

# 放射性使用済イオン交換樹脂処理法の開発

出水 丈志\* 萩原 正弘\* 大津 孝\*  
 稲川 博文\*\* 荒井 正幸\*\*

## Development of Treatment System for Radioactive Spent Ion Exchange Resins

by Takeshi IZUMI, Masahiro HAGIWARA, Takashi OHTSU, Hirofumi INAGAWA, & Masayuki ARAI

A new ion exchange resin solidification system, featuring the combining of resins with paraffin wax, has been developed. The resulting solid matter, constituting resins and paraffin wax, were able to be easily incinerated at existing incineration plants. Therefore, there is no longer a need to store spent ion exchange resins, as low-level radioactive waste, that had been output from water purification systems at nuclear power plants.

**Keywords:** Nuclear power plants, Ion exchange resins, Radioactive wastes, Incineration treatment, Solidification, Paraffin wax

### 1. はじめに

BWR原子力発電プラントでは、復水脱塩装置や復水ろ過装置、原子炉冷却材浄化装置、燃料プール水浄化装置、放射性廃液処理装置などの設備で粒状及び粉末状のイオン交換樹脂が広く使用されており、これらは使用限界に達した後、イオン交換樹脂は低レベルの放射性廃棄物となる。表1に110万kW級BWR原子力発電プラントの復水脱塩装置の設計仕様例を示すが、1プラント当た

表1 復水脱塩装置の設計仕様例

Table 1 Design specifications of condensate demineralizers

復水処理流量 (m <sup>3</sup> /h) Condensate flowrate	脱塩塔数 (塔) Number of demineralizer tanks	カチオン樹脂量 (L/塔) Cation resin loading volume per tank	アニオン樹脂量 (L/塔) Anion resin loading volume per tank	総樹脂量※ (L) Total volume of ion exchange resins
6435	10 (9塔通水, 1塔待機) (9 DTs are in-service and 1 DT is stand-by.)	4250	2650	70500

※通薬再生に使用する中間樹脂量を含む

Total volume includes the intermediate resins for chemical regeneration.

\* 風水力機械カンパニー エネルギー事業統括部 原子力事業室 技術管理・開発グループ

\*\* 同 同 同  
 改良設計グループ

り約70 m<sup>3</sup>の粒状イオン交換樹脂が使用されており、長期の通水運転による樹脂の性能低下に伴い新規樹脂への交換が行われるため、その都度大量の放射性廃棄物が発生することとなる。

イオン交換樹脂は、スチレンとジビニルベンゼンの共重合体に官能基を付与したものであり、その極性によりカチオン樹脂とアニオン樹脂に分類され、実プラントではこれらを適切な混合比で使用している。カチオン樹脂は官能基としてスルホン基を、アニオン樹脂は官能基として四級アンモニウム基をそれぞれ付与してイオン交換能力をもたせたものであり、その構造は図1に示すとおりである。また、この重合体は化学的に非常に安定であるのに加え、粒内に40～70%の水分を含んでいる難燃

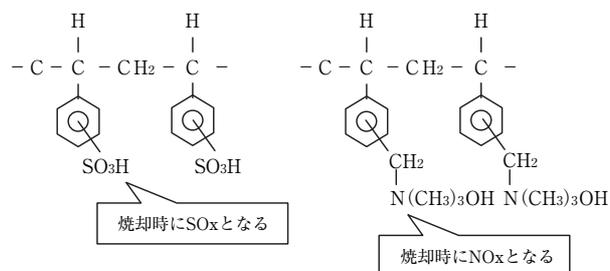


図1 イオン交換樹脂の構造 (左図:カチオン樹脂, 右図:アニオン樹脂)

Fig. 1 Structure of ion exchange resins (Left : Cation resin, Right : Anion resin)

性の物質である。

多くのプラントでは放射性廃棄物である使用済イオン交換樹脂を所内の貯蔵タンクに保管しているが、近年保管量の増加に伴い保管場所の確保が困難になりつつある。一部では所内の焼却炉で他の可燃性廃棄物と混合して少量ずつ焼却処理しているが、発電所運用の合理化等による可燃性廃棄物の発生量低減に伴い、今後焼却処理も困難になる可能性がある。加えて、イオン交換樹脂は粒径が400～1000 μm程度の比較的軽い粒状物質であり、周囲に散乱し易いため、取り扱いには特に注意が必要である。これら処理上の課題を抱えている使用済イオン交換樹脂を効率的に処理することは、原子力発電プラント運用上解決すべき課題の一つとして、関係者間で広く認識されている。

そこで、使用済イオン交換樹脂を連続、かつ安定的に処理する手段として、水切りした使用済イオン交換樹脂に石油系のワックス（以下「ワックス」）を加えて混練、成形し、焼却が容易な混合固化体として既設の焼却炉で焼却処理する方法を考案し、実用化に向けての研究開発を進めてきた。その結果、使用済イオン交換樹脂混合固化体の連続製造技術が確立され、製造された固化体の良好な燃焼性が実証された。更に低レベル放射性廃棄物である使用済イオン交換樹脂を焼却処理した際に発生する排ガスの放射性物質濃度は、放射能の環境への放出基準を十分に下回っていることを机上検討により確認している。これらの技術内容について報告する。

## 2. 使用済イオン交換樹脂固化・焼却法の概要

図2に本技術のシステム概念図を示す。発電所内のタンクに貯留中の使用済イオン交換樹脂を脱水機で脱水して樹脂付着水分を除去した後、所定量を計量槽に充填する。これにバインダとしてのワックス、カチオン樹脂焼却時に発生するSO<sub>x</sub>低減のための消石灰、及び固化体の連続成形に必要な安定剤を加える。混合機で混合した後、押出成形機にて連続的に押し出し、カッターで適当な長さに切断して混合固化体（以下「固化体」）を作る。この固化体は既設の焼却炉に搬送され焼却処理される。従来、イオン交換樹脂は難燃性のため他の可燃物と混合して焼却しているが、この固化体は発熱量が高く十分に自然するため、他の可燃物と混焼する必要性はなく、単独での焼却処理が可能となる。

## 3. 試験目的

本開発では、先ずワックスをバインダとしたイオン交

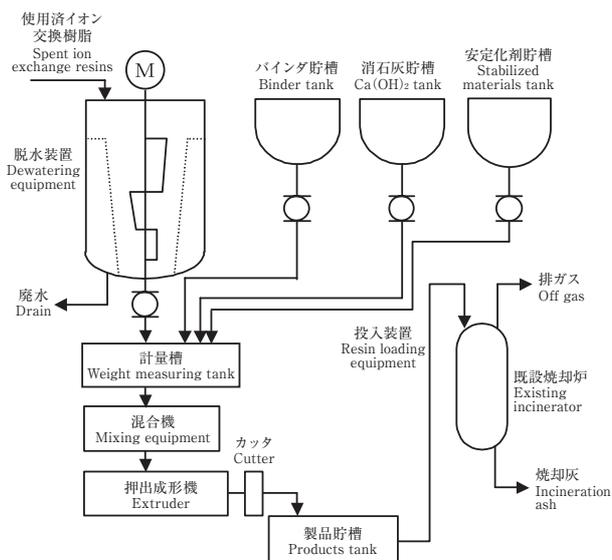


図2 使用済イオン交換樹脂固化・焼却装置 システム概念図  
Fig. 2 Schematic flow diagram of solidification and incineration systems for radioactive spent ion exchange resins

換樹脂の安定した固化体が製造可能であることを確認することを目的として、ビーカスケールでの固化体製造試験を実施した。次に、固化体を連続的に製造する方法を確立するために押出成形機を用いて回転速度や加熱温度などの運転条件や安定して固化体が製造可能な安定化剤の添加量などをパラメータとして固化体連続製造試験を行った。併せて、固化体燃焼時に問題となるSO<sub>x</sub>低減を目的として、消石灰を添加して固化体製造試験を実施した。

このようにして製造した固化体が既設の焼却炉で焼却可能であることを確認することを目的として、実機焼却炉を極力模擬した小型焼却炉を製作し、固化体が自然可能であることを確認すると共に、焼却時の焼却炉内温度変化挙動、焼却炉出口における排ガス成分、焼却残さ（質量及び体積）測定による減容率と減質量率、強熱減量等の測定及び確認を行った。

## 4. 試験項目

試験項目は以下のとおりである。

- ① ビーカスケールでの固化体製造試験
- ② ビーカスケール製造固化体による予備燃焼試験
- ③ 押出成形機による固化体連続製造試験
- ④ 実機模擬小型焼却炉による焼却試験

## 5. 試験方法

### 5-1 ビーカスケールでの固化体製造試験

イオン交換樹脂とワックスを混合し、ビーカスケールでの固化体製造を行い、固化状況を目視及び触感により確認した。固化試験はビーカに石油ワックスを入れ電熱器で加熱・溶融し、そこにイオン交換樹脂（粒状若しくは粉末状）を添加して十分にかくはん後、真ちゅう製の円筒容器に注ぎ、冷却・固化し、固化体を製造した。更に、焼却時の排ガス中SOx濃度低減のため消石灰を添加し固化状態を確認した。

### 5-2 予備燃焼試験

製造された少量の固化体を電気炉の中で700℃に加熱して燃焼状態を目視確認した。また、排ガス中のSOx濃度を検知管により測定した。

### 5-3 固化体連続製造試験

固化体を連続的に製造するため、スクリー式押出成形機を使用して連続製造試験を行った。装置運転条件の概要は次のとおりである。

- ・スクリー回転速度：約30 min<sup>-1</sup>
- ・スクリー羽根径：73 mm
- ・固化体製造能力：30～40 kg-固化体/h

実プラントで使用しているイオン交換樹脂は、経年的にその物性が変化する。そこで、固化体連続製造試験に用いるイオン交換樹脂として実プラントでの使用状態を模擬し、熱及び加速酸化処理を加えた劣化カチオン樹脂、塩素イオン負荷及び熱処理を加えた劣化アニオン樹脂を準備した。処理前後の物性比較を表2に示す。劣化イオン交換樹脂はいずれも含水率が増加する結果、焼却熱量が減少する傾向にあることが分かる。

図1に示すとおり、カチオン樹脂は元素として硫黄を含んでいるため焼却するとSOxが発生する。これを低減するため、固化体製造時に消石灰を添加した。これは

表2 劣化前後のイオン交換樹脂物性比較

Table 2 Characteristics of ion exchange resins before and after aging treatment

	カチオン樹脂 Cation resin		アニオン樹脂 Anion resin	
	新品	劣化品	新品	劣化品
	Before aging treatment	After aging treatment	Before aging treatment	After aging treatment
含水率 (%) Water retention capacity	49	51	60	67
燃焼熱量 (J/g) Heating value	11715	9623	14226	12134

SOxがCaSO<sub>4</sub>として捕捉され灰分に残留するため、一般に広く行われている方法である。また、樹脂の水分がスクリー式押出成形機での固化体製造に悪影響を及ぼすことが判明したため、混合材料に安定化剤を添加して混合物の水分調整を行い、連続製造試験に使用した。

### 5-4 焼却試験

実機焼却炉を模擬した小型焼却炉を製作して固化体の焼却試験を行い、燃焼状態・排ガス性状、焼却残さ等のデータを採取し焼却特性を確認した。小型焼却炉の概略フローを図3に、また焼却試験条件を表3に示す。

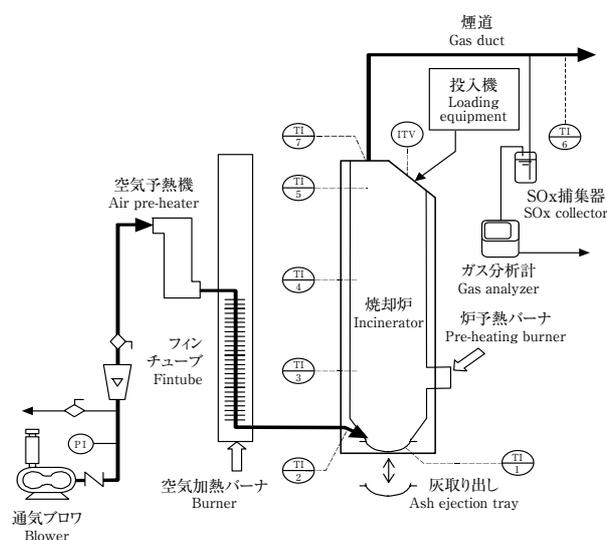


図3 小型焼却炉概略フロー

Fig. 3 Flow diagram of small incinerator

表3 焼却試験条件

Table 3 Incineration test conditions

項目 Items	試験条件 Test conditions
炉形状 Incinerator type	円筒形 Cylindrical
炉床面積 Incineration Area	0.07 m <sup>2</sup>
固化体投入量 Loading capacity per batch	0.3 kg/バッチ 0.3 kg/batch
固化体投入速度 Average loading rate	6～20 kg/h
吹込空気量 Air injection rate	理論空気量×1～3 Theoretical rate×1～3
吹込空気温度 Injected air temperature	200～500℃
初期予熱時間 Pre-heating time	60分 60 min
予熱投入時温度 Temperature of pre-heating	700℃
焼却時間 Incineration time	60～180分 60～180 min
排ガス測定項目 Analyzed off gas components	SOx, NOx, CO, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>

なお、運転データの中で、温度変化は焼却炉内に設置した熱電対により測定し、O<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>濃度はガス分析計（堀場製作所製PG240A）により測定した。また、SO<sub>x</sub>濃度はJIS K 0103に従い、排ガスを吸収ビン中に散気して過酸化水素水に吸収させ、イオンクロマト分析装置（DIONEX社製DX-120）で測定した。

## 6. 試験結果及び評価

### 6-1 ビーカスケールでの固化体製造試験結果

イオン交換樹脂（粒状・粉末状）とワックスを混合して固化体製造状況を確認した。その結果を整理して表4に示す。粒状樹脂は樹脂/ワックス質量比で3/2で混合・固化可能であることが確認された。一方、粉末樹脂では樹脂/ワックス質量比で1/1までが混合・固化可能であり、それ以上では固化できないことが確認された。これは粉末樹脂の粒子径が0.1 mm程度と小さく、ある程度以上のワックスが無いと粉末樹脂と均一に混合ができないためと推定される。

表4 ビーカスケール試験結果一覧表

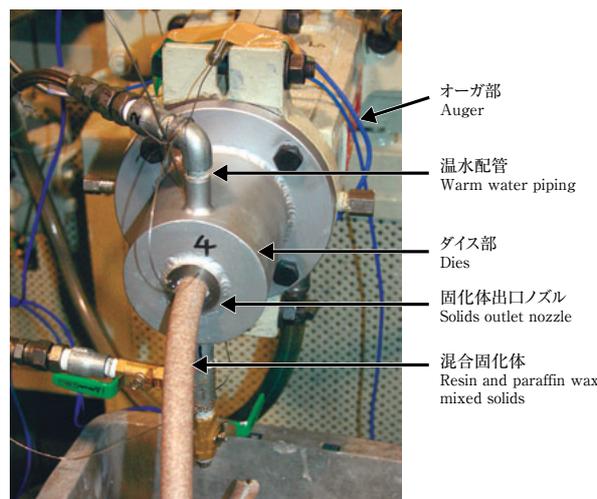
Table 4 Test results of solidification tests in beaker scale

	ケース1 Case 1	ケース2 Case 2	ケース3 Case 3	ケース4 Case 4	ケース5 Case 5	ケース6 Case 6
樹脂量 Resin weight	粒状20g 20g (Beads)	粒状20g 20g (Beads)	粒状20g 20g (Beads)	粒状20g 20g (Beads)	粉末状20g 20g (Powder)	粉末状20g 20g (Powder)
ワックス量 Wax weight	13.5g	13.5g	13.5g	13.5g	13.5g	20g
消石灰量 Weight of Ca(OH) <sub>2</sub>	0g	0.7g	1.4g	2.8g	0g	2.8g
固化状態 Solidification condition	良好 Good	良好 Good	良好 Good	良好 Good	不良 Bad	良好 Good

表5 固化体焼却試験結果一覧表

Table 5 Test results of incineration tests for products in beaker scale

	ケース1 Case 1	ケース2 Case 2	ケース3 Case 3	ケース4 Case 4	ケース5 Case 5	ケース6 Case 6
樹脂量 Resin weight	粒状20g 20g (Beads)	粒状20g 20g (Beads)	粒状20g 20g (Beads)	粒状20g 20g (Beads)	粉末状20g 20g (Powder)	粉末状20g 20g (Powder)
ワックス量 Wax weight	13.5g	13.5g	13.5g	13.5g	13.5g	20g
消石灰量 Weight of Ca(OH) <sub>2</sub>	0g	0.7g	1.4g	2.8g	0g	2.8g
焼却状態 Incineration condition	良好 Good	良好 Good	良好 Good	良好 Good	良好 Good	良好 Good
排ガス中 SO <sub>x</sub> 濃度 SO <sub>x</sub> concentration	>100 ppm	>100 ppm	数 ppm	~0 ppm	>100 ppm	~0 ppm



08-10 01/218

写真 固化体連続成形状況

Photo Solidification profile by extruder

### 6-2 予備燃焼試験結果

ビーカスケールで作成した固化体（イオン交換樹脂/ワックス質量比として粒状樹脂は3/2，粉末樹脂は1/1）2gを750℃の電気炉に投入して燃焼試験を行った。その結果を表5に示す。

すべてのケースで固化体は1分程度で着火し、その後2分程度で焼却され、その焼却残さの割合は投入質量の15%程度であった。また、消石灰を添加した燃焼試験ではイオン交換容量と化学量論的に等価以上の消石灰を添加することにより、排ガス中のSO<sub>x</sub>が大幅に低減することが確認された。

### 6-3 固化体連続製造試験結果

スクリー羽根径73mmの押出成形試験機を用いて固化体の連続製造試験を行った。その状況を写真に示す。試験に際しては、6-1項及び6-2項の予備試験結果から得られた粒状イオン交換樹脂とワックスの最適混合比（1.5：1）、及び消石灰の最適混合比（1.5：0.19）を固定条件とし、安定化剤添加量と押出成形機運転条件をパラメータとして実施した。

最適条件では押出成形機から均質な固化体が写真のように順調に排出され、1分程度の放冷で強固な固化体が製造できることが確認された。固化体製造能力では、径15mmの口径を有する試験機で40kg/hの固化体製造能力が確認され、径20mmの棒状固化体を成形する実機スケールに換算して80kg-固化体/h程度の製造能力が得られる見通しを得た。また、固化体が安定的に製造できる運転条件として、スクリー回転速度：30 min<sup>-1</sup>程

表6 焼却試験結果  
Table 6 Incineration test results

項目 Items	試験結果 Results	
炉床温度 (終期) Incinerator temperature (end point of batch)	789 °C	
処理量 Processing rate	12 kg/h	
焼却炉出口排ガス成分 Off gas components at the incinerator outlet	平均SOx濃度 Average SOx concentration	<1 ppm
	平均NOx濃度 Average NOx concentration	121 ppm
	平均CO濃度 Average CO concentration	1056 ppm
	平均CO <sub>2</sub> 濃度 Average CO <sub>2</sub> concentration	7.2%
	平均O <sub>2</sub> 濃度 Average O <sub>2</sub> concentration	10.8%
樹脂減質量比 Weight reduction	95.4%	
樹脂減容比 Volume reduction	98%	
強熱減量 Weight reduction after ash heating treatment	0.31%	

度、ダイス部（写真の先端部分）表面温度：50～60℃、オーガ部（写真の胴体部分）表面温度：20～40℃の範囲が最適であり、粒状イオン交換樹脂と安定化剤の最適混合比は1.5：0.07であることが確認された。

#### 6-4 固化体焼却試験結果

劣化イオン交換樹脂固化体の焼却試験を行った結果の一例を表6に示す。また、焼却試験時の焼却炉内の温度変化及びガス濃度変化を図4、5にそれぞれ示す。

焼却運転は、最初に焼却炉内をガスバーナで約700℃まで初期予熱した後、バーナを止めて空気を吹き込みながら固化体をまず0.3 kg投入して自燃させ、燃焼が継続している間に固化体を1回当たり0.3 kgずつ、6～20 kg/hの速度で投入し、燃焼を継続させた。その結果、図4に示すとおり炉内温度は高温で維持され、良好な燃焼状態が継続されることが確認された。また、消石灰を加えたことにより焼却炉出口の排ガス中のSOx濃度は1 ppm以下に低減された。更にNOx濃度も121 ppmと低く、環境省が設定している排出基準値である250 ppmを下回っていることも確認された。

次に焼却終了後の焼却灰については、強熱減量が0.3%と非常に少なく、使用済イオン交換樹脂に対する減容率、減質量率もそれぞれ、98%、95%と良好な結果が得られ、本研究による固化・焼却法により、良好な減容が可能であることが確認された。

以上の試験結果から、難燃物であるイオン交換樹脂をワックスと混練固化することにより、良好な焼却特性を

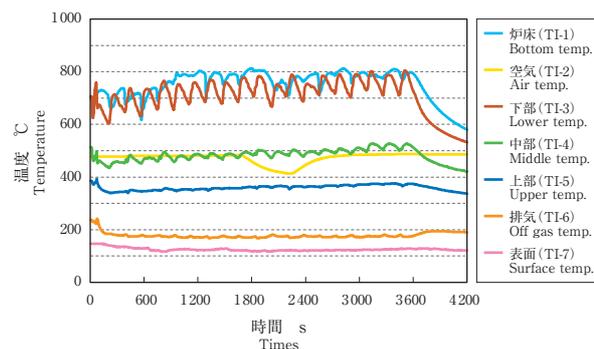


図4 焼却試験時温度変化挙動  
Fig. 4 Temperature trend at several points of test incinerator during incineration test

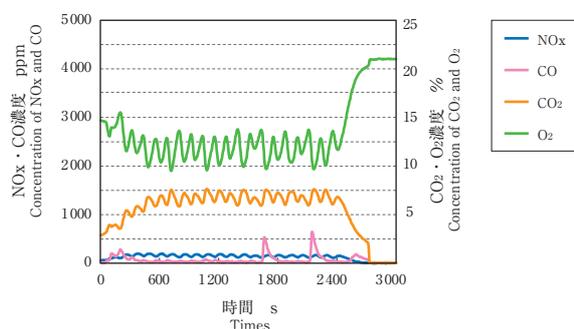


図5 焼却試験時ガス濃度変化挙動  
Fig. 5 Concentration trend of off gas components during incineration test

もつ可燃物として既設の焼却炉により専焼処理できることが実証された。

#### 6-5 評価

一連の試験の結果に基づき、目的の達成状況を以下のとおり評価する。

- ・イオン交換樹脂とワックスを混合し安定化剤を一定量添加することにより、押出成形機による安定した連続固化運転が可能であることが確認できた。

- ・実機で必要と想定される固化体製造能力である80 kg-固化体/hについて達成可能である見通しを得た。

- ・製造された固化体は既設の焼却炉で自燃可能であり、消石灰を添加することで発生するSOxを低減することが可能であることが確認できた。

- ・焼却残さは非常に少なく、減容率及び減質量率とも90%以上の値が得られ、本システムの有効性が確認できた。

## 7. まとめと今後の課題

以上の結果から、イオン交換樹脂をワックスと混練・

固化する技術により、良好な焼却特性をもつ固化体が製造でき、実プラントの焼却炉での焼却処理に適用可能な技術であることが概ね実証された。本技術を実機に適用するために今後取り組むべき項目について以下にまとめる。

- ・実機と同等の固化体製造能力を有する装置を試作し、運転条件を変えた固化体製造試験を行い、製品化に向けての詳細設計に反映する。

- ・実機焼却炉の運転条件を模擬した固化体焼却試験を

行い、実機での焼却試験の事前評価を行う。

- ・実機焼却炉にて固化体の焼却試験を行い、固化体の燃焼性能、及び炉の健全性を確認し、実機適用に向けての提案を行う。

- ・BWR原子力発電システムへの納入を目指し、PR資料の作成、並びに製品化に向けての詳細設計を進める。

- ・イオン交換樹脂以外で客先ニーズの高いゴム製品等の難燃性廃棄物の処理システムの開発に向けて基礎試験を行う。

