

行政院原子能委員會  
委託研究計畫研究報告

應用化學技術處理離子交換樹脂及副產物研究

Chemical Oxidation of Ion-exchange Resin and Characterization of  
Its Derived Byproduct

計畫編號：1052001INER032

受委託機關(構)：國立成功大學

計畫主持人：黃耀輝 教授

聯絡電話：(06) 2757575 # 62636

E-mail address：yhhuang@mail.ncku.edu.tw

協同主持人：

研究期程：中華民國 105 年 3 月至 105 年 12 月

研究經費：新臺幣 77 萬元

核研所聯絡人員：黃君平 先生

報告日期：105 年 11 月 25 日

## 目 錄

目 錄.....	i
中文摘要.....	1
Abstract.....	2
壹、計畫緣起與目的.....	3
一、計畫緣起.....	3
二、研究目標.....	4
貳、研究方法與過程.....	5
一、文獻回顧.....	5
(一) 離子交換樹脂基本性質.....	5
(二)我國具放射性廢離子交換樹脂處理現況.....	6
(三)廢離子交換樹脂相關處理技術.....	8
二、研究過程.....	18
參、主要發現與結論.....	19
一、初期研究.....	19
二、倒立錐形瓶反應器 Fenton 反應減容實驗.....	20
(一) 離子交換樹脂比例變因探討.....	22
(二) 氧化劑用量變因探討.....	24

(三) 催化劑用量變因探討 .....	25
(四) 水浴溫度變因探討 .....	26
三、Fenton-like 反應對樹脂減容的效果評估.....	27
四、消泡劑的影響 .....	29
五、後續處理測試及副產物分析 .....	32
六、樹脂前處理的影響 .....	34
七、結論 .....	40
<b>肆、參考文獻.....</b>	<b>42</b>

## 中文摘要

離子交換樹脂經常被用在核能電廠中的冷卻水與廢水除礦器，但用過的廢離子交換樹脂需經過安定化處理方能進行最終處置。水泥固化法是過去常用的方法，因其具有操作簡單、成本低廉的特性，是鑒於長期貯存後水泥固化體有產生膨脹龜裂之虞，台灣自 1987 年 7 月以後，全面停止粒狀廢離子交換樹脂的水泥固化，改採脫水後暫存，因此，尋求一適當樹脂減容處理技術乃為當務之急。

在眾多方法之中本計畫預計採用高級氧化法來對樹脂進行減容處理，因為此技術具有反應較為溫和且簡單、成本也相對較低以及樹脂中的放射性物質在經過處理後基本上都會留在反應後的殘留固體和廢液中，較無逸散問題等優點。而在本研究已證實可以藉由高強度的 Fenton 反應來對離子交換樹脂進行減容處理，並可達到 20 % 之減容率。除此之外通過對樹脂進行前處理的步驟可以進一步提高處理的效率，不僅可減少藥劑使用量，還可節省許多反應時間。

## **Abstract**

The ion-exchange resin (IER) is commonly used in nuclear power plant to purify the cooling water and remove radioactive elements. Cementation was a conventional process to treat the spent resins in Taiwan. But the swelling of resins by ion-exchanging with calcium ions in the concrete destroyed the container after a long-term storage. Therefore, it is urgent to develop proper techniques to treat spent IER.

AOPs (Advanced Oxidation Processes) will be used to reduce the volume of the spent radioactive ion-exchange resins in this study, because AOPs is mild, simple and the cost of oxidant is cheap. Furthermore, the liquid residue contains almost all the nuclides and has no secondary pollution air after treatment. It can reach more than 20 % of the volume reduction ratio by high-intensity Fenton process for treating ion-exchange resins in this study. Moreover, it can improve the processing efficiency via the pretreatment of ion-exchange resins. By this way, it can not only save the dosage of oxidant, but reduce the processing time.

## 壹、計畫緣起與目的

### 一、計畫緣起

核能電廠低放射性廢棄物中來自於冷卻水與廢水除礦器之廢離子交換樹脂[1]，需經過安定化處理方能進行最終處置。廢樹脂過去曾以固化法進行處理，其固化劑材料為水泥、瀝青及高分子聚合物。高分子聚合物固化法具體積小及抗壓強度佳之特性[2][3]，但是其操作成本昂貴，無法商業化[4]。瀝青固化法具瀝率性低及體積小之特性，但是其操作複雜且不耐火，在1997年日本東海村曾經發生瀝青固化火災，造成部分放射性物質逸散至空氣中[5]。水泥固化法操作簡單、成本低廉，但是鑒於長期貯存後水泥固化體有產生膨脹龜裂之虞，台灣自1987年7月以後，全面停止粒狀廢離子交換樹脂的水泥固化，改採脫水後暫存，因此，尋求一適當樹脂減容處理技術乃為當務之急[6]。

為解決各核電廠積貯廢樹脂的困擾，核二廠於2001年12月與核能研究所合作進行『粒狀廢離子交換樹脂濕式氧化先導系統建立研究』計畫，建置每小時處理粒狀廢離子交換樹脂3-5公升之濕式氧化先導系統。核研所以Fenton試劑氧化方法改良成功之濕式氧化與高效率固化技術(Wet Oxidation and High-Efficiency Solidification Technology，簡稱WOHEST)專利製程，於常壓下以過氧化氫與觸媒在溶液中分解與氧化粒狀廢樹脂，將其中的有機物質在水相中分解氧化成 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 。為增加其安定性，WOHEST法添加 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 於反應後之溶液中，使其中之 $\text{SO}_4^{2-}$ 形成高密度、高安定性的 $\text{BaSO}_4$ 沉澱，藉此抑

制硫酸濃度的增加，提高反應液之 pH 值以降低其腐蝕性，且使其中之  $\text{NH}_4\text{OH}$  與  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  之銨根 ( $\text{NH}_4^+$ ) 轉化為氨氣釋出，然而此技術需外加鎳基觸媒將釋出之氨氣於高溫下約  $700 \sim 800^\circ\text{C}$  分解為  $\text{N}_2$  與  $\text{H}_2$  [7,8]。另一方面，核能研究所內貯放之廢離子交換樹脂其放射性污染型態不同於國內核電廠之冷卻水與除礦水系統，其主要放射性核種為半衰期較長的  $^{137}\text{Cs}$  且活度及輻射劑量率高，因此，發展較溫和的化學氧化技術來處理這批樹脂有其需求。本研究即是以此為目標，利用 Fenton 高級氧化技術作為技術核心來對樹脂進行減容處理，並探討其可行性。

## 二、研究目標

本計畫的主要目的在於解決具放射性廢樹脂的困擾，故本研究的首要目標即是發展出一套能在安全條件下進行操作之樹脂減容處理技術。本研究使用 Fenton 高級氧化技術來進行樹脂的分解處理並將著重於反應器的設計及操作流程的改善，目標是設計出一套操作簡易、安全且高效率之反應器，能在非高溫條件下以最少的氧化劑添加量來對樹脂進行減容處理，並期望能達到至少 20 % 之減容率。

另外針對樹脂處理後產生的廢液及殘餘固體，本研究也將試著對這些物質進行檢測，並對後續處理進行可行性評估。

## 貳、研究方法與過程

本計畫的研究方式為在進行正式實驗研究之前，先進行相關的文獻搜索，了解現今具放射性廢離子交換樹脂的處理現況及目前技術所遭遇的瓶頸。之後再針對目前所遭遇到的問題去進行相關的研究，相關的文獻回顧及研究過程分別論述如下。

### 一、文獻回顧

#### (一) 離子交換樹脂基本性質

本計畫所要處理的離子交換樹脂主要是由聚苯乙烯(polystyrene)和二乙烯苯(divinyl benzene, DVB)聚合而成。由於聚苯乙烯在置入離子交換基位時易溶於水，故需加入交聯劑 DVB，交織成一緊密堅硬的三度空間網，使得整個結構穩固不溶於水，以陽離子交換樹脂為例，如圖 1 所示[9]。

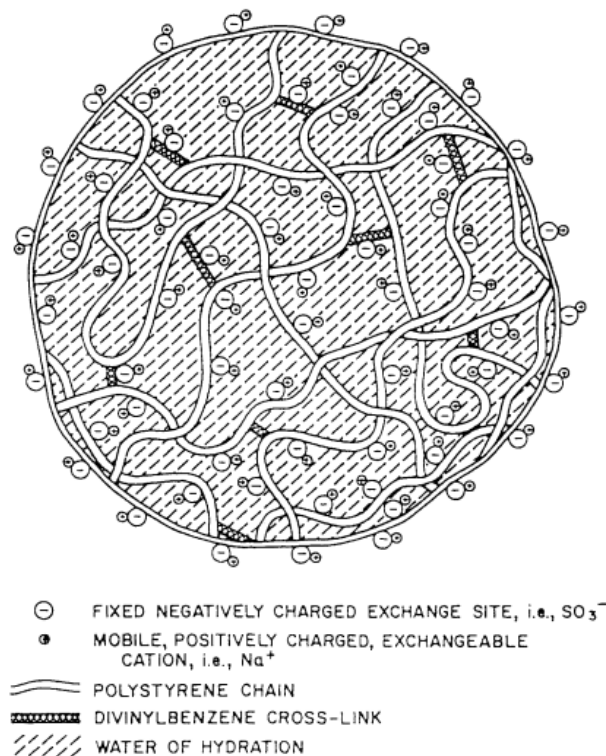


圖 1 陽離子交換樹脂之架構[9]



而樹脂的外型可分為顆粒狀(bead)或粉末狀(powder)區分，核電廠一般多使用顆粒狀樹脂，然後根據其交換的離子類型，可分為陽離子交換樹脂及陰離子交換樹脂，差別在於作為單體的聚苯乙烯上所鍵結的官能基不同，陽離子交換樹脂為  $\text{SO}_3^-$  官能基，陰離子交換樹脂為  $\text{R}_4\text{N}^+$  官能基，其化學結構式如圖 2 所示。

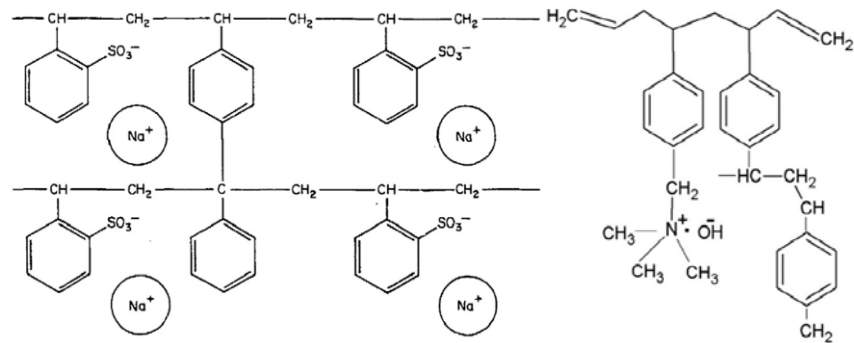


圖 2 陽離子交換樹脂(左)及陰離子交換樹脂(右)之化學結構式[5][10]

## (二)我國具放射性廢離子交換樹脂處理現況

在最近十年的統計中，每年廢離子交換樹脂皆約以 700 至 800 桶的速度增長(每桶 55 加侖)，如圖 3 所示；而至 2015 年為止我國核電廠貯存之低放射性廢棄物中累計貯存量已逾 16,000 桶，如圖 4 所示。再由表 1 可知截至 2016 年 9 月為止，在各核電廠中總計已累積了 17025 桶的廢脫水樹脂，約佔所有低放射性廢棄物中的 16 % [6]，顯示出了廢離子交換樹脂的貯存壓力。此外，核能研究所在執行台灣研究用反應器期間，產生一批約  $13 \text{ m}^3$  具高活度之廢樹脂亦面臨發展較溫和處理條件之技術來進行安定化之需求。

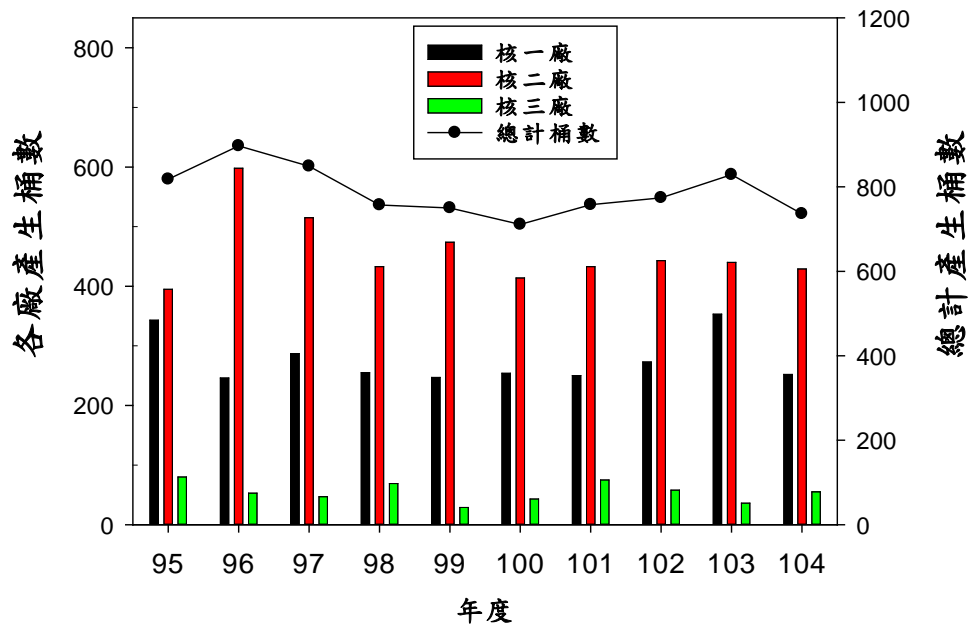


圖 3 近十年各核電廠之脫水廢樹脂年產生量[6]

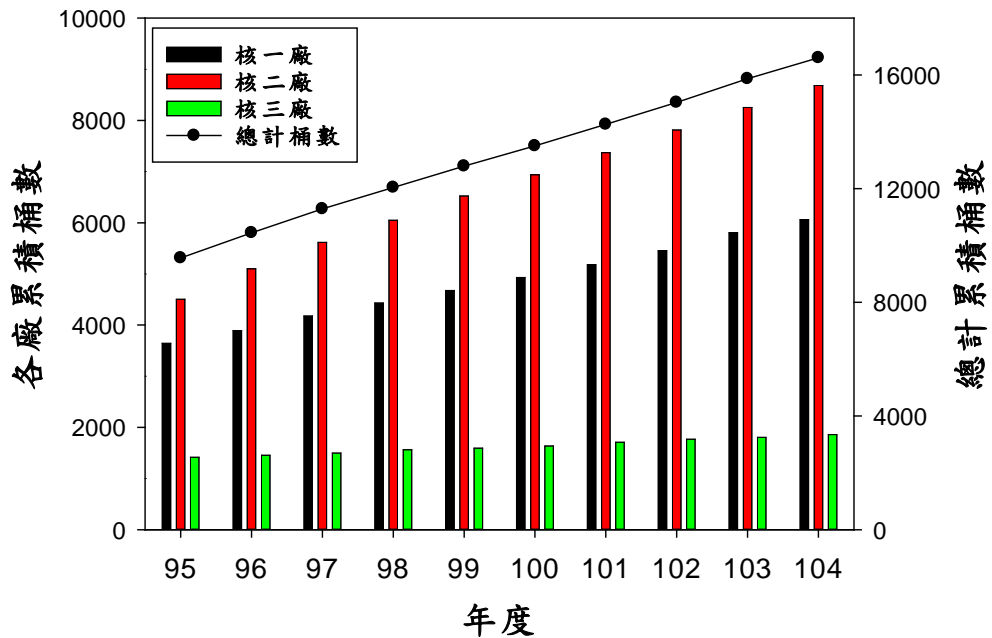


圖 4 核電廠近十年之脫水廢樹脂貯存現況 [6]

表 1 105 年 9 月核能電廠低放射性廢棄物貯存現況表[6]

廠別/種類	核一廠	核二廠	核三廠	合計
固化廢棄物	8737	26516	2751	38004
脫水樹脂	6224	8924	1877	17025
可燃性	8702	1668	1273	11643
可壓性	11216	1010	1552	13778
其他	9473	15736	1149	26358
合計	44352	53854	8602	106808

### (三)廢離子交換樹脂相關處理技術

廢樹脂目前的處理技術主要可分為直接固化法、乾式氧化法以及濕式氧化法。直接固化法以其固化劑材料做區分，分別為水泥固化法、瀝青固化法及高分子聚合物固化法，乾式氧化法則分為焚化法以及熱裂解法，濕式氧化法則包含酸分解法、超臨界水氧化法、電漿法以及芬頓法(Fenton) [5]。

#### 1. 直接固化法

直接固化法的發展早、技術成熟，一般核電廠多使用此方法處理廢樹脂，如法國、日本、德國和中國大陸等國家皆使用直接固化法。以其固化劑材料分類為水泥固化法、瀝青固化法及高分子聚合物固化法。

由於水泥固化法操作簡單、成本低廉，過去我國將此技術應用於廢樹脂安定化之處理，然而水泥固化法之固化體溶出性不佳，再加上久置後廢樹脂與水泥固化體內之鈣離子進行離子交換，樹脂會吸收或釋放水分，使固化體膨

脹收縮，甚至導致固化體膨脹龜裂[5]。所以自 1987 年 7 月以後，我國便全面停止粒狀廢離子交換樹脂的水泥固化，改採脫水後暫存。

至於高分子聚合物固化法，則因其操作成本昂貴，無法應用於實廠中。而瀝青固化法雖具瀝率性低及體積小之特性，但是其操作複雜且不耐火，在 1997 年日本東海村就曾發生瀝青固化火災，造成部分放射性物質逸散至空氣中。

## 2. 乾式氧化法

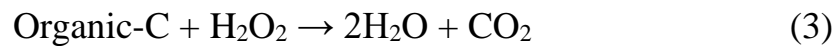
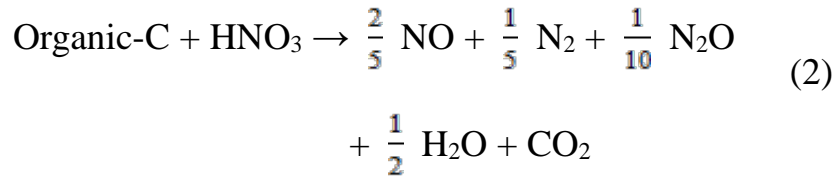
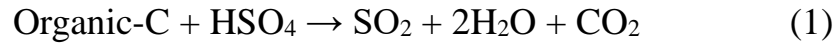
此法自 1950 年開始發展至今，分為焚化法及熱裂解法兩種，焚化法與熱裂解法的不同在於有無氧氣之參與。焚化法一般將廢樹脂與可燃廢棄物混合焚燒。台灣的核電廠粉狀的樹脂也有與其餘可燃性低放射性固體廢棄物一起進行焚化處理。熱裂解法為無氧氣參與下，操作在 502 ~ 752 °C 下分解廢樹脂，Dubois 等人提出在 600 °C 下處理廢樹脂，陰離子交換樹脂之去除率為 87%，陽離子交換樹脂之去除率僅 62%，且陽離子交換樹脂生成之硫化物性質穩定，難以分解[11]。雖然焚化及熱裂解法可達到減容之效果，然而其燃燒過程中會生成  $\text{SO}_x$ 、 $\text{NO}_x$ 、CO、致癌物等有害物質，且亦有揮發性 C-14、Cs-137 等放射性核種逸散的問題。

## 3. 濕式氧化法

濕式氧化法可分為酸分解法、超臨界水氧化法、電漿法以及芬頓法[5]。

酸分解法為廢樹脂與沸騰之  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{HNO}_3$  或是沸騰

之  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  混合於  $200 \sim 260^\circ\text{C}$  下進行反應，其反應式如式(1) ~ (3)。



Matsuzuru 等人提出  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3$  系統在  $260^\circ\text{C}$  下，陽離子交換樹脂之去除率為 100%，陰離子交換樹脂之去除率 95%， $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  系統在較低溫  $240^\circ\text{C}$  下，陽離子交換樹脂去除效果 100%[12]。但有後續廢液具腐蝕性處理困難的問題。

超臨界水氧化法為操作在高於水之臨界溫度( $374^\circ\text{C}$ )及臨界壓力(22.1 MPa)，具高溶解度，使水、有機物、氧氣或氧化劑完全溶為一相，質傳熱傳速率快反應時間短。Kim 等人分解 350 g 混合型樹脂操作在溫度  $358^\circ\text{C}$  及壓力 24.8 MPa 之下，外加 60 % 氧氣及 0.615 wt% 氫氧化鈉，僅 22.5 分鐘處理時間，最終溶液剩 80-185 ppm 之 COD，腐蝕產物(Ni、Fe、Cr、Mo) $< 1$  ppm，釋放  $\text{SO}_x$  及  $\text{NO}_x$  等氣體 $< 3$  ppm[13]，然後同時他們也進行了放大測試，在 2012 年的文獻中便指出他們已經在使用體積 24 L 的反應器進行測試，並且打算再進一步放大規模至 150 kg/h 的處理量[14]；Huang 等人分解陽離子樹脂操作在溫度  $500^\circ\text{C}$  及壓力

23.8 MPa 之下，外加 30% 過氧化氫，減容比率約 99 %，95 % Co 殘存在熔渣中[15]。Leybros 整理出超臨界水氧化法降解陽離子交換樹脂機制如圖 5，先溶解釋出官能基，接著除甲酸生成酚，再氧化成醋酸、CO<sub>2</sub>[16]。然而此法之高溫高壓操作具有一定困難度，且具腐蝕性，設備及材料需求高，皆為其缺點所在。

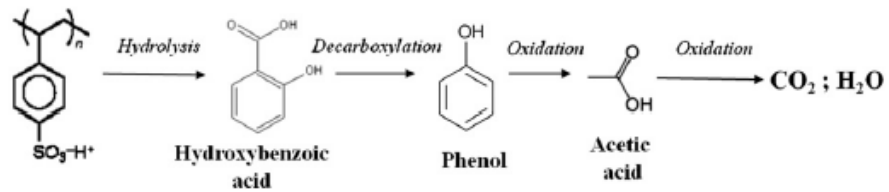


圖 5 超臨界水氧化法降解陽離子交換樹脂機制[16]

電漿法為透過直流放電、微波放電等技術產生電漿，電漿為電子、離子以及中性分子組成之部分離子化氣體，在熔化的過程中，在常壓下利用電弧放電產生高溫來分解廢樹脂，如式(4)及(5)氧氣轉換為自由基型態降解有機物。



王志正研究以直流式電漿技術，在 850°C 操作一個小時下，最終廢樹脂體積剩原來 35%，重量剩 1/2[17]。日本富士電機公司開發 Low pressure Oxygen Plasma(LPOP)，在低壓操作下產生電漿，其電漿在低溫(<1000°C)之組成為中性分子及激活之物質，稱為低溫電漿，在 400-700°C 及 1.3 ~ 5.3 kPa 條件下，使廢樹脂熱分解生成氣體再產生氧氣電

漿反應，使  $\text{CO}_2$  及  $\text{H}_2\text{O}$  有效氧化分解，最終廢樹脂體積剩原來 1/10，重量剩 1/20 [18]。

芬頓法係利用觸媒(亞鐵離子或銅離子)催化過氧化氫生成氫氧自由基來處理目標污染物，以往樹脂降解之相關文獻皆以芬頓加熱技術進行研究。張清志提出當溫度加熱至  $85^\circ\text{C}$  起始溫度左右，過氧化氫加入產生放熱反應，使反應溫度驟升  $99^\circ\text{C}$ ，熱能增加，使活化能相對降低，減少能障，提高分子動能，使反應速率提高，然而  $65^\circ\text{C}$  下之效果不顯著[4]。Wu 等人以  $\text{FeSO}_4$  及  $\text{CuSO}_4$  作觸媒，催化過氧化氫反應生成氫氧自由基，在  $97\text{-}102^\circ\text{C}$  操作溫度下，陽離子交換樹脂在  $\text{FeSO}_4$  及  $\text{CuSO}_4$  各 50 mM 混合之觸媒催化下 IER 及 TOC 去除率  $>99\%$ ，陰離子交換樹脂在 37 mM  $\text{CuSO}_4$  觸媒催化，及 3 mM 醋酸去除發泡現象的條件下，IER 去除率  $>99\%$ ，TOC 去除率僅  $>85\%$ [19]。Zahorodna 等人提出交聯劑成分越多越會抑制陽離子交換樹脂之降解效果，及樹脂之粒徑大小與樹脂溶解速率成正比[20]。Gunale 等人提出以  $\text{CuSO}_4$  作觸媒比  $\text{FeSO}_4$  溶解樹脂之速率快，以 20 mM  $\text{CuSO}_4$  溶解 150 g/L 陽離子交換樹脂，反應 3 小時後溶解率 100%，殘存 COD = 116,000 ppm，再稀釋成 COD = 500 ppm，pH 調成中性，以濕式空氣氧化法反應(溫度  $220^\circ\text{C}$  及分壓 0.69 MPa 氧氣)，最終 COD 去除率  $>99\%$ [21]。除此之外還有利用超聲波輻射產生空蝕現象(瞬間局部高溫 5000K，高壓 50 MPa) 的超聲波芬頓法，使水和溶氧產生裂解反應生成大量的  $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{O}\cdot$  和  $\text{HOO}\cdot$  等高

活性的自由基團，與 Fenton 反應發生協同效應，快速生成大量氫氧自由基，加速有機污染物的降解。王煒仁提出以超聲波芬頓法外加 Co-60 輻射源及光觸媒處理 1 g 陽離子交換樹脂，於鹼性條件下，2.5 小時可完全溶解樹脂，6 小時可完全礦化[22]。

針對芬頓相關技術處理樹脂之文獻整理係如表 2 所示。



表 2 芬頓相關技術處理離子交換樹脂之文獻

paper	Method	Dried IER (loading)	Condition	Add	Final	Ref.
張清志, 2000	Fenton	4.7 g cationic + 1.8 g anionic	Temp = 93~100°C pHi = 4.85	50 mL (50 mM FeSO <sub>4</sub> ) 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> rate = 1 mL /min (120 mL)	IERr >99% TOCr >85%	[4]
Wu, 2003	Fenton	5 g cationic	Temp = 97~102°C pHf = 0.4	25 mL (50 mM FeSO <sub>4</sub> + + 50 mM CuSO <sub>4</sub> ) 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> rate = 1 mL /min	Time = 80 min IERr >99% TOCr >99%	[19]
		5 g anionic	Temp = 97~102°C pHf = 2	25 mL 37 mM CuSO <sub>4</sub> 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> rate = 1 mL /min 3 mM Acetic acid	Time = 120 min IERr >99% TOCr >85%	
王煒仁,	Sono-Fenton +	1 g cationic	Co-60	80 mL 2 mM Fe <sup>3+</sup>	Time = 360 min	[22]

2005	Radiation + Photo catalyst		pH = 9 Ultrasound 1 g Photo catalyst (TiO <sub>2</sub> + BaF <sub>2</sub> )	15 mL 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	IERr >99% TOCr >99%	
Zahorodna, 2007	Fenton	0.732 g cationic	Temp = 50°C pHi = 2 Air rate = 45 mL/min	100 mL 16.2 mM FeSO <sub>4</sub> 15% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> rate = 2 mL /min (48 mL)	Time = 24 min IERr >99% TOCr >11%	[20]
Kim, 2007	Electro-Fenton	2.5 g cationic + 2.5 g anionic	Tempi = 80°C pHi = 2 Cathode = Pt plate Anode = Pt wire V = -0.771 V	200 mL (5 mM FeSO <sub>4</sub> + 5 mM CuCl) 28% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> rate = 1.67 mL /min (125 mL)	Time = 210 min TOCr >95%	[23]
Zahorodna, 2008	Photo-Fenton	0.732 g cationic	Temp = 50°C pHi = 3 Air rate = 45 mL/min	150 mL 20 mM FeSO <sub>4</sub> 15% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> rate = 2 mL /min (90 mL)	Time = 210 min IERr >99% TOCr >99%	[24]

			Medium pressure Hg-lamp (125W)			
Gunale, 2009	Fenton + Wet oxidation	22.5 g cationic After dissolution, waste was diluted to COD = 500 ppm	Fenton : Tempi = 95°C pHi = 2 Wet oxidation Temp= 220°C pH = 6.5	Fenton : 150 mL 20 mM CuSO <sub>4</sub> 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Wet oxidation : P <sub>O2</sub> = 0.69 MPa	Fenton : Time = 180 min IERr >99% Wet oxidation : CODr >99%	[21]
Zhong Wan, 2016	Fenton-like	20 g wet anionic	Temp = 95 °C pH = 3	30 mL catalyst solution (0.5 M CuSO <sub>4</sub> + 0.34 M citric acid ) 200 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30%)	COD <sub>r</sub> = 97% volume reduction = 75%	[10]

最後將各項廢離子交換樹脂處理技術之優缺點比較如下表  
表 3 所示。

表 3 廢樹脂處理技術之優缺點[4,5]

分類	技術	優點	缺點
直接 固化 法	水泥固化法	1. 操作簡單 2. 成本低	1. 固化後體積增為六倍 2. 水泥中鈣會與廢樹脂反應，造成膨脹破裂
	瀝青固化法	1. 溶出性佳 2. 體積相對小	1. 不耐火 2. 抗壓強度低
	高分子聚合物 固化法	1. 抗壓強度高 2. 體積相對小	1. 成本高 2. 抗輻射性低
乾式 氧化 法	焚化法	1. 開發早，已有實廠應用	1. 需進行核種脫除處理，降低放射性
	熱裂解法	1. 大量處理	1. 汙泥易腐蝕設備 2. 二次廢氣汙染
濕式 氧化 法	酸分解法	1. 操作簡單 2. 無汙泥	1. 設備易腐蝕 2. 設備需求高
	芬頓法(Fenton)	1. 催化劑可循環使用 2. 常壓操作 3. 設備體積小	1. 溶液中殘留硫酸及鹽類 2. 設備需求高
	超臨界水 氧化法 (SCWO)	1. 均相反應 2. 反應速率快 3. 設備簡單	1. 設備易腐蝕 2. 高溫高壓
	電漿法	1. 完全分解	1. 成本高 2. NO <sub>x</sub> 及 SO <sub>2</sub> 殘留

## 二、研究過程

從前面的文獻中可以得知，雖然處理廢離子交換樹脂有許多方法，但是也各有其優缺點，而本研究欲利用上述方法當中的芬頓法來對廢離子交換樹脂進行減容處理，但以往跟芬頓相關的文獻基本上實驗所使用的固液比都相當懸殊，這會導致雖減少了樹脂的體積，但卻大幅增加了廢液的體積，變成另一批待處理的低放射性廢棄物。因此本研究有別於以往的文獻，嘗試以高濃度的過氧化氫溶液和直接添加亞鐵粉末來進行高強度的 Fenton 反應，在減少樹脂體積的同時也盡量減少廢液的產生，以此來達到實質上最大的減容效果。

但高強度 Fenton 反應控制不易，經常受限於反應器及實驗條件，因此從最初的圓柱形反應器到現在使用的倒錐形瓶式反應器，過程中實驗的反應器就更換過好幾次；另外實驗流程的改良也是，從最初直接在高濃度過氧化氫溶液中加入觸媒粉末到消泡劑的使用及對離子交換樹脂進行前處理，也是經過許多嘗試才得到的結果。經過上述實驗流程的改善，最終本研究才得以找出對離子交換樹脂進行減容處理的可行方法。

## 參、主要發現與結論

### 一、初期研究

在研究一開始，為了測試高強度 Fenton 對樹脂的實際處理狀況而進行了一連串測試實驗，在此階段中採用的是簡單的圓柱型反應器，搭配一根玻璃活塞(在玻璃棒上黏上多孔洞玻璃片)在實驗中塞入以防止樹脂噴出，如圖 5 所示。之後為了方便觀測體積變化而將圖 5 中的反應器換成 50 mL 的量筒。實驗步驟為先加入 50 wt%  $\text{H}_2\text{O}_2$  至液面超過樹脂之高度，之後再加入少量  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  粉末開始反應。

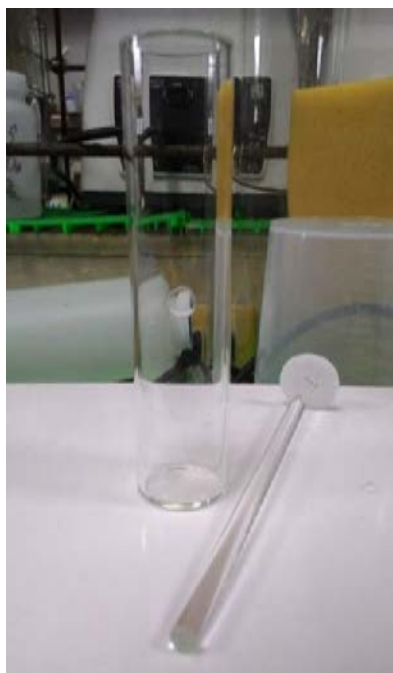


圖 5 初期測試用之反應器

而在此階段的實驗中本研究發現到幾個重要的現象，首先是 Fenton 對不同樹脂的反應性並不相同，如圖 6 所示，由圖 6 可明顯看出 Fenton 反應對陽離子樹脂的處理效果最好，但對陰離子樹脂的反應則是類似於乾燒的狀況，反應時會狂冒白煙，

最後樹脂會聚成一塊硬梆梆的焦黑固體。而最特別的是混合樹脂的情況，當兩種樹脂混合在一起反應時，其反應劇烈程度皆比單一種類樹脂反應時要來的劇烈，甚至還會大量冒泡，這是樹脂有確實被分解的一個證明，可見當兩種樹脂混合在一起時應該確實是有發生了一些其他的反應，而這反應應該是正向的，可以讓樹脂反應得更徹底。

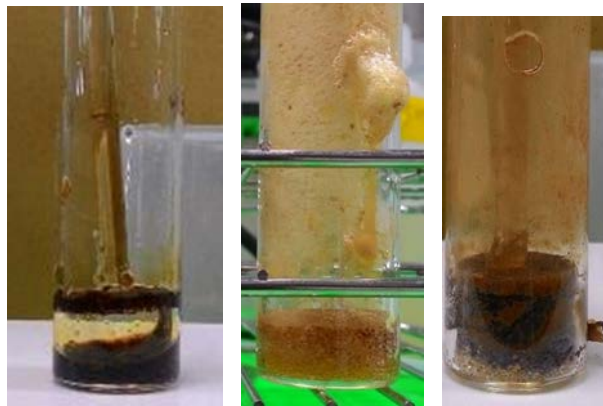


圖 6 初期測試結果

陽離子樹脂(左)、混合樹脂(中)、陰離子樹脂(右)

不過此系統的反應器有許多問題，首先由於反應會放出高熱，所以過程中放射性物質可能會隨著被蒸出的水氣而帶出，再來是樹脂分解產生的泡沫可能會滿出反應器，以及反應過程中可能會有被泡沫帶出的溶液，當溶液被泡沫帶至活塞上方後，會因為下方的反應仍在不斷產氣，使得壓力較高，讓反應溶液無法流回去，這會使得反應溶液體積較為快速地減少，造成氧化劑的浪費及反應效率的低下。

## 二、倒立錐形瓶反應器 Fenton 反應減容實驗

由於前述的反應器有許多問題需要改進，針對那些問題，

本研究設計了一種以一般錐形瓶為基底的倒錐形瓶反應器(圖 7 右側),之所以這樣設計是為了減少反應過程中產生的泡沫會將樹脂帶出反應器的影響,而反應器藉由管線與氣體吸收器(圖 7 左側)連接,藉此吸收反應過程中因高熱而被蒸散的水氣,最後是水浴的裝置,水浴的裝置基本上是一個裝水的燒杯,然後藉由外面纏繞加熱帶進行加熱,以及利用 PID 控溫器進行控溫。整體設備外觀如圖 7 所示。而在此階段中,本研究針對離子交換樹脂比例、氧化劑用量、催化劑用量及水浴溫度做了相關的變因探討。

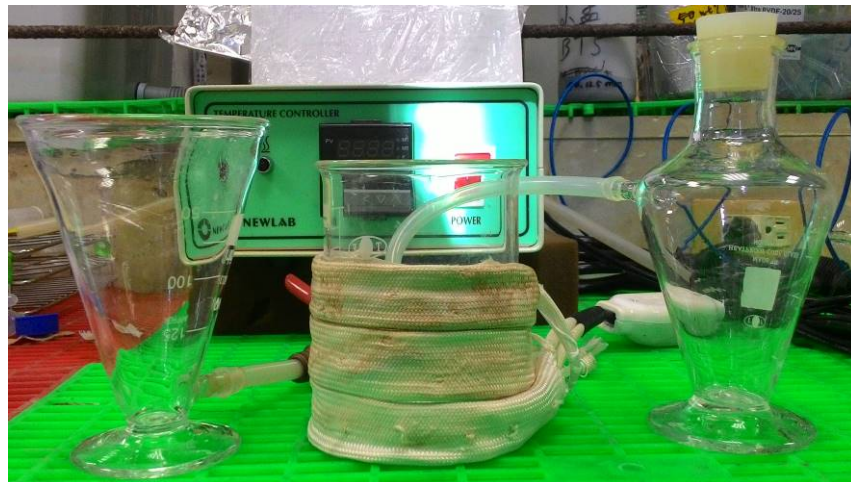


圖 7 倒立錐形瓶反應器實驗裝置

本階段的實驗步驟為將總體積 5 mL 脫水之樹脂加入反應器中,除樹脂體積比例變因實驗外,皆預設為體積比例 1:1(不過實際上樹脂的秤取是以 5 mL 陽離子樹脂約 3.45 g,陰離子樹脂約 4.15 g 的比例去進行重量秤取),之後於反應器中加入 20 mL  $H_2O_2$ ,除濃度變因實驗外,皆預設為以 50 wt% 濃度進行實驗,再來準備好水浴裝置及氣體吸收器,預設溫度為  $60^{\circ}C$ ,最後將反應器置於水浴中並將亞鐵粉末倒入樹脂溶液後立即塞上



矽膠塞開始進行實驗，亞鐵粉末添加量預設為 0.05 g，反應時間為 30 分鐘。

實驗結束後將反應剩下的殘留固體收集到含刻度的量筒中進行體積量測，體積量測完再將其置於 60°C 烘箱中進行乾燥至少一天，最後測其乾燥後重量並一樣利用量筒測其乾燥後體積。

#### (一) 離子交換樹脂比例變因探討

根據初期研究的結果可知在不同的樹脂混摻比例之下，其處理效果的差異相當大，因此本研究針對此變因做了一系列的實驗，結果如圖 8 所示，由圖可知在單獨處理陽離子交換樹脂時，其體積和重量的減少率皆具有約 80 ~ 90 % 的減少率，算是效果相當不錯。不過在單獨處理陰離子交換樹脂時就會發現 Fenton 系統對其一點用處都沒有，不僅處理後的殘餘固體未乾燥體積會因為吸水膨脹的關係而增加一倍，乾燥之後的體積和重量幾乎也是和原本一樣，可見本研究之反應系統並不適合用於單獨處理陰離子交換樹脂。

不過在混合樹脂的條件下，反應情況就變得大不相同，原本理應無處理效果的陰離子交換樹脂，似乎會在陽離子交換樹脂反應的帶動下使得反應變得比單一種類樹脂實驗時劇烈，並且跟著提高其處理效果，從圖 8 可看出在兩種樹脂都有的情況下，陽離子交換樹脂體積比例在 33.3 % 和 50 % 時整體處理的效果會最好，殘留固體的未乾燥體積減少率大約在 40 ~ 50 %，乾燥後的體積及重量減少率則是有 60 ~ 80 % 左右，不過考慮到在實廠中殘留物在後續固化時還是會碰到水

分，所以體積減少率以未乾燥體積做考量會比較好，這樣一來一方面實廠規劃時可省略烘乾步驟，另一方面則是可避免固化後樹脂體積再次膨脹，因此後續的實驗皆以反應效果較好的體積比例為 1:1 做為反應條件。

此外，由圖 8 可以看出當陽離子樹脂體積比例小於 50 % 時，其殘留物乾濕的體積差異就越來越大，可見陰離子樹脂的吸水性並沒有被有效破壞，且這現象在當陰離子樹脂比例越大時會越明顯，也表示越不適合當作減容處理的操作條件。

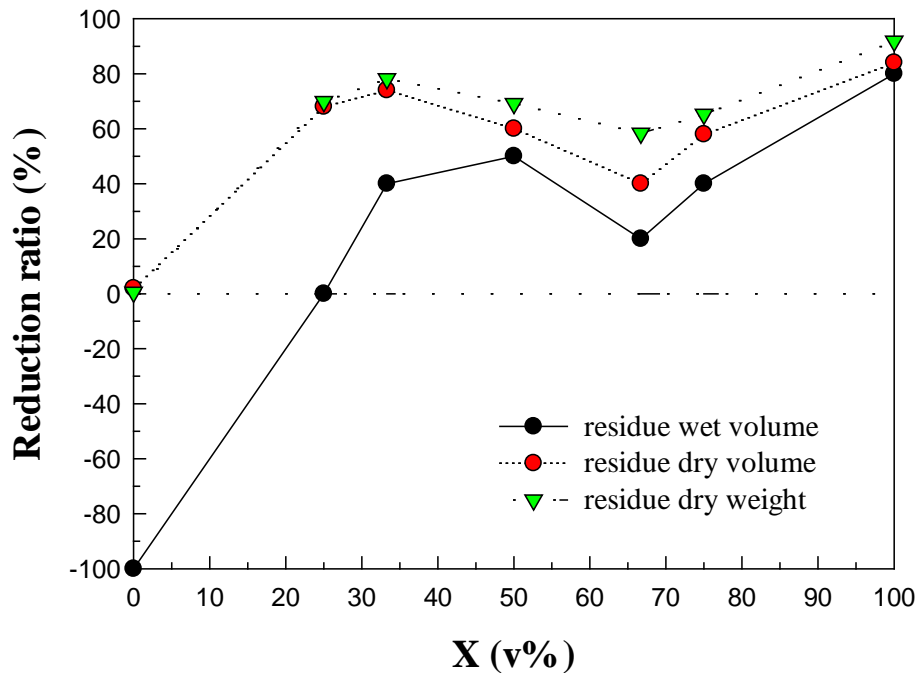


圖 8 Fenton 樹脂減容實驗

體積或重量減少率對樹脂混摻體積比例之關係圖

(X = 陽離子交換樹脂所佔之體積百分比)

50 wt%  $H_2O_2$  = 20 mL,  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  = 0.05 g,

水浴溫度 = 60°C

## (二) 氧化劑用量變因探討

對於 Fenton 反應而言，反應所使用的  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度一直是一個重要的操作變因，一般來說，濃度太低處理效果差，但濃度太高又會因為反應過程中產生的氫氧自由基攻擊  $\text{H}_2\text{O}_2$  本身，造成藥劑使用上的浪費，因此通常在  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度的選擇上會有最適值存在。不過從圖 9 的結果中可以發現，在進行樹脂的減容實驗時，樹脂的處理效果很明顯會隨著  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度的增加而提高，也正如當初所預期的一樣，樹脂在高強度的 Fenton 反應下，才能以最小的溶液體積來進行處理，達到最大減容效率。

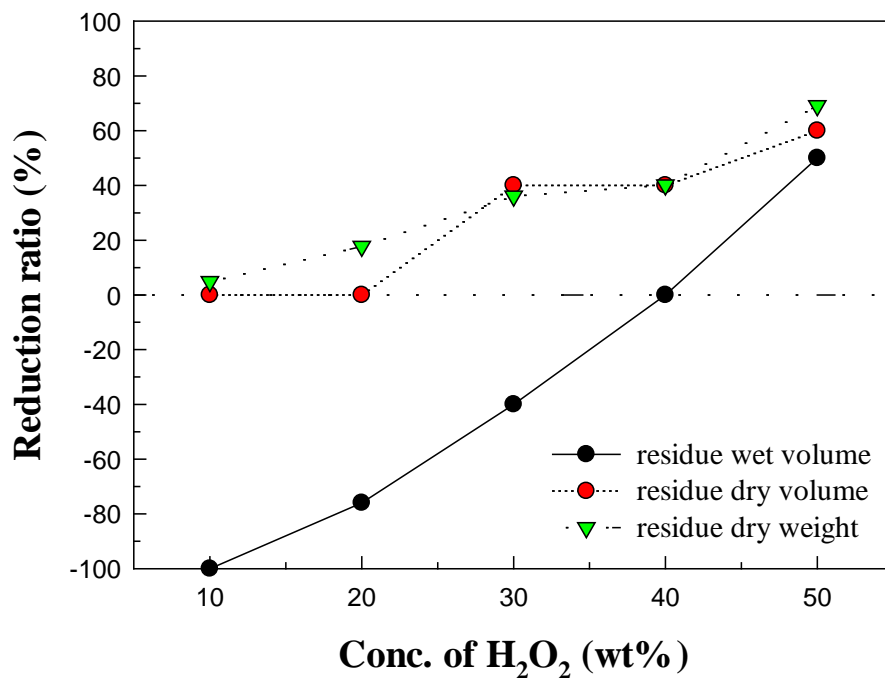


圖 9 Fenton 樹脂減容實驗

體積或重量減少率對  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度之關係圖

樹脂體積各半， $\text{H}_2\text{O}_2 = 20 \text{ mL}$ ， $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 0.05 \text{ g}$ ，

水浴溫度 =  $60^\circ\text{C}$

### (三) 催化劑用量變因探討

前面有提到 Fenton 反應是利用觸媒催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  生成氫氧自由基進而進行氧化分解的反應，而在前一節中已探討完過氧化氫濃度變因的影響後，再來就是針對觸媒的添加量進行變因的探討。

在本階段實驗中所使用的觸媒為亞鐵離子，一般而言都是以水溶液狀態進行加藥，但如此一來不但會增加溶液體積，降低減容效益，還可能會使過氧化氫濃度因溶液體積增加而下降，造成處理效果下降。因此在本研究中嘗試直接以固體粉末進行加藥，結果如圖 10 所示。由圖可知，要讓殘留物的未乾燥體積減少率達到正值的最低需求是 0.05 g，但在這之後處理效果卻會隨亞鐵添加量的增加而下降，所以看起來最佳的加藥條件也是 0.05 g。而造成此現象的原因在於隨著亞鐵粉末添加量的增加，使得反應變得更加快速劇烈，結果造成大量的泡沫生成，使許多還未反應完全的樹脂被泡沫夾帶沖出反應器，然後同時由於劇烈反應所放出的大量熱量，所以反應溶液的蒸發也快，導致反應溶液的體積跟著減少，可處理的樹脂量也跟著下降，因此處理效果就越變越差。

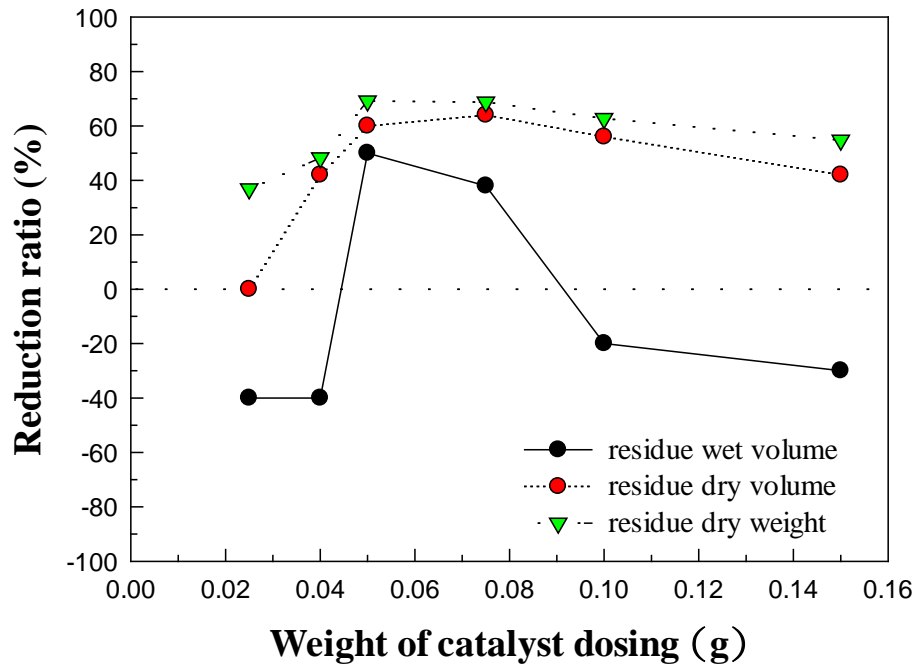


圖 10 Fenton 樹脂減容實驗

體積或重量減少率對硫酸亞鐵添加量之關係圖

樹脂體積各半，50 wt%  $H_2O_2$  = 20 mL，水浴溫度 = 60°C

#### (四) 水浴溫度變因探討

在探討完各項與加藥量相關的變因實驗後，最後本研究也試著探討水浴溫度對處理效果的影響，而選擇的溫度分別為常溫下無水浴、60°C和 90°C，結果如圖 6 所示。由圖 11 可知在 60°C 水浴的條件最適合處理樹脂，其實這結果和原先所預期的不太一樣，原本想說在 90°C 水浴中熱能較充足，較容易越過反應的能障，應該比較適合分解處理樹脂，但卻發生和前一節一樣的現象，因為太過於劇烈的反應，導致產生比以往實驗還多的泡沫，使許多樹脂被泡沫夾帶沖出反應器，而大量的熱能也使反應溶液的蒸發速率和  $H_2O_2$  的分解速

率變快，使得  $\text{H}_2\text{O}_2$  急速減少，可處理的樹脂量便跟著下降，處理效果變差的情況就這樣發生。

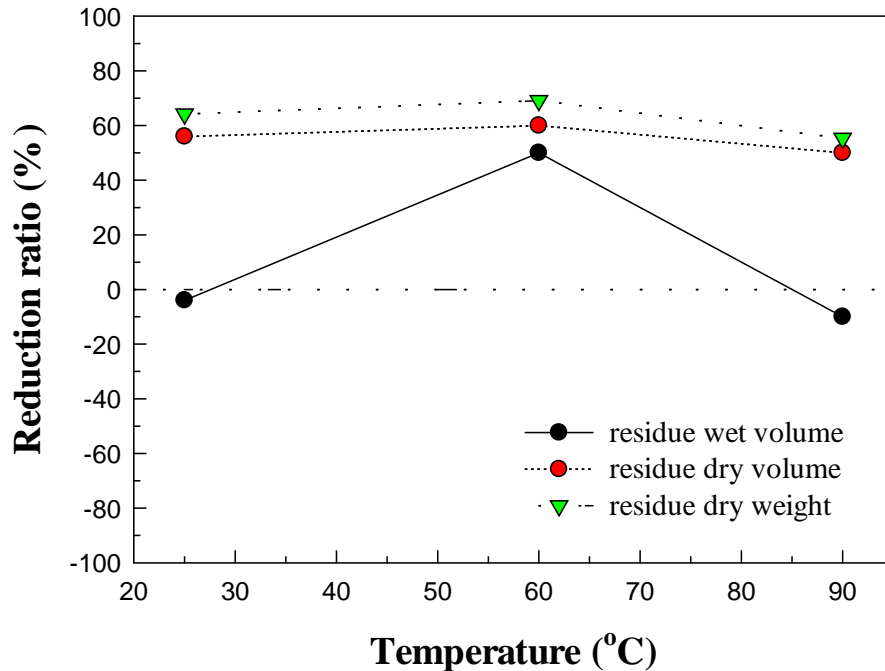


圖 11 Fenton 樹脂減容實驗

體積或重量減少率對水浴溫度之關係圖

樹脂體積各半，50 wt%  $\text{H}_2\text{O}_2 = 20 \text{ mL}$ ， $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 0.05 \text{ g}$

### 三、Fenton-like 反應對樹脂減容的效果評估

除了 Fenton 反應，本研究也嘗試利用 Fenton-like 反應來進行減容實驗，實驗條件基本上和前述的 Fenton 實驗相同，使用 50 wt%  $\text{H}_2\text{O}_2$  加上  $60^\circ\text{C}$  水浴，只是將 0.05 g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  粉末換成 0.05 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，然後處理對象分別為體積 5 mL 之純陽離子樹脂、混合樹脂(體積比 1:1)和純陰離子樹脂，而實驗結果如圖 12~14 所示，從圖中可明顯看出 Fenton-like 反應只對純陰離子樹脂有明顯效用，對純陽離子樹脂和混合樹脂無

顯著反應，而且此針對性相當強烈，在處理陰離子樹脂時，當其開始劇烈反應之後，反應便一發不可收拾，產生的泡沫遠比 Fenton 反應時要來的多，如圖 15 所示，這表示用 Fenton-like 反應用來處理陰離子樹脂是相當有效的，但是大量泡沫也會使得反應難以繼續進行。



圖 12 Fenton-like 反應後的陽離子樹脂



圖 13 Fenton-like 反應後的混合樹脂





圖 14 Fenton-like 反應後的陰離子樹脂

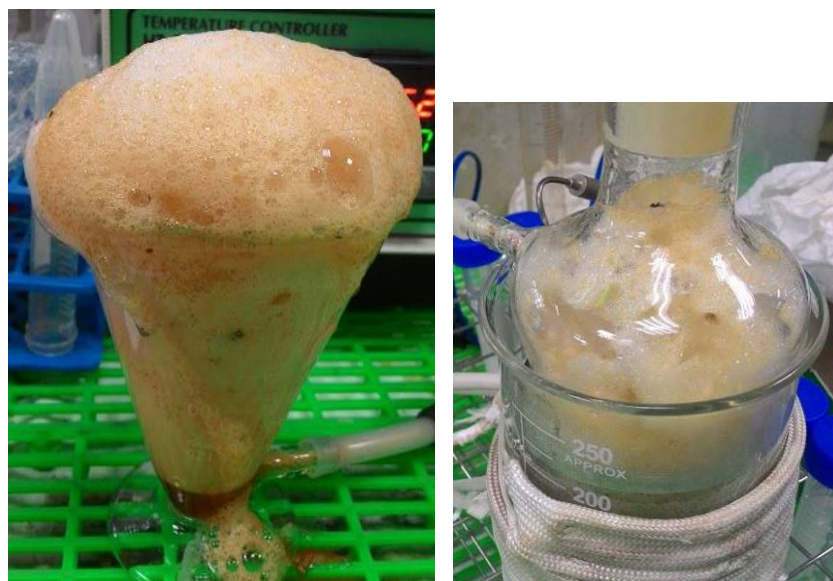


圖 15 Fenton-like 反應時的陰離子樹脂

#### 四、消泡劑的影響

從前面的章節中可以得知樹脂在反應的過程中產生的泡沫是一個會影響處理效果的重要因素，為此本研究嘗試使用消泡劑來協助反應，期望能藉由消泡劑的使用來抑制樹脂分解產生的泡沫，並藉此來讓樹脂盡量保存在反應溶液中進行反應，然後本研究所選用的消泡劑為乳液型之有機矽消泡劑，選用有機矽消泡劑的原因是因為相較於其他種類的消泡劑，有機矽比較



穩定，較不會在反應過程中被分解。除此之外，在本章節的實驗中，反應器也做了些修正，將原本外接的氣體吸收器改成冷凝管，藉以將因高熱而蒸出的反應溶液冷凝下來並流回至反應器中，以此減少氧化劑的浪費。

為此首先得先知道需要添加多少消泡劑至反應器中，圖 16 為利用先前最佳反應條件(樹脂體積比 1:1)的實驗在添加不同用量的消泡劑後所得到的結果，由圖可知，消泡劑的添加量增加並不會影響處理效果太多，但其實在添加消泡劑進去的時候處理效果便已經被影響，使結果得跟之前的處理效果相比遜色不少。這在接下來的章節中會有較詳細的論述。

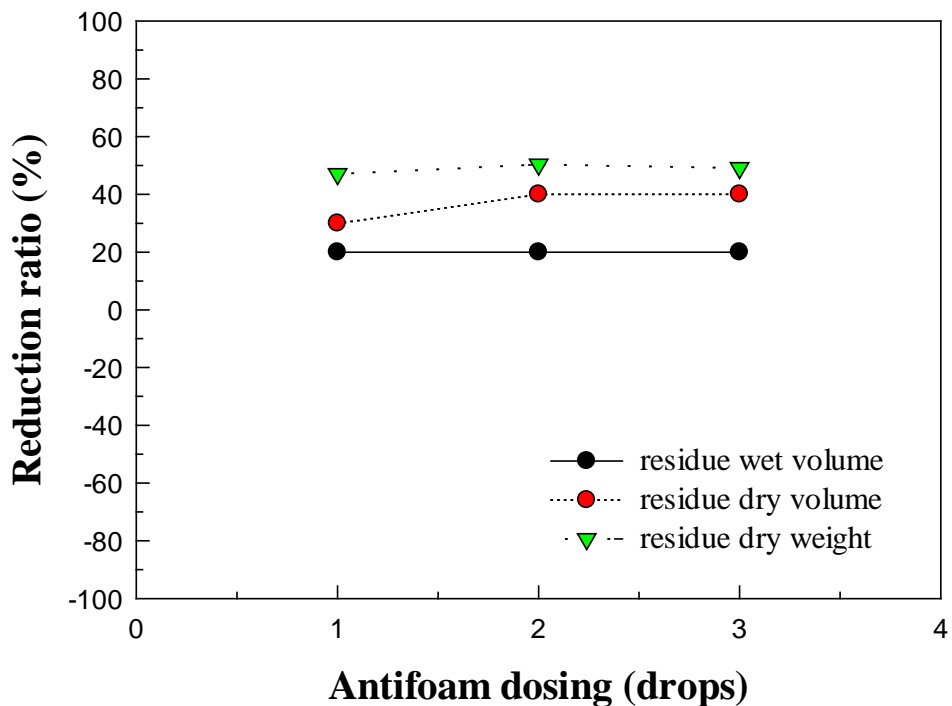


圖 16 Fenton 樹脂減容實驗

體積或重量減少率對消泡劑添加量之關係圖

樹脂體積各半，50 wt%  $H_2O_2 = 20\text{ mL}$ ， $FeSO_4 \cdot 7H_2O = 0.05\text{ g}$ ，

水浴溫度 =  $60^\circ\text{C}$

接下來將前面做過的以 Fenton 法進行的離子交換樹脂比例變因實驗重作一遍，不過這次有在每組的實驗中額外添加了一滴消泡劑進去。結果反應的過程中泡沫的產生的確是有效的被抑制了，但是關鍵的處理效果卻沒能得到有效的提升，結果如圖 17 所示，和圖 8 進行比對之後即可發現，除了處理純陽離子的系統效果有獲得提升之外(可達九成以上減容率)，有包含陰離子樹脂進去的實驗全都效果變差，推測是因為消泡劑的使用雖不會影響陽離子樹脂的分解，但是卻會影響陰離子樹脂的分解反應，導致原本會發生的陰陽離子的協同反應受到影響，使得原本應該有不錯處理效果的實驗結果變差。

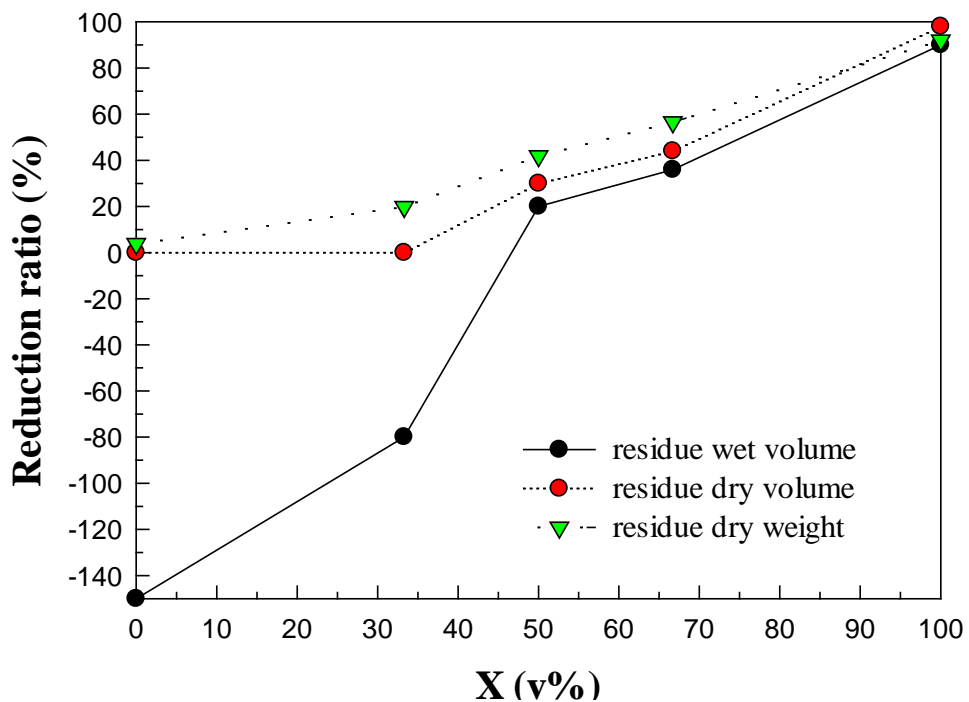


圖 17 Fenton 樹脂減容實驗(有添加消泡劑)

體積或重量減少率對樹脂混摻體積比例之關係圖

(X = 陽離子交換樹脂所佔之體積百分比)

50 wt%  $H_2O_2$  = 20 mL,  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  = 0.05 g,

水浴溫度 = 60°C, 消泡劑 = 1 滴

## 五、後續處理測試及副產物分析

針對先前實驗後產生的廢液及殘餘固體，本研究對其也做了進一步的分析探討。首先是廢液的後續處理部分，由於殘留廢液量不是很多，因此以稀釋後廢液進行 UV/過硫酸鹽/曝氣系統的礦化實驗(曝氣氣體為空氣)，而廢液內容包含陰陽離子分解後產物，圖 18 為實驗結果，由圖可知，此系統對於廢液的處理相當有效，雖然因為反應時間不夠長而沒有看到其最終平衡結果，但至少礦化率已達 80%，已可證明此系統可有效處理樹脂分解廢液，若要加快反應速度，藉由增加過硫酸鹽用量應該便可達到。而且此系統之優點在於不會增加廢液體積，因為反應所需的僅有少量過硫酸鹽固體、254 nm UV 燈管和曝氣幫浦。

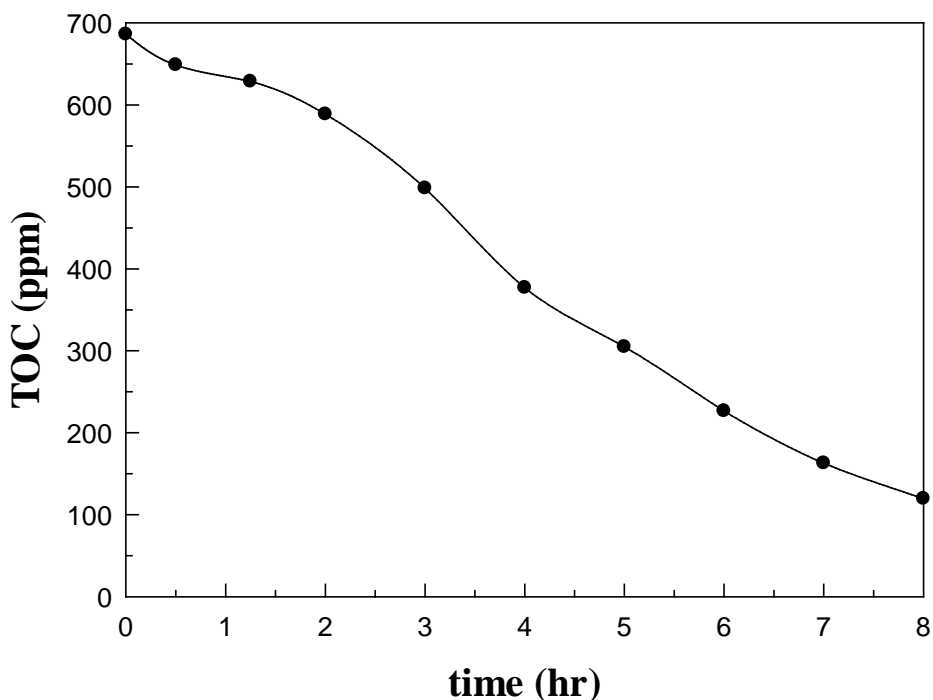


圖 18 UV/過硫酸鹽/曝氣系統處理樹脂分解廢液實驗

TOC 濃度對時間之關係圖

UV：254 nm； $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  濃度：0.05 M；曝氣量：1 LPM

再來是對殘餘固體進行分析鑑定，首先是 SEM 部分，圖 19 為 Fenton 反應前後的樹脂外觀變化，由圖可以看出陰陽離子交換樹脂雖然同樣都是被分解破壞，但在分解的方式似乎是存在著相當大的差異，首先陽離子交換樹脂感覺上比較接近從外部被慢慢腐蝕一樣，且反應後顆粒具有黏性，很容易黏成一大塊；與此相對的，陰離子交換樹脂感覺像是被用爆破的方式破壞一樣，表面變得坑坑洞洞的，推測這應該跟陰離子交換樹脂本身比較難被 Fenton 反應分解有關，使得只有在因為混合樹脂實驗中會發生比單一樹脂實驗更加劇烈反應的情況下，才有足夠能量可讓陰離子樹脂被有效分解破壞。

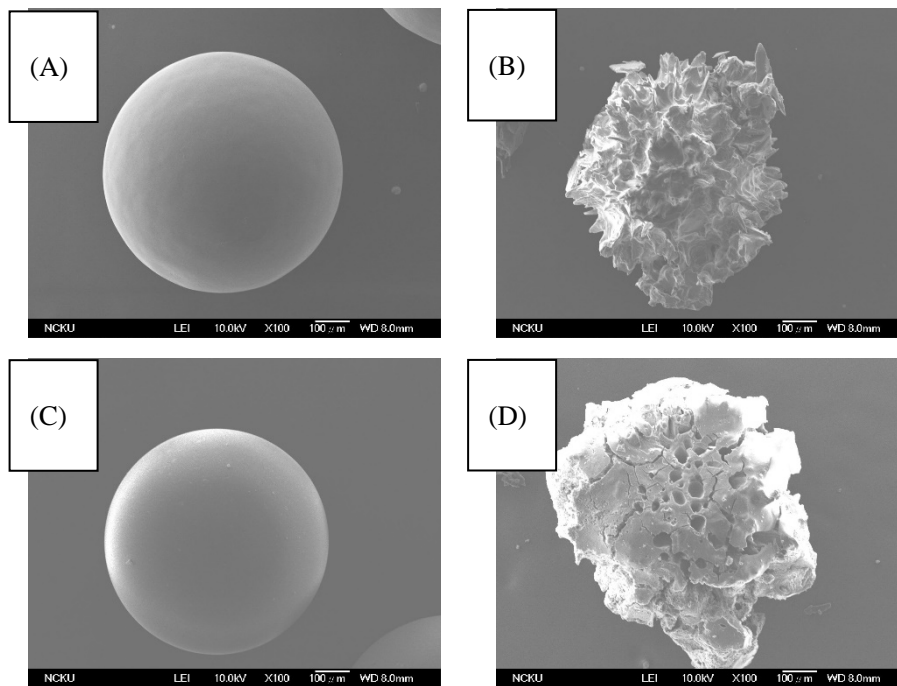


圖 19 (A) 反應前陽離子樹脂，(B) 反應後陽離子樹脂，  
(C) 反應前陰離子樹脂，(D) 反應後陰離子樹脂

最後是對廢液中的成分進行 GC-MS 的分析，根據資料庫所比對的結果，本研究中經過 Fenton 反應的樹脂廢液，可能包

含如圖 20 所示之物質，看來大多是胺類、六碳環狀物及其他小分子有機物。

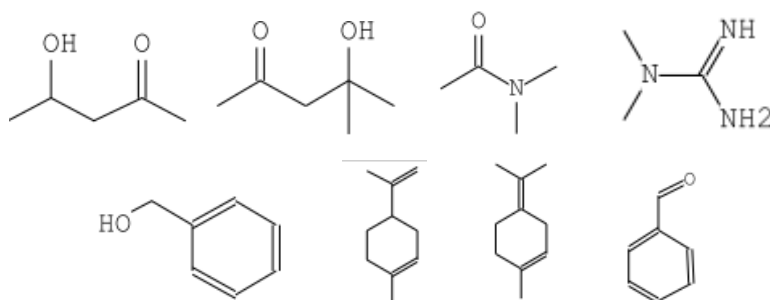


圖 20 樹脂分解可能產生之中間產物

## 六、樹脂前處理的影響

前面做了許多實驗，雖已可達到樹脂減容率 20 % 的效果，但是若要包含反應溶液，則反應後體積仍是明顯增加的，針對此問題本研究最終有找到一個可再進一步減少反應溶液體積的可行方法，即是對離子交換樹脂進行前處理。該前處理的方式為先將脫水後之樹脂浸泡於硫酸亞鐵溶液或是硫酸銅溶液中，待溶液被吸附至樹脂內部後，再將樹脂拿去二次脫水，如此一來便可將硫酸亞鐵或是硫酸銅留在樹脂內部，之後只要將  $H_2O_2$  加入便可進行反應，而且相較於前面的實驗都是從樹脂外部開始進行分解反應，此法由於是直接在樹脂內部進行反應，所以理論上其反應效率會比起以往要高得多。

而前處理時所浸泡的溶液有 3 種，配製方法分別如下：

- ①. 1 g  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  溶於 100 mL 稀硫酸(1 M)溶液
- ②. 1 g  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  溶於 100 mL 去離子水
- ③. 0.5 g  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  和 0.5 g  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  溶於 100 mL 稀硫酸(1 M)溶液

具體的前處理步驟為將單一種類樹脂或是混合樹脂浸泡於上述 3 種溶液的其中之一中，然後浸泡至少 3 小時後，將多餘的溶液倒掉(這些溶液應該是可以重複利用)，最後將浸泡後的樹脂置於 60°C 烘箱中進行脫水至少 3 天後再拿出來進行實驗。

再來是對經過前處理的樹脂進行實際測試，實驗步驟很簡單，首先視實驗需求看是否要用熱水浴，若有的話就將反應器置於熱水浴中，再來將欲處理之樹脂丟入反應器中，然後加入 3 滴消泡劑，最後再加入 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 進行反應即可。不過因為 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 加藥量少，所以要注意的是在加藥過程中一定要進行一定程度的攪拌(本實驗為手動用玻棒攪拌)，否則反應狀況會不均勻，會有部分樹脂無法發生反應從而造成處理效果低下。

實驗結果如表 4~6 及圖 21~23 所示，不過礙於處理後的產物有些呈現如麥芽糖似的黏稠狀態，不易測量體積，所以實驗結果以重量減少率及照片來呈現。從這些結果可以看出幾個現象，首先是不論是單一種類樹脂或是混合樹脂的實驗，在經過前處理的情況下，都可以達到不錯的處理效率，陽離子樹脂處理後有接近 20 % 之重量減少率，陰離子樹脂和混合樹脂處理後則有約 35 % 之重量減少率。看來 Fenton 反應適合處理陽離子樹脂，Fenton-like 反應則適合處理陰離子樹脂，若要處理混合樹脂的話，最好是兩種反應同時進行。不過要達到最佳處理效率的話建議還是將樹脂進行分類處理，雖然看起來陽離子樹脂的最佳處理效果並不比混合樹脂好，但這是因為陽離子樹脂處理後很容易變成近似熔融態的狀態，在此情況下會使產物內部水分變得不易脫除，導致重量減少率會有被低估的情況發

生，有些樹脂分解不夠多的情況甚至會因此導致重量減少率呈現負值。不過有別於以往處理後的產物皆呈現明顯的顆粒樣貌，經過前處理的樹脂若是反應條件正確的話，皆能變成近似熔融態的狀態，代表樹脂的結構能被破壞得更徹底。

至於獲得最佳處理效果的條件為何，本研究以前處理的方式及加藥的方式作為變因進行測試。前處理的方式影響的是樹脂進行何種反應，正如前面所提過的，Fenton 反應適合處理陽離子樹脂，Fenton-like 反應則適合處理陰離子樹脂，因此，脫水陽離子樹脂在處理前要先拿去浸泡硫酸亞鐵溶液，陰離子樹脂則是要先拿去浸泡硫酸銅溶液，之後再次進行脫水便可以更加有效率的方式對樹脂進行處理。另外就是由於反應強度的問題，導致加藥方式對處理效果的影響也很大，本研究發現 Fenton-like 法在處理陰離子樹脂時其反應會比 Fenton 法處理陽離子樹脂時要快速且強烈許多，這使得在以 Fenton-like 處理陰離子樹脂時，若是一次的加藥量太多，則會導致放出的熱量太大，使許多  $H_2O_2$  在反應前便被蒸發，造成藥劑浪費及處理效率低下，同理此系統也因此不適合在熱水浴中進行實驗。就目前看來是以在常溫下每次加藥 0.5 mL 的方式效果最好。相較之下由於 Fenton 處理陽離子樹脂的反應較為溫和，所以若要有最佳處理效果，則會需要搭配熱水浴以及一次加藥來提供其具有足夠的能量幫助分解樹脂。

不過不論是哪種方法， $H_2O_2$  用量皆只剩原本的 1/4(5 mL) 甚至是更少，反應時間也進一步縮短了不少，不到 10 分鐘便可完成，可見經過前處理的樹脂確實能夠大幅度提高處理效率。

表 4 泡過硫酸亞鐵溶液之陽離子樹脂處理實驗結果

	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 加藥方式	實驗前重量 (g)	實驗後重量 (烘乾後) (g)	重量減少率 (%)
A	一次加 5 mL (90°C 水浴)	4.532	3.697	18.43
B	每次加 0.5 mL，共 5 mL (90°C 水浴)	4.243	4.621	-8.90
C	一滴一滴加，共 5 mL (90°C 水浴)	4.174	4.237	-1.52
D	一滴一滴加，共 5 mL (無水浴)	4.190	3.791	9.53

註：一滴一滴加藥流速約 1~1.5 mL/min。

每次加藥 0.5 mL 的時間間隔約 1 分鐘。

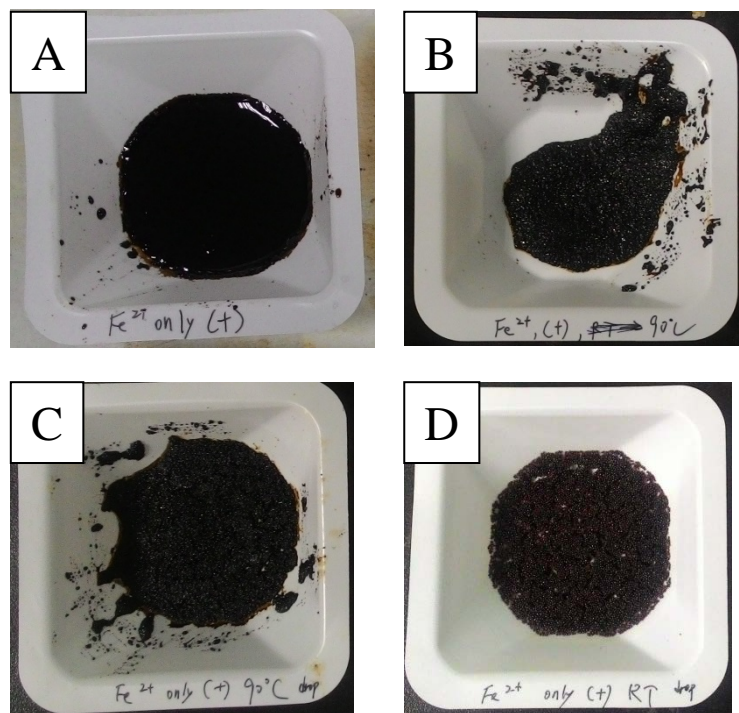


圖 21 表 4 之實驗後樹脂產物(乾燥後)



表 5 泡過硫酸銅溶液之陰離子樹脂處理實驗結果

	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 加藥方式	實驗前重量 (g)	實驗後重量 (烘乾後) (g)	重量減少率 (%)
A	每次加 0.5 mL，共 4 mL (90°C 水浴)	3.498	3.348	4.30
B	每次加 0.5 mL，共 4 mL (無水浴)	3.613	2.315	35.92
C	一滴一滴加，共 4 mL (無水浴)	3.558	3.560	-0.04

註：一滴一滴加藥流速約 1~1.5 mL/min。

每次加藥 0.5 mL 的時間間隔約 1 分鐘。

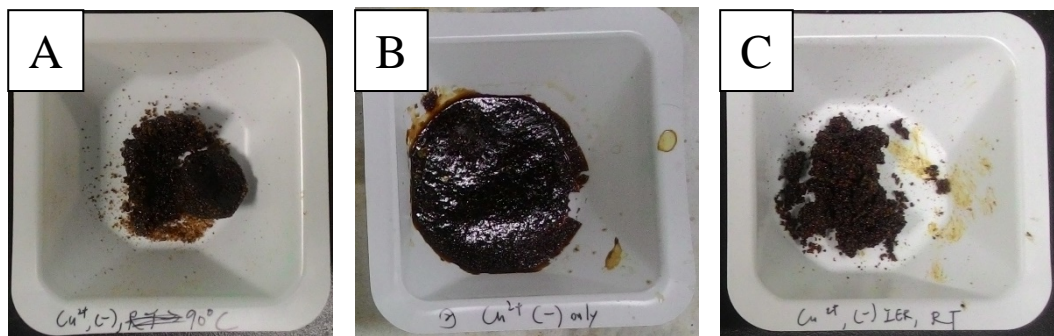


圖 22 表 5 之實驗後樹脂產物(乾燥後)

表 6 前處理過後之混合樹脂處理實驗結果

(樹脂體積比 1 : 1，H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 總加藥量：5mL，90°C 水浴)

	前處理方式	實驗前重量 (g)	實驗後重量 (烘乾後) (g)	重量減少率 (%)
A	泡硫酸亞鐵溶液 (一次加 5 mL)	4.056	3.582	11.68
B	泡硫酸銅溶液 (一次加 5 mL)	4.052	2.554	36.97
C	泡過硫酸亞鐵及硫酸銅 混合溶液(一次加 5 mL)	3.994	4.071	-1.92
D	泡過硫酸亞鐵及硫酸銅 混合溶液(一滴一滴加)	3.819	2.965	22.38

註：一滴一滴加藥流速約 1~1.5 mL/min。

每次加藥 0.5 mL 的時間間隔約 1 分鐘。

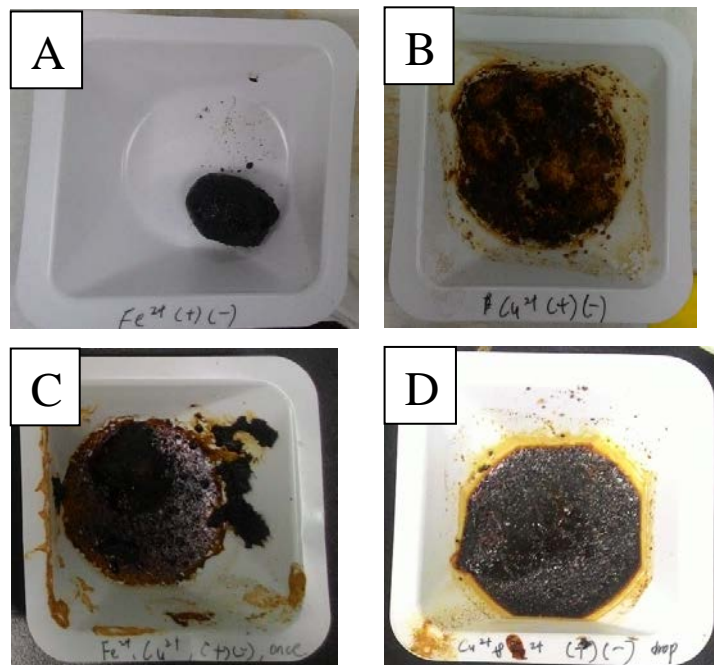


圖 23 表 6 之實驗後樹脂產物(乾燥後)

註：B 原本也是如 A 一樣為一大塊，為方便取出反應器而弄碎

## 七、結論

以 20 mL 50 wt%  $\text{H}_2\text{O}_2$  加上 0.05 g 的硫酸亞鐵粉末並置於  $60^\circ\text{C}$  的水浴中進行反應處理總體積為 5 mL 之陰陽離子交換樹脂(所佔體積各半)，可達到最佳的處理效果，反應後殘餘固體的未乾燥體積減少率可達到 50%，乾燥後體積減少率達 60%，乾燥後重量減少率更是達到約 70% 的效果。

但其實不論是 Fenton 或是 Fenton-like 反應對於樹脂的分解都是有效的，只不過 Fenton 是針對陽離子樹脂比較有效，Fenton-like 則是針對陰離子樹脂比較有效，因此要最有效處理樹脂可能還是得先將樹脂進行分離後再處理會比較有效率。

再來就是進行過前處理的樹脂可以被更有效率的分解，因為可以讓  $\text{H}_2\text{O}_2$  直接在樹脂內部進行反應，所以反應效率會高得多，不僅可縮短反應時間，同時也可以有效減少  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量，將反應溶液體積降至最低。不過，要達到最佳處理效果還需要幾個條件，首先是要加入足量的消泡劑，否則反應過程中產生的泡沫會相當驚人；再來就是要不斷對樹脂進行攪拌，因為  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量不多，所以若是沒進行攪拌，則反應狀況會相當不均勻，會有樹脂都無法跟  $\text{H}_2\text{O}_2$  進行反應。此外加藥方式也是一個重點，由於反應的強度不同，因此兩種樹脂適合的加藥方式也有所差異，使用 Fenton-like 處理陰離子樹脂時，以在常溫下每次加藥 0.5 mL 的方式效果最好。至於使用 Fenton 處理陽離子樹脂時則以一次加藥並搭配  $90^\circ\text{C}$  熱水浴的方式效果最好，陽離子樹脂處理後有接近 20% 之重量減少率，陰離子樹脂處理後則有約 35% 之重量減少率。

最後是關於反應器的部分，在本研究中其實有發現現行的反應器仍有許多可以改進的地方，像是最好有機械攪拌裝置，否則反應容易不均勻；還有可以搭配使用冷凝裝置來讓蒸發的 $H_2O_2$ 有機會可以回用以提高處理效率；再來就是若要外加氣體吸收裝置，則要注意由於反應的溫差變化所導致的逆流問題，因此建議可以設計逆止閥來避免逆流的發生。構想設計圖如圖24所示，不過要記得增加機械攪拌裝置以及進料口在反應時需要密封，如此應能使樹脂達最大處理效果。

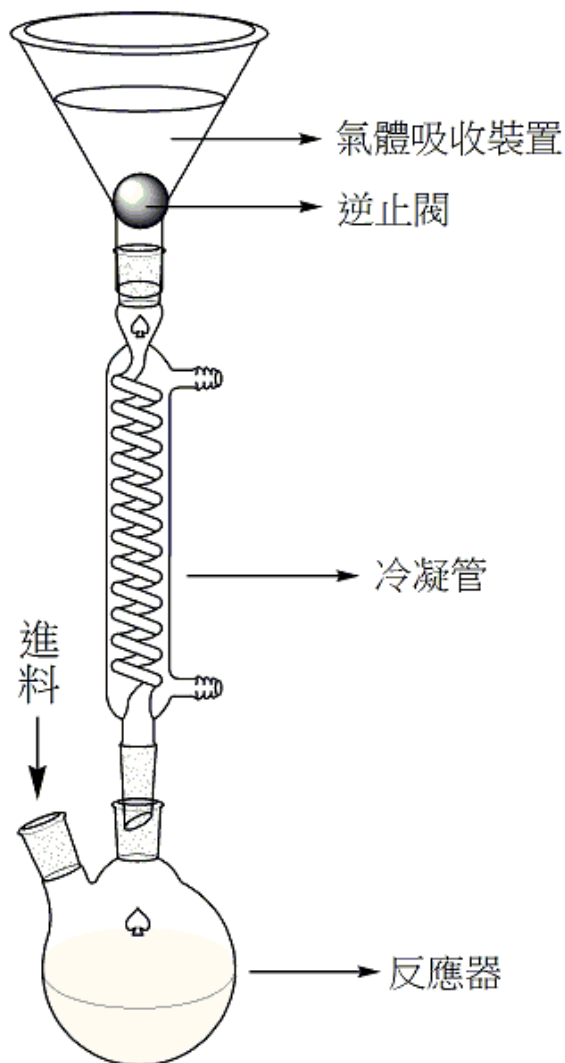


圖 24 樹脂減容處理反應器構想設計圖

#### 肆、參考文獻

1. J. Rideaux, "The role of ion exchange resins in long-term spent fuel storage," Westinghouse Savannah River Company 1999.
2. 黃慶村, "放射性廢棄物固化技術", 核能環保人, vol. 122, 2005。
3. N. K. Ghattas, N. E. Ikladios, and S. B. Eskander, "Poly(methyl methacrylate) as incorporation medium for spent ion-exchange resin," Journal of Applied Polymer Science, vol. 28, pp. 1779-1786, 1983.
4. 張清志, "離子交換樹脂濕式氧化分解之研究", 碩士, 應用化學研究所, 中國文化大學, 2000。
5. J. Wang and Z. Wan, "Treatment and disposal of spent radioactive ion-exchange resins produced in the nuclear industry," Progress in Nuclear Energy, vol. 78, pp. 47-55, 2015.
6. 行政院原子能委員會放射性物料管理局, "核電廠放射性廢棄物管制"。
7. 李忠正, 李慶瑞和陳孟仁, "2011年兩岸核電廢物管理研討會", 2011。
8. C. Huang, T. Liu, and J. Tyen, "Method for processing spent ion-exchange resins," Taiwan Patent US 7,482,387 B2, 2009.
9. J. Rideaux, "The role of ion exchange resins in long-term spent fuel storage," Westinghouse Savannah River Company 1999.
10. Zhong Wan, Lejin Xu, Jianlong Wang, "Treatment of spent radioactive anionic exchange resins using Fenton-like oxidation process," Chemical Engineering Journal, vol. 284, p. 733-740, 2016.
11. M. A. Dubois, J. F. Dozol, C. Nicotra, J. Serosé, and C. Massiani, "Pyrolysis and incineration of cationic and anionic ion-exchange resins — Identification of volatile degradation compounds," Journal

- of Analytical and Applied Pyrolysis, vol. 31, p. 129-140, 1995.
12. H. Matsuzuru, Y. Kobayashi, S. Dojiri, J. Akatsu, and N. Moriyama, "A comparison of the acid digestion of spent ion exchange resins using  $H_2SO_4-HNO_3$  and  $H_2SO_4-H_2O_2$ ," Nuclear and Chemical Waste Management, vol. 4, p. 307-312, 1983.
  13. K. Kim, S. H. Son, K. Kim, J. H. Han, K. D. Han, and S. H. Do, "Treatment of radioactive ionic exchange resins by super- and sub-critical water oxidation (SCWO)," Nuclear Engineering and Design, vol. 240, p. 3654-3659, 2010.
  14. K. Kim, K. Kim, M. Choi, and S. H. Son, J. H. Han, "Treatment of ion exchange resins used in nuclear power plants by super- and sub-critical water oxidation – A road to commercial plant from bench-scale facility," Chemical Engineering Journal, 189-190, p. 213-221, 2012.
  15. Y. J. Huang, H. P. Wang, C. T. Li, and Y. C. Chien, "Minimization of cobalt nuclide emissions in supercritical water oxidation of spent resin," Chemosphere, vol. 40, p. 347-349, 2000.
  16. A. Leybros, A. Roubaud, P. Guichardon, and O. Boutin, "Supercritical water oxidation of Ion Exchange Resins in a stirred reactor: Numerical modelling," Chemical Engineering Science, vol. 69, p. 170-180, 2012.
  17. 王智正, "運用高溫電漿技術模擬核電廠低放射性廢棄物之研究", 碩士, 材料工程系, 國立台灣海洋大學, 2003。
  18. K. Ferris, G. i. Katagiri, K. Sano, and N. Higashiura, "Radwaste reduction technology for spent resins," 2003.
  19. H. Wu and T. Wu, "Degradation of radioactive ion-exchange resin using  $H_2O_2$ ," Journal of the Chinese Institute Chemical Engineers, vol.

- 34, p. 263-274, 2003.
20. M. Zahorodna, R. Bogoczek, E. Oliveros, and A. M. Braun, "Application of the Fenton process to the dissolution and mineralization of ion exchange resins," *Catalysis Today*, vol. 129, p. 200-206, 2007.
21. T. L. Gunale, V. V. Mahajani, P.K.Wattal, and C. Srinivas, "Studies in liquid phase mineralization of cation exchange resin by a hybrid process of Fenton dissolution followed by wet oxidation," *Chemical Engineering Journal*, vol. 148, p. 371-377, 2009.
22. 王煒仁, "新型光觸媒複合材料降解有機樹脂之研究," 碩士, 原子科學系, 清華大學, 2005.
23. H. Kim, I. Kim, G. Kim, J. Kim, and D. Kang, "Wet oxidation of mixed resins by a modified Fenton's reaction with an electrochemical potential," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 13, p. 665-668, 2007.
24. M. Zahorodna, E. Oliveros, M. Wörner, R. Bogoczek, and A. M. Braun, "Dissolution and mineralization of ion exchange resins: differentiation between heterogeneous and homogeneous (photo-)Fenton processes," *Photochemical & Photobiological Sciences*, vol. 7, p. 1480-1492, 2008.