

JAERI-M
90-075

触媒燃焼によるイオン交換樹脂の減容処理
(第3報 総括反応速度の把握)

1990年5月

矢幡 胤昭・木下 弘毅・平田 勝

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。
入手の問合わせは、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）で複写による実費頒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, Tokai-mura, Naka-gun,
Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1990

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 日立高速印刷株式会社

触媒燃焼によるイオン交換樹脂の減容処理
(第3報 総括反応速度の把握)

日本原子力研究所大洗研究所管理部
矢幡 胤昭・木下 弘毅・平田 勝

(1990年4月23日受理)

酸化銅触媒を備えた流動層式焼却システム開発の一環として、常温および高温における流動化開始速度を実測し、流動化開始速度の推算式であるWen-Yuの式が適用できることを確認した。

また、イオン交換樹脂を流動層燃焼する際の最適運転条件として、熱分解・燃焼炉内温度 650°C 、空塔速度 $4.91 \times 10^{-2} \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上、フリーボード部ガス流速 $3.36 \times 10^{-2} \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 以下を得た。さらに、今回の実験で得た見かけの反応速度定数（陽イオン交換樹脂： 7.25×10^{-2} 、陰イオン交換樹脂： 8.71×10^{-2} ）を用いることにより、スケールアップ時の総括反応速度を表面反応速度式にて評価できる見通しを得た。

Volume Reduction of Ion Exchange Resins
by Catalytic Incineration
(III. Investigation of Overall Reaction Rate)

Taneaki YAHATA, Koki KINOSHITA
and Masaru HIRATA

Department of Administrative Services
Oarai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Oarai-machi, Higashiibaraki-gun, Ibaraki-ken

(Received April 23, 1990)

For development of fluidized bed incineration system armed with copper monoxide catalyst, minimum fluidization velocities at room temperature and high temperatures were examined. By comparing these data with calculated values, it was found that Wen-Yu's equation was applicable.

Also by operating in various temperatures and gas velocities, most preferable condition for incinerating ion exchange resins by fluidized bed combustion was found to be temperature of 650°C, bed velocity of more than $4.91 \times 10^{-2} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, and free board velocity of less than $3.36 \times 10^{-2} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Moreover by using apparent reaction rate constants obtained in this experiment, the overall reaction rate of scale-up apparatus may be predictable.

Keywords : Volume Reduction, Ion Exchange Resin, Fluidized Bed
Incineration, Reaction Rate, Catalytic Incineration

目 次

1. 序 論	1
2. イオン交換樹脂の熱分解挙動の把握	3
2.1 使用したイオン交換樹脂	3
2.2 実験装置	3
2.3 実験方法	4
2.4 実験結果	4
2.5 実験結果の考察	4
3. イオン交換樹脂熱分解・燃焼試験装置の概要	13
3.1 試験装置の説明	14
3.2 流動化の理論	15
3.3 流動化開始速度の測定	17
3.3.1 常温における流動化開始速度	17
3.3.2 高温における流動化開始速度	17
3.4 実験結果の考察（理論値との比較）	17
4. イオン交換樹脂の燃焼速度の測定	22
4.1 気固反応の速度論	24
4.1.1 非多孔性固体の気固反応	25
4.1.2 多孔性固体の気固反応	29
4.2 イオン交換樹脂の総括反応速度評価手法	35
4.2.1 気固反応における総括反応速度の測定	35
4.2.2 実測値の評価手法	36
4.3 実験方法	37
4.3.1 使用したイオン交換樹脂	37
4.3.2 装置の改造	37
4.3.3 ガス分析装置および分析方法	37
4.4 実験結果	38
4.4.1 流速変化による総括反応速度への影響	38
4.4.2 イオン形の相違による総括反応速度への影響	39
4.4.3 総括反応速度の温度依存性	39
4.4.4 ススの飛び出しによる総括反応速度への影響	39
4.5 実験結果の考察	40
5. 結 論	66
謝 辞	67
参考文献	68

Contents

1. Introduction	1
2. Thermal Decomposition Behavior of Ion Exchange Resins	3
2.1 Ion Exchange Resins	3
2.2 Experimental Apparatus	3
2.3 Experimental Method	4
2.4 Experimental Results	4
2.5 Discussion	4
3. Catalytic Incineration System	13
3.1 Plant Description	14
3.2 Theory of Fluidization	15
3.3 Measurement of Minimum Fluidization Velocity	17
3.3.1 Minimum Fluidization Velocity at Room Temperature	17
3.3.2 Minimum Fluidization Velocity at High Temperature	17
3.4 Discussion (Comparison with Theoretical Values)	17
4. Overall Reaction Rate of Ion Exchange Resins	22
4.1 Theory of Gas-Solid Reactions	24
4.1.1 Gas-Solid Reaction of Nonporous Solid	25
4.1.2 Gas-Solid Reaction of Porous Solid	29
4.2 Method for Overall Reaction Rate Analysis of Ion Exchange Resins	35
4.2.1 General Remarks for Experimental Studies	35
4.2.2 Analysis of Experimental Data	36
4.3 Experimental Method	37
4.3.1 Ion Exchange Resins	37
4.3.2 Modification of Apparatus	37
4.3.3 Gas Analyzer and Procedure	37
4.4 Experimental Results	38
4.4.1 Effects of Gas Velocity on Overall Reaction Rate	38
4.4.2 Effects of Difference in Counter Ion on Overall Reaction Rate	39
4.4.3 Temperature Dependence on Overall Reaction Rate	39
4.4.4 Effects of Elutriation of Soot on Overall Reaction Rate	39
4.5 Discussion	40
5. Conclusion	66
Acknowledgement	67
References	68

List of Tables

- Table 2.1 List of Ion Exchange Resins
 Table 2.2 Theoretical Weight Loss of Ion Exchange Resins in the Course of Thermal Decomposition

List of Figures

- Fig. 2.1 TG-DTA Curves of Cation Exchange Resins (DIAION SKN 1)
 Fig. 2.2 TG-DTA Curves of Cation Exchange Resins (DIAION SK 1B)
 Fig. 2.3 TG-DTA Curves of Anion Exchange Resins (DIAION SAN 1)
 Fig. 2.4 TG-DTA Curves of Anion Exchange Resins (DIAION SA 10A)
 Fig. 2.5 Formation of Sulfonyl Bridges Between the Base Polymers
 Fig. 3.1 Flow Sheet of Catalytic Incineration System
 Fig. 3.2 Measurement of Minimum Fluidization Velocity at Room Temperature
 Fig. 3.3 Measurement of Minimum Fluidization Velocity at High Temperatures
 Fig. 4.1 Classification of Gas-Solid Reactions of Nonporous Solids
 Fig. 4.2 Kinetic Regimes for Gasification of Porous Solid
 Fig. 4.3 Model of Porous Solid With Random-Pore Intersections
 Fig. 4.4 Gasification of Porous Solid Under Conditions Where the External Dimensions of the Particle Shrink
 Fig. 4.5 The Minimization of External Mass Transfer Effects
 Fig. 4.6 Method for Overall Reaction Rate Analysis of Ion Exchange Resins
 Fig. 4.7 Behavior of Ion Exchange Resins in the Course of Reaction
 Fig. 4.8 Modification of Fluidized Bed Incinerator
 Fig. 4.9 t_i Versus W_i of DIAION SK 1B at Temperature of 650°C, and Bed Velocity of $1.64 \times 10^{-2} \sim 5.45 \times 10^{-2} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
 Fig. 4.10 $1-(1-X_i)^{1/3}$ Versus Δt_i of DIAION SK 1B at Temperature of 650°C, and Bed Velocity of $1.64 \times 10^{-2} \sim 5.45 \times 10^{-2} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
 Fig. 4.11 $\log k_{ap}$ Versus u_B of DIAION SK 1B at Temperature of 650°C, and Bed Velocity Below $5.45 \times 10^{-2} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

- Fig. 4.12 Comparison of Apparent Reaction Rate Constant of DIAION SKN 1 and DIAION SK 1B at Temperature of 650°C, and Bed Velocity of $5.45 \times 10^{-2} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
- Fig. 4.13 Comparison of Apparent Reaction Rate Constant of DIAION SAN 1 and DIAION SA 10A at Temperature of 650°C, and Bed Velocity of $5.45 \times 10^{-2} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
- Fig. 4.14 t_i Versus W_i of DIAION SK 1B at Temperature of 550 ~ 750°C, and Air Flow Rate of $5.0 \text{ Nl}\cdot\text{min}^{-1}$
- Fig. 4.15 $1-(1-X_i)^{1/3}$ Versus Δt_i of DIAION SK 1B at Temperature of 550 ~ 750°C, and Air Flow Rate of $5.0 \text{ Nl}\cdot\text{min}^{-1}$
- Fig. 4.16 t_i Versus W_i of DIAION SAN 1 at Temperature of 550 ~ 750°C, and Air Flow Rate of $5.0 \text{ Nl}\cdot\text{min}^{-1}$
- Fig. 4.17 $1-(1-X_i)^{1/3}$ Versus Δt_i of DIAION SAN 1 at Temperature of 550 ~ 750°C, and Air Flow Rate of $5.0 \text{ Nl}\cdot\text{min}^{-1}$
- Fig. 4.18 Arrhenius Plot of DIAION SK 1B and DIAION SAN 1 at Air Flow Rate of $5.0 \text{ Nl}\cdot\text{min}^{-1}$
- Fig. 4.19 t_i Versus W_i of DIAION SK 1B at Temperature of 650°C, and Free Board Velocity Above $3.49 \times 10^{-2} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
- Fig. 4.20 $1-(1-X_i)^{1/3}$ Versus Δt_i of DIAION SK 1B at Temperature of 650°C, and Free Board Velocity Above $3.49 \times 10^{-2} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
- Fig. 4.21 t_i Versus W_i of DIAION SAN 1 at Temperature of 650°C, and Free Board Velocity Above $1.90 \times 10^{-2} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
- Fig. 4.22 $1-(1-X_i)^{1/3}$ Versus Δt_i of DIAION SAN 1 at Temperature of 650°C, and Free Board Velocity Above $1.90 \times 10^{-2} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
- Fig. 4.23 $\log k_{ap}$ Versus u_F of DIAION SK 1B and DIAION SAN 1 at Temperature of 650°C, and Free Board Velocity Above $1.90 \times 10^{-2} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

1. 序 論

エネルギー資源の乏しい我が国にとって、原子力発電の担う役割は極めて重要である。しかし、原子力発電の抱える問題の1つとして、放射性廃棄物の処理処分対策が挙げられる。

原子力発電所から発生する放射性物質としては、放射化生成物および核分裂生成物がある。放射化生成物は、極く微量の原子炉構成材の腐食生成物および原子炉冷却材中に含まれる不純物が炉心内で中性子により放射化されたものである。また核分裂生成物は、燃料製造過程で燃料棒被覆管に付着した微量のウランによるもの、および燃料棒被覆管にピンホールが生じた場合などに冷却材中へ漏出してきたものである。¹⁾

放射化生成物および核分裂生成物の内、イオン状のものについては、原子炉冷却材の水質管理のため、脱塩塔により除去される。しかし、これらのイオンを吸着した使用済イオン交換樹脂は、放射能レベルが比較的高いことから発電所敷地内の貯蔵タンクに未処理のまま保管されているのが現状である。

使用済イオン交換樹脂の発生量は、原子力発電所の放射性廃棄物の総発生量から見ると少ないが、液体廃棄物の減容固化技術、ウエスやポリエチレンシート等可燃性雑固体の焼却処理技術がほぼ確立した現在、使用済イオン交換樹脂処理技術の必要性がより一層クローズアップされてきた。

当初、これらイオン交換樹脂の処理法としては、セメントまたはアスファルト等による固化処理が試みられたが、減容性に劣ること、固化体性状に難点があることから現実には実施されていない。

イオン交換樹脂は、化学的に安定な物質であるため、減容処理が困難とされている。そこで、硫酸と硝酸の混酸により溶解させる、鉄または銅を触媒として過酸化水素により酸化させるなどの湿式処理法の開発が進められたが、加熱した酸を利用するため装置の耐食性が懸念される上、処理コストの問題、大量の二次廃棄物が発生することなどの理由により採用されていない。²⁾

一方、イオン交換樹脂は有機高分子化合物であるため、焼却処理が可能である。従って、既設の焼却炉による可燃性雑固体との混焼処理も検討されているが、ススの発生による排気系フィルタの目詰まり、有害ガスであるSO_xの発生その他、放射能レベルが比較的高いイオン交換樹脂の処理により焼却炉が汚染され、極めて放射能レベルの低い大量の可燃性雑固体の処理に支障をきたすことが考えられるため、実処理には至っていない。

以上のことによりイオン交換樹脂の処理法としては、ススの発生防止およびSO_xの除去対策を施したコンパクトな焼却炉により専焼処理することが望ましいと考えられる。

この考えに基づき、“触媒燃焼によるイオン交換樹脂の減容処理技術”の開発を行っており、先に酸化銅触媒を備えた流動層式焼却炉により全体システムの運転を行い、その適用性を確認している。^{2) 3)}

本報では、装置の大型化に資するデータ取得の一環として、流動層内におけるイオン交換樹脂の燃焼速度の把握を目的とした。ここでは、基礎的データとして示差熱天秤によるイオン交

換樹脂の熱分解挙動の把握，流動層における流動化開始速度の評価を行った後，流動層燃焼による最適運転条件の把握を行うと共に，見かけの反応速度定数を取得・評価することとする。

2. イオン交換樹脂の熱分解挙動の把握

後述するイオン交換樹脂の流動層燃焼は、いわば定温反応であるため、示差熱天秤を用いた定速昇温による熱分解とは基本的に異なった挙動を示す可能性がある。しかし、示差熱天秤による熱分解挙動の把握は、流動層燃焼における温度条件等を大略把握しておく上で極めて有効なデータとなり得る。

ここでは、陽イオン、陰イオン交換樹脂について、それぞれ比較的低速での熱重量測定 (TG) および示差熱分析 (DTA) により熱分解温度の把握を行った。

2.1 使用したイオン交換樹脂

イオン交換樹脂の高分子基体はスチレンとジビニルベンゼンの共重合体であり、ビニル基をそれぞれ1個有するスチレンと2個有するジビニルベンゼンを混合し、重合開始剤により、ラジカル重合させたものである。

この三次元に重縮合した高分子基体に、スルホン酸基を結合したものが、強酸性陽イオン交換樹脂 (Strongly acidic cation exchange resin) であり、4級アンモニウム基を結合したものが、強塩基性陰イオン交換樹脂 (Strongly basic anion exchange resin) である。⁴⁾

我が国で現在稼働中の原子力発電所の大半は、イオン交換樹脂として三菱化成工業株式会社製のDIAIONを使用している。これらのイオン交換樹脂の内、陽イオン交換樹脂は通常、Na塩を結合させた形で市販されており (DIAION SK 1B)、陰イオン交換樹脂は化学的に安定なCl塩形で市販されている (DIAION SA 10A)。従って、これらを水処理用を使用するためには、それぞれ硫酸および水酸化ナトリウムで再生する必要がある。一方、原子力用としては、すでにH形あるいはOH形に再生されたDIAION SKN 1, DIAION SAN 1が広く用いられている。

ここでは、陽イオン交換樹脂、陰イオン交換樹脂のそれぞれ2つのイオン形 (H形, Na塩形およびOH形, Cl塩形) について、空気雰囲気下での熱分解挙動を把握することとする。

なお、これら樹脂の主な仕様をTable 2.1に示す。

2.2 実験装置

本実験では、以下に示す示差熱天秤を使用した。

機 種 : TGD-5000 RH型

加熱方式 : 赤外線イメージ炉

測定温度範囲 : 室温 ~ 最高 1400°C

昇温速度 : 1°C・h⁻¹ ~ 最高 500°C・min⁻¹

天秤形式 : トーションリボン方式マイクロ電気天秤

試料重量：最大 1000mg

メーカ：真空理工株式会社

2.3 実験方法

昇温法による熱重量測定 (TG) から得られる熱分解開始温度は、分解速度が記録紙上に減量として観測される温度に相当する。⁵⁾ すなわち、TG 曲線から得られる情報は速度に関するものであり、減量中に中間化合物を生成するような反応においては、昇温速度が速いと TG 曲線の途中に屈折が検出されない場合がある。

また、示差熱分析 (DTA) においても昇温速度が速いと、ピークの分解能が悪くなり、2つの隣接したピークの一方はもう1つのピークに隠されてしまう。⁶⁾

ここでは、イオン交換樹脂の熱分解温度の把握を目的としているため、比較的低速の $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ で実験を行った。

試料としては、Table 2.1 に示す陽イオンおよび陰イオン交換樹脂を用い、それぞれ 10.0mg をアルミナ製ルツボの底部に均一に充填し、室温から 1000°C の温度まで定速昇温して重量変化を調べた。このときの空気流量はいずれも $200\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ とし、試料温度はアルミナ製ルツボの底に接した熱電対 (PR13) で検出した。

2.4 実験結果

Table 2.1 に示す各イオン交換樹脂を熱分解させたときの TG-DTA 測定結果を Fig. 2.1 ~ Fig. 2.4 に示す。

各イオン交換樹脂は、イオン形により熱分解挙動が相違するものの、燃焼完了温度はイオン形によらず陽イオン交換樹脂で約 800°C 、陰イオン交換樹脂で約 600°C となっている。

なお、DIAION SK 1B については、残渣として半透明の溶融物が認められた。

2.5 実験結果の考察

Fig. 2.1 ~ Fig. 2.4 より、いずれのイオン交換樹脂も大きく分けて3段階の重量減少を示すことがわかる。まず、DTA 曲線において 87°C の吸熱ピークを有する第1段階目の重量減少は、全てのイオン交換樹脂において確認されることから水分の蒸発によるものと考えられる。

DIAION SKN 1 (Fig. 2.1) における第2段階目の重量減少はスルホン酸基の脱離によるものと考えられる。Matsuda ら⁷⁾ は、窒素気流中で DIAION SKN 1 を熱分解させ、その生成ガスを分析した結果、 $200 \sim 300^{\circ}\text{C}$ で交換基が脱離することを報告している。この温度領域は、今回の実験結果とも良く一致している。

DIAION SAN 1 (Fig. 2.3) における第2段階目の重量減少は、水分の蒸発と重なっているため明確に確認することはできないが、 $100 \sim 200^{\circ}\text{C}$ の温度領域で見られ、これはアンモニウム基の脱離によるものと考えられる。Matsuda ら⁸⁾ は、陰イオン交換樹脂についても陽イ

オン交換樹脂と同様の実験を行い、200°C以下の温度でアミンが発生することを報告している。

また、陽イオン交換樹脂が化学的に安定で、比較的高温使用にも耐え得るのに対し、陰イオン交換樹脂は分解されやすいとされており、このことは、DIAION SKN 1およびDIAION SAN 1の熱分解を比較しても明らかである⁴⁾。

一方、塩を吸着したDIAION SK 1B (Fig. 2.2) およびDIAION SA 10A (Fig. 2.4) は、いずれもH型およびOH型のものに比し、第2段目の重量減少の見られる温度が上昇している。特に、DIAION SK 1Bについては顕著な差が認められる。Fig. 2.1のDIAION SKN 1におけるDTA曲線では高分子基体が分解する際、595°Cの単一の発熱ピークを示すのに対し、Fig. 2.2のDIAION SK 1Bでは3つの発熱ピークが見られることから、塩の吸着により分解形態が異なったものと考えられる。

最後に第3段目の重量減少であるが、これは言うまでもなく高分子基体の分解に相当する。

交換基が脱離した後の高分子基体は、Table 2.1における構造を見てもわかるように、いずれも同一形態のステレン、ジビニルベンゼンの共重合体である。従って、この段階ではいずれのイオン交換樹脂も熱分解における相違は認められないはずである。しかし、Fig. 2.1 ~ Fig. 2.4より、陽イオン交換樹脂の方が陰イオン交換樹脂に比し、明らかに分解しにくくなっていることがわかる。

Matsuda⁷⁾⁸⁾らは、陽イオン交換樹脂(DIAION SKN 1)を窒素気流中、300°Cで熱分解させ、熱分解前後の赤外吸収スペクトルを比較し、熱分解過程においてスルホン酸基の一部がFig. 2.5に示すようなスルフォニル(-SO₂-)の架橋構造を形成することを確認している。スルフォニルによる架橋構造は500°Cの温度で消失するものの、この架橋の形成が陽イオン交換樹脂の高分子基体を陰イオン交換樹脂のものよりも分解しにくくしている理由であると結論付けている。

今回の実験は、空気雰囲気で行ったため、Matsudaらの条件とは異なるものの同様の傾向を示したものと考えられる。

さらに、高分子基体の熱分解に際しては、ほとんどのイオン交換樹脂が2段階の分解を示していることがわかる。一般にπ結合を有する環状炭化水素は、直鎖状炭化水素よりも分解しにくいとされているが、この影響が若干なりとも現れているものと考えられる⁹⁾。

なお、今回熱分解に供したイオン交換樹脂の各段階における理論重量減少をTable 2.2に参考までにまとめたが、DIAION SK 1Bを除き、ほぼ良い一致を示していることがわかる。

また、第2.4節で、DIAION SK 1Bについては半透明の溶融残渣が認められたことを述べたが、これは硫酸ナトリウム(Na₂SO₄)の生成によるものと考えられる。²⁾陽イオン交換樹脂を燃焼するに際しては、有害ガスであるSO_xが発生するが、予め塩を吸着して燃焼を行えば安定な硫酸塩の生成によりSO_xの発生防止に寄与するものと考えられる。

Table 2.1 List of Ion Exchange Resins

Resins	DIAION SKN 1	DIAION SK 1B	DIAION SAN 1	DIAION SA 10A
Type	Strongly Acidic Cation Exchange Resin			
Structure	$ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ -\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} $	$ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ -\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{SO}_3\text{Na} \end{array} $	$ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ -\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}-\text{OH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} $	$ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ -\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}-\text{Cl} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} $
Particle Distribution	1190 ~ 420 μ	1190 ~ 297 μ	1190 ~ 420 μ	1190 ~ 297 μ
Ion Exchange Capacity	≥ 4.7 meq/g	≥ 2.3 meq/g	≥ 3.7 meq/g	≥ 1.9 meq/g

Table 2.2 Theoretical Weight Loss of Ion Exchange Resins in the Course of Thermal Decomposition

DIAION SKN 1	Water (Moisture)	$\Delta W_1/W_0 = 47 \sim 53\%$
	Functional Group ($-\text{SO}_3\text{H}$)	$\Delta W_2/W_0 = 12.1 \sim 13.7\%$
	Resin Base (Co-Polymer of Styrene and Divinylbenzene)	$\Delta W_3/W_0 = 34.9 \sim 39.3\%$
DIAION SK 1B	Water (Moisture)	$\Delta W_1/W_0 = 43 \sim 50\%$
	Functional Group (1/2 of $-\text{SO}_3^-$)	$\Delta W_2/W_0 = 6.0 \sim 6.9\%$
	Resin Base (Co-Polymer of Styrene and Divinylbenzene)	$\Delta W_3/W_0 = 34.7 \sim 39.5\%$
	Residue (Na_2SO_4)	$\Delta W_4/W_0 = 10.6 \sim 12.0\%$
DIAION SAN 1	Water (Moisture)	$\Delta W_1/W_0 = 46 \sim 50\%$
	Functional Group ($-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$)	$\Delta W_2/W_0 = 13.9 \sim 15.0\%$
	Resin Base (Co-Polymer of Styrene and Divinylbenzene)	$\Delta W_3/W_0 = 36.1 \sim 39.0\%$
DIAION SA 10A	Water (Moisture)	$\Delta W_1/W_0 = 43 \sim 47\%$
	Functional Group ($-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$)	$\Delta W_2/W_0 = 16.8 \sim 18.1\%$
	Resin Base (Co-Polymer of Styrene and Divinylbenzene)	$\Delta W_3/W_0 = 36.2 \sim 38.9\%$

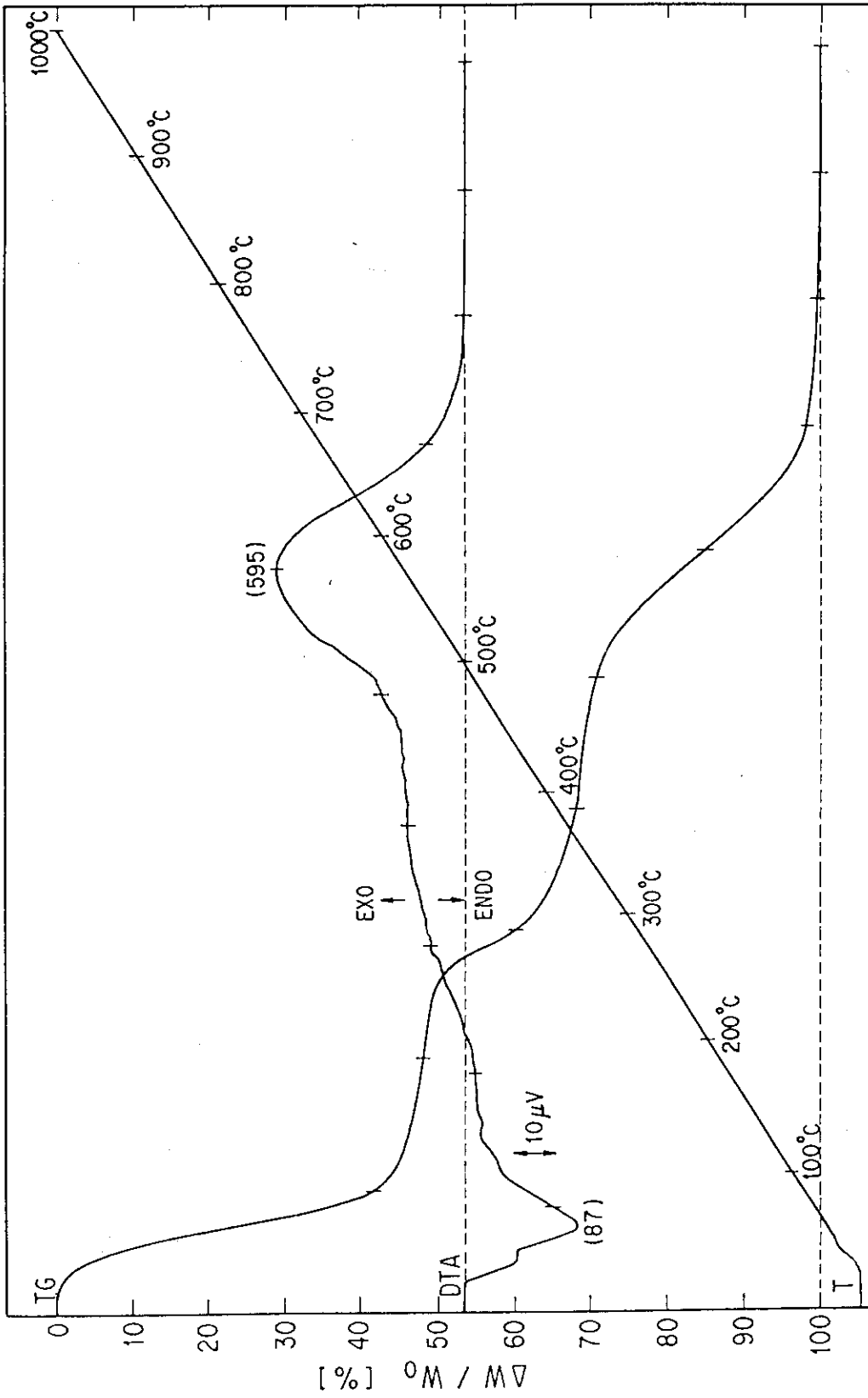


Fig. 2.1 TG-DTA Curves of Cation Exchange Resins (DIAION SKN 1)

[Where, W_0 is the initial weight of the resin, and ΔW the weight decrease.
 Sample weight, 10.0mg; heating rate, $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; air flow rate, $200\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$.]

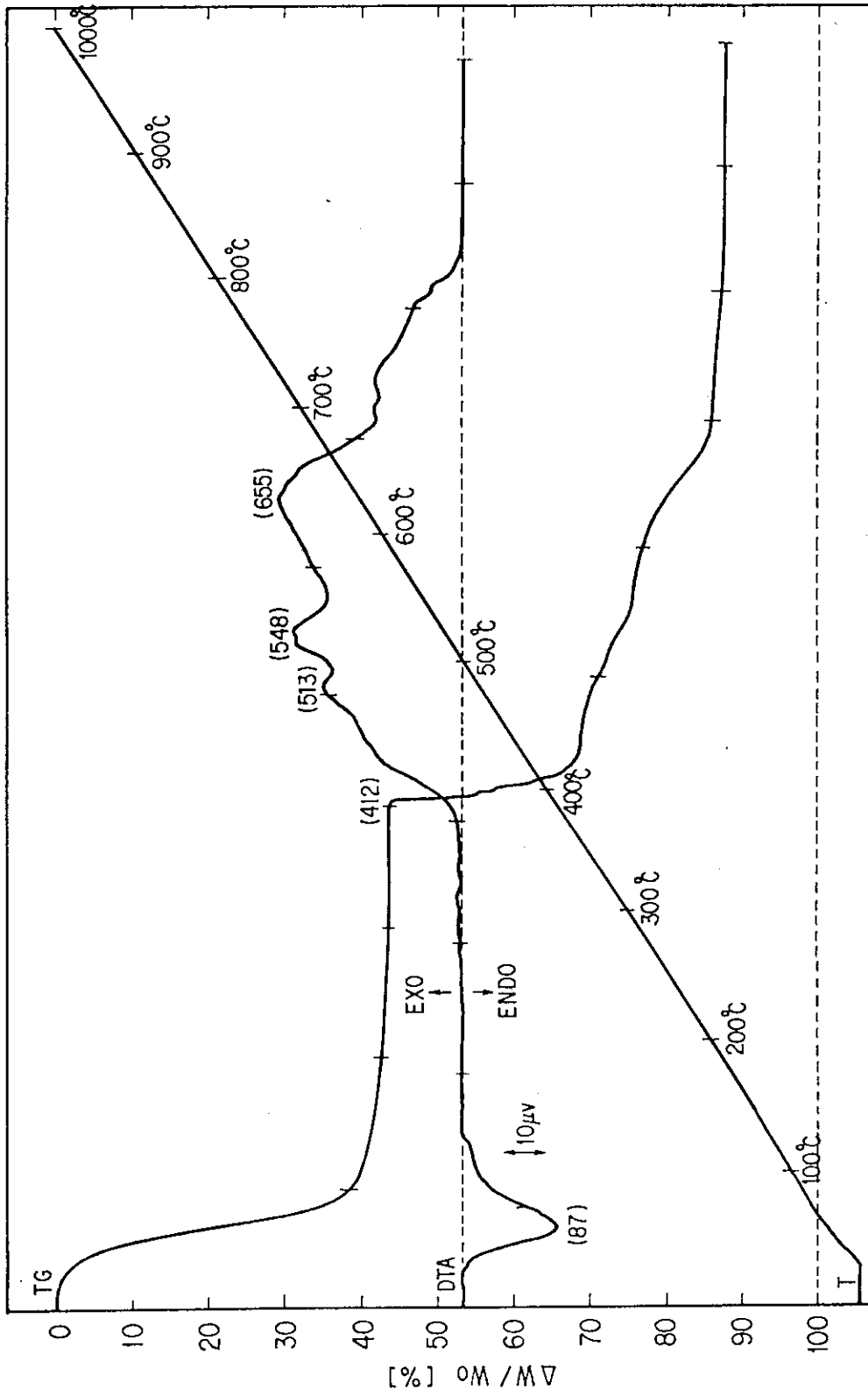


Fig. 2.2 TG-DTA Curves of Cation Exchange Resins (DIAION SK 1B)

[Where, W_0 is the initial weight of the resin, and ΔW the weight decrease.
 Sample weight, 10.0mg; heating rate, $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; air flow rate, $200\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$.]

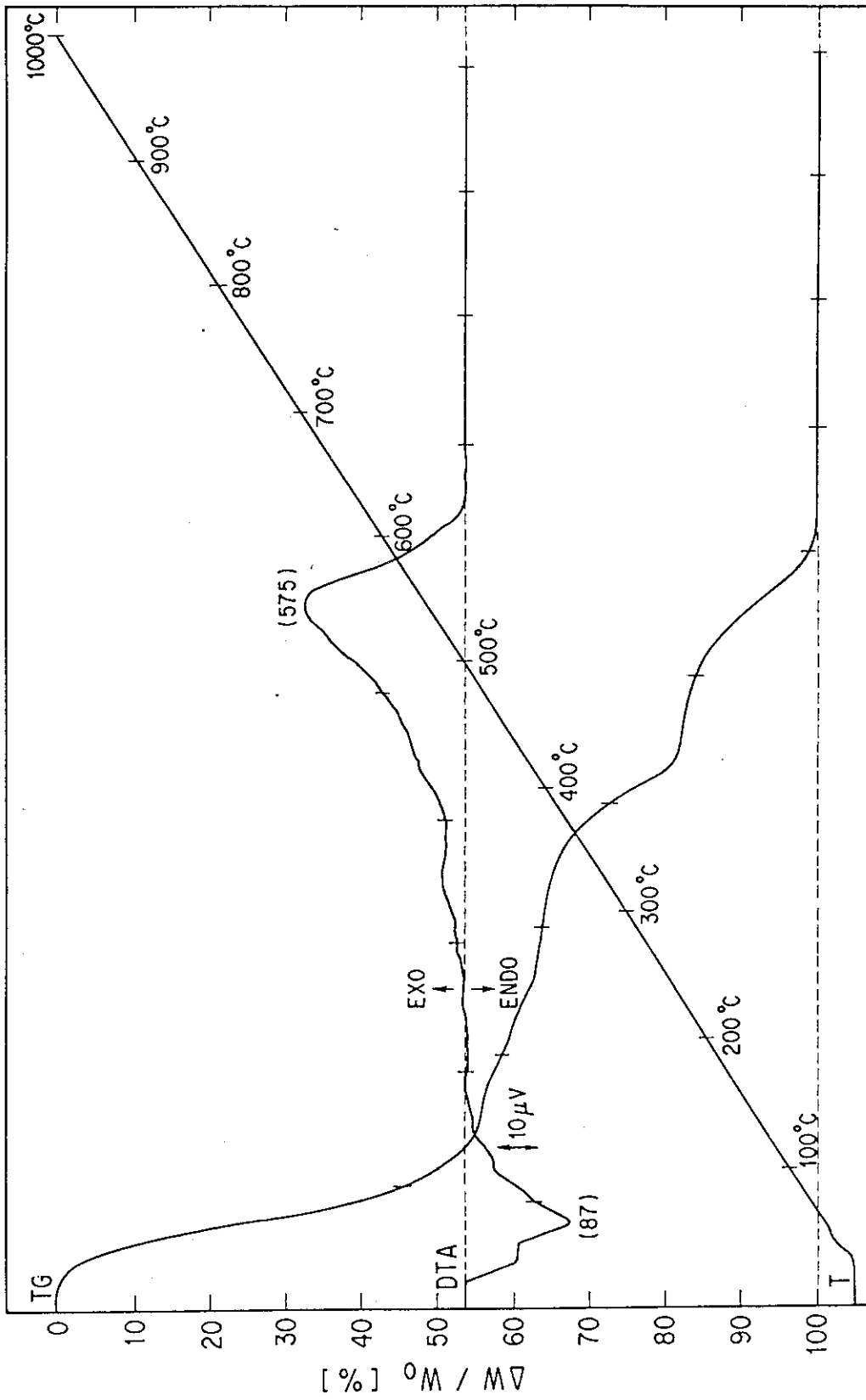


Fig. 2.3 TG-DTA Curves of Anion Exchange Resins (DIAION SAN 1)

[Where, W_0 is the initial weight of the resin, and ΔW the weight decrease.
 Sample weight, 10.0mg; heating rate, $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; air flow rate, $200\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$.]

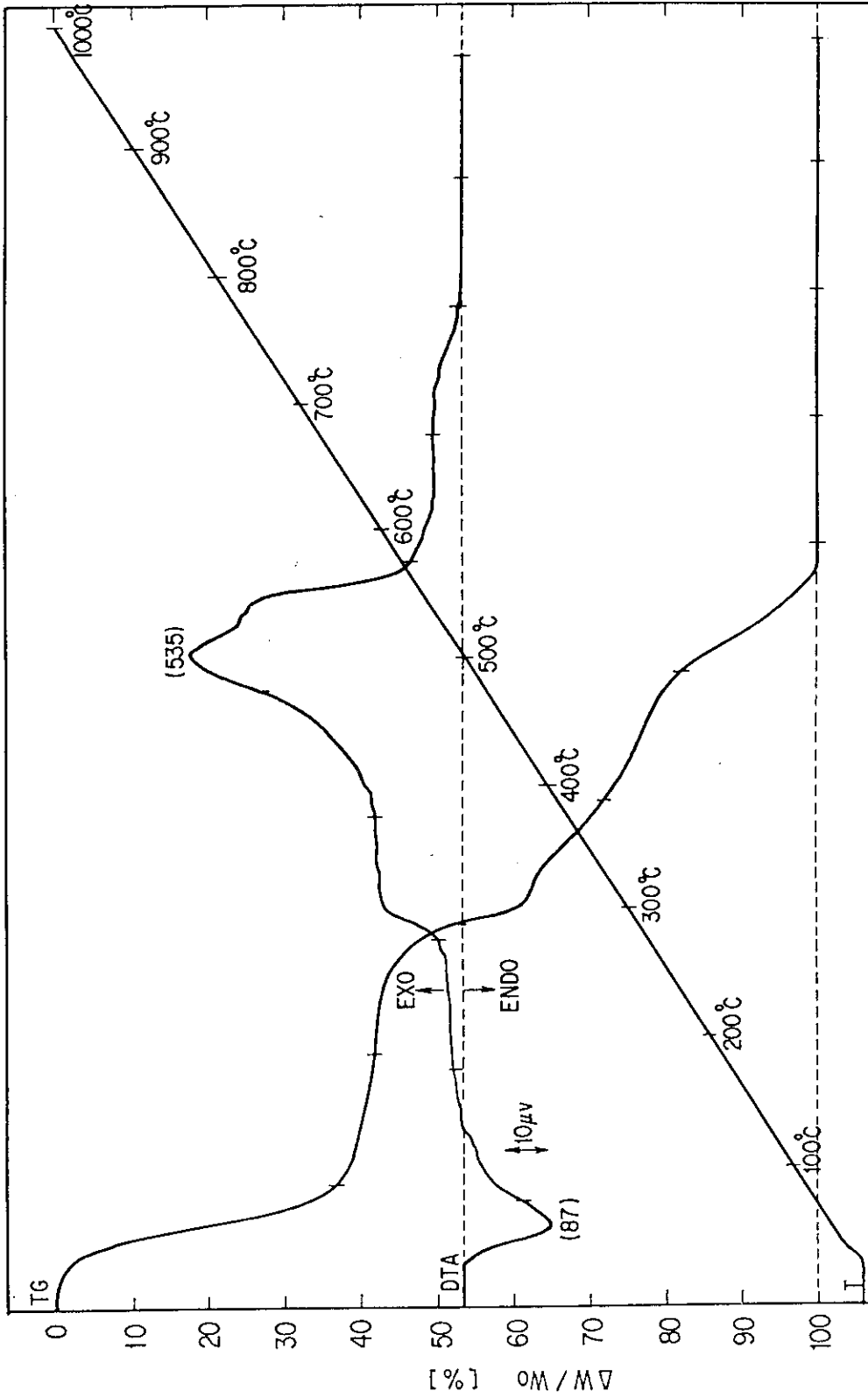


Fig. 2.4 TG-DTA Curves of Anion Exchange Resins (DIAION SA 10A)

[Where, W_0 is the initial weight of the resin, and ΔW the weight decrease.
 Sample weight, 10.0mg; heating rate, $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; air flow rate, $200\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$.]

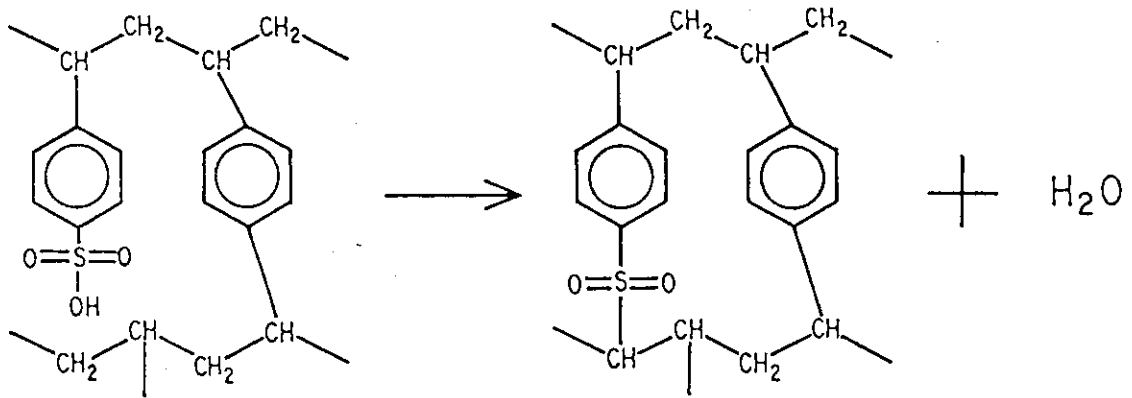


Fig. 2.5 Formation of Sulfonyl Bridges Between the Base Polymers

3. イオン交換樹脂熱分解・燃焼試験装置の概要

記 号 表

a	: Wen - Yuによる定数	{ - }
Ar	: Archimedes数	{ - }
b	: Wen - Yuによる定数	{ - }
d_p	: 粒子径	{ m }
D	: 塔 径	{ m }
F_w	: 層単位断面積当たりの壁や分散板からの支持力	{ Pa }
g	: 重力の加速度	{ $m \cdot s^{-2}$ }
L	: 層 高	{ m }
L_c	: 静止層高	{ m }
Re_{mf}	: 流動化開始時の Reynolds数	{ - }
T	: 流体の温度	{ $^{\circ}C$ }
u_B	: 空塔速度	{ $m \cdot s^{-1}$ }
u_{mf}	: 流動化開始速度	{ $m \cdot s^{-1}$ }
u_t	: 終末速度	{ $m \cdot s^{-1}$ }
ΔP	: 層の圧力損失	{ Pa }
ϵ	: 層の空間率	{ - }
$\bar{\epsilon}$: 層の平均空間率	{ - }
ϵ_{mf}	: 流動化開始時の層の空間率	{ - }
μ	: 流体の粘度	{ $Pa \cdot s$ }
ρ_t	: 流体の密度	{ $kg \cdot m^{-3}$ }
ρ_p	: 粒子の密度	{ $kg \cdot m^{-3}$ }
ϕ_s	: 粒子の形状係数	{ - }

イオン交換樹脂は極めて均質な有機高分子化合物であり、これを専焼処理するに当たっては、最適温度条件において定常的な焼却処理が行えることが望ましい。また、イオン交換樹脂に限らず、一般に固体を焼却処理する場合には、静止状態よりも攪拌状態の方が効率的な燃焼を行える。

これらを満足する燃焼方式として、本装置では連続供給も可能な流動層燃焼方式を採用した。また、流動層部より未燃状態で気流同伴される微粉状のススを後段に設けた酸化銅触媒により完全燃焼させることも本装置の特徴である。

流動層装置を取り扱う上で、まず知っておかなければならない重要な因子は、流動化開始速度 u_{mf} と終末速度 u_t である。流体の空塔速度 u_B (〔全流量〕 / 〔流動層部断面積〕) が u_{mf} より小さいときは、粉体層は静止 (固定層) しているが、 $u_B \geq u_{mf}$ になると流動化状態となる。さらに、空塔速度を増し、終末速度以上にする ($u_B \geq u_t$) と、層表面から飛び出した粒子の一部は流体に同伴されて系外に輸送されるため、流動層を維持することができなくなる¹⁰⁾ 従って、いわゆる流動化状態と呼べるのは、 $u_{mf} \sim u_t$ の領域となるが、 u_t は u_{mf} に比し、一般に 1 桁以上も大きな値となるため、 u_{mf} 近辺で運転を行う場合には取り立てて議論する必要はない。

一方、イオン交換樹脂を流動層内で燃焼させる場合には、その粒子径が減少していくため、反応の進行に伴い、イオン交換樹脂そのもの (ここでは、スス) の終末速度が空塔速度よりもおのずと小さくなる段階を経る。これは、燃焼による総括反応速度 (移動過程の因子を含む反応速度) が充分大きいときには、さほど問題とはならないが、粒子の飛び出し速度が総括反応速度を大きく上回る場合には、大量のススを発生させることとなる。従って、流動媒体の流動化開始速度はできる限り小さくすることが望ましい。

本章では、まず試験装置の系統構成を簡単に説明した後、実験を進めていく上で重要な因子となる流動媒体の流動化開始速度 u_{mf} を実測し、理論値との比較を行う。

3.1 試験装置の説明

装置の概略系統構成を Fig. 3.1 に示す。

本装置の主要構成部は流動層燃焼方式を採用した熱分解・燃焼炉であり、流動化空気は前段のコンプレッサより供給される。加熱方式としては、シースヒータによる外部加熱方式を採用しており、炉内温度は、内部に設けた熱電対でガス温度を検知し、PID制御により管理している。

イオン交換樹脂は、スクリュウフィーダにより、流動層部へ供給され、未燃状態で空気同伴されるスス等については、フリーボード上部に設けた酸化銅触媒との接触反応により完全燃焼できる構造としている。

運転条件によっては、熱分解・燃焼炉からの微粉体の放出が考えられるため、炉出口にはサイクロンを設置しており、サイクロンで捕集された微粉体は、下部に設けたホッパに回収され、必要に応じサンプリングできるようにしてある。

サイクロンの後段には、触媒反応炉を装置しており、酸化銅触媒そのものの性能を評価したい場合に独立して運転できる構造としている。さらにその後段には焼結フィルタを設置してお

り、内部に水酸化カルシウム等を充填し、イオン交換樹脂の燃焼に伴い発生するSO_xの乾式除去性能を確認したい場合に使用する。従って、通常運転中は、これらの機器の内挿物を取り外した状態で運転される。

本装置の最後段にはオフガス洗浄塔を設置し、SO_xの湿式除去を行っている。洗浄液は、pHおよび電気伝導率を監視の上、定期的に交換できる構造としている。

さらに、系内は排ガブロワにより微負圧を維持できるようにしてあり、また系統の主要配管は、水分およびSO_xの凝縮を避けるため、リボンヒータにより加温している。

以上が本装置の概要であり、本装置を取り扱う上で重要となる流動化開始速度 u_{mf} について以下に述べる。

3.2 流動化の理論¹⁰⁾¹¹⁾¹³⁾

粉体層を通過する流体の圧力損失 ΔP を層流域から乱流域までの広い領域にわたって推算できる式として、Ergun¹⁴⁾の式が挙げられる。

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{1-\epsilon}{\phi_s d_p \epsilon^3} \left[150 \frac{(1-\epsilon) \mu u_B}{\phi_s d_p} + 1.75 \rho_f u_B^2 \right] \quad (3.1)$$

ここで、 ϵ は層の空間率、 ϕ_s は粒子の外表面積に対する粒子と同体積の球の表面積で定義される形状係数である。

一方、磁場の影響や層上部からの荷重など特別な外力が無視できる場合には、層高 L の均質な粉体層(平均空間率 $\bar{\epsilon}$)を流体が通過するときの粉体層単位断面面積当たりの力のつり合いは次式で表せる。

$$\Delta P - (1 - \bar{\epsilon}) L g (\rho_p - \rho_f) + F_w = 0 \quad (3.2)$$

ここで、 F_w は壁や分散板からの支持力である。

流動化状態にあるときは、粉体層の荷重が流体によって完全に支持されていると考えられるから $F_w = 0$ とみなせ、流動化の条件式として次式が得られる。

$$\Delta P / L = (1 - \bar{\epsilon}) g (\rho_p - \rho_f) \quad (3.3)$$

式(3.1)の ΔP を式(3.3)に代入し、 $u_B \equiv u_{mf}$ 、 $\bar{\epsilon} \equiv \epsilon_{mf}$ とおけば、次の関係が得られる。

$$\frac{1.75}{\phi_s \epsilon_{mf}^3} \text{Re}_{mf}^2 + \frac{150(1 - \epsilon_{mf})}{\phi_s^2 \epsilon_{mf}^3} \text{Re}_{mf} = \text{Ar} \quad (3.4)$$

$$\text{ただし, } Re_{mf} \equiv d_p \rho_f u_{mf} / \mu \quad (3.5)$$

$$Ar \equiv d_p^3 \rho_f (\rho_p - \rho_f) g / \mu^2 \quad (3.6)$$

式(3.4)を Re_{mf} について解くと次式が得られる。

$$Re_{mf} = [(42.9 b/a)^2 + Ar / 1.75 a]^{1/2} - 42.9 b/a \quad (3.7)$$

$$\text{ただし, } a \equiv 1 / (\phi_s \epsilon_{mf}^3) \quad (3.8)$$

$$b \equiv (1 - \epsilon_{mf}) / (\phi_s^2 \epsilon_{mf}^3) \quad (3.9)$$

Wen-Yu¹⁵⁾は、平均粒径が0.05~50mmの各種粒子について a 、 b を求め、 $a \equiv 14$ 、 $b \equiv 11$ となることを見いだしている。これにより、流動化開始速度 u_{mf} は次式で求めることができる。

$$u_{mf} = [\mu / (d_p \rho_f)] [(33.7^2 + 0.0408 Ar)^{1/2} - 33.7] \quad (3.10)$$

式(3.10)は、Archimedes数 Ar が小さい粘性支配領域と、 Ar が極めて大きい慣性支配領域について、それぞれ近似的に次式で表せる。

$Re_{mf} < 10$ または $Ar < 1.9 \times 10^4$ の場合；

$$\begin{aligned} u_{mf} &= (\mu / d_p \rho_f) \left(\frac{0.0408}{2 \times 33.7} Ar \right) \\ &\equiv \frac{d_p^2 (\rho_p - \rho_f) g}{1650 \mu} \end{aligned} \quad (3.11)$$

$Re_{mf} > 1000$ または $Ar > 2.45 \times 10^7$ の場合；

$$\begin{aligned} u_{mf} &= [\mu / (d_p \rho_f)] (0.0408 Ar)^{1/2} \\ &\equiv \left[\frac{d_p (\rho_p - \rho_f) g}{24.5 \rho_f} \right]^{1/2} \end{aligned} \quad (3.12)$$

これより、粘性支配領域では u_{mf} は d_p^2 に比例し、慣性支配領域では $d_p^{1/2}$ に比例することがわかる。

3.3 流動化開始速度の測定

流動化開始速度は空塔速度 u_B と層の圧力損失 ΔP の関係を測定することにより、実験的に求めることができる。流動化試験装置に流動媒体を充填し下方から空気を流す場合、 ΔP は u_B によって変化する。 u_B が小さい固定層領域においては、 ΔP は u_B に比例して徐々に増加するが、 u_B が流動化開始速度 u_{mf} を上回ると流動化が開始し、層の空間率の変化や気泡の生成により、 u_B を上昇させても ΔP は一定値となる¹⁰⁾¹²⁾ 従って、 u_{mf} は u_B に対して ΔP をプロットした曲線における折点での u_B の値として定義される。また、曲線がかなりなだらかに曲がる場合も、直線部分を外挿して得られる交点の空塔速度を u_{mf} としている¹⁰⁾。

ここでは、まず常温における u_{mf} を求め、次に流動化空気温度を 600, 650, 700℃ とした場合の u_{mf} を求める。

3.3.1 常温における流動化開始速度

熱分解・燃焼炉に流動媒体として、30/60メッシュの活性アルミナを塔径に対する静止層高の割合 (L_c/D) が 1.0 となるように充填し、室温 (21.5℃) の空気を下方より流したときの u_B と ΔP の関係を Fig. 3.2 に示す。これにより、 u_{mf} はこの曲線の直線部分を挿入した交点として、 $u_{mf} = 5.63 \times 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ となる。

3.3.2 高温における流動化開始速度

気体の粘度や密度は温度によって変化するため、高温状態での u_{mf} の値は一般に常温の場合よりも小さくなる。流動層部ガス温度およびフリーボード下部ガス温度 (それぞれ Fig. 3.1 における T I C R - 2 および T I C R - 3 に相当) を 600, 650, 700℃ としたときの u_B と ΔP の関係を Fig. 3.3 に示す。なお、流動媒体充填量は前項と同じである。

Fig. 3.3 より高温における u_{mf} は以下のとおりとなる。

$$T = 600 \text{ } ^\circ\text{C}, \quad u_{mf} = 3.47 \times 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$T = 650 \text{ } ^\circ\text{C}, \quad u_{mf} = 3.34 \times 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$T = 700 \text{ } ^\circ\text{C}, \quad u_{mf} = 3.22 \times 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

3.4 実験結果の考察 (理論値との比較)

流動化開始速度 u_{mf} は、式 (3.10) により理論的に求まるが、本式の妥当性を確認しておくことは、今後装置のスケールアップを行っていく上で極めて重要なことである。従って、ここでは第 3.3.1 項および第 3.3.2 項で実験的に求めた u_{mf} と式 (3.10) による理論値との比較を行う。

式 (3.10) に各運転温度 T における空気の物性値を代入し、 u_{mf} を計算すると以下のようになる。

$$T = 21.5 \text{ } ^\circ\text{C}, \quad u_{mf} = 5.52 \times 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$T = 600 \text{ } ^\circ\text{C}, \quad u_{mf} = 2.65 \times 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$T = 650 \text{ }^{\circ}\text{C}, u_{mf} = 2.57 \times 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$T = 700 \text{ }^{\circ}\text{C}, u_{mf} = 2.49 \times 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

これより、運転温度が常温（21.5℃）の場合には実測値と理論値が良い一致を示しているのに対し、高温では理論値が22～24%下回っていることがわかる。

高温下では、物質によって付着力が増加し、 ϵ_{mf} が増加するため、式（3.10）による推算値よりも実際の u_{mf} が大きくなる場合がある。¹⁰⁾

本実験でもこの影響が現れているものと考えられるが、この程度の誤差は装置設計上特に支障のないものとする。

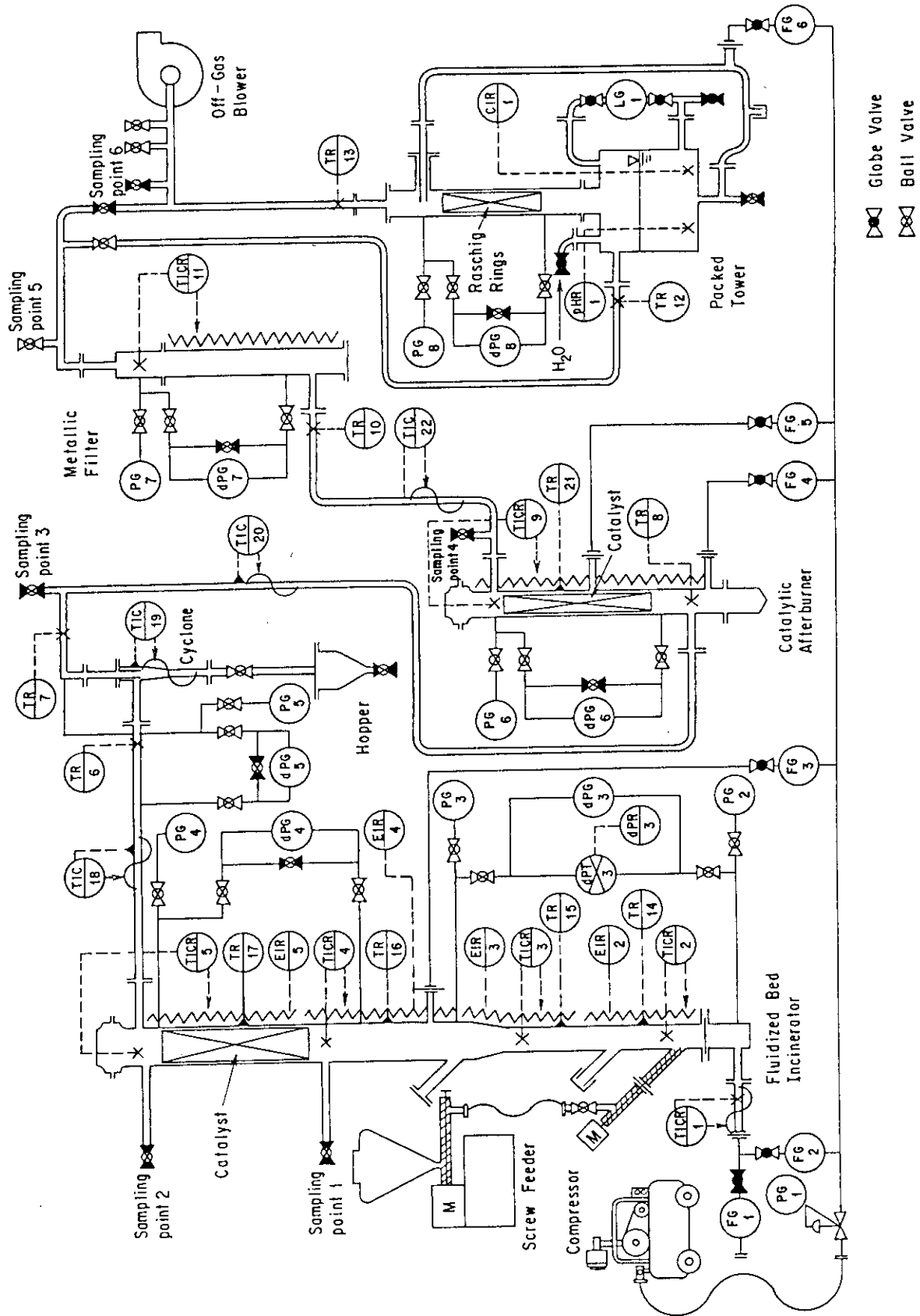


Fig. 3.1 Flow Sheet of Catalytic Incineration System

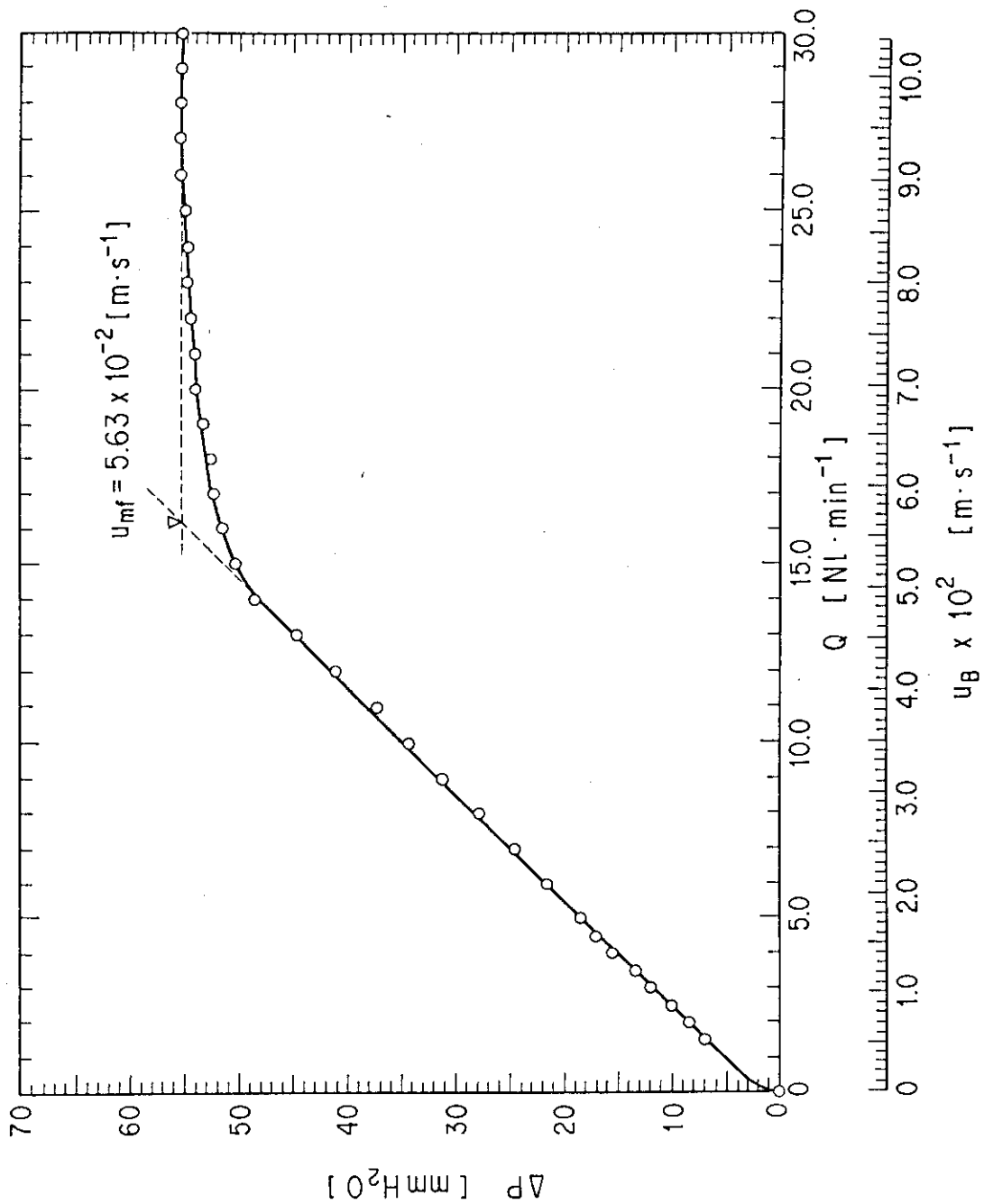


Fig. 3.2 Measurement of Minimum Fluidization Velocity at Room Temperature

[Pressure drop versus air flow rate for a bed of active alumina particles at the temperature of 21.5°C.
 [Vessel diameter, 81.1mm; static bed height, 81.1mm.]

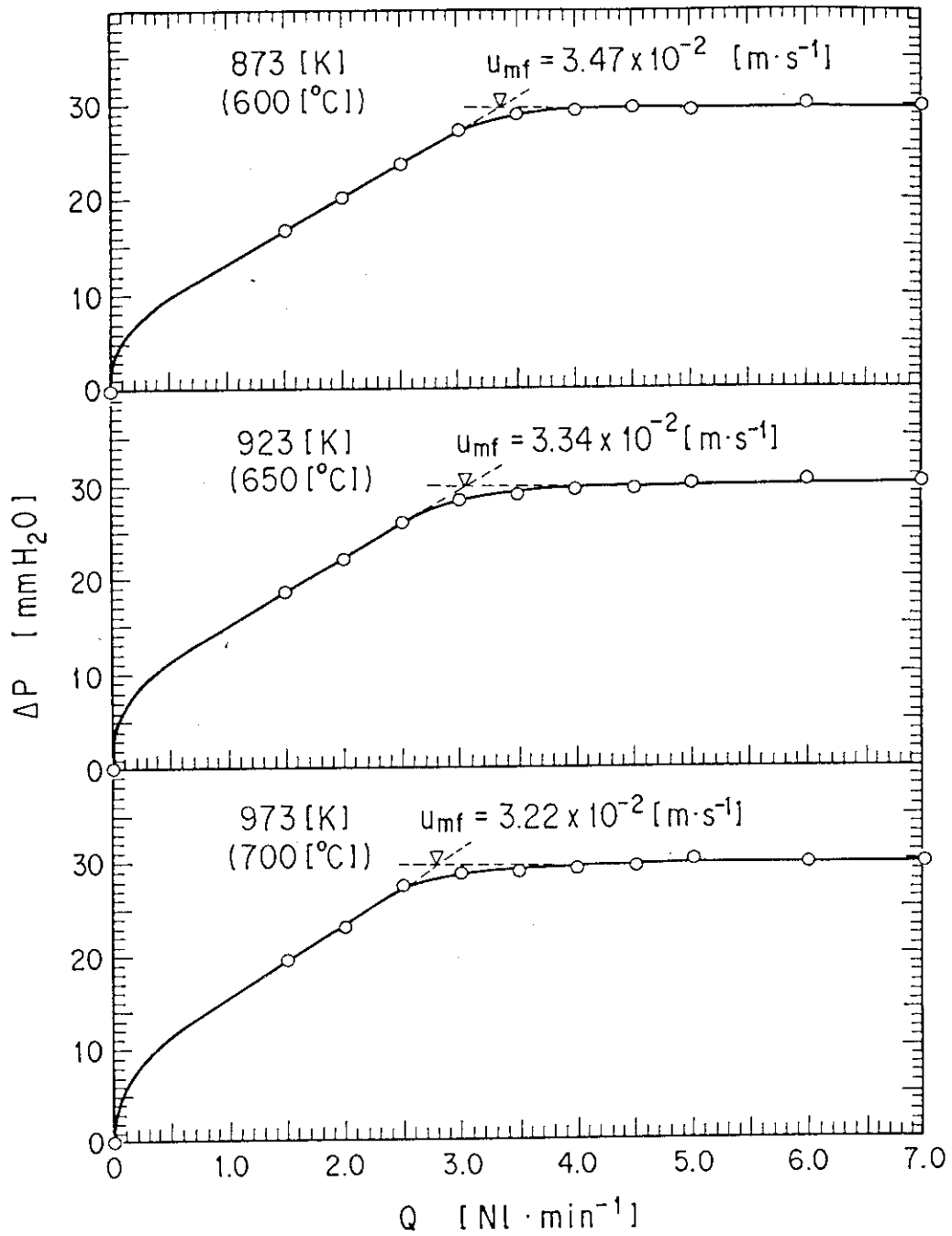


Fig. 3.3 Measurement of Minimum Fluidization Velocity at High Temperatures

[Pressure drop versus air flow rate for a bed of active alumina particles at the temperatures of 600, 650 and 700°C respectively. Vessel diameter, 81.1mm; static bed height, 81.1mm.]

4. イオン交換樹脂の燃焼速度の測定

記 号 表

a	: 式 (4.16) で定義される定数
a'	: 式 (4.13) で定義される定数
A	: 今回の実験で使用した装置における流動層断面積
A_p	: 固体の表面積
b	: 量論係数
C_A	: 反応ガス濃度
C_{As}	: 固体表面における反応ガス濃度
C_{Cs}	: 固体表面における生成ガス濃度
D	: 分子拡散係数
D_e	: 固体内の有効拡散係数
f	: 表面粗さ係数
F_p	: 形状因子
G	: 式 (4.39) で定義される無次元数
h_D	: 物質移動係数
k	: 反応速度定数
k'	: 式 (4.56) で定義される見かけの反応速度定数
k_{ap}	: 式 (4.65) で定義される見かけの反応速度定数
k_{ap}'	: 式 (4.66) で定義される見かけの反応速度定数
K	: 細孔数と ϕ により定まる定数
K_E	: 平衡定数
L	: 細孔の全長
m	: 反応次数
n	: 反応次数
Q	: 空気の流量
r	: 細孔の半径
r_0	: 反応前の細孔の半径
r_c	: 固体中心から反応部までの距離
r_p	: 反応前の固体の半径
Re	: Reynolds 数
R_s	: 総括反応速度
Sc	: Schmidt 数

- Sh : Sherwood 数
 S_v : 細孔の比表面積
 t : 時間
 t^* : 式 (4.5) で定義される無次元化された時間
 t^+ : 式 (4.17) で定義される無次元化された時間
 Th : Thiele 数
 u : ガス流速
 u_B : 空塔速度
 u_F : フリーボード部ガス流速
 V_p : 固体の体積
 w : イオン交換樹脂の流動層単位断面積当たりの炉内供給量
 W : イオン交換樹脂の炉内供給量
 x : 固体中心から反応部までの距離
 X : 反応率
 $\beta(\phi)$: ϕ により定まる形状係数
 Δw : イオン交換樹脂の流動層単位断面積当たりの燃焼量
 ΔW : イオン交換樹脂の燃焼量
 ϵ : 固体の空隙率
 ϵ_0 : 反応前の固体の空隙率
 ζ : 式 (4.38) で定義される無次元化された距離
 μ : 流体の粘度
 ξ : 式 (4.4) で定義される無次元化された距離
 ρ_f : 流体の密度
 ρ_s : 固体の密度
 σ_0^2 : 式 (4.29) で定義される無次元数
 τ_c : 式 (4.45) で定義される無次元化された時間
 ϕ : 細孔の交差角

速度論の観点からイオン交換樹脂の燃焼をとらえることは、最適温度条件、流量条件を把握できるだけでなく、効率的な焼却装置を設計していく上で重要なことである。

反応速度解析を行う上で最も一般的な方法は、熱重量測定 (TG) 装置によるものである。燃焼反応の反応速度解析を行う場合、定温測定が望ましいことは言うまでもないが、TG装置を用いる場合、定温に達するまでにある時間を要するため、イオン交換樹脂の燃焼においては、仮に $500^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ という超高速昇温を行った場合でも、所定の温度に達するまでに半分以上のイオン交換樹脂が重量変化してしまう。従って、イオン交換樹脂の燃焼反応に対しては、定温TG法は適用できない。一方、TG装置を用いたもう1つの反応速度解析手法として定速TG法が挙げられる。しかし、この方法を適用するに当たっては、反応が1つの活性化エネルギーで支配される単一な過程であり、測定量が反応生成物量以外の量に影響されないことが大前提となっている。⁵⁾ 従って、昇温過程において、水分の蒸発、交換基の脱離、高分子基体の分解のように多段階にわたる反応を示すイオン交換樹脂に対しては、この方法も適用できない。

そこで本実験では、重量を変えた既知量のイオン交換樹脂を定温状態に保たれた流動層内に投じ、反応生成ガスである二酸化炭素の発生時間を測定することにより、燃焼速度の把握を試みた。

本章では、いわゆる気固反応全般についての反応速度論についてまず若干の考察を行い、次いでこの概念をイオン交換樹脂の燃焼反応へ応用する場合の考え方について述べた後、実験データの整理を行っていくものとする。

4.1 気固反応の速度論¹⁷⁾¹⁸⁾

気固反応を大別すると、固体粒子が非多孔性であるものと、多孔性であるものの2つに分類できる。

今回の実験で取り扱うイオン交換樹脂は、ミクロポアを有する多孔性固体であるが、ここではまず単純な非多孔性固体の気固反応について述べた後、多孔性固体のものへと展開することとする。

非多孔性固体の反応は、固体表面の明瞭な界面で反応が進行し、化学反応またはガス境膜内物質移動により律速される。従って、非多孔性固体の反応を理解するためには、その律速段階が化学反応、あるいはガス境膜内物質移動のいずれであるかを把握しておくことが重要となる。また、一部の反応においては固体生成物の有する細孔が反応過程に大きく影響する。この場合には、未反応核外周に形成される固体生成物層内における反応ガスの拡散を考慮する必要があるが出てくる。

気固反応モデルの多くは、固体粒子が非多孔性であるという仮定に基づいている。これは、非多孔性固体の反応速度解析が多孔性固体のものに比し取り扱いやすいためである。しかし、多くの気固反応では、固体粒子が若干なりとも多孔性であるため、固体粒子内での拡散と化学反応が同時に進行する。この場合、反応は明瞭な界面に加え、固体粒子内の拡散領域においても進行する。多孔性固体の反応は実験データの解析が困難なため、非多孔性固体のものほどは明らかにされていない。また、多孔性固体の実験結果であっても、非多孔性固体のモデルに基

づいて整理している例がしばしば見られる。

多くの固体粒子は、当初若干の細孔を有しているため、単純な非多孔性固体のモデルが適用できない場合がある。

多孔性固体の不均一反応は一般に以下の諸過程を経て進行すると考えられる。

- (1) 反応ガスのガス境膜内物質移動
- (2) 反応ガスの固体粒子細孔内の拡散
- (3) 反応ガスの吸着および生成ガスの離散を含む固体表面での化学反応
- (4) 生成ガスの固体粒子細孔内の拡散
- (5) 生成ガスのガス境膜内物質移動

非多孔性固体同様、多孔性固体の場合も反応を理解するためには、その律速段階を把握しておくことが重要となる。多孔性固体の場合、ガス境膜内物質移動に加え、多孔性固体内のガス拡散が総括反応速度、見かけの活性化エネルギーおよび見かけの反応次数に大きく影響すると考えられる。

4.1.1 非多孔性固体の気固反応

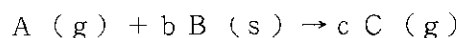
本項では、反応固体が非多孔性で、気体-固体または固体-固体の2相間の明瞭な界面で反応が進行する場合について考える。

非多孔性固体の反応の特徴は、化学反応とガス境膜内物質移動の段階が連続していることである。また、化学反応が固体粒子の表面で進行するため、固体表面が常に物質移動式の境界条件になるものとして取り扱うことができる。このことが、多孔性固体より非多孔性固体の反応速度解析を簡単にしている理由である。

非多孔性固体の反応は、およそ次の3形式に分類できる。

- (1) 生成物がガス状であるか、もしくは固体状であっても生成後直ちに固体表面より剥離するため、固体粒子径が減少していくもの（以後、「固体粒子収縮モデル」という）
- (2) 固体粒子径は一定に保たれ、固体生成物または灰分の層が未反応核の外周に残るもの（以後、「未反応核収縮モデル」という）
- (3) 反応前後で固体粒子の体積が異なるため、固体粒子径が変化するもの（以後、「焼結殻形成モデル」という）

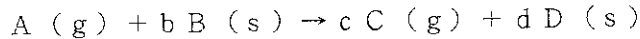
固体粒子収縮モデル〔Fig. 4.1 (1)〕は、気固反応の中でも最も単純なものであり、次の量論式で表される。



この種の反応の例は、炭素、石炭の燃焼またはガス化；固体のガス分解；その他一部の電気化学工業などの化学および冶金プロセスで見られる。固体粒子収縮モデルの場合、総括反応速度は界面における化学反応、反応ガスおよび生成ガスのガス境膜内物質移動、またはその両者により律速される。

未反応核収縮モデル〔Fig. 4.1 (2)〕は、金属の酸化・還元反応；鉍石の焙焼；金属化合物の分解など、やはり化学および冶金プロセスで見られ、次の量論式で表される。また、石灰の生

成および灰分を多く含む石炭の燃焼もこの種の反応に含まれる。



未反応核収縮モデルの場合、固体-固体間の明瞭な界面、言い換えると未反応核と固体生成物層との間の狭い領域で反応が進行する。従って、反応が完結するためには反応ガスが固体生成物層内を浸透していかなければならない。すなわち、酸化皮膜が一定厚になるとその成長が事実上停止するアルミニウムの酸化反応のように、固体生成物層が保護皮膜となる反応はこの限りでない。

未反応核収縮モデルでの反応過程は界面での化学反応、反応ガスおよび生成ガスの固体生成物層内拡散とこれらガスのガス境膜内物質移動より成る。総括反応速度は化学反応速度、拡散速度、またはその両者により律速される。未反応核収縮モデルにおいても、高温条件下の反応では固体生成物層が焼結するため、反応ガスおよび生成ガスの固体生成物層内の有効拡散係数、ひいては総括反応速度に影響をおよぼすことが考えられる。この場合が焼結殻形成モデル〔Fig. 4.1(3)〕であり、この例としては、水素による酸化ニッケルの還元が挙げられる。焼結殻形成モデルにおける反応速度は、未反応核収縮モデルのものに修正を加えることにより導くことができるが、有効拡散係数を反応時間と固体生成物層内の位置の関数として表すに足る焼結機構の理論が確立していないため、実験結果との定性的一致を見るに留まる。

以上述べた3つの反応形式につき、それぞれ反応速度式を導くことは可能であるが、本研究で取り扱うイオン交換樹脂の流動層燃焼においては、その反応過程が未反応核収縮モデルもしくは焼結殻形成モデルに従うとは考えにくい。従って、ここでは固体粒子収縮モデルについて、まず化学反応、次にガス境膜内物質移動がそれぞれ律速段階となる場合について考え、さらにその両者の速度過程が同程度となる場合についての反応速度式を導く。

(1) 化学反応が律速段階となる場合

化学反応が律速段階となる場合には、総括反応速度は固体表面での化学反応による気体成分Aの減少速度として次式で表せる。

$$R_s = k [C_{As}^p - (C_{Cs}^m / K_E)] \quad (4.1)$$

ここで、 R_s は反応速度(固体成分Bの単位時間、単位表面積について消費される気体成分Aの物質量〔mol〕)、 k は速度定数、 K_E は平衡定数、 C_{As} および C_{Cs} はそれぞれ固体表面における反応ガスと生成ガスの濃度である。ここで、総括反応速度が化学反応により律速されるため、ガス境膜内物質移動による抵抗は無視できるものと仮定する。本条件下では、固体表面における気体成分の濃度は全体ガス濃度に等しいと考えられるので、 $C_{As} = C_{A0}$ 、 $C_{Cs} = C_{C0}$ と表せる。

一方、気体成分Aの反応速度は固体成分Bの減少速度に等しいと考えられるので、次式が成立する。

$$bR_s = -\rho_s dr_c / dt \quad (4.2)$$

ここで、 ρ_s は固体成分Bのモル密度、 r_c は固体表面に垂直な座標軸における距離である。

以上の2式を無次元の形で整理すると次式が得られる。

$$d\xi/dt^* = -1 \quad (4.3)$$

$$\text{ただし, } \xi \equiv (A_p / F_p V_p) r_c \quad (4.4)$$

$$t^* \equiv (bk/\rho_s)(A_p/F_p V_p) [C_{A0}^n - (C_{C0}^m/K_E)] t \quad (4.5)$$

ここで、 A_p および V_p はそれぞれ反応前の固体粒子の表面積と体積、 F_p は平板、長円柱、球に対しそれぞれ 1, 2, 3 の値を持つ形状因子である。

式 (4.3) の初期条件は

$$t^* = 0, \xi = 1 \quad (4.6)$$

であるから、これを用いて式 (4.3) を積分すると、反応時間と固体粒子径変化の関係が得られる。

$$t^* \leq 1, \xi = 1 - t^*$$

$$t^* \geq 1, \xi = 0 \quad (4.7)$$

厳密には上記積分は、反応期間中原形を保つ固体粒子に対してのみ適用可能であるが、細角または針状以外のほとんどの固体粒子は反応期間中原形を保持するものとして取り扱うことができる。

なお、反応率 X は次式で与えられる。

$$X = 1 - \xi^{FP} \quad (4.8)$$

従って、式 (4.7) を式 (4.8) に代入することにより、反応時間と反応率の関係が得られる〔ただし、式 (4.7) の第 2 式は無視する〕。

$$t^* = (bk/\rho_s)[C_{A0}^n - (C_{C0}^m/K_E)](A_p/F_p V_p)t = 1 - (1-X)^{1/FP} \quad (4.9)$$

これより、反応完了時間は次式で表せる。

$$t_{X=1} = \frac{\rho_s (F_p V_p / A_p)}{bk [C_{A0}^n - (C_{C0}^m / K_E)]} \quad (4.10)$$

化学反応が律速段階となる場合には、 $t_{X=1}$ は反応前の固体粒子径に比例することがわかる。

(2) ガス境膜内物質移動が律速段階となる場合

迅速な化学反応を呈する気固反応においては、総括反応速度が固体表面と全体ガス流れ間のガス境膜内物質移動により律速される。ガス境膜内物質移動速度は総括反応速度の中での最大値を取るため、反応装置を設計または操作する上で有効な情報となり得る。

ガス境膜内物質移動が律速段階となる場合には、総括反応速度は次式で表せる。

$$-\frac{\rho_s}{b} \frac{dr_c}{dt} = h_D \left(C_{A0} - \frac{C_{C0}}{K_E} \right) \left(\frac{K_E}{1+K_E} \right) \quad (4.11)$$

ここで、 h_D は固体粒子径，ガス流速，ガス物性により決まる物質移動係数である。

球または球形とみなし得る1個の固体粒子，もしくは固定床，流動層内での反応に対しては， h_D を以下の相関により求めることができる。

$$\text{Sh} = f(\text{Sc}, \text{Re}) \quad (4.12)$$

式(4.12)の相関は，ガス流中で反応の進行に伴い固体粒子径が減少していく場合には，個々の固体粒子に対して次式で与えられる。

$$\text{Sh} = h_D r_c / D = 1 + a' \text{Sc}^{1/3} (\text{Re}_0)^{1/2} (r_c / r_p)^{1/2} \quad (4.13)$$

ここで、 r_p は反応前の固体粒子の半径， $\text{Re}_0 = 2 r_p u \rho f / \mu$ ， a' は定数である。式(4.13)を式(4.11)に代入し，無次元の形で整理すると次式が得られる。

$$d\xi / dt^+ = -\frac{1}{2} (1 + a\xi^{1/2}) / \xi \quad (4.14)$$

$$\text{ただし， } \xi = r_c / r_p \quad (4.15)$$

$$a = a' \text{Sc}^{1/3} (\text{Re}_0)^{1/2} \quad (4.16)$$

$$t^+ = \frac{2bD}{\rho_s r_p^2} \left(C_{A0} - \frac{C_{C0}}{K_E} \right) \left(\frac{K_E}{1+K_E} \right) t \quad (4.17)$$

式(4.14)の初期条件は

$$t^+ = 0, \xi = 1 \quad (4.18)$$

であるから，これを用いて式(4.14)を積分すると次式が得られる。

$$t^+ = \frac{4}{3a} (1 - \xi^{3/2}) - \frac{2}{a^2} (1 - \xi) + \frac{4}{a^3} (1 - \xi^{1/2}) - \frac{4}{a^4} \ln \left(\frac{1+a}{1+a\xi^{1/2}} \right) \quad (4.19)$$

$a = 0$ ，すなわち静止流体中での1個の球については，式(4.19)は次式で表せる。

$$t^+ = 1 - \xi^2 \quad (4.20)$$

式(4.19)および式(4.20)より，初期 Reynolds 数 Re_0 が大きいときには反応完了時間が $r_p^{1.5}$ に比例するのに対し， Re_0 が小さいときには r_p^2 に比例することがわかる。

(3) 化学反応とガス境膜内物質移動の両者が律速段階となる場合

反応の進行に対し，化学反応とガス境膜内物質移動が同程度の抵抗となる場合には，両者の寄与を同時に考慮する必要がある。擬定状態を仮定すると，総括反応速度は界面での化学反応とガス境膜内物質移動に等しいと考えられる。

$$-(\rho_s / b)(dr_c / dt) = k(C_{As}^n - C_{Cs}^m / K_E) \quad (4.21)$$

$$= h_D(C_{A0} - C_{As}) = h_D(C_{Cs} - C_{C0}) \quad (4.22)$$

以上の式より未知数 C_{cs} および C_{As} を求め整理すると、総括反応速度を固体粒子径の変化の関数として表すことができる。ここで、単純な 1 次反応について上式を解くこととする。

$n = 1$, $m = 1$ として式 (4.21) および式 (4.22) を整理すると以下のように書き表せる。

$$\left(C_{As} - \frac{C_{Cs}}{K_E}\right) = \frac{h_D}{k(1+1/K_E) + h_D} \left(C_{A0} - \frac{C_{C0}}{K_E}\right) \quad (4.23)$$

従って、総括反応速度は C_{A0} および C_{C0} の関数として次式で表せる。

$$\frac{\rho_s}{b} \frac{dr_c}{dt} = \frac{(C_{A0} - C_{C0}/K_E)}{[(1+1/K_E)/h_D] + 1/k} \quad (4.24)$$

式 (4.24) を無次元の形で整理すると次式が得られる。

$$\frac{d\xi}{dt^*} = \frac{-1}{1 + k(1+K_E)/(h_D K_E)} \quad (4.25)$$

ここで、 ξ および t^* はそれぞれ式 (4.4) と式 (4.5) で定義した無次元数である。

球形固体粒子に対しては、 h_D を式 (4.13) により求め、次式を導くことができる。

$$dt^*/d\xi = - \{1 + 2\sigma^2\xi / (1 + a\xi^{1/2})\} \quad (4.26)$$

式 (4.26) の初期条件は

$$t^* = 0, \quad \xi = 1 \quad (4.27)$$

であるから、これを用いて式 (4.26) を積分すると次式が得られる。

$$t^* = (1 - \xi) + \sigma_0^2 q(\xi) \quad (4.28)$$

$$\text{ただし, } \sigma_0^2 \equiv kr_p(1+1/K_E)/2D \quad (4.29)$$

また、 $q(\xi)$ は式 (4.19) の右辺である。

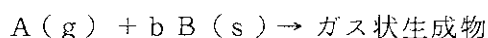
式 (4.28) より、任意の ξ になるまでの反応時間は、化学反応のみが律速段階となり同じ ξ になるまでの反応時間 [式 (4.7)] と、ガス境膜内物質移動のみが律速段階となり同じ ξ になるまでの反応時間 [式 (4.19)] との和になることがわかる。これは、1 次の気固反応の全てに適用できる重要な性質である。

また、 σ_0^2 が小さい (すなわち、化学反応の抵抗が拡散抵抗より大きい) ときには化学反応律速として取り扱うことができ、 σ_0^2 が大きいときには拡散律速として取り扱うことができる。

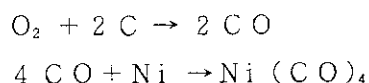
4.1.2 多孔性固体の気固反応

前項では、非多孔性固体の気固反応について一連の反応段階の相互関係を明らかにした。本項では、この議論を多孔性固体の反応に拡張することとする。

多孔性固体の気固反応の多くは次式で表せる。



この種の反応の例としては、次の化学反応式で表される炭素または黒鉛の燃焼，カルボニルの生成などが挙げられる。



ここで、固体成分 B は純粋な物質で完全にガス化し、固体状残渣の生成は無視できるものと仮定する。なお、反応により、固体状残渣が生成される場合（例えば、灰分の多い石炭の燃焼など）についての議論は、省略する。

前項では、非多孔性固体の反応過程は、両段階が影響し合う中間段階を含め、化学反応およびガス境膜内物質移動が律速する場合の二段階に分けられることを示した。

多孔性固体の反応の場合、反応ガスの多孔性固体内の拡散が、もう一つの段階として加わる。従って、反応は Fig. 4.2 に示すように、3つの主要な段階に分けられる。Wicke¹⁹⁾および Walker²⁰⁾は、多孔性の炭素の燃焼およびガス化に対してこの分類を適用している。

低温度領域では、反応速度が多孔性固体内のガス拡散速度に比較して遅いので、固体内部まで十分にガスが拡散し、固体内部の全反応面積が一定濃度のガスにさらされる。この第 I の段階では、化学反応により総括反応速度が律速される。

中間温度領域では、反応速度が次第に上昇するため、固体内部にガスの濃度分布が形成される。従って、この第 II の段階では、総括反応速度が次第に多孔性固体内のガス拡散速度により律速されるようになる。

高温領域では、反応速度が極めて大きくなり、反応ガスが固体表面に接触すると直ちに反応が進むため、固体内部までガスは拡散しない。この第 III の段階では、ガス境膜内物質移動により総括反応速度が律速される。¹³⁾ ガス境膜内物質移動は温度変化の影響をほとんど受けないため、見かけの活性化エネルギーは小さくなる。この段階では、反応の全てが固体表面で進行するため、多孔性固体の内部は、未反応のまま反応が進行する。

ここでは、多孔性固体の以上3つの段階について反応速度式を導く。

(1) 固体粒子の細孔が拡大していく場合（第 I の段階）

第 I の段階における多孔性固体の反応を説明するモデルの1つとして、反応の進行に伴い固体成分が減少し、細孔径が拡大していく Peterson²²⁾のモデルが挙げられる。ここでは、固体粒子が不規則に交差する同一径の円筒状細孔を有すると仮定している。

この場合、多孔性固体の単位体積当たりの反応速度は次式で与えられる。

$$(\rho_s S_v / b) dr / dt = (\rho_s / b) d\epsilon / dt \quad (4.30)$$

ここで、 S_v は多孔性固体の単位体積当たりの細孔の表面積、 r は細孔の半径、 ϵ は空隙率、 ρ_s は細孔を除く固体の真のモル密度、 b は量論係数である。

式 (4.30) より次の関係が導かれる。

$$S_v = d\epsilon / dr \quad (4.31)$$

また、細孔の半径の時間的变化は次式で表せる。

$$dr/dt = (bk/\rho_s) C_A^n \quad (4.32)$$

ここで、 k は反応速度定数、 C_A は反応ガス濃度である。

式 (4.30) を解くためには、 S_v と r の関係を得る必要がある。ここで、多孔性固体が Fig. 4.3 に示すような交差する円筒状細孔を有する理想状態にあるものと仮定する。反応ガス濃度が固体粒子内で均一なとき、細孔の半径は初期値 r_0 から r まで一様に増加する。単位体積当たりの細孔の全長 L は細孔の交点間距離の和として次式で表せる。

$$L = \overline{ab} + \overline{bc} + \overline{cd} + \overline{de} + \dots \quad (4.33)$$

従って、細孔が一様に拡大していく場合には、半径 r の滑らかな細孔の表面積は次式で表せる。

$$S_v = 2\pi r \left[L - r \sum_{i=1}^n (1/\sin\phi_i) \right] - r^2 \sum_{i=1}^n \beta(\phi_i) \quad (4.34)$$

ここで、 n は単位体積当たりの細孔の交点数である。式 (4.34) の右辺第 2 項は細孔の開口部面積に相当し、 $\beta(\phi_i)$ は細孔の交差角 ϕ_i により定まる第 i 番目の交点における形状係数である。新たに細孔の交点が生じないと仮定すると、 $\sum_{i=1}^n (1/\sin\phi_i)$ および $\sum_{i=1}^n \beta(\phi_i)$ は対象とする固体粒子につき一定となり、式 (4.34) は次式のように書き表せる。

$$S_v = 2\pi r L - K r^2 \quad (4.35)$$

ここで、 K は単位体積当たりの細孔数および細孔の交差角により定まる定数である。

式 (4.31) を式 (4.35) に代入し、積分すると次式が得られる。

$$\varepsilon = \pi L r^2 - (K/3) r^3 \quad (4.36)$$

細孔の半径 $r = r_0$ のとき、空隙率 $\varepsilon = \varepsilon_0$ であるから

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \frac{\pi L r^2 - (K/3) r^3}{\pi L r_0^2 - (K/3) r_0^3} = \zeta^2 \left(\frac{G - \zeta}{G - 1} \right) \quad (4.37)$$

$$\text{ただし、} \zeta = r/r_0 \quad (4.38)$$

$$G = 3\pi L / K r_0 \quad (4.39)$$

上記 G の値を得るため、 $\varepsilon = 0$ から $\varepsilon = 1$ の範囲で式 (4.37) が成立するものと仮定する。式 (4.31) と式 (4.37) より次式が得られる。

$$S_v = d\varepsilon / r_0 d\zeta = (\varepsilon_0 / r_0) (2G - 3\zeta) \zeta / (G - 1) \quad (4.40)$$

ここで、 $\varepsilon \rightarrow 1$ のとき $S_v \rightarrow 0$ となるので

$$\zeta|_{\varepsilon=1} = \frac{2}{3} G \quad (4.41)$$

式 (4.41) を式 (4.37) に代入して整理すると次式が得られる。

$$(4/27) \varepsilon_0 G^3 - G + 1 = 0 \quad (4.42)$$

これより G は ε_0 の関数となり、上記 3 次式を解くことにより求まる。こうして求めた G を用い、式 (4.30)、式 (4.32) および式 (4.40) により固体粒子の単位体積当たりの反応速度を次式で求めることができる。

$$k S_V C_A^n = k (\varepsilon_0 / r_0) [(2G - 3\zeta)\zeta / (G - 1)] C_A^n \quad (4.43)$$

仮に、初期反応速度のみを求めたいとき（初期反応速度より反応速度定数を定める場合が多い）には、式 (4.43) と反応ガスの拡散による物質移動式とを用いて求めることができる。

ここで、化学反応が律速段階となる反応過程では、式 (4.43) の C_A は多孔性固体内全域において常に一定とみなせる。従って、式 (4.32) を積分することにより次式が得られる。

$$\zeta = r / r_0 = 1 + t / \tau_c \quad (4.44)$$

$$\text{ただし, } \tau_c = r_0 \rho_s / b k C_A^n \quad (4.45)$$

固体粒子の反応率は次式で与えられる。

$$X = (\varepsilon - \varepsilon_0) / (1 - \varepsilon_0) \quad (4.46)$$

従って、式 (4.37) と式 (4.44) より反応時間と反応率の関係が得られる。

$$\begin{aligned} X &= \frac{\varepsilon_0}{(1 - \varepsilon_0)} \left[\zeta^2 \left(\frac{G - \zeta}{G - 1} \right) - 1 \right] \\ &= \frac{\varepsilon_0}{(1 - \varepsilon_0)} \left[\left(1 + \frac{t}{\tau_c} \right)^2 \left(\frac{G - 1 - (t/\tau_c)}{G - 1} \right) - 1 \right] \end{aligned} \quad (4.47)$$

ただし、式 (4.47) の適用範囲は総括反応速度が化学反応で律速され、固体粒子内の反応ガス濃度が均一とみなせる場合に限られる。反応速度が迅速となり、拡散による物質移動が固体粒子内の反応ガス濃度を均一に保持できなくなったときには細孔内拡散が重要な過程となる。本条件下では固体粒子内の拡散による物質移動の項を考慮する必要がある。これについては Peterson²²⁾ も言及しており、また、Hashimoto と Silveston²³⁾ によっても研究されている。

Peterson のモデルにおける重要な仮定は、多孔性固体が同一径の円筒状細孔を有するとしたことであるが、実際の多孔性固体は微粒子が堅固に結合したものが多く、その細孔径および形状はまちまちである。さらに本モデルでは、反応の進行に伴い、隣接する細孔同士が合体し得ることも考慮していない。従って、式 (4.37) は $\varepsilon = 0$ から $\varepsilon = 1$ の範囲で成立しなくなる可能性を秘めている。

しかし、Peterson²²⁾ は本モデルを二酸化炭素中での多孔性黒鉛柱の反応に適用し、良い一致を得ている。また、本モデルは反応の進行に伴い、単位体積当たりの表面積が増加し、極大値を取った後減少する実際の反応状況を模擬しているため有効である。

- (2) 固体粒子の表面層で反応が進行するため粒子径が減少していく場合
(第Ⅱおよび第Ⅲの段階)

反応速度が迅速になると、反応ガスが固体粒子内に深く浸透できなくなるため、反応は主に外表面層で進行し、固体粒子は Fig. 4.4 に示すようにその内部がほとんど未反応のまま全体粒子径を減じていく。この反応過程を定量的に解析するため、反応過程が類似した均一触媒反応の概念を取り入れることとする。ここで、以下の仮定をおく。

- (a) 表面層内での平均有効拡散係数は一定であり、比表面積の概念が適用できるものとする。
(b) 固体粒子径が減少しても反応領域の形状は一定に保たれるものとする。
これにより、多孔性固体内の物質収支は不可逆反応に対して次式で与えられる。

$$D_e \nabla^2 C_A - k S_v C_A^n = 0 \quad (4.48)$$

ここで、 D_e は多孔性固体内の反応ガスの有効拡散係数である。

反応が主に外表面層で進行する場合には、固体粒子形状は重要な因子ではなく、反応の最終段階を除いては平板とみなして取り扱うことができる。この場合、式(4.48)は次式のように書き表せる。

$$D_e d^2 C_A / dx^2 - k S_v C_A^n = 0 \quad (4.49)$$

ここで、 x は外表面に垂直な座標軸における距離である。

式(4.49)の境界条件は次式で与えられる。

$$x = 0 \text{ (固体粒子外表面)}, C_A = C_{As} \quad (4.50)$$

$$x \rightarrow \infty, C_A = dC_A / dx = 0 \quad (4.51)$$

第2の境界条件は反応ガスの濃度が多孔性固体内部に向かうある点において零になる、すなわち多孔性固体の粒子径は反応領域の厚みに比し、無限大とみなせると仮定している。これは、多孔性固体の体積 V_p および外表面積 A_p で表される Thiele 数が次の関係を満足するときには成立するとみなせる。²¹⁾

$$Th = \frac{V_p}{A_p} \left[\left(\frac{n+1}{2} \right) \frac{k S_v C_{As}^{n-1}}{D_e} \right]^{1/2} > 3 \quad (4.52)$$

従って、式(4.49)は次式のように書き表せる。

$$\frac{dC_A}{dx} = - \left(\frac{2}{n+1} \frac{k S_v}{D_e} C_A^{n+1} \right)^{1/2} \quad (4.53)$$

また、単位外表面積当たりの総括反応速度は次式で与えられる。

$$R_s = -D_e \left(\frac{dC_A}{dx} \right) = \left(\frac{2}{n+1} k S_v D_e \right)^{1/2} C_{As}^{(n+1)/2} \quad (4.54)$$

なお、無限平板、長円柱、球についても上式は成立する。²⁰⁾

一般に反応領域における単位体積当たりの表面積 S_v は、反応の進行に伴い固体成分が消費されることにより初期値とは異なってくるが、全体粒子径が減少する場合には、この値は一定とみなせる。

式 (4.54) より反応速度は $(kD_e)^{1/2}$ に比例し、有効拡散係数の温度依存性が小さい場合には、見かけの活性化エネルギーは真の活性化エネルギーの半分になることがわかる。また、見かけの反応次数も n から $(n+1)/2$ になる。

第Ⅱの段階、すなわち拡散抵抗が大きいときには多孔性固体の反応は非多孔性固体についてたてた式に等しくなる。前項では、ガス境界内物質移動の影響がない場合の非多孔性固体の反応に対して次式を得ている。

$$(bkC_{As}^n/\rho_s)(A_p/F_pV_p)t = 1 - (1-X)^{1/fp} \quad (4.55)$$

多孔性固体についても上記 k を次式で定義される k' に、また、 C_{As}^n を $C_{As}^{(n+1)/2}$ に置き換えることにより同様にして求めることができる。

$$k' \equiv \left(\frac{2}{n+1} kS_v D_e\right)^{1/2} \quad (4.56)$$

気固反応に関する従来の研究では、多孔性、非多孔性を区別せずに取り扱っているものが多い。これは上記のように、ある条件下では多孔性固体の総括反応速度も非多孔性固体に対して導いた式を用いて整理することができるからである。しかし、一見非多孔性固体に対してたてたモデルに測定値が合致していても、真の反応速度定数を示さないこともある。また、真の反応速度定数のかわりに式 (4.54) の右辺を求めることもできるが、1次以外の反応では反応次数も変わる。

一方、空隙率が非常に小さいか、もしくは極めて迅速な反応の場合には固体外表面での反応が重要になってくる。²⁰⁾ その場合、固体外表面の単位面積当たりの総括反応速度は式 (4.54) を用いて次式で表せる。

$$R_s = \left(\frac{2}{n+1} kS_v D_e\right)^{1/2} C_{As}^{(n+1)/2} + kf C_{As}^n \quad (4.57)$$

ここで、 f は真の外表面積に対する見かけの投影外表面積の割合で定義される外表面粗さ係数である。総括反応速度を計算する際、式 (4.1) のかわりに上式を用いることもできる。

1次の不可逆反応に対しては、式 (4.24) は次式で書き表せ、前項と同様の式の誘導が可能となる。

$$\frac{\rho_s}{b} \frac{dr_c}{dt} = \frac{C_{As}}{\left\{\left(\frac{2}{n+1} kS_v D_e\right)^{1/2} + kf\right\}^{-1} + \frac{1}{h_D}} \quad (4.58)$$

式 (4.58) は第Ⅱおよび第Ⅲの両段階を表している。 $h_D \gg k$ 、すなわち外表面での物質移動が迅速なときは、式 (4.58) は次式で表せる。

$$-(\rho_s/b)dr_c/dt = (\{[2/(n+1)]kS_vD_e\}^{1/2} + kf)C_{As} \quad (4.59)$$

さらに、固体粒子の空隙率が比較的大きい場合には、式(4.59)の第2項は小さくなり、次式が適用できる

$$-(\rho_s/b)dr_c/dt = \{[2/(n+1)]kS_vD_e\}^{1/2}C_{As} \quad (4.60)$$

これは第IIの段階に相当する。また、第2項が重要な因子となるときには前項で論じた非多孔性固体の固体粒子収縮モデルに相当する。

一方、 $k \gg h_D$ のときは、式(4.58)は次式で表せる。

$$-(\rho_s/b)dr_c/dt = h_D C_{As} \quad (4.61)$$

これは、式(4.11)で $K_e \rightarrow \infty$ とした場合に等しく、第IIIの段階に相当する。

4.2 イオン交換樹脂の総括反応速度評価手法

本章の冒頭でも述べたように、イオン交換樹脂の燃焼による総括反応速度を測定するに際しては、熱重量測定(TG)法が適用できないため、重量を変えた既知量の樹脂を定温状態の流動層内に投じ、二酸化炭素の発生時間を測定することにより総括反応速度を把握することとした。

本節では、まず気固反応一般について、総括反応速度を測定する上で留意しなければならない事項を述べた後、イオン交換樹脂の総括反応速度を把握するに当たっての実測値の評価手法について述べる。

4.2.1 気固反応における総括反応速度の測定

気固反応における総括反応速度を測定する上でまず第一に考慮しなければならないことは、その反応が測定条件下においてガス境膜内物質移動律速となっているか否かを把握しておくことである。これは、反応ガス流速を変化させ、気固反応を行わせることにより確認できる。

実験によっては、ガス境膜内物質移動以外の段階が律速段階となる反応速度を求めたい場合がある。ガス境膜内物質移動の影響は、Fig. 4.5(1)に示すように、ガス流速を充分高く取り、総括反応速度が飽和する条件下で反応を行わせることにより低減することができる。この場合には、ガス境膜内物質移動以外の段階により総括反応速度が律速されると考えられる。

一方、ガス境膜内物質移動の影響は、低温で反応を行わせることによっても排除することができる。ガス境膜内物質移動律速とは、ガス境膜内での拡散が反応の抵抗となるものであるが、固体は本来、化学反応における活性化エネルギーを有しているため、Fig. 4.5(2)に示すように低温条件下ではガス境膜内物質移動の影響を低減することができる。

従って、総括反応速度がガス境膜内物質移動により律速される場合でも、それが反応ガスが低流速であるためなのか、反応温度が高温であるためなのかを明確にしておく必要がある。

4.2.2 実測値の評価手法

イオン交換樹脂の燃焼反応においても、第4.1.2項で述べた中間温度領域以上での反応で、その反応過程が化学反応により律速される場合には、以下の一般的反応速度式に従うものと考えられる。

$$(k_{ap}/F_p) t = 1 - (1 - X)^{1/3} \quad (4.62)$$

ただし、 k_{ap} は見かけの反応速度定数である。

なお、本研究の目的は、反応速度定数、反応次数などの真値を求めることではなく、イオン交換樹脂の燃焼条件を把握することにあるため、反応速度定数を k_{ap} で代表させても差し支えない。

本実験では、定温条件の流動層内に一定量のイオン交換樹脂を供給し、その総括反応速度を求めようとするものであるが、式(4.62)における反応率 X を流動層内のイオン交換樹脂の重量変化として捕えることは不可能である。従って、ここでは既知量のイオン交換樹脂と、その反応生成物である二酸化炭素の発生時間を用いて整理することとした。

いま、Fig. 4.6 に示すように $W_0 \sim W_{1.0}$ の既知量のイオン交換樹脂を流動層内に供給したとき、二酸化炭素の発生時間が $t_0 \sim t_{1.0}$ になったとすると、反応率 X_i と反応率 X_i になるまでの時間 Δt_i はそれぞれ以下のように表せる。

$$\left. \begin{aligned} \Delta t_0 &= t_{1.0} - t_{1.0} = 0, & X_0 &= (W_{1.0} - W_{1.0})/W_{1.0} = 0 \\ \Delta t_{0.2} &= t_{1.0} - t_{0.8}, & X_{0.2} &= (W_{1.0} - W_{0.8})/W_{1.0} \\ \Delta t_{0.4} &= t_{1.0} - t_{0.6}, & X_{0.4} &= (W_{1.0} - W_{0.6})/W_{1.0} \\ \Delta t_{0.6} &= t_{1.0} - t_{0.4}, & X_{0.6} &= (W_{1.0} - W_{0.4})/W_{1.0} \\ \Delta t_{0.8} &= t_{1.0} - t_{0.2}, & X_{0.8} &= (W_{1.0} - W_{0.2})/W_{1.0} \\ \Delta t_{1.0} &= t_{1.0} - t_0 = t_{1.0}, & X_{1.0} &= (W_{1.0} - W_0)/W_{1.0} = 1 \end{aligned} \right\} (4.63)$$

ここで、イオン交換樹脂を球形粒子とみなすと、式(4.62)の形状因子 F_p は、 $F_p = 3$ で表せる。従って、上記関係を用いて式(4.62)を書き換えると次式が得られる。

$$(k_{ap}/3)\Delta t_i = 1 - (1 - X_i)^{1/3} \quad (4.64)$$

イオン交換樹脂を高温条件下の流動層内に供給する場合には、個々のイオン交換樹脂が理想的気固反応の形態を呈するとは限らず、Fig. 4.7 に示すように熱衝撃もしくは、攪拌による割れの発生が予想される。また、反応が進行し、イオン交換樹脂の粒径が減少してくると、系外への粒子の飛び出し現象も考えられる。しかし、これら現象の起こる確率が、イオン交換樹脂の供給量によらずほぼ一定とみなせれば、式(4.64)は適用できるものと考えられる。

以上の考えに基づき、イオン交換樹脂の見かけの反応速度定数 k_{ap} を求める。

4.3 実験方法

4.3.1 使用したイオン交換樹脂

本実験では、第2章の熱分析で使用したものと同一バッチの陽イオンおよび陰イオン交換樹脂を使用した。各イオン交換樹脂は、200, 400, 600, 800, および1000mgに正確に秤量し、熱分解・燃焼炉へ供給した。

4.3.2 装置の改造

本実験では、イオン交換樹脂を瞬間的に熱分解・燃焼炉へ供給する必要があるため、既設のスクリュウフィーダによる供給では目的を達成し得ない。そこで、熱分解・燃焼炉の供給口に Fig.4.8 に示すようなバルブおよび短管を接続し、この短管内に秤量済のイオン交換樹脂を充填した後、窒素にて瞬間的に吹き込むことにより供給することとした。

また、フリーボード上部に設置した酸化銅触媒の影響を除くため、触媒下部における排ガス温度は300℃以下に保持し、さらに、排ガスは触媒下部よりバイパスさせることにより、触媒との接触をなくした。

本実験でも、流動媒体として、30/60メッシュの活性アルミナを使用し、その充填量は、塔径に対する静止層高の割合がいずれも1.0となるようにした。なお、総括反応速度に対する炉内圧力の影響は無視できるものと考えられるが、フリーボード部圧力は-50mmH₂Oの微負圧条件に統一して実験を行った。

4.3.3 ガス分析装置および分析方法

本実験で使用したガス分析装置の機種は以下のとおりであり、ガスサンプラーを用いて触媒下部より各分析装置に排ガスを導入した。

(1) 二酸化炭素の分析

機 種	: ポータブルガステスタ CGT-10-1A
測定原理	: 非分散形赤外線吸収方式
測定成分	: CO, CO ₂ の2成分
メーカ	: 株式会社島津製作所

(2) 酸素の分析

機 種	: ポータブル酸素計 POT-101
測定原理	: 磁気風式
測定成分	: O ₂
メーカ	: 株式会社島津製作所

4.4 実験結果

イオン交換樹脂の燃焼による総括反応速度を測定するに当たっては、まず実験を行う温度条件、反応ガス（空気）の流量条件を設定する必要がある。第2章では、イオン交換樹脂の定速昇温による熱分析を行い、陽イオンおよび陰イオン交換樹脂についての熱重量測定（TG）曲線を得ている。イオン交換樹脂の流動層燃焼、すなわち定温反応で高い反応速度を得るためには、第2章で得たTG曲線の最終重量変化における重量減少速度（ dW/dt ）が最大となる温度で運転する必要があると考えられる。Fig. 2.1～Fig. 2.4より陽イオン、陰イオン交換樹脂における dW/dt が最大となる温度は、イオン形によらずそれぞれ550～650°C、500～600°Cであることが読み取れる。従って、温度条件として、550～750°Cの温度領域を選定した。

一方、空気の流量条件としては、ススの発生を極力防止するために、第3章で得られた流動媒体の流動化開始速度（ u_{mf} ）近辺で運転することが望ましいと考えられる。従って、未流動化領域も含め、 $1.5 \sim 10.0 \text{ Nl} \cdot \text{min}^{-1}$ （空塔速度 $u_B = 1.64 \times 10^{-2} \sim 1.09 \times 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ at 650°C）の流量領域にて実験を行った。

4.4.1 流速変化による総括反応速度への影響

第4.2.1項で述べたように、気固反応の総括反応速度を測定する際、低流速域ではガス境膜内物質移動の影響が顕著に現れる。従って、総括反応速度の温度依存性を測定する前に、空気流速の影響を確認した。

ここでは、Na塩形の陽イオン交換樹脂（DIAION SK 1B）を用い、空気流量（すなわち、流速）を $1.5 \text{ Nl} \cdot \text{min}^{-1}$ から徐々に上げていき、ガス境膜内物質移動の影響が無視できる運転条件の把握を行った。なお、運転中は流動層部、フリーボード下部温度は共に650°Cに保持した。

イオン交換樹脂の反応完了時間にはかなりのばらつきが予想されるため、5～10の測定点の算術平均を採用した。なお、次項以降で得られた測定値も同様に整理した。

Fig. 4.9に供給樹脂量（以下「 W_i 」と記す）に対する反応完了時間（以下「 t_i 」と記す）の関係を示す。この図より、空気流量 Q の上昇に伴い、 t_i は明らかに短縮されており、ガス境膜内物質移動の影響が現れているとみなせる。

ここで得た測定値を第4.2.2項の評価手法に基づき、 Δt_i に対する $1 - (1 - X_i)^{1/3}$ の関係として表したものがFig. 4.10である。これより測定値は良い比例関係を示しており、第4.2.2項の評価手法が適用できる。

次に、Fig. 4.10のプロットを1次回帰させ、このときの傾きより見かけの速度定数 k_{ap} を求める。このようにして求めた k_{ap} の対数を空気流速の関係として整理するとFig. 4.11が得られる。本図より、 Q が $4.5 \text{ Nl} \cdot \text{min}^{-1}$ （ $u_B = 4.91 \times 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ）以上であれば、空気流量（又は、流速）の総括反応速度への影響は小さくなる。また、 Q が $4.5 \text{ Nl} \cdot \text{min}^{-1}$ 未満であっても Δt_i と $1 - (1 - X_i)^{1/3}$ の関係が直線とみなせることから、ガス境膜内物質移動の影響は非常に小さいものと考えられる。

4.4.2 イオン形の相違による総括反応速度への影響

陽イオン交換樹脂には、H形のものと同様にOH形と陰イオンを吸着したものがあり、陰イオン交換樹脂も同様にOH形と陰イオンを吸着したものがある。従って、ここではそれぞれの樹脂についてイオン形が異なる場合の総括反応速度への影響について調べた。

運転中の流動層部、フリーボード下部温度は前項同様650°Cに設定し、空気流量としては、 $5.0 \text{ Nl} \cdot \text{min}^{-1}$ とした。

陽イオン交換樹脂についての W_i と t_i および Δt_i と $1 - (1 - X_i)^{1/3}$ の関係Fig. 4.12に示し、陰イオン交換樹脂についての関係をFig. 4.13に示す。両図の Δt_i と $1 - (1 - X_i)^{1/3}$ の関係より陽イオン、陰イオン交換樹脂の見かけの反応速度定数 k_{ap} はそれぞれ $k_{ap} = 1.25 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 、 $1.51 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ となり、イオン形による相違はほとんど認められないことがわかる。

従って、陽イオン交換樹脂としてDIAION SK 1B、陰イオン交換樹脂としてDIAION SAN 1を用いて実験を行うものとする。なお、ここで陽イオン交換樹脂としてあえてNa塩形を選んだ理由は、第2章で述べたようにあらかじめ陽イオン交換樹脂に塩を吸着させておくことにより、 SO_x の低減化が見込まれることを反映したものである。

4.4.3 総括反応速度の温度依存性

空気流量を $5.0 \text{ Nl} \cdot \text{min}^{-1}$ の一定に保ち、流動層部およびフリーボード下部温度を550~750°Cの領域で変化させたときの両樹脂の反応を調べた。

陽イオン、陰イオン交換樹脂の W_i と t_i の関係および Δt_i と $1 - (1 - X_i)^{1/3}$ の関係を整理したものをそれぞれFig. 4.14およびFig. 4.15、Fig. 4.16およびFig. 4.17に示す。また、これにより求めた見かけの反応速度定数 k_{ap} の対数を絶対温度Tの逆数の関係としてまとめた結果をFig. 4.18に示す。

Fig. 4.18より、 k_{ap} は550~650°Cの範囲で温度に依存し、650°C以上になると k_{ap} は一定となる。このことから総括反応速度は550~650°Cで固体表面における化学反応速度の影響を受けるものの、650°C以上ではガス境膜内物質移動により律速されるものと考えられる。なお、陽イオン交換樹脂は700°C以上で k_{ap} が増大しているが、このことは後に述べるようにススの飛び出しが顕著になったためと考えられ、650°C以上の温度では、実質的に総括反応速度が飽和するものと考えられる。

4.4.4 ススの飛び出しによる総括反応速度への影響

前項では、陽イオン交換樹脂は700°C以上の反応温度になると、総括反応速度が上昇傾向を示すことを確認している。この現象を把握するため、流動層部およびフリーボード下部温度を再度650°Cに設定し、空気流量をさらに上昇させた場合につき実験を行った。このときの W_i と t_i の関係をFig. 4.19に、また、 Δt_i と $1 - (1 - X_i)^{1/3}$ の関係をFig. 4.20に示す。

ススの飛び出しは、フリーボード部におけるガス流速 u_F に影響されると考えられる。従って、ここではガス流速として、 u_F を用いて整理することとする。Fig. 4.20より求めた k_{ap} の対数を u_F の関係としてプロットしたものをFig. 4.23に示す。

これより、陽イオン交換樹脂は、約 $5.3 \text{ Nl} \cdot \text{min}^{-1}$ 以上の流速では見かけの反応速度定数が

さらに増加することがわかる。しかし、これ以上の流速域ではガスサンプリング配管（テフロン・チューブ）へのススの付着が急増することから、ススの飛び出しにより見かけ上総括反応速度が上昇しているものと考えられる。

700°Cにおける空気流量 $5.0 \text{ Nl} \cdot \text{min}^{-1}$ を 650°C の値に温度換算すると、 $5.27 \text{ Nl} \cdot \text{min}^{-1}$ となることから、前項の 700°C 以上での温度領域で総括反応速度（この場合、イオン交換樹脂の反応時間というよりも、炉内滞留時間としてとらえる方がより適切ではあるが）が上昇することも、ススの飛び出しが顕著になったためと考えられる。

なお、ここでは比較のために、陰イオン交換樹脂についても同様に W_i と t_i 、さらに Δt_i と $1 - (1 - X_i)^{1/3}$ の関係を求め（Fig. 4.21, Fig. 4.22）、 k_{ap} の対数を流速の関係として Fig. 4.23 に併記した。

第 2 章でも述べたように、陰イオン交換樹脂の方が陽イオン交換樹脂よりも分解しやすいため、総括反応速度が飽和する k_{ap} の値が若干異なっているもののススの飛び出しの観点からは同様の傾向を示すことがわかる。

4.5 実験結果の考察

以上の結果より、イオン交換樹脂を流動層燃焼するに際しては、熱分解・燃焼炉内温度を 650°C に設定し、空塔速度 u_B を $4.91 \times 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上、フリーボード部ガス流速 u_F を $3.36 \times 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 以下で運転することが望ましいといえる。

本実験では、炉内温度 650°C、空気流量 $5.0 \text{ Nl} \cdot \text{min}^{-1}$ ($u_B = 5.45 \times 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, $u_F = 3.17 \times 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) において、1.0 g の陽イオン、陰イオン交換樹脂を燃焼させたときの見かけの反応速度定数として、それぞれ $k_{ap} = 1.25 \times 10^{-2}$, $1.51 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ を得ている。しかし、装置のスケールアップを検討するに当たっては、さらに大量のイオン交換樹脂を供給した場合についての評価が必要である。

熱分解・燃焼炉内におけるイオン交換樹脂濃度（または、生成ガス濃度）が飽和状態に達していない範囲においては、式 (4.62) は成立すると考えられる。ここで、炉内へ供給するイオン交換樹脂量を Wg 、また燃焼量を ΔWg とすると、第 4.2.2 項の考え方が適用できる範囲において、次式が得られる。

$$[k_{ap} / (3W^{1/3})] t = 1 - (1 - \Delta W / W)^{1/3} \quad (4.65)$$

ここで、 k_{ap} は 1.0 g のイオン交換樹脂を燃焼したときの見かけの反応速度定数である。

一方、流動層装置においては、同一の流動媒体を使用し、層内温度とガス流速を同一に保った条件下では、同一の反応成績を得るために必要な層高は塔径によらずほぼ一定値となる。従って、流動層装置をスケールアップする際の基本的方法は、 u_B を同一に保ち、処理能力に応じて塔径を拡大することである。¹⁾

これを考慮すると、イオン交換樹脂の供給量としては流動層単位断面積当たりの重量で表した方がより汎用性を持たせられる。

ここで、今回の実験で使用した装置における流動層断面積を $A \text{ m}^2$ とし、スケールアップした

装置へのイオン交換樹脂供給量および燃焼量をそれぞれ w , $\Delta w \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}$ とすると, 式 (4.65) は次式のように書き表せる。

$$\frac{k_{ap}/A^{1/3}}{3(1000w)^{1/3}} t = 1 - \left(1 - \frac{\Delta w}{w}\right)^{1/3} \quad (4.66)$$

ここで, $k_{ap}' \equiv k_{ap}/A^{1/3}$ (4.67)

と定義すると, 炉内温度 650°C , 空塔速度 $5.45 \times 10^{-2} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ における陽イオン, 陰イオン交換樹脂に対して, それぞれ $k_{ap}' = 7.25 \times 10^{-2}$, 8.71×10^{-2} が得られ, スケールアップした装置での総括反応速度を次式で評価することができる。

$$\frac{k_{ap}'}{3(1000w)^{1/3}} t = 1 - \left(1 - \frac{\Delta w}{w}\right)^{1/3} \quad (4.68)$$

ただし, 上式の適用範囲は, 熱分解・燃焼炉内におけるイオン交換樹脂濃度が飽和に達するまでの範囲に限られる。

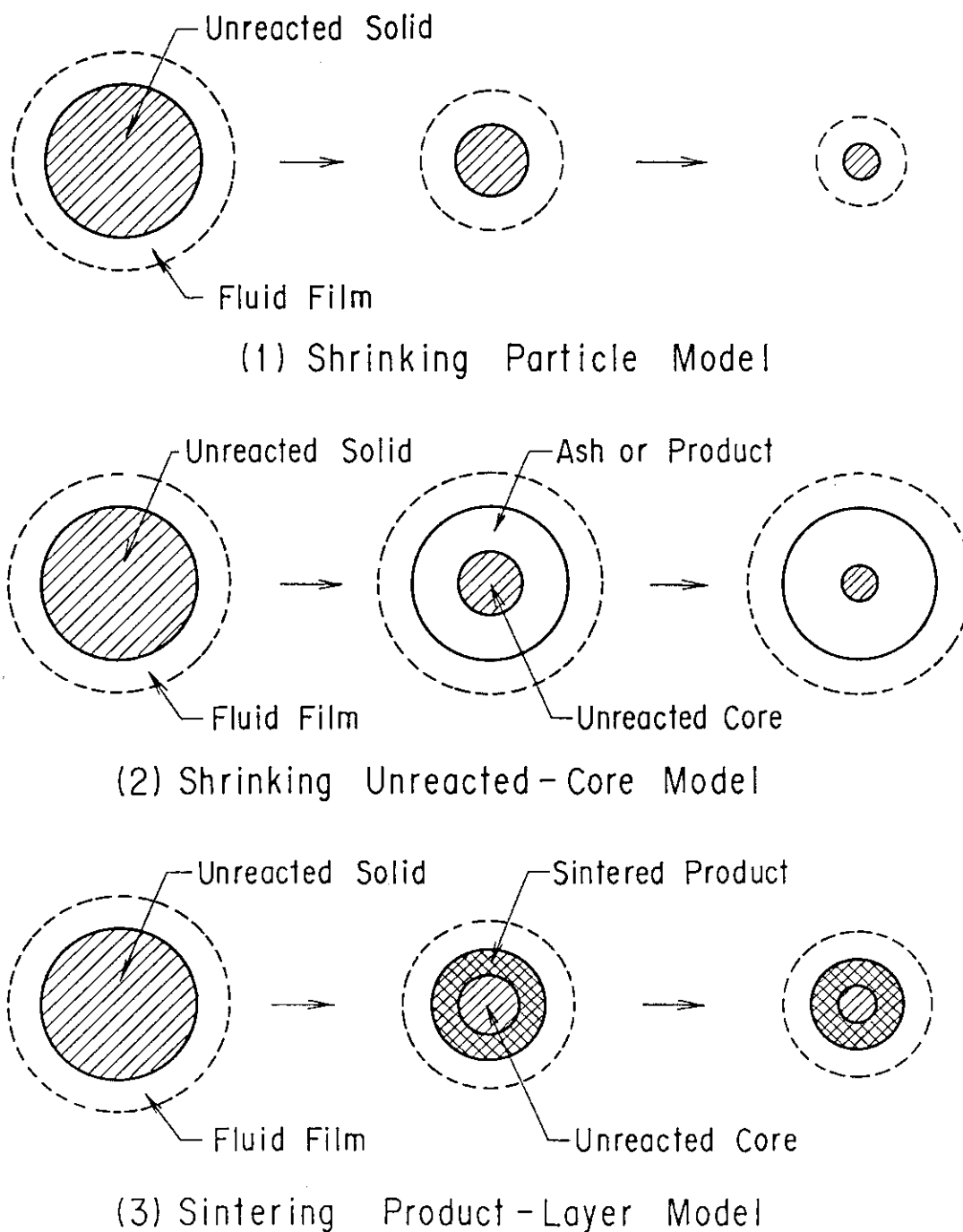


Fig. 4.1 Classification of Gas-Solid Reactions of Nonporous Solids

{ Three types of reactions according to the geometry that the system exhibits. }

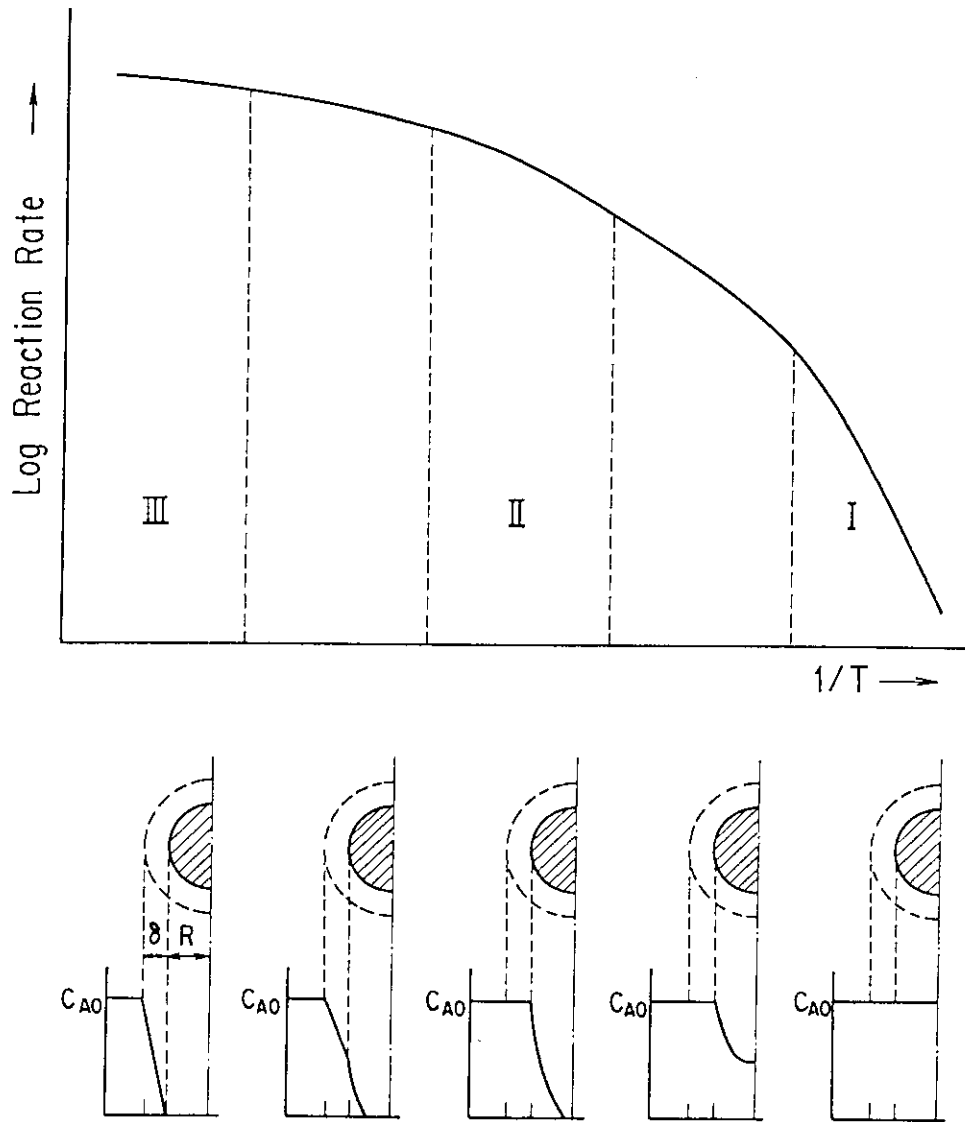


Fig. 4.2 Kinetic Regimes for Gasification of Porous Solid

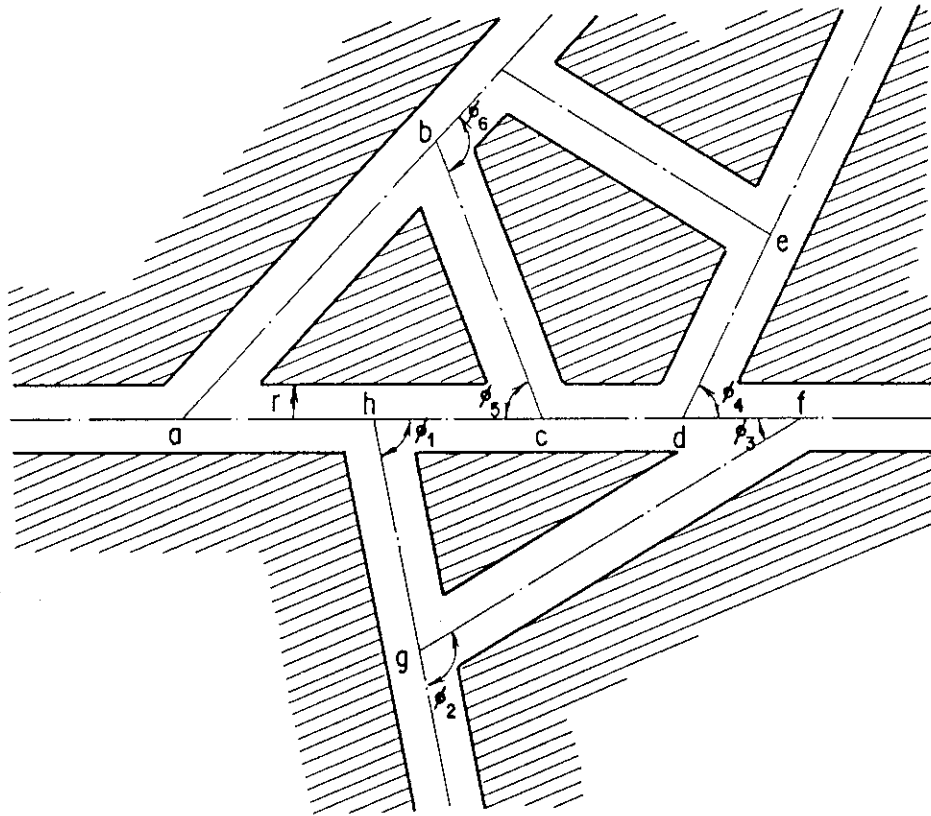


Fig. 4.3 Model of Porous Solid With Random-Pore Intersections²²⁾

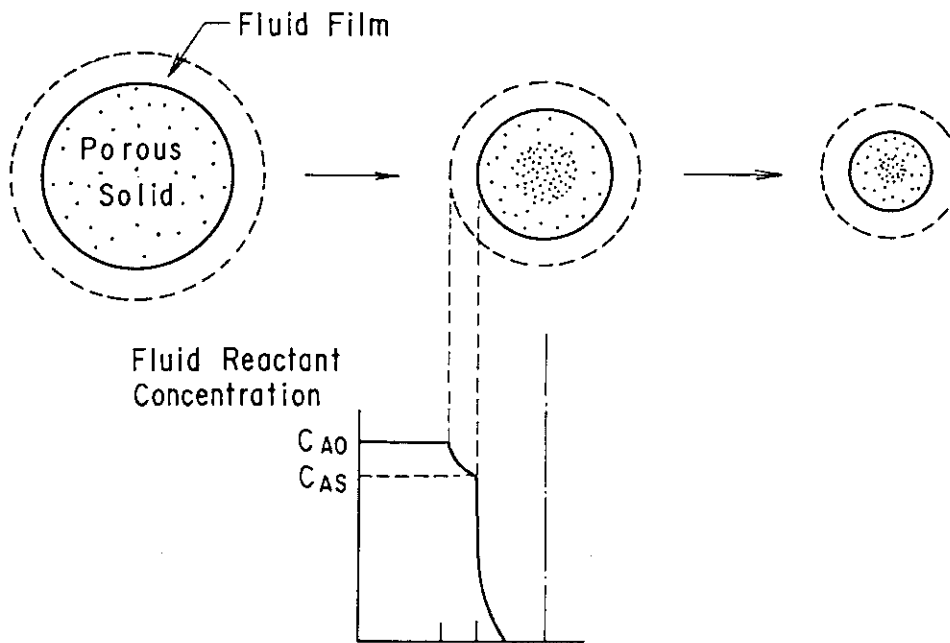
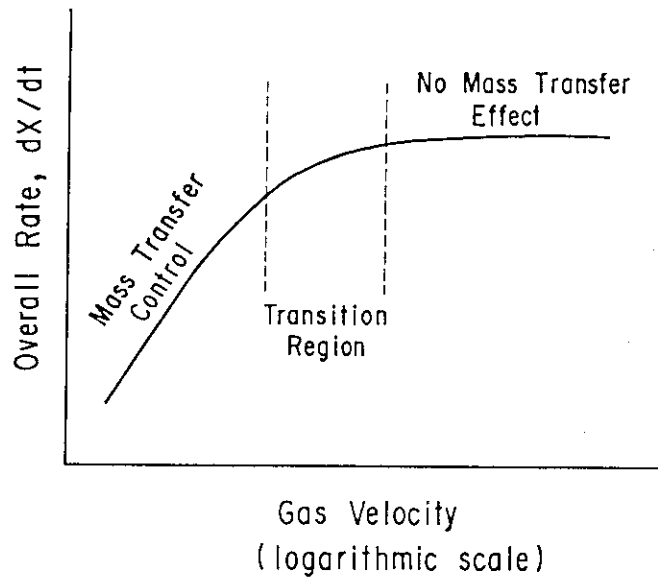
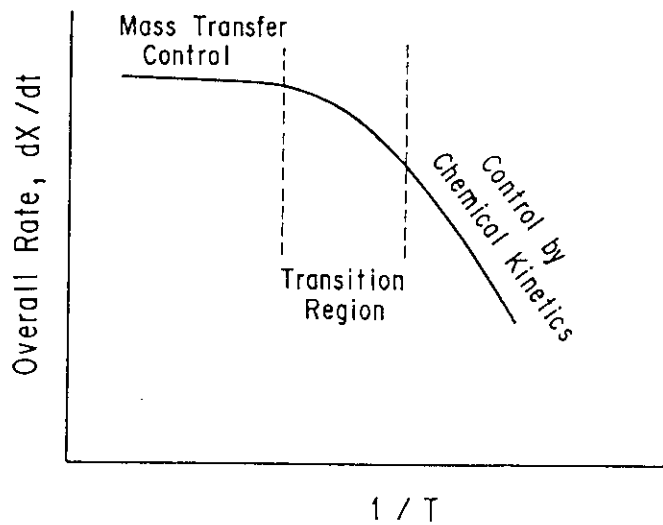


Fig. 4.4 Gasification of Porous Solid Under Conditions Where the External Dimensions of the Particle Shrink¹⁷⁾



(1) The Minimization of External Mass Transfer Effect by Operation at High Gas Velocities



(2) The Minimization of External Mass Transfer Effect by Operation at Lower Temperatures

Fig. 4.5 The Minimization of External Mass Transfer Effects¹⁷⁾

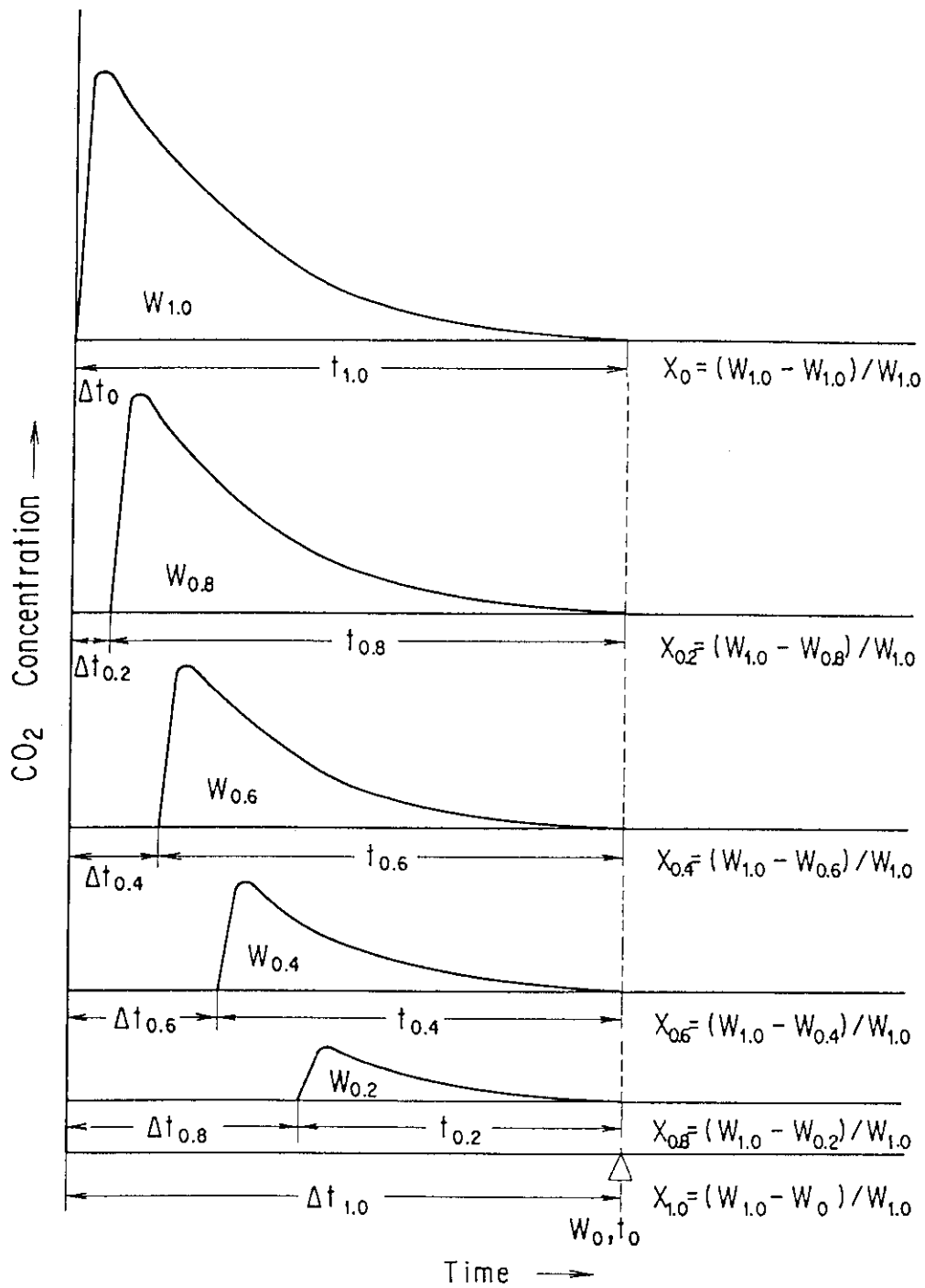


Fig. 4.6 Method for Overall Reaction Rate Analysis of Ion Exchange Resins

[Where, W is the weight of the resins fed to the incinerator, t the time for complete combustion, and X the overall extent of reaction.]

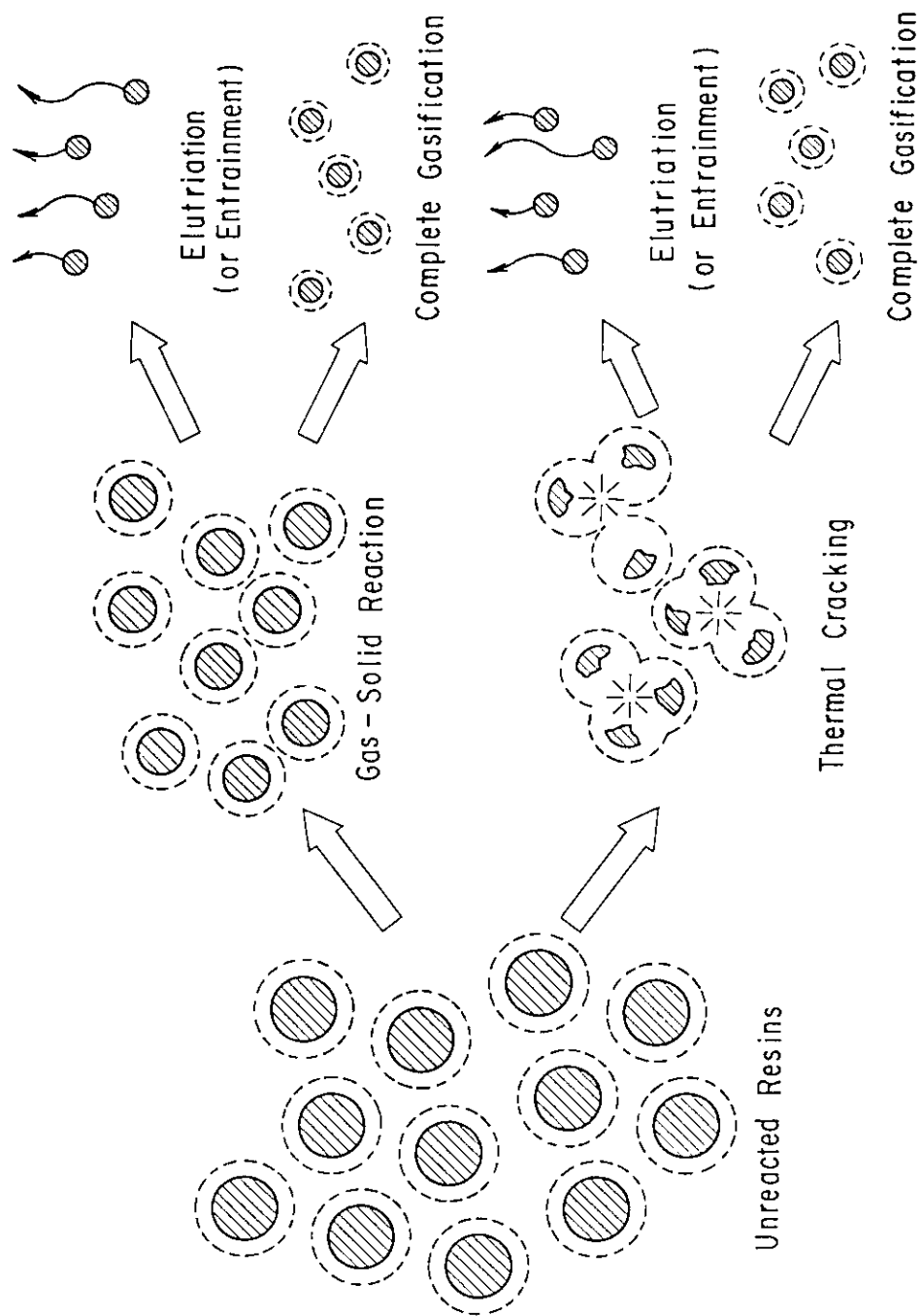


Fig. 4.7 Behavior of Ion Exchange Resins in the Course of Reaction

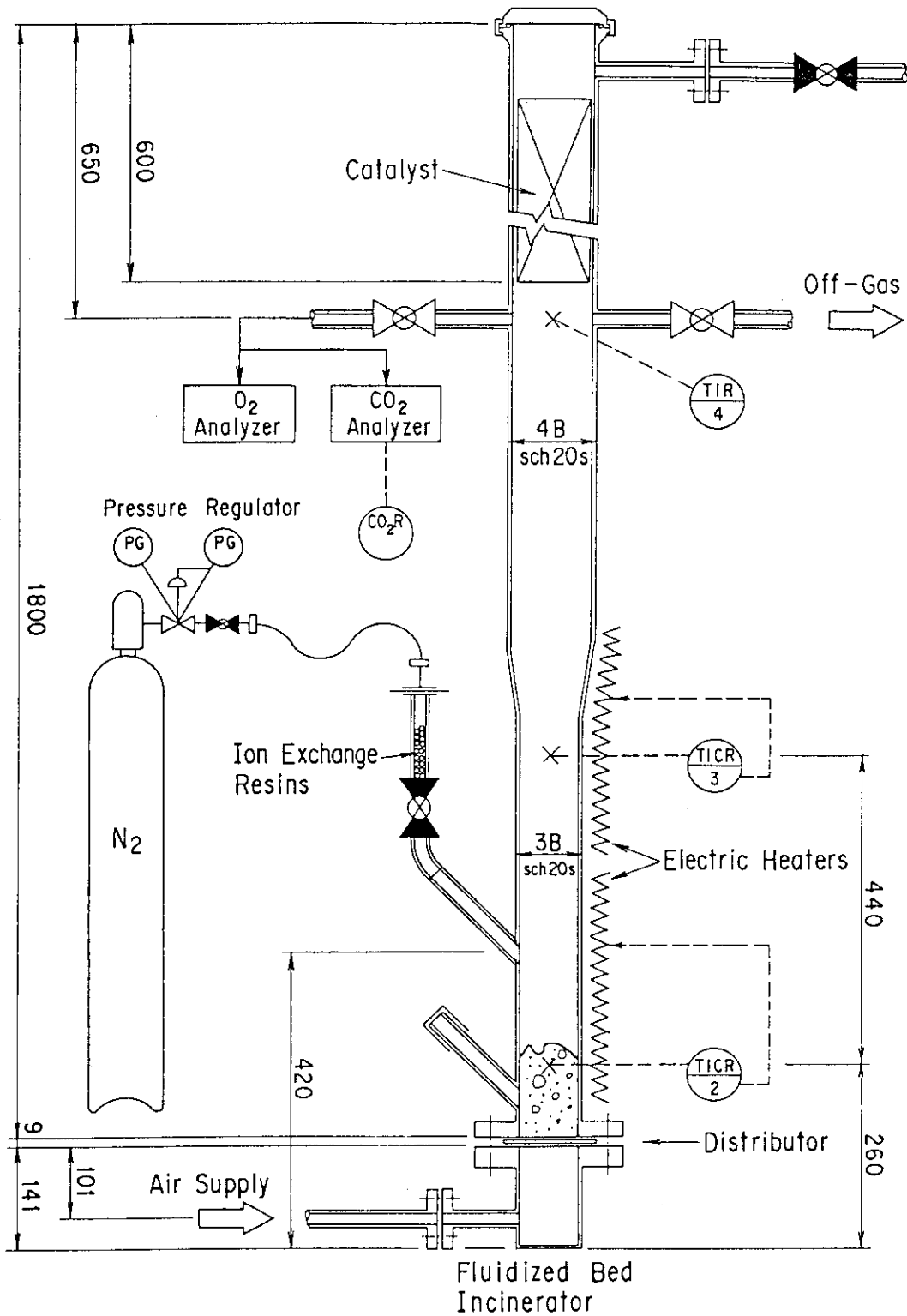


Fig. 4.8 Modification of Fluidized Bed Incinerator
 [Dimensions are in millimetres.]

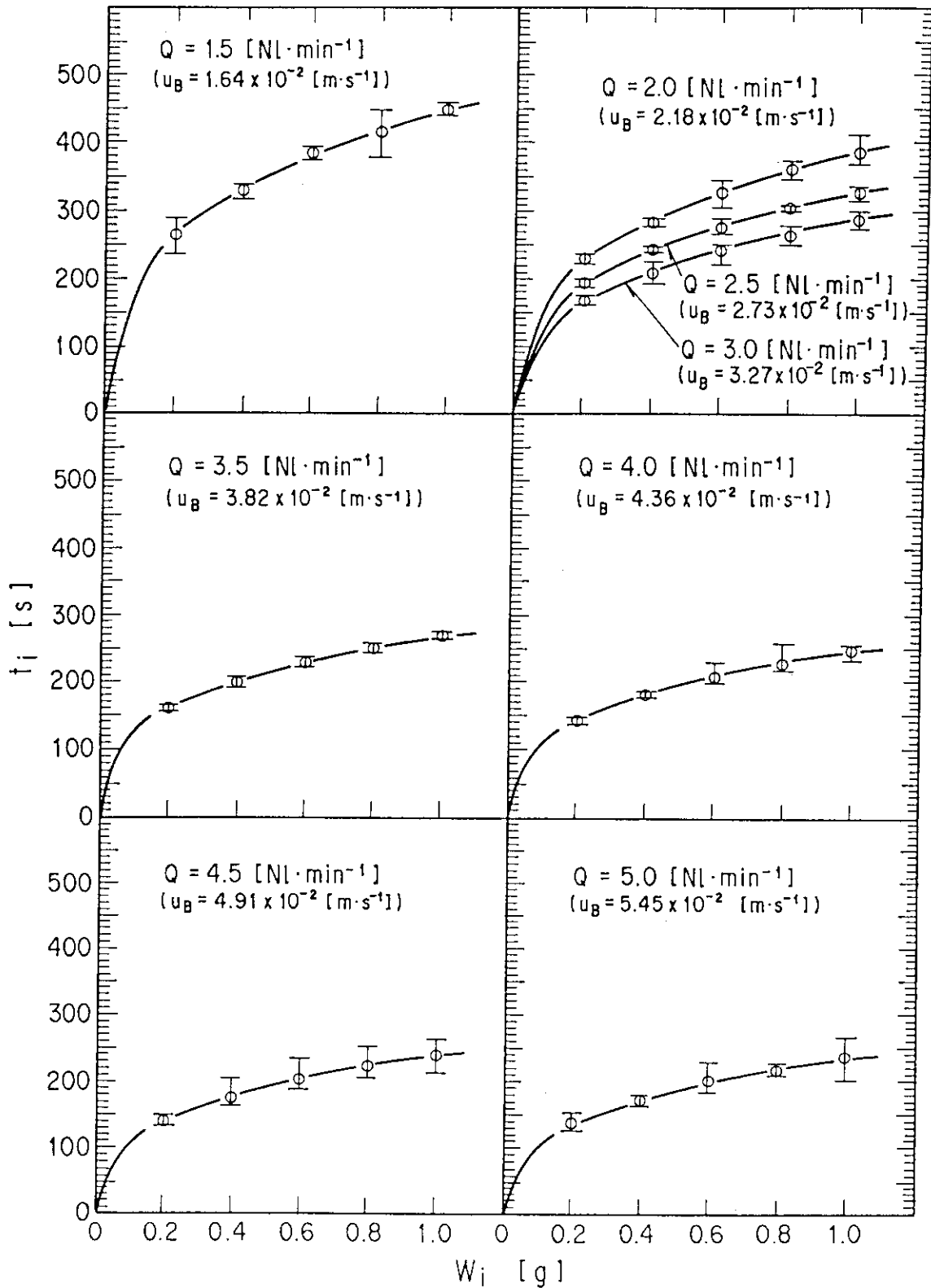


Fig. 4.9 t_i Versus W_i of DIAION SK 1B at Temperature of 650°C,
and Bed Velocity of $1.64 \times 10^{-2} \sim 5.45 \times 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

[Where, W_i is the weight of the resins fed to the incinerator,
and t_i the time for complete combustion.]

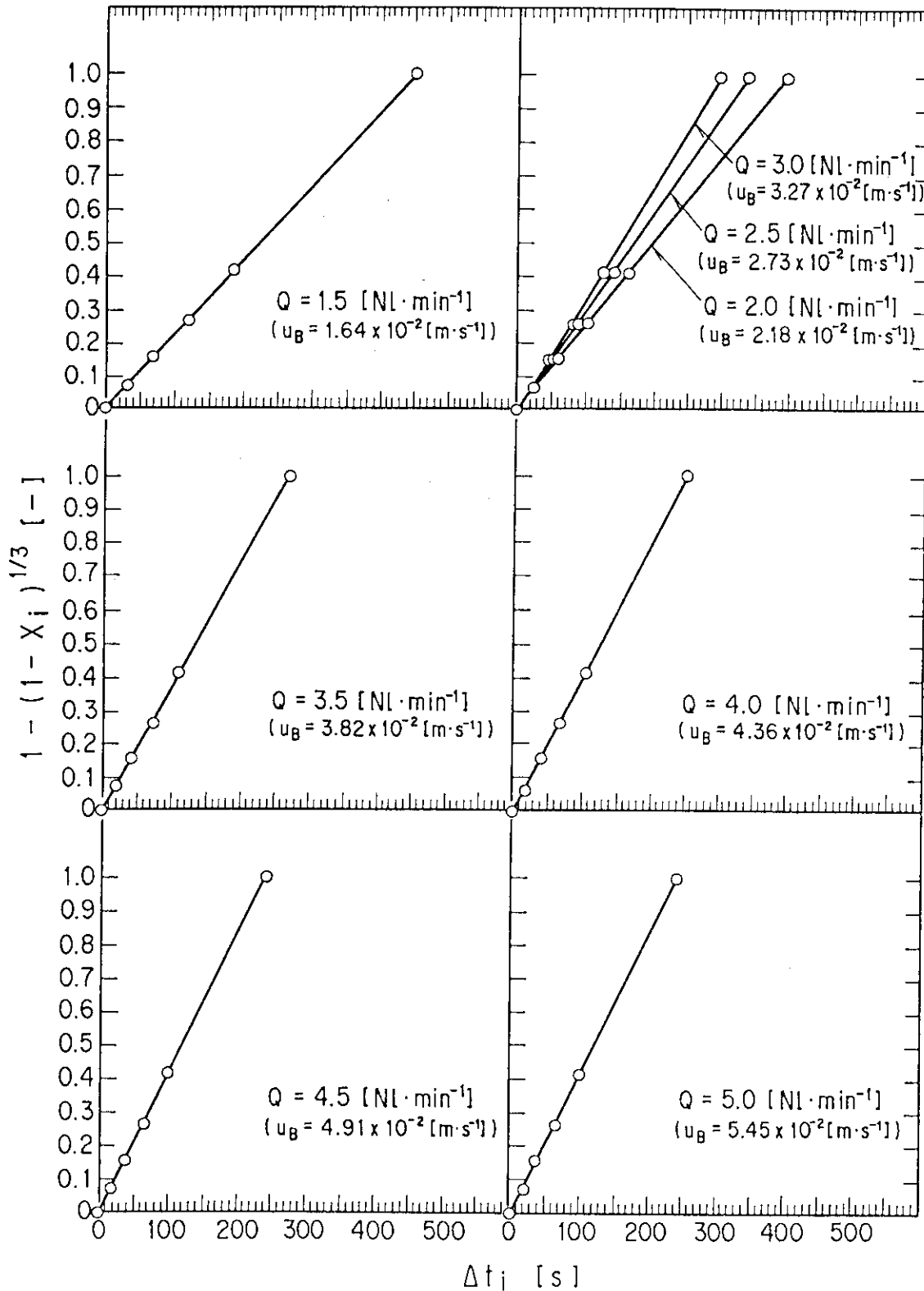


Fig. 4.10 $1 - (1 - X_i)^{1/3}$ Versus Δt_i of DIAION SK 1B at Temperature of 650°C, and Bed Velocity of $1.64 \times 10^{-2} \sim 5.45 \times 10^{-2}$ m·s⁻¹

[Where, Δt_i is the time required for combustion of X_i , which is the overall extent of reaction.]

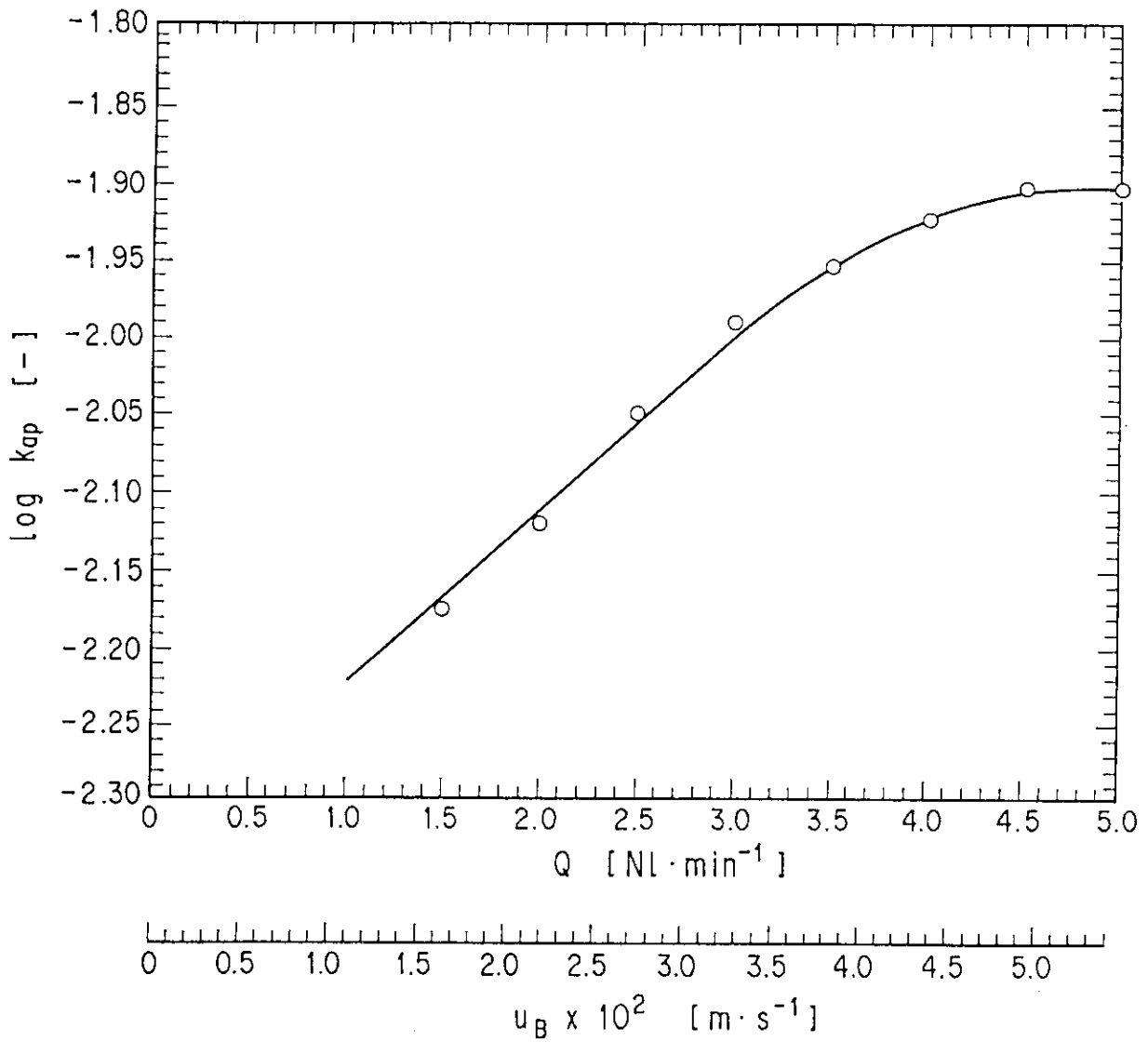


Fig. 4.11 $\log k_{ap}$ Versus u_B of DIAION SK 1B at Temperature of 650°C, and Bed Velocity Below $5.45 \times 10^{-2} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

{ Where, u_B is the bed velocity, and K_{ap} is the apparent reaction rate constant. }

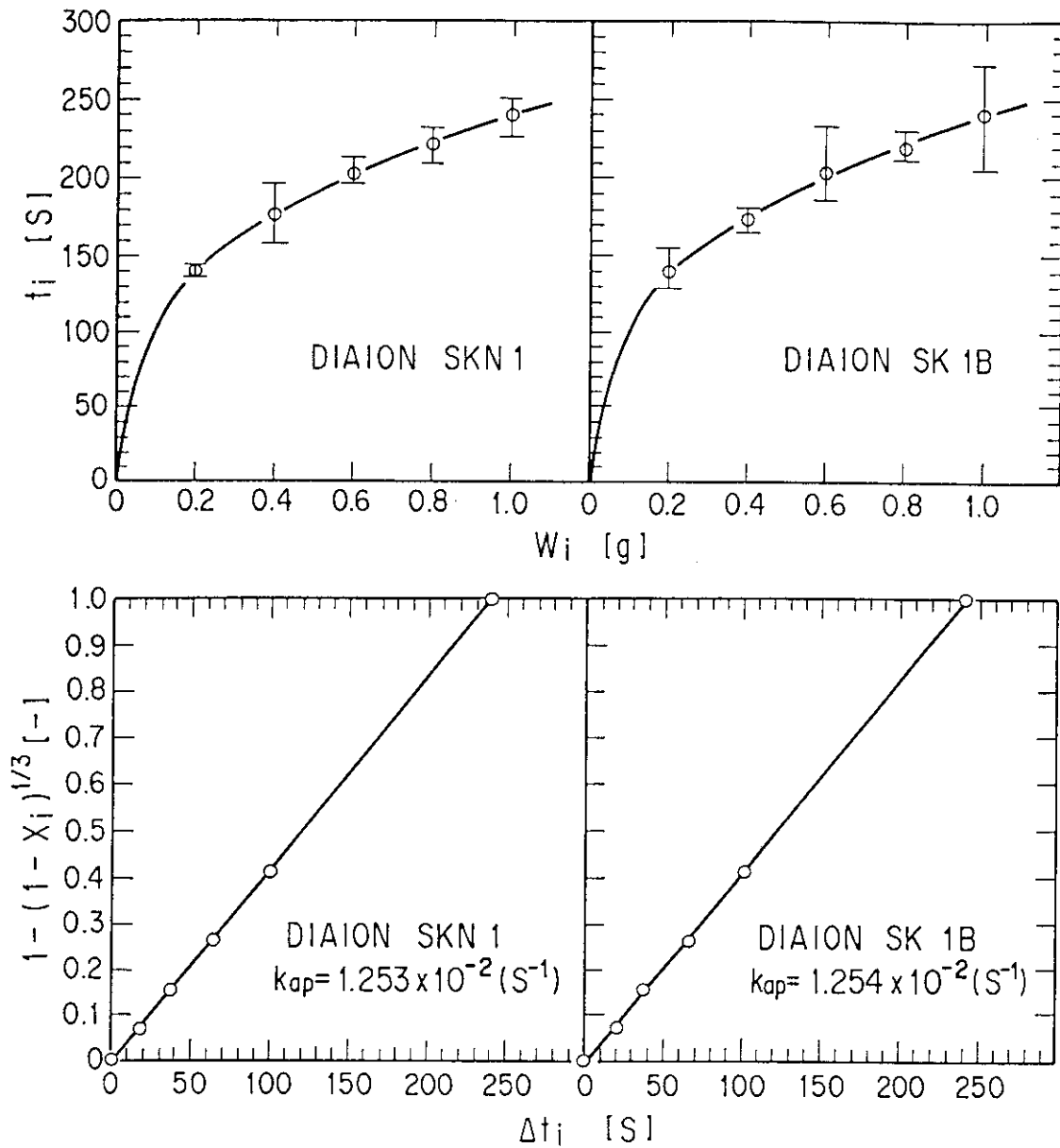


Fig. 4.12 Comparison of Apparent Reaction Rate Constant of DIAION SKN 1 and DIAION SK 1B at Temperature of 650°C, and Bed Velocity of $5.45 \times 10^{-2} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

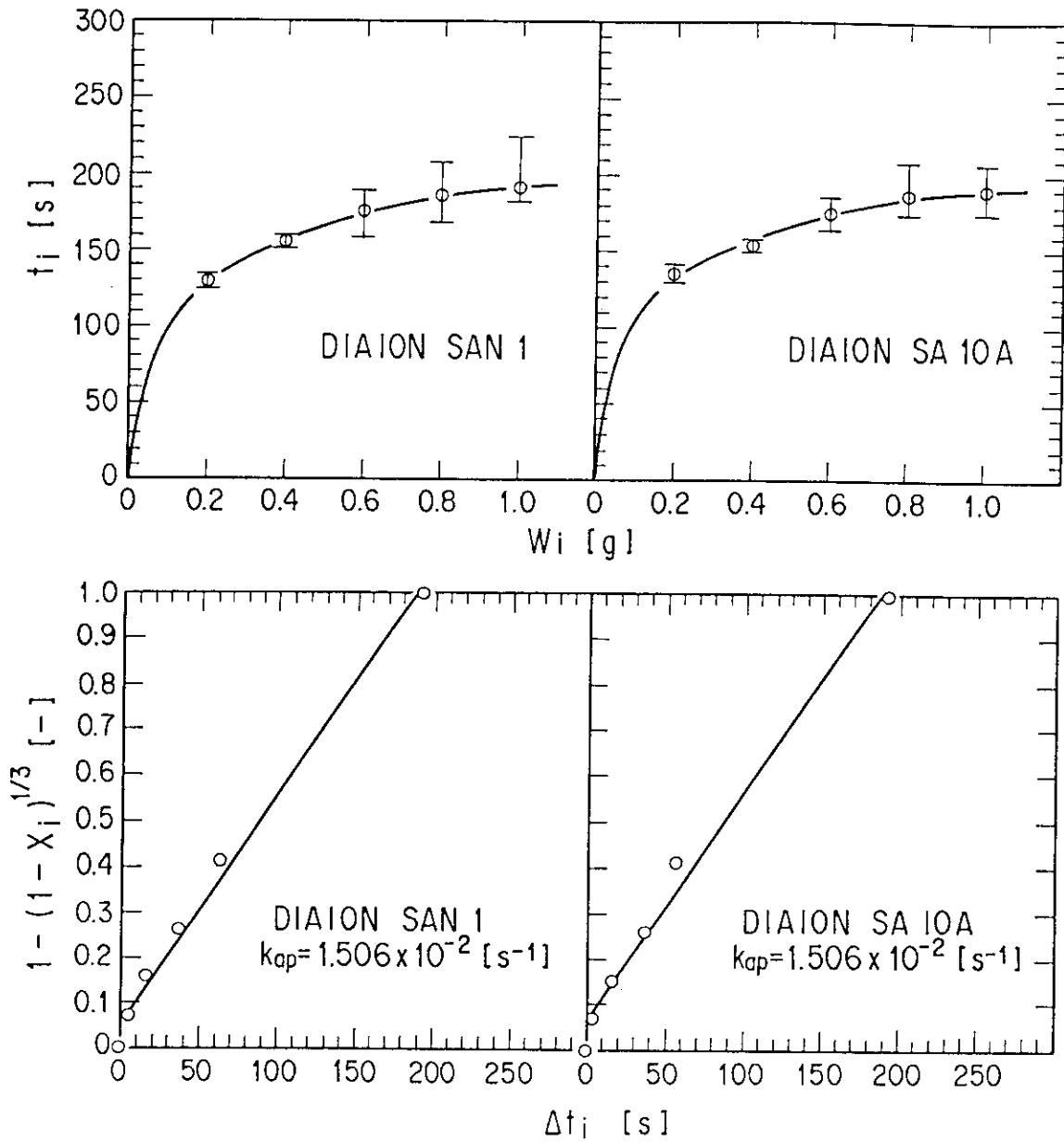


Fig. 4.13 Comparison of Apparent Reaction Rate Constant of DIAION SAN 1 and DIAION SA 10A at Temperature of 650°C, and Bed Velocity of $5.45 \times 10^{-2} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

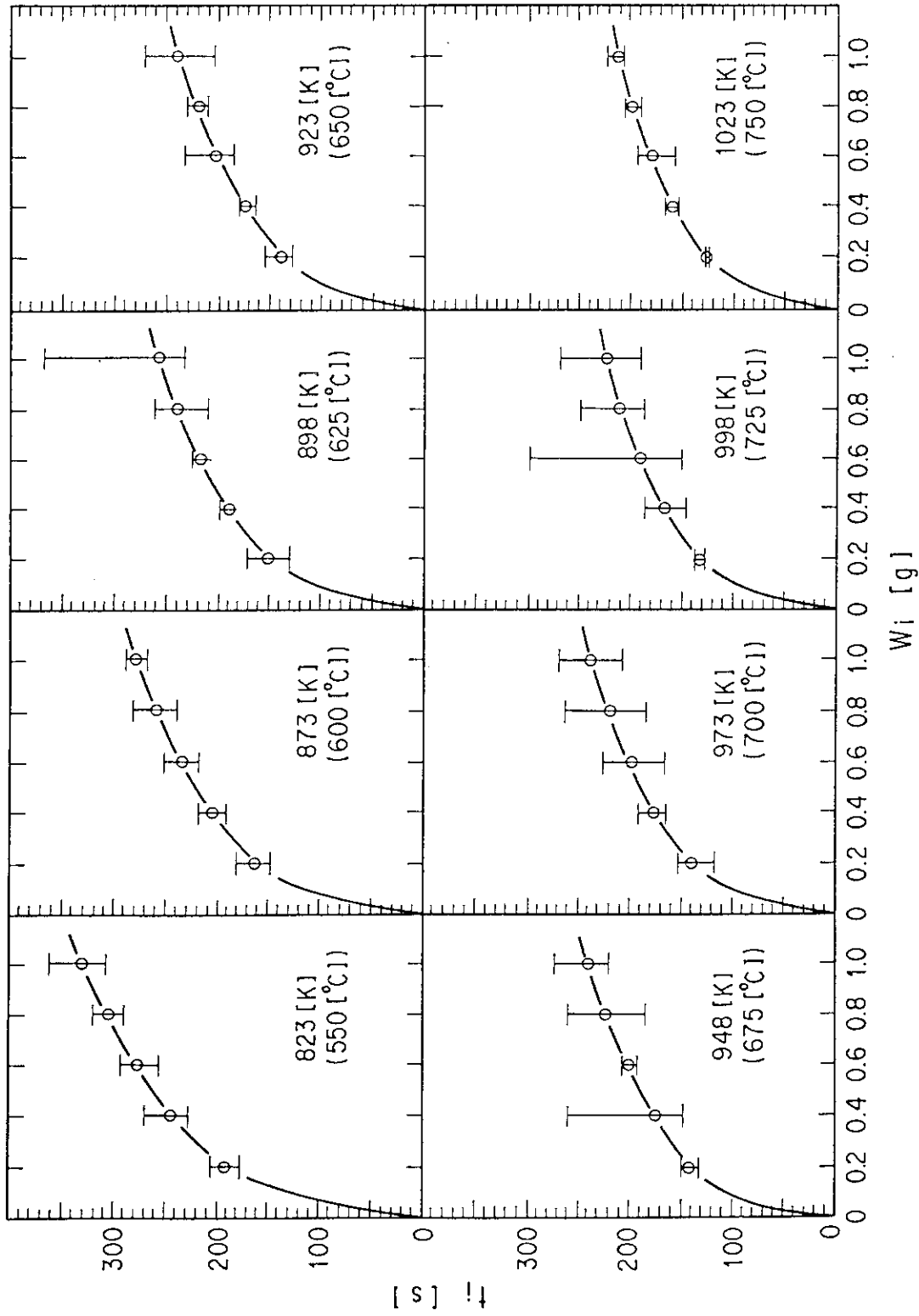


Fig. 4.14 t_i Versus W_i of DIAION SK 1B at Temperature of 550 ~ 750°C, and Air Flow Rate of 5.0NL·min⁻¹
 { where, W_i is the weight of the resins fed to the incinerator, and t_i the time }
 for complete combustion.

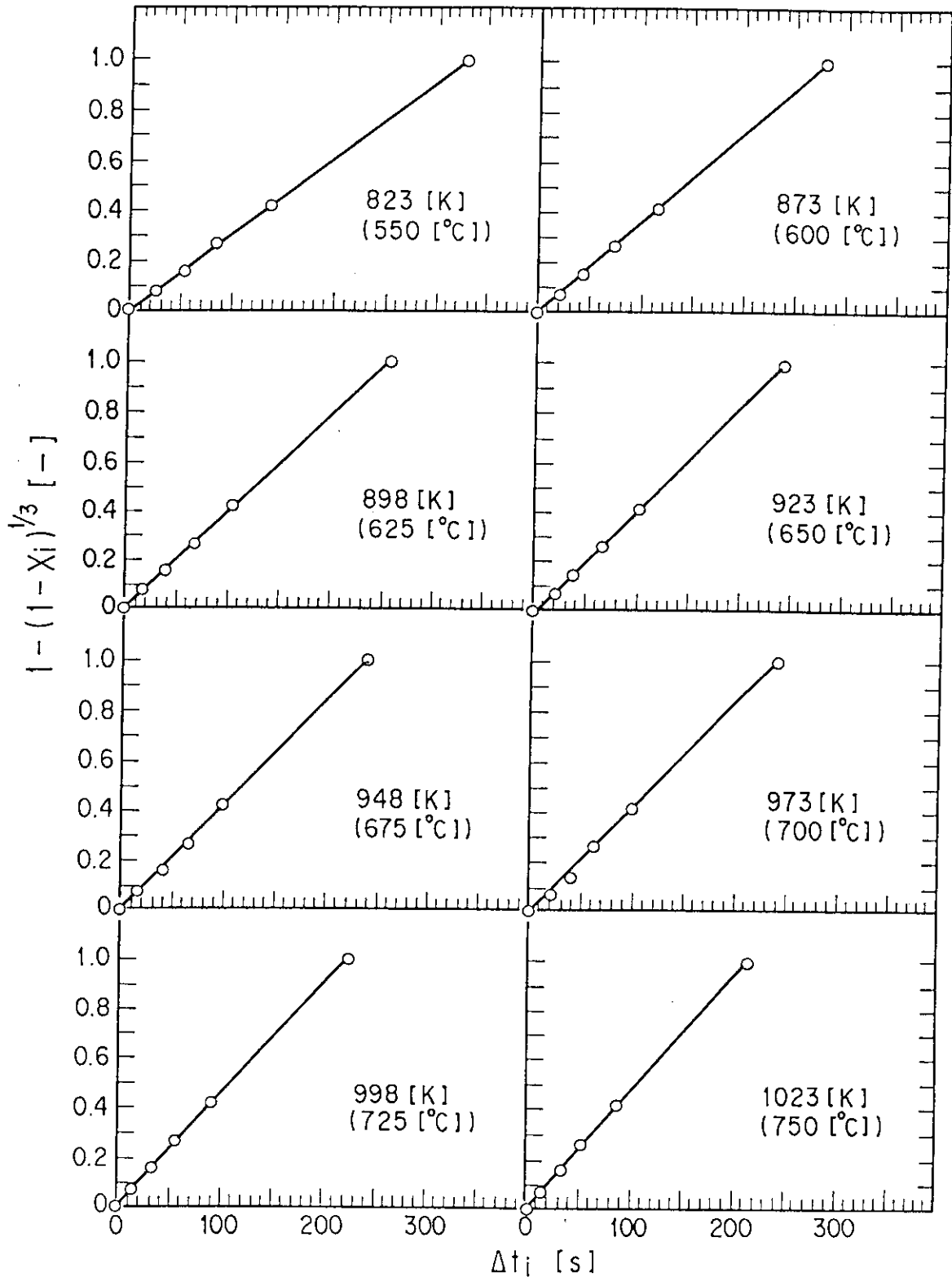


Fig. 4.15 $1 - (1 - X_i)^{1/3}$ Versus Δt_i of DIAION SK 1B at Temperature of 550 ~ 750°C, and Air Flow Rate of $5.0 \text{ Nl} \cdot \text{min}^{-1}$

[Where, Δt_i is the time required for combustion of X_i ,
 which is the overall extent of reaction.]

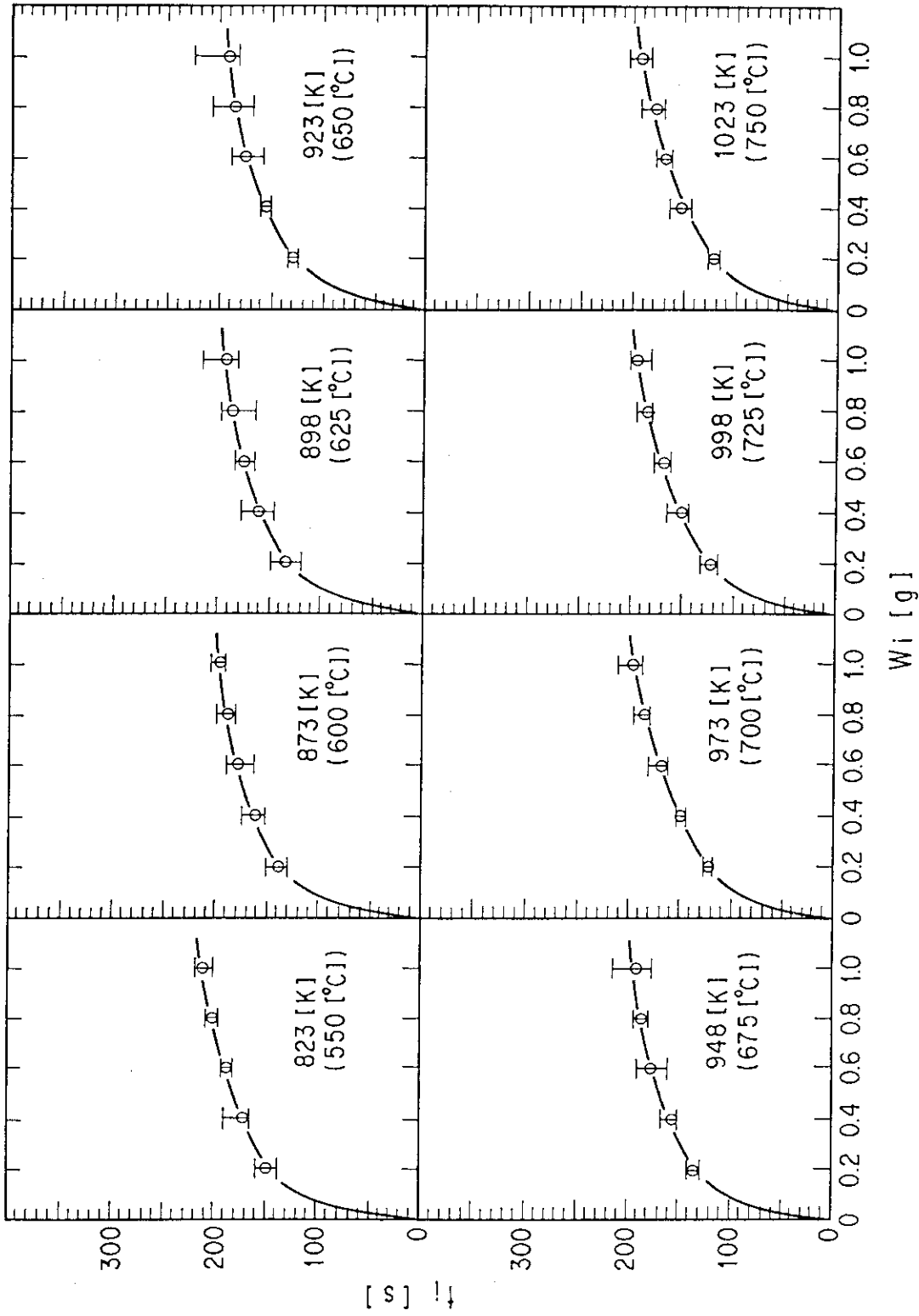


Fig. 4.16 t_i Versus W_i of DIAION SAN 1 at Temperature of 550 ~ 750°C, and Air Flow Rate of 5.0NL·min⁻¹

[Where, W_i is the weight of the resins fed to the incinerator, and t_i the time]
 for complete combustion.

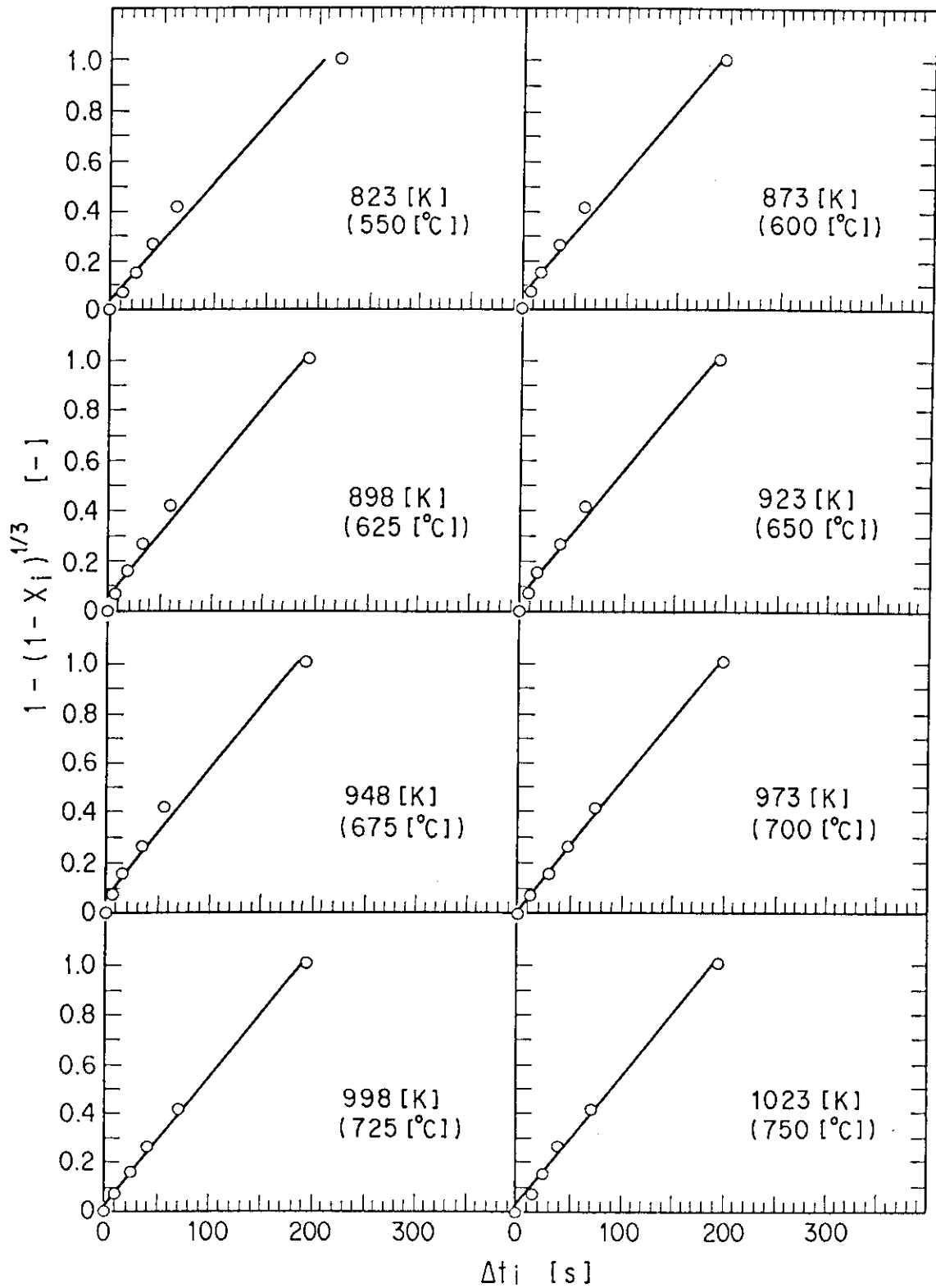


Fig. 4.17 $1 - (1 - X_i)^{1/3}$ Versus Δt_i of DIAION SAN 1 at Temperature of 550 ~ 750°C, and Air Flow Rate of 5.0Nl·min⁻¹

[Where, Δt_i is the time required for combustion of X_i ,
 which is the overall extent of reaction.]

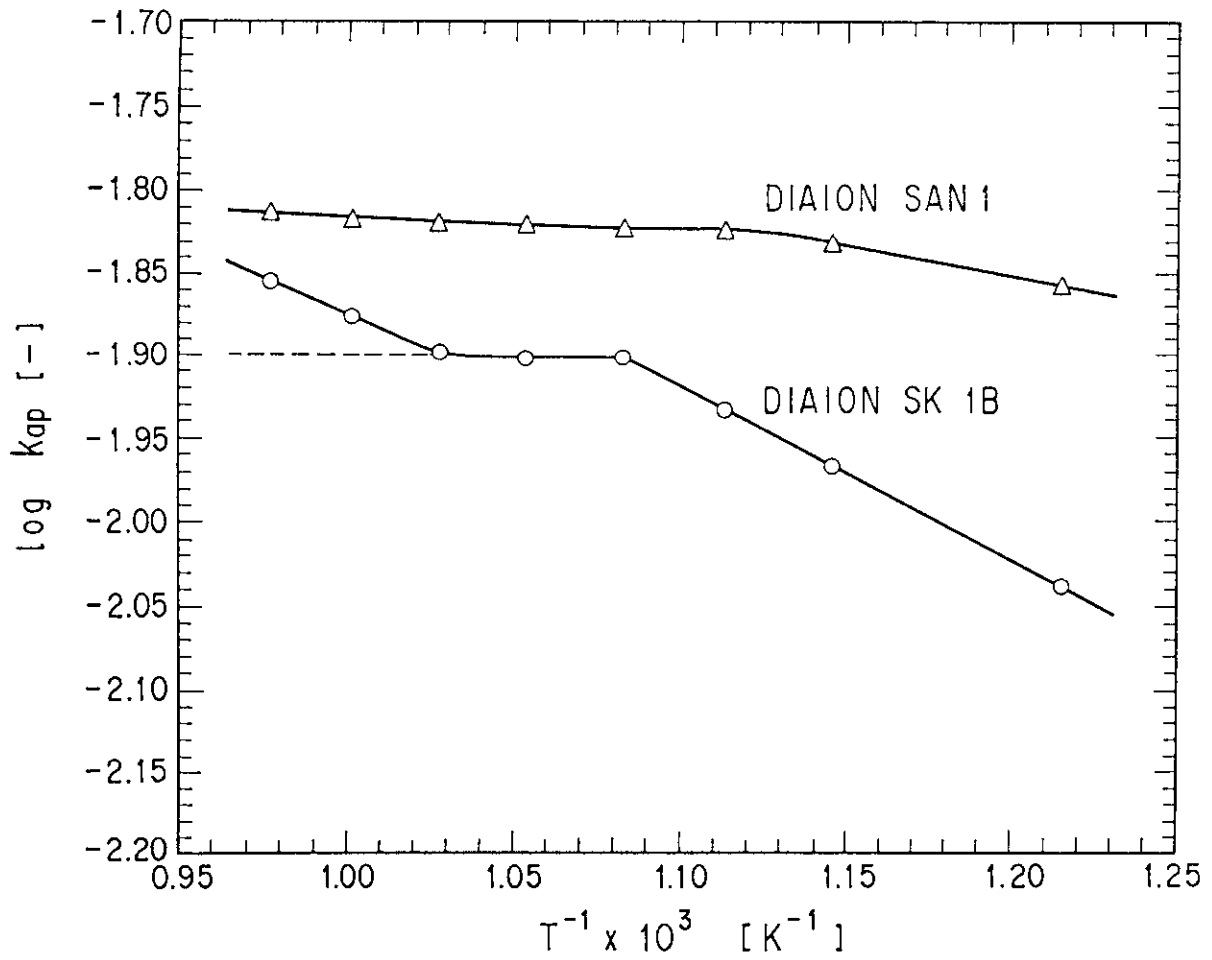


Fig. 4.18 Arrhenius Plot of DIAION SK 1B and DIAION SAN 1 at
Air Flow Rate of $5.0 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$

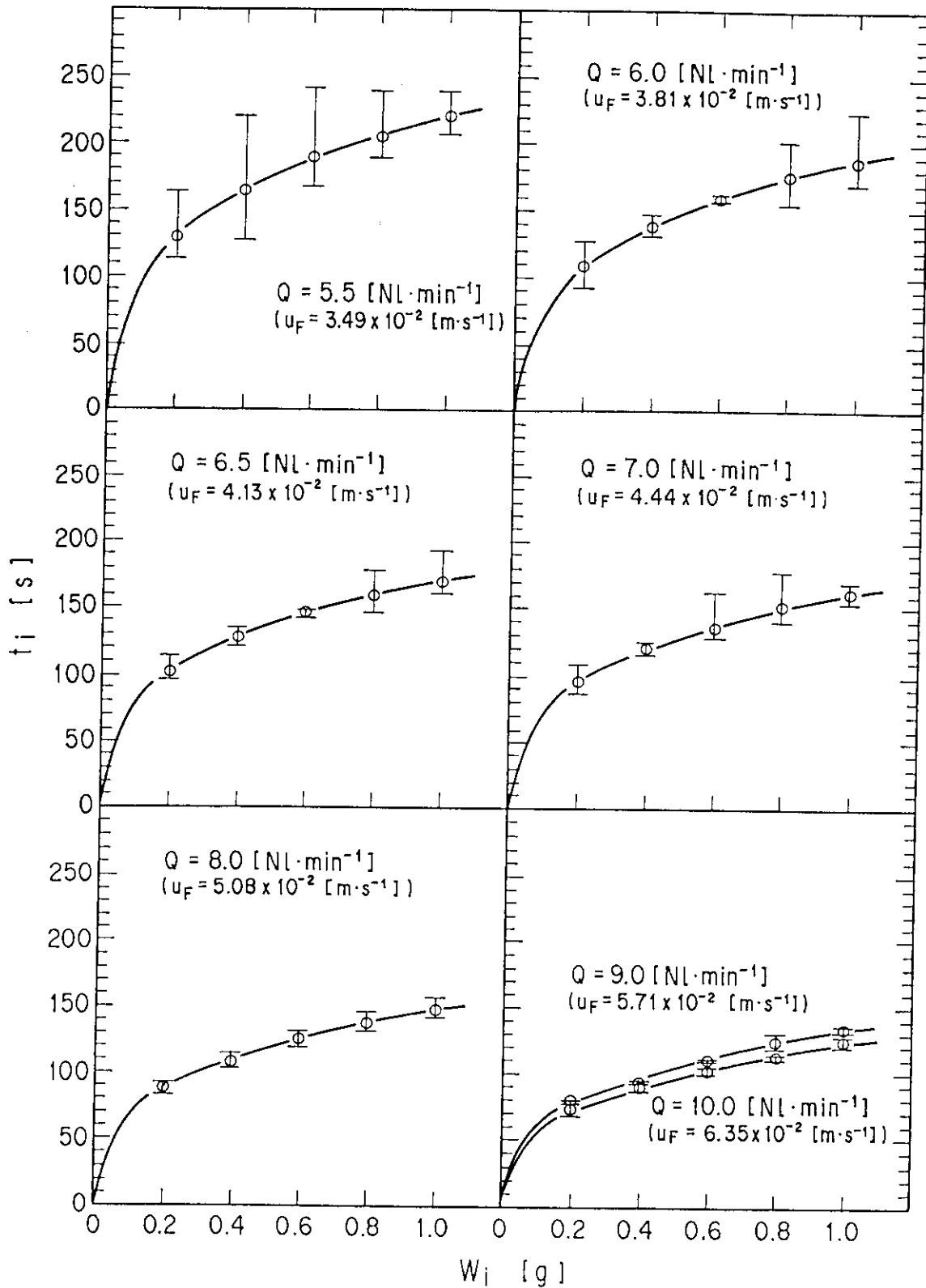


Fig. 4.19 t_i Versus W_i of DIAION SK 1B at Temperature of 650°C, and Free Board Velocity Above $3.49 \times 10^{-2} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

[Where, W_i is the weight of the resins fed to the incinerator, and t_i the time for complete combustion.]

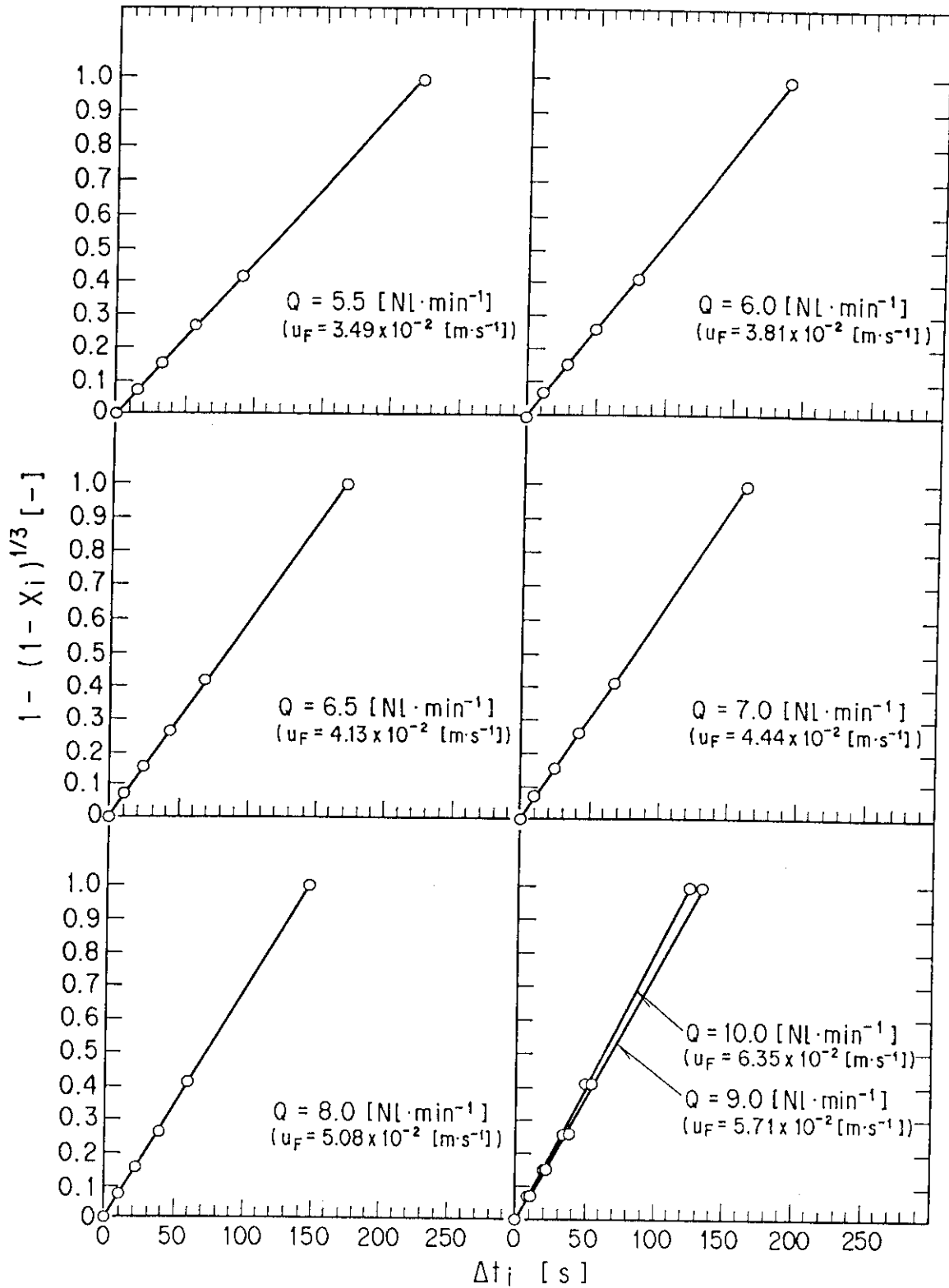


Fig. 4.20 $1 - (1 - X_i)^{1/3}$ Versus Δt_i of DIAION SK 1B at Temperature of 650°C, and Free Board Velocity Above $3.49 \times 10^{-2} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

[Where, Δt_i is the time required for combustion of X_i ,
which is the overall extent of reaction.]

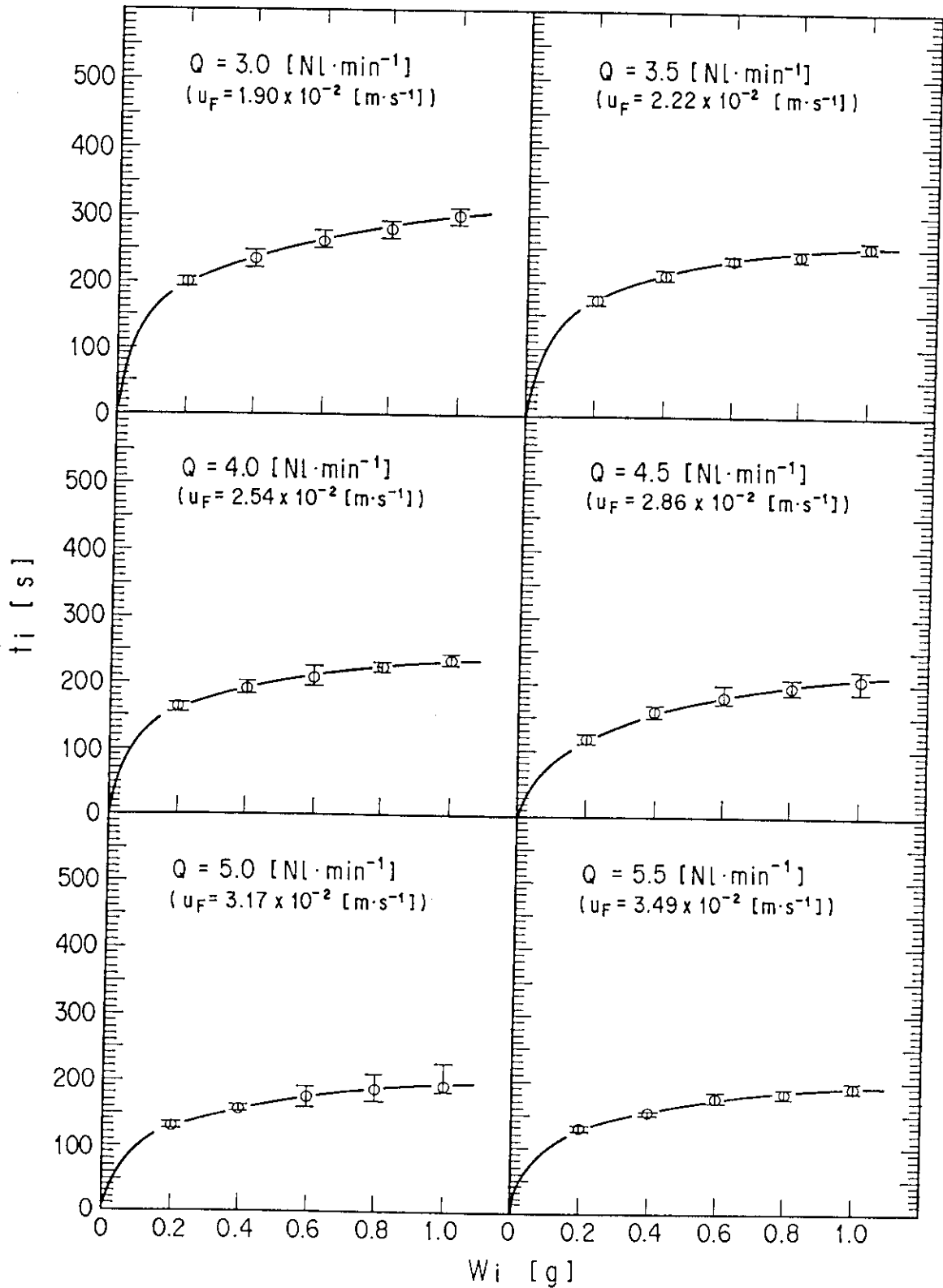


Fig. 4.21 t_i Versus W_i of DIAION SAN 1 at Temperature of 650°C, and Free Board Velocity Above 1.90×10^{-2} m·s⁻¹

[Where, W_i is the weight of the resins fed to the incinerator, and t_i the time for complete combustion.]

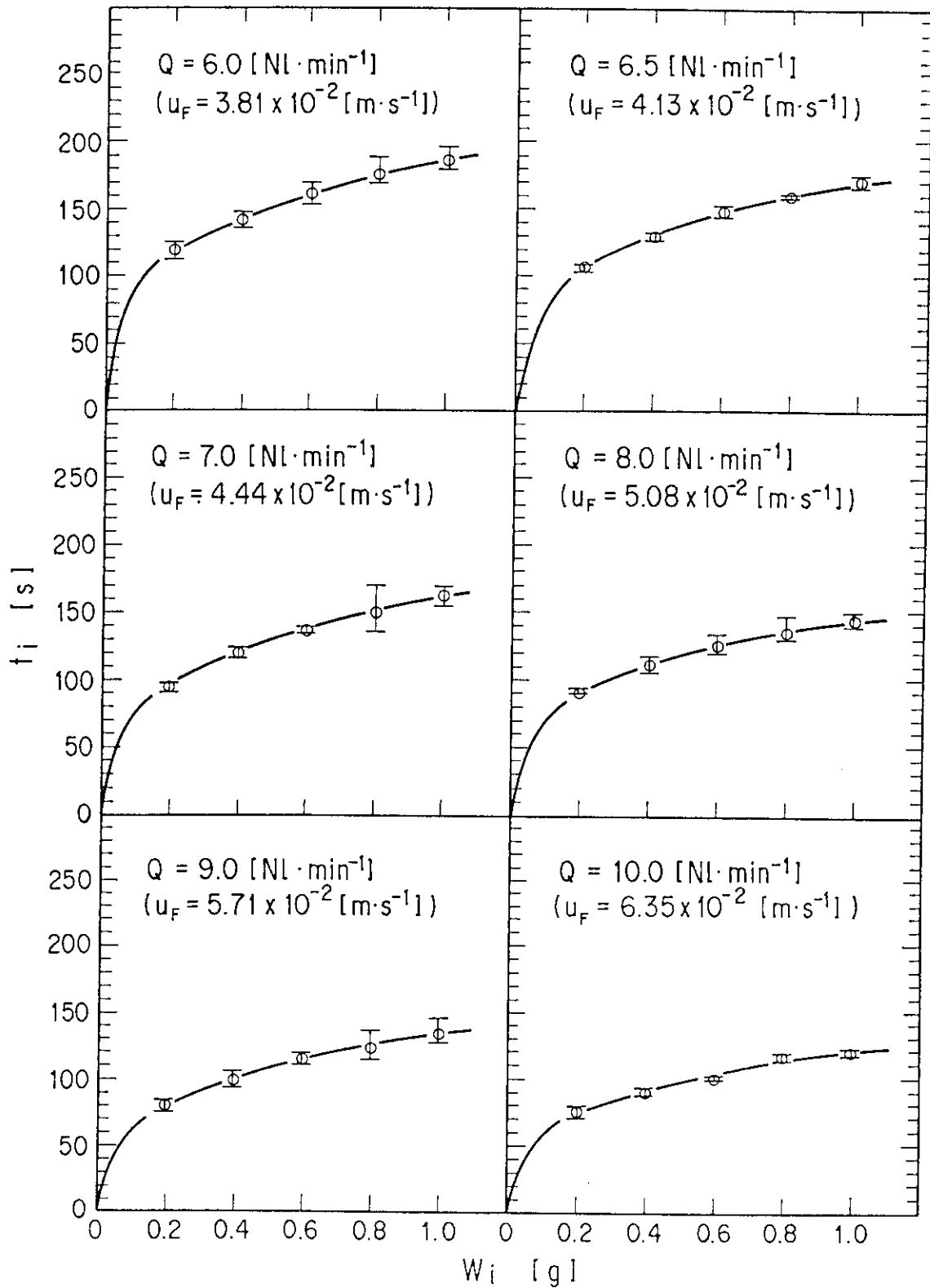


Fig. 4.21 (Continued)

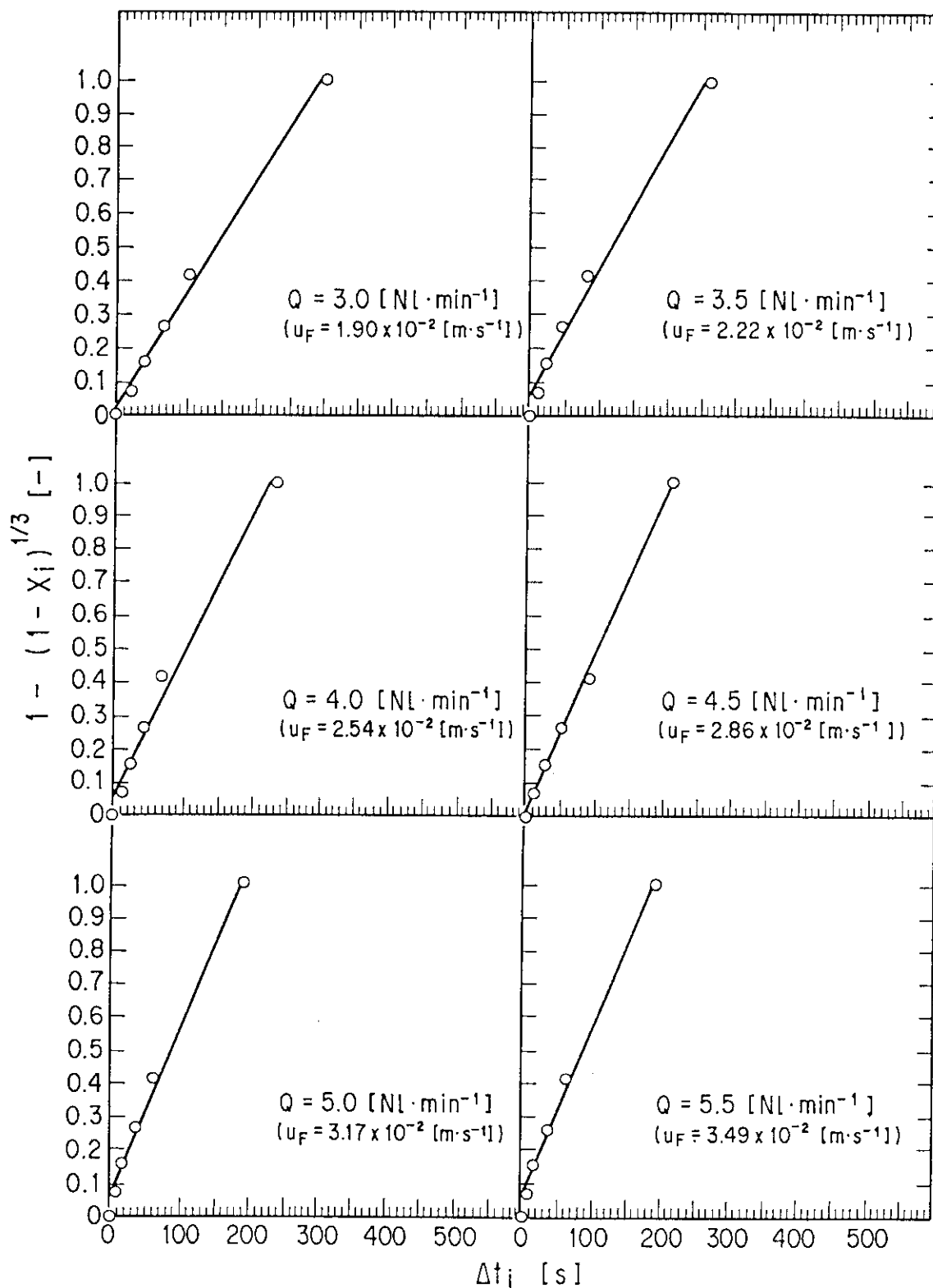


Fig. 4.22 $1 - (1 - X_i)^{1/3}$ Versus Δt_i of DIAION SAN 1 at Temperature of 650°C, and Free Board Velocity Above 1.90×10^{-2} m·s⁻¹

[Where, Δt_i is the time required for combustion of X_i ,
 which is the overall extent of reaction.]

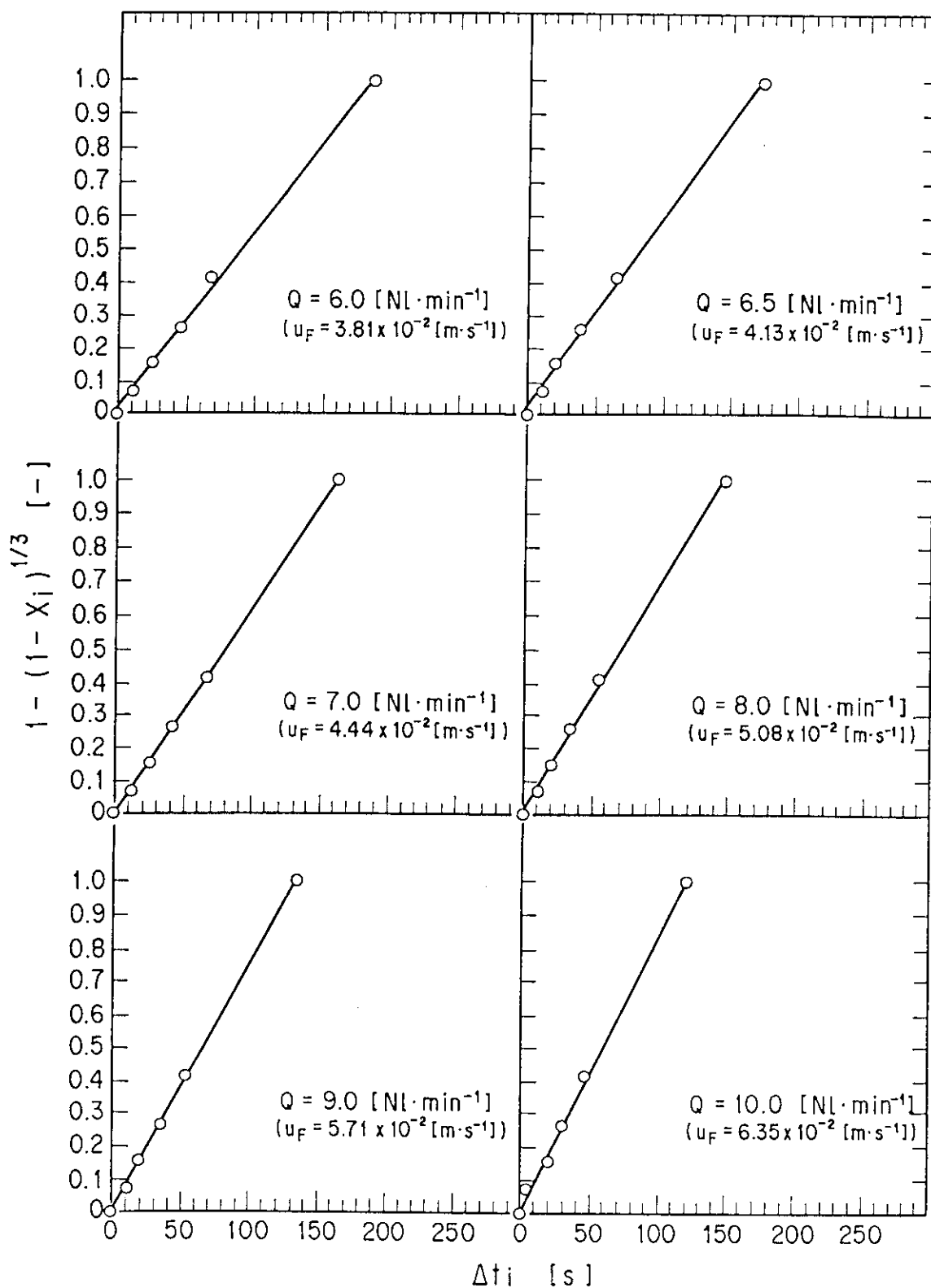


Fig. 4.22 (Continued)

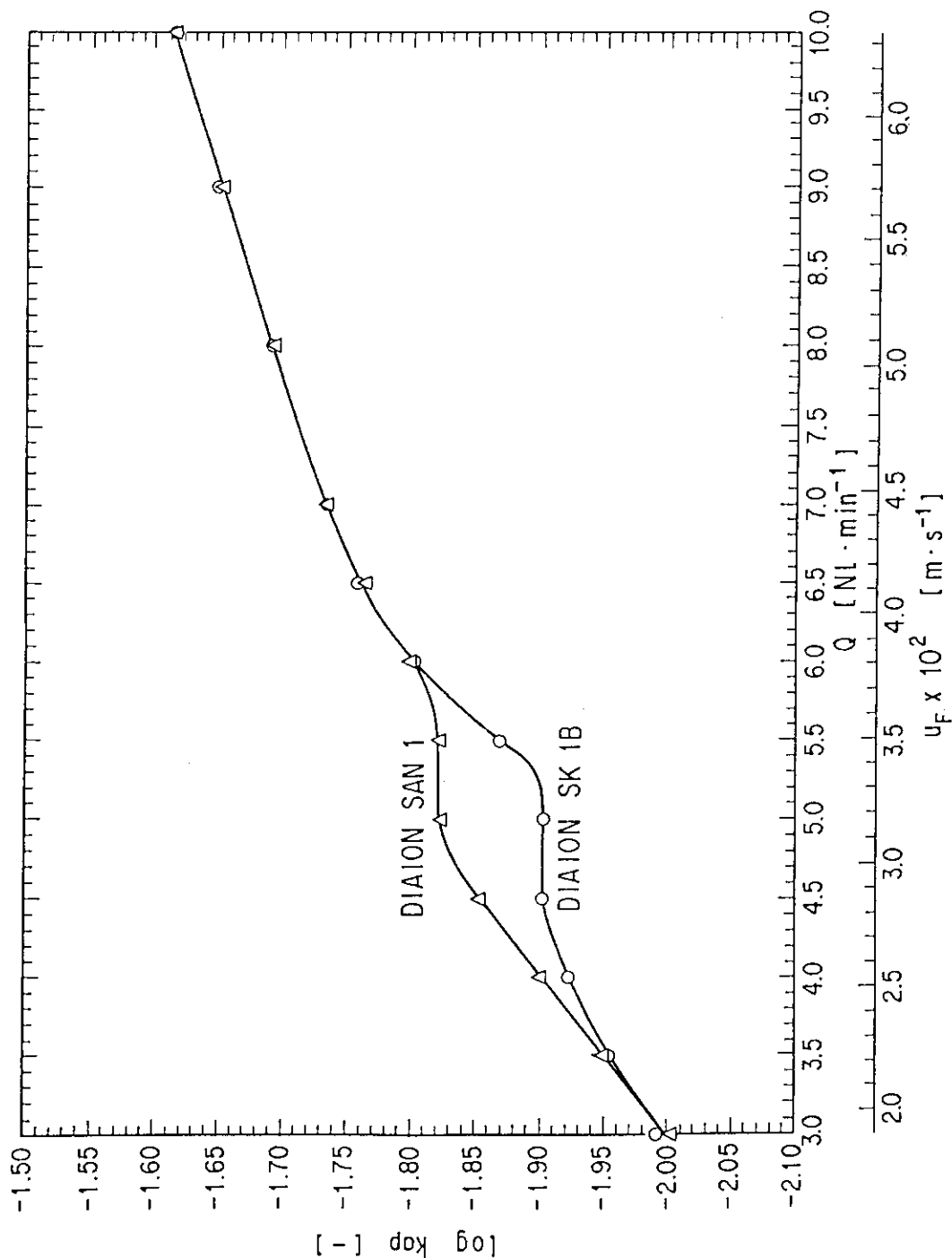


Fig. 4.23 $\log k_{ap}$ versus u_F of DIAION SK 1B and DIAION SAN 1 at Temperature of 650°C, and Free Board Velocity Above $1.90 \times 10^{-2} \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$

[Where, u_F is the free board velocity, and K_{ap} is the apparent reaction rate constant.]

5. 結 論

酸化銅触媒を備えた流動層式焼却炉にてイオン交換樹脂の効率的処理を行うに当たっては、流動層部および触媒反応部それぞれについての処理能力を把握しておくことが重要となる。流動層部からのススの飛び出し量が触媒反応部における処理能力を上回るときには、必然的にススの抑制は不可能となる。従って、まず流動層部における処理能力を把握し、触媒反応部への入力条件を明確にしておく必要がある。

今回の実験では、流動層部におけるイオン交換樹脂の燃焼速度の把握を主眼とした。流動層装置を取り扱う上で、まず知っておかなければならない重要な因子は、流動化開始速度 u_{mf} である。従って、燃焼速度の把握に先立ち、常温および高温における u_{mf} を実測し、以下のWen-Yu の式より求まる理論値との比較を行った。

$$u_{mf} = [\mu / (d_p \rho_f)] [(33.7^2 + 0.0408 Ar)^{1/2} - 33.7] \quad (3.10)$$

式(3.10)より求まる u_{mf} は、実測値と良い一致を示し、本式がスケールアップした装置の設計に適用できることを確認した。

これを受け、重量を変えた既知量のイオン交換樹脂を定温状態に保たれた流動層内に投げ、反応生成ガスである二酸化炭素の発生時間を測定することにより、燃焼速度の把握を行った。これより、陽イオン、陰イオン交換樹脂の燃焼反応は、いずれも 650°C 以上でガス境界内物質移動により律速されることを確認した。また、フリーボード部ガス流速を $3.36 \times 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ より大きくすると、ススの飛び出しが顕著となることを確認した。以上より、イオン交換樹脂の流動層燃焼において、ススを極力発生させない運転条件として、熱分解・燃焼炉内温度 650°C 、空塔速度 $4.91 \times 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上、フリーボード部ガス流速 $3.36 \times 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 以下を得た。

さらに、炉内温度 650°C 、空塔速度 $5.45 \times 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ における陽イオンおよび陰イオン交換樹脂に対する見かけの反応速度定数 k_{ap}' として、それぞれ 7.25×10^{-2} 、 8.71×10^{-2} を得ており、これを用いることにより、スケールアップした装置における総括反応速度を次式にて評価できる見通しを得た。

$$\frac{k_{ap}'}{3(1000w)^{1/3}} t = 1 - \left(1 - \frac{\Delta w}{w}\right)^{1/3} \quad (4.68)$$

しかし、上式の適用範囲は、熱分解・燃焼炉内におけるイオン交換樹脂濃度が飽和に達するまでであるため、この上限値を把握しておくことが重要となる。

今後の実験では、上記飽和点におけるイオン交換樹脂濃度を把握し、連続供給時における供給樹脂量とススの発生量の相関を明確にした上で、触媒反応部における運転条件の把握を行っていく予定である。

謝 辞

本実験の遂行に当たり、激励下さった日本原子力研究所大洗研究所管理部大久保義春部長、栗原正義主任研究員および放射性廃棄物処理課阿部昌義課長代理に厚く感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) 天沼 凉, 阪田貞弘: “放射性廃棄物処理処分に關する研究開発”, 株式会社産業技術出版, 東京 (1983).
- 2) 矢幡胤昭, 寺門範充, 栗原正義: “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)”, JAERI-M, 88-008 (1988).
- 3) 矢幡胤昭, 平田 勝, 寺門範充, 栗原正義: “触媒燃焼によるイオン交換樹脂の減容処理 (第2報 ベンチスケール試験)”, JAERI-M, 88-233 (1988).
- 4) “ダイヤイオン: DIAIONイオン交換樹脂・合成吸着剤マニュアル [I]”, 三菱化成工業株式会社 (私信).
- 5) 長崎誠三編: “熱分析実験技術入門 第2報”, 真空理工株式会社, 東京 (1982).
- 6) ウェズレイ W.M. ウェンランド著, 笛本和雄, 柳田博明, 高橋洋一共訳, “熱的分析法”, 産業図書株式会社, 東京 (1968).
- 7) Matsuda M., Funabashi K., Yasu H.: J. Nucl. Sci. Technol., 24[2], 124 (1987).
- 8) Matsuda M., Funabashi K., Nishi T., Yasu H.: Nucl. Technol., 75, 187 (1986).
- 9) 喜多信之: “プラスチックの燃焼性”, 株式会社工業調査会, 東京 (1985).
- 10) 鞭 巖, 森 滋勝, 堀尾正朝: “流動層の反応工学”, 株式会社培風館, 東京 (1984).
- 11) Daizo Kunii, Octave Levenspiel: “Fluidization Engineering”, John Wiley & Sons, Inc., New York (1969).
- 12) 白井 隆: “流動層”, 科学技術社, 金沢 (1982).
- 13) 化学工学協会編: “化学工学便覧”, 丸善株式会社, 東京 (1988).
- 14) Ergun, S.: Chem. Eng. Prog., 48, 89 (1952).
- 15) Wen, C. Y., Y. h. Yu: A. I. Ch. E. J., 12, 610 (1966).
- 16) 洪, 山崎 (R.), 高橋, 神保: 化学工学論文集, 6, 557 (1980).
- 17) Julian Szekeley, James W. Evans, Hong Yong Sohn: “Gas-Solid Reactions”, Academic Press, New York (1976).
- 18) 橋本健治: “反応工学”, 株式会社培風館, 東京 (1988).
- 19) E. Wicke: Symp. Combust., 5 th p. 254. Van Nostrand-Reinhold, Princeton, New Jersey (1955).
- 20) P. L. Walker, Jr., F. Rusinko, Jr., L. G. Austin: Advan. Catal., 11, 133 (1959).
- 21) E. E. Petersen: “Chemical Reaction Analysis”, Chapter 4. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (1965).
- 22) E. E. Petersen: A. I. Ch. E. J., 3, 443 (1957).
- 23) K. Hashimoto, P. L. Silveston: A. I. Ch. E. J., 19, 268 (1973).