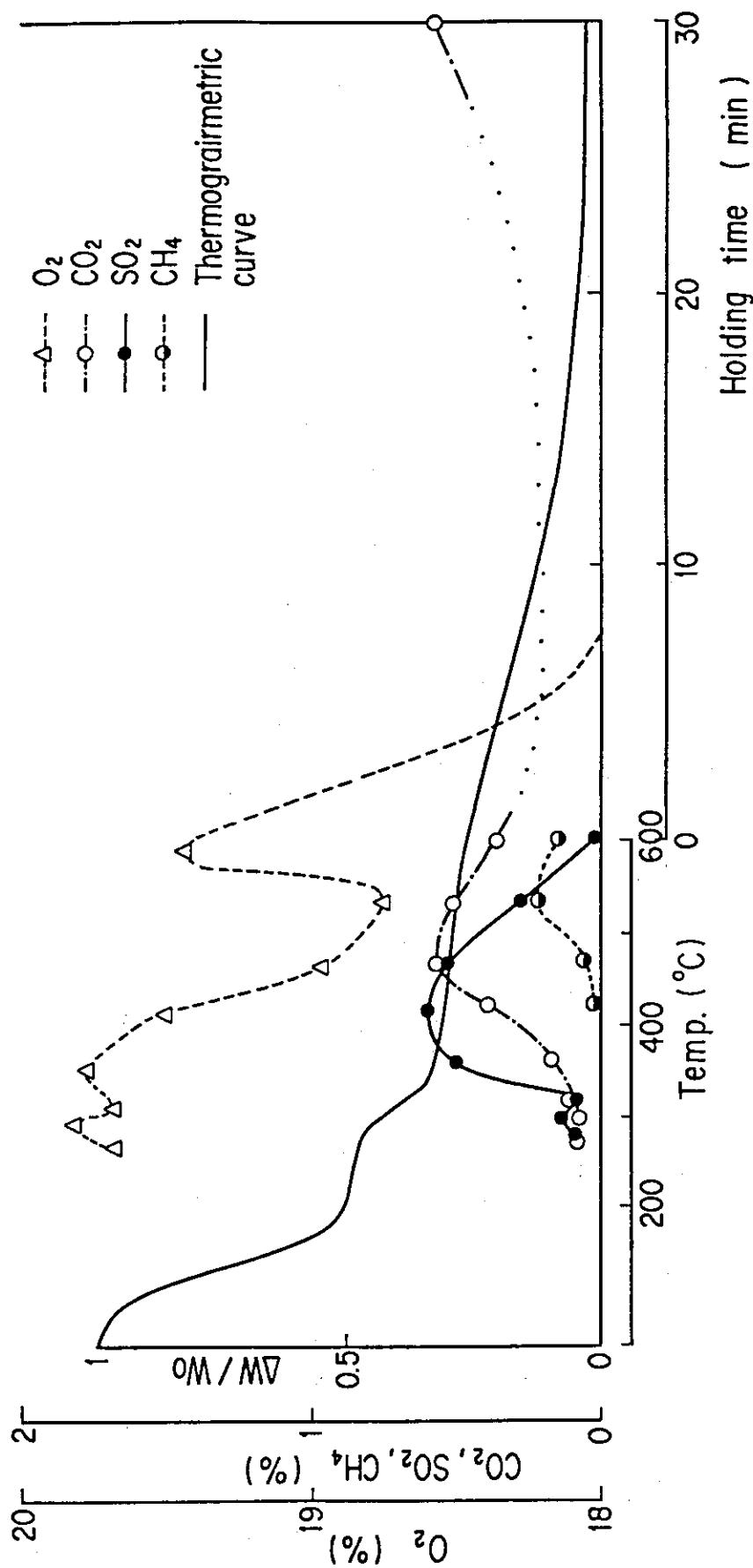


Fig. 11 Components of exhausted gases from cation exchange resin (DIAION SKN - 1).