

本資料は
変更する。

年 月 日付けて登録区分。
1993.6.20
〔技術情報室〕

海外出張報告

第11回 KfK/PNC 高レベル廃棄物管理会議

1993年2月

動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所

を転載、
また今

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2001

社内資料
PNC-PN8600 93-003
1993年2月



海外出張報告
第11回KfK/PNC高レベル廃棄物管理会議
(会議は1992年11月23日～27日、ドイツ、カールスルーエ原子力
センター及びベルギー、PAMELAガラス固化施設で開催)

安藤 康正*，虎田真一郎**
河村 和廣**

要旨

第11回KfK/PNC高レベル廃棄物管理会議をドイツ、カールスルーエ原子力センター及びベルギー、PAMELAガラス固化施設で開催した。

本会議は、PNCとKfKとの協力協定に基づいて、毎年日本とドイツで交互に開催されているものである。昨年KfKで開催予定の会議は、双方の日程調整がつかず開催できなかったため、第11回の今回は、一昨年以降の双方の進捗状況について情報を交換した。

PNC側からは、TVFの紹介、大型メルタの確証試験結果、ガラス固化体特性について発表し、KfK側からは、WAK再処理施設廃液固化試験結果、中国向けメルタの製作、米国ハンフォード1/10スケールメルタ試験状況について発表があった。さらに、メルタ運転、設計、白金族元素挙動、ガラス品質について詳細な議論を行った。またWAK廃液の固化試験のために運転されている高炉底勾配メルタ(K-6')及び同じ建屋内に設置されたハンフォードメルタ、INE施設内で製作中の中国向けメルタ(K-W3)を見学した。KfKでは、これまで蓄積した技術を基に、国際的な研究開発ビジネスを開拓するという方法でメルタ技術開発力を維持・強化している。今後の技術情報の入手は、KfKと第3者との契約のために制約されることが考えられる。契約先である中国、米国の技術者は、KfKの試験に参加しており、PNCからも協定に基づく技術者の受け入れ、試験への参加は可能とのことである。

PAMELAガラス固化施設は、1991年10月にユーロケミー再処理工場廃液のガラス固化処理を終了し、現在メルタの解体作業を行っている。今回の訪問では、メルタ解体現場の見学と技術打合せを行い、解体技術及び固化体品質に関する情報を収集した。

本会議では、メルタ技術等を中心に、今後のTVF運転及び大型メルタ設計を進める上で有益な情報を得ることができた。

* 本社 環境技術開発推進本部、**環境技術部開発 環境技術第一開発室

目 次

1.はじめに	1
2.日程	2
3.第11回KfK／PNC高レベル廃棄物管理会議	3
3.1 議事録	3
3.2 会議日程	5
3.3 出席者	6
4.会議概要	7
4.1 ガラス固化技術開発状況	7
4.2 白金族の抜き出し性	9
4.3 大型メルタ試験	15
4.3.1 ビーズ供給運転	15
4.3.2 溶融表面積と溶融能力	18
4.4 施設見学	18
4.4.1 VA-WAK施設(K-6', ハンフォードメルタ)	18
4.4.2 V-W1施設(中国メルタ)	21
4.5 PAMELAガラス固化施設	22
4.5.1 メルタ解体状況	22
4.5.2 メルタ解体廃棄物の状況	23
4.5.3 メルタ解体手法	23
4.5.4 その他	24
4.6 ガラス固化体品質	25
4.6.1 PAMELAにおける品質保証	25
4.6.2 ガラス固化体の特性評価	28
5.交換資料	37
6.おわりに	38
7.添付資料	39
7.1 第1回から第11回までのPNC/KfK高レベル廃棄物管理会議への 参加者及び交換専門家	39
7.2 KfK D5キャンペーン報告書	40
7.3 KfK発表OHP	122
7.4 PNC発表OHP	188

1. はじめに

PNCとドイツKfKとの間に結ばれている高レベル廃棄物管理における協定の一環として、ガラス固化技術を中心とする廃棄物管理に関する会議が、1992年11月23日から27日までドイツKfK及びベルギーPAMELAガラス固化施設において行われた。

この会議は、1981年の2月に協力協定を締結し、同年6月に開催された第1回会議から数えて第11回目になる（添付資料を参照のこと）。PNC側からは安藤主幹以下3名^(*)が参加し、KfK側からはWeisenburger氏以下8名が参加した。

前回までの情報では、KfKのガラス固化技術開発は、WAK再処理廃液の固化のR&Dまででそれ以外の計画は特に見えていなかった。今回の会議では、中国メルタ、米国ハンフォードメルタの開発プロジェクトを契約し、国際的に技術開発ビジネスを展開するという方法で溶融炉技術開発力を維持・強化している状況を見ることができた。

一方、ベルギーのPAMELAガラス固化施設では、1991年10月にユーロケミー再処理工場廃液のガラス固化処理を終了し、現在メルタの解体作業を行っている。この施設ではメルタの解体現場を見学するとともに、解体技術及び固化体品質に関する技術打合せを行った。

本会議は、昨年開催できなかったため、一昨年以降の双方の進捗状況について情報を交換した。TVF運転及び大型メルタ設計を進める上での課題についても検討でき、有意義な会議とすることことができた。なお、発表・討議に使用したOHP等の資料を巻末に添付した。

^(*) PAMELAガラス固化施設へは、現地のSCKに滞在中の平田氏と共に4名で訪問した。

2. 日 程

1992年11月22日（日） 成田発（虎田、河村）， カールスルーエ着（安藤合流）
11月23日（月） } 第11回K f K／P N C高レベル廃棄物管理会議〔K f K〕
11月24日（火） } "
11月25日（水） } "
11月26日（木） } "
11月27日（金） } [移動：カールスルーエ→モル（ベルギー）]
11月28日（土） パリ発
11月29日（日） 成田着

3. 第11回KfK/PNC高レベル廃棄物管理会議

3.1 議事録

**Minutes of the Eleventh Annual KfK-PNC Meeting
on
Cooperation in High-level Waste Management
held at
KfK-INE, November 23-27, 1992**

The eleventh annual meeting on high-level waste vitrification between Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation (PNC) and Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH (KfK) was held at KfK in the Institut für Nukleare Entsorgungstechnik (INE) on November 23-27, 1992, including a visit of the PAMELA plant in Mol/Belgium.

The purpose of the meeting was to review the progress and the state of the art on both sides since the last meeting in November 1990 and to discuss in detail the melter technology and related process equipments and programmes.

The agenda of the meeting including the list of participants is attached in the Appendix.

Both parties have achieved development progress since the last meeting at PNC. KfK continued the nonradioactive operation of K-6' melter to overcome the noble metal problem and obtained good results on draining noble metals. PNC carried out several nonradioactive long-term operation tests in the mock-up facility for TVF and with a large-scale melter and confirmed the effectiveness of the design and operational strategy to the noble metal issues.

In the meeting, the noble metal behavior in the vitrification process was discussed in detail in the technical sessions. Also the operational results of KfK-melters were discussed in relation with the PNC test result with respect to beads additive, melting rate and cold cap condition. The results obtained through the discussions about all of the subjects are very useful for both sides.

PNC expressed interest for future cooperation including KfK's results in melter scale up, design, operation and melter structure including bottom and electrode parts as well as in the details of KfK's feeding technique of glass beads and liquid HLLW.

Both parties confirmed that the exchange of specialists is an effective part of the cooperation and should be continued. PNC will accept a KfK delegate for participating in PNC melter operation. KfK in turn will accept a PNC delegate for participation in the operation of melters according to the scheduled KfK programmes.

As a tentative date for the next meeting at PNC, November 1993 was envisaged. Topics to be treated in the next meeting will be announced and agreed upon in written form about three months ahead.

Both parties agreed to continue the cooperation in the field of HLLW management.

For Power Reactor and
Nuclear Fuel Development
Corporation

For Kernforschungszentrum
Karlsruhe GmbH

Y. Ando
General Manager
Conditioning Research
Programm
Radioactive Waste
Management
Project

S. Torata
High Level Waste
Technology Section
Waste Technology
Development Division
PNC Tokai-Works

S. Weisenburger
Leader of the
Technology
Division of the
Institut for Nuclear
Waste Treatment

3.2 会議日程

- 11月23日（月）
• P N Cにおけるガラス固化技術開発状況 [安藤]
• K f Kにおけるガラス固化技術開発状況 [Weisenburger]
- 11月24日（火）
• V T RによるT V Fの紹介 [虎田]
• 白金族抜き出し性確認試験結果 [Roth]
• モックアップ試験、確証試験結果（白金族抜き出し性、大型メルタ設計） [虎田]
• V A - W A C施設見学（K - 6'，ハンフォードメルタ） [Tobbi 他]
- 11月25日（水）
• 大型メルタの設計（流下ノズル閉塞対策、バッカースドルフ用、PAMELA用、K - 6' メルタ、中国メルタ） [Grünewald]
• ビーズ供給運転、溶融表面積と溶融能力に関する検討 [虎田, Weisenburger他]
• ガラス固化体品質に関する検討（品質管理法、白金族含有ガラスの特性評価、均質度） [河村, Luckscheiter, Pentinghaus]
• V - W 1施設見学（中国メルタ製作現場） [Weisenburger 他]
- 11月26日（木）
• カールスルーエからモルヘ移動
- 11月27日（金）
• PAMELAガラス固化施設見学（解体現場、解体廃棄物セメント注入所、制御室） [Baten]
• 技術打合せ（解体技術、ガラス固化体品質） [Baten, 虎田, 河村]

3.3 出席者

[K f K]

S. Weisenburger (ガラス固化技術開発責任者)
W. Grünwald (ガラス固化技術開発担当者)
G. Roth (")
K. Weiss (")
W. Tobie (" , PAMELAへ同行)
H.G. Schleich (" , ")
B. Luckscheiter (固化体品質評価担当者)
H. Pentinghaus (固体化学研究者, 教授)

[PAMELA (Belgo process社)]

L. Baten (PAMELA現場責任者)

[PNC]

安藤康正 (本社, 環境技術開発推進本部)
虎田真一郎 (東海事業所, 環境技術開発部)
河村和廣 (")
平田利明 (東海事業所, 再処理工場／現地SCKに滞在中, PAMELAへ同行)

4. 会議概要

以下に会議で発表・検討した内容（特にK f K側の情報）を示す。

4.1 ガラス固化技術開発状況

(1) P N C

VTRによるTVFの紹介と試験計画、廃棄物関連組織、処分技術開発計画、新型メルタの開発、高度化技術の開発等について発表した。

(2) K f K

① I N Eにおけるガラス固化技術開発体制：

ガラス固化のエンジニアリングについて計画をとりまとめる作業を Weisenburger, Roth, Grünwaldが行い、Weiss, Tobieなど中間の研究者がサポートしている。技師も合わせて15名程度の人員でメルタの設計から製作、運転まで行っている。INEの所長は、Kim氏で、ガラス固化のグループ以外は、固化体特性、処分関連の基礎研究を行っている（図-4.1.1）。

②ガラス固化技術開発状況：図-4.1.2に示すように従来からのWAK廃液ガラス固化技術開発に加え、中国メルタの製作、米国ハンフォード1/10スケールメルタ試験等の国際的な技術開発ビジネスを開拓している。そのためPAMELAだけを対象に開発を進めていた時期よりも業務対象が拡がり、計画管理、試験実施と非常に多忙な状況である。

Kim 所長

Weisenburger Lutze Köster
(ガラス固化) (廃棄物関連基礎研究)

Roth Grünwald

図-4.1.1 I N Eにおけるガラス固化技術開発体制

図-4.1.2 K f KにおけるWAK, 中国, 米国ハンフォード等対応ガラス固化
プロジェクト

プロジェクト	1992年	1993年	1994年	1995年
1. WAK廃液ガラス固化 技術開発	— 第5回 白金族 試験	— 第6回 白金族 試験	(計画未定)	
2. 中国プロジェクト (大型溶融炉)	製作 第1回 白金族 試験	— 第2回 試験 試験報告 炉を中国へ輸送	— 中国で 第1回試験
3. 米国ハンフォード プロジェクト	— 第1回試験 試験報告	(計画未定) 設計作業	
4. イタリアプロジェクト	交渉中			

4.2 白金族の抜き出し性

(1) K f K

①炉底勾配：K f KはK-W1でPNCと同じ炉底45°を持たせて運転したが、白金族の抜き出し性は不充分であった。分割した電極ペアを使って直接通電するのがドイツの概念であり、炉全体の温度も高い(1000~1100°C)のため、白金族の沈殿も早くなつたと推測される。従つてK f Kは更に勾配を大きくしたK-6'溶融炉をWAKの廃液を固化することを想定した試験のために製作運転中である(炉底勾配が大きいため、落下物がノズルに入ることに非常に懸念してノズルのカバーに工夫をこらしている)。さらに、中国から試験用の大型メルタを受注製作するのを機に、K-6'の設計を更に改良した(K-W3)。

- ・上段電極を左右に2分割して、温度分布、運転性の向上をはかっている。
- ・レンガ部分の勾配を75.6°(上段)、65.7°(中段)、56°(下段)とし、K-6'のようにレンガの途中で勾配を変える複雑な工作を止めた。
- ・接液部レンガの1ブロックの大きさを大きく、且つ組積しやすいようにデザインした。
- ・オーバーフローライン下のための溶融槽からの抜き出し部を、K-6'メルタより更に炉底に近い部分に移動させた。
- ・炉底電極は、流下ノズルに至る溶融ガラス流出口を持つが、炉内の落下物が詰まることを防止するため、K-6'よりも更に複雑な構造で格子の入った流出口を持つデザインとしている。

②バブリング：溶融ガラス中にバブリングして白金族の堆積を防止する方法としては、炉底部に挿入した2本のバブリング管を通し、空気を300 l/h(最初は600~800 l/h)入れていたが、最終的には300 l/h)常時流す方法を試験している(D-4キャンペーン、図-4.2.1)。また、炉底からのガラス流下ができなくなった時を想定し、炉底から約35cm上に設置したオーバーフローラインからガラスを流下し、白金族の抜き出し性を調べている。約2週間で5.5トンのガラスを溶融し、Ru 27.7kg, Pd 16.7kgの処理運転を行つたが、図-4.2.2のようにルテニウムの抜き出し性は、充分とは言えない。白金族濃度は蛍光X線分析法で求めたが、今後、化学分析でも確認する予定とのことであった。

③流下重量による白金族濃度変化：K-6'メルタによるWAK廃液試験は、表-4.2.1に示すようにD1~5キャンペーンが実施され、白金族を使用したのはD2, 4, 5キャンペーンであった。流下重量による白金族濃度変化は、それぞれ図-4.2.3~4.2.5に示したように、D2の時は約50kg流下重量まで濃度が高かったのに対し、D4, 5の時は濃度が一定となつた。この原因是、はっきりしていないが、a) 炉内滞留時間(D2:82時間、D5:55時間)、b) コールドキャップの大きさ、c) ガラス、廃棄物組成が影響していると考えられ、特に炉内滞留時間が短いと大きな白金族の凝集体ができなくなり、沈

降速度が遅くなるため、濃度が一定になったものとK f K側は推定していた。

(2) P N C

P N Cでは、炉底低温維持運転の概念と第23, 25キャンペーン確認試験でこの運転方式を検証してT V Fに採用した経緯を説明し, Passiveな方法であるが運転が継続できるという結果を得ている旨はK f Kに理解された。但し、K f Kと問題解決のアプローチが異なり、特にK f K側からは炉底低温運転に対し、その技術的な改良等についてのコメントは出なかった。

表-4.2.1 K-6' メルタによるWAK廃液試験

Daten der bisherigen Testkampagnen mit der Anlage VA-WAK

Bezeichnung Versuch	Zeitraum raum	Glasab- füllung	Simulat- volumen	Repräsentativität
Erster Dauerversuch D1/2 *)				
D1	Mai/Juni 90	Boden- auslauf	5m ³ HAWC-Simulat ohne Edelmetalle	Nicht repräsentativ bzgl. Simulat ¹⁾ und Fritte ²⁾
D2	Juni 90	Boden- auslauf	10m ³ HAWC-Simulat mit Ru und Pd	Nicht repräsentativ ^{1,2)}
Zweiter Dauerversuch D3/4 **)				
D3	April 91	Überlauf	Glasdosierung in Ofen für Überlauftest	—
D4	Juni 91	Überlauf	10m ³ HAWC -Simulat mit Ru und Pd	Nicht repräsentativ ^{1,2)}
Drritter Dauerversuch D5 (zum Vergleich)				
D5	Febr.-März 1992	Boden- auslauf	15m ³ HAWC-Simulat Edelmetalle Ru, Pd, ohne Rh	Repräsentative Referenzlösung Endlagerrelevantes Glasprodukt erwartet

*) Mit den Unterabschnitten D1 und D2

**) Mit dem Überlauftest D3 und
dem Überlaufbetrieb D41) D.h. nicht repräsentativ bzgl. der für den Betrieb
in PAJELA jetzt gültigen HAWC-Zusammensetzung2) D.h. nicht repräsentativ bzgl. endlagerrelevanter Glas-
qualität

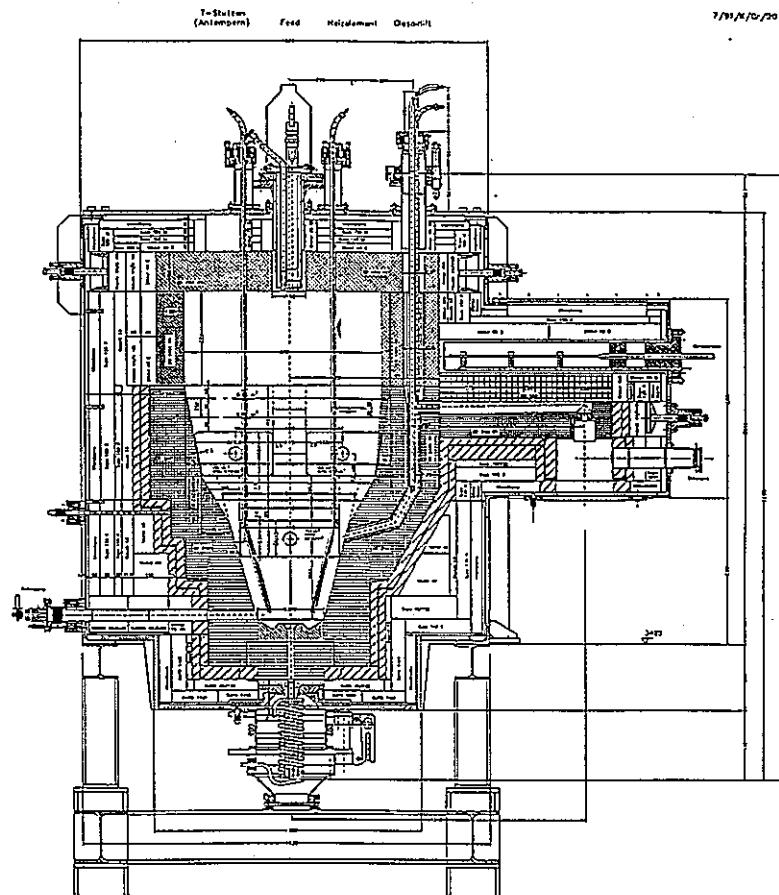


図-4.2.1 D 4 キャンペーンにおけるバブリング管および
オーバーフローラインの設置状況

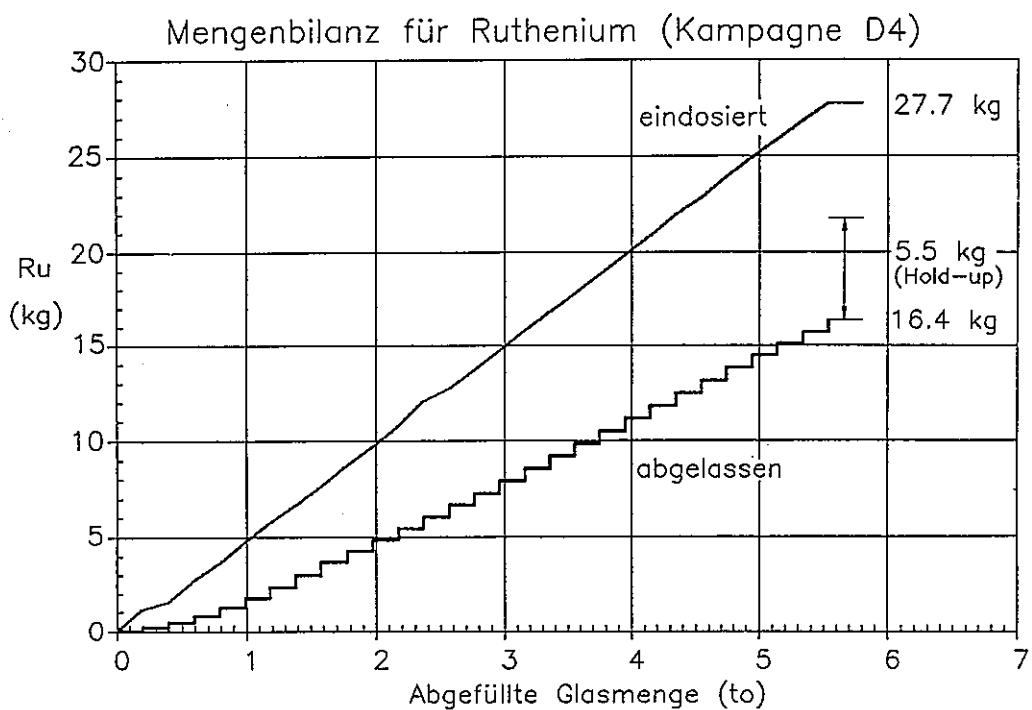


図-4.2.2 D 4 キャンペーンにおけるルテニウムの抜き出し性

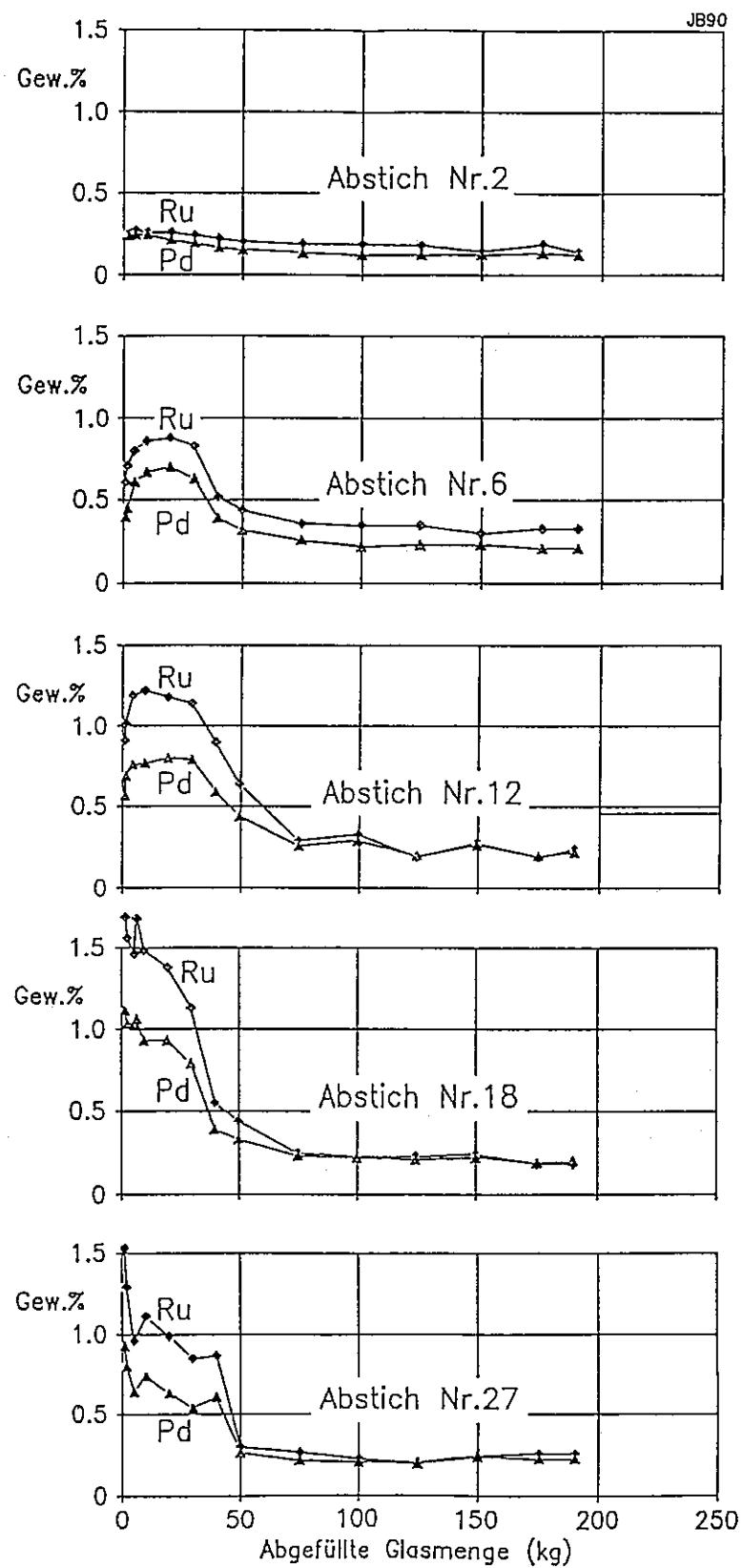


図-4.2.3 流下重量による白金族濃度変化 (D 2 キャンペーン)

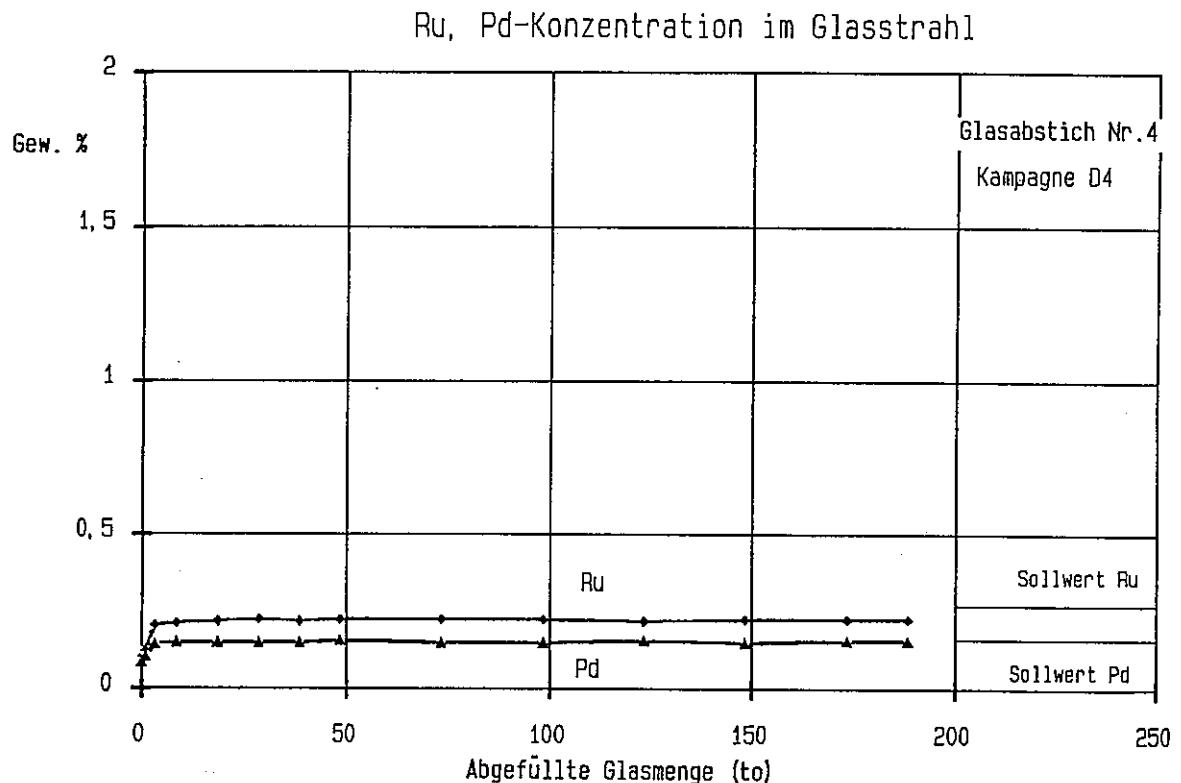


図-4.2.4 流下重量による白金族濃度変化（D 4 キャンペーン）

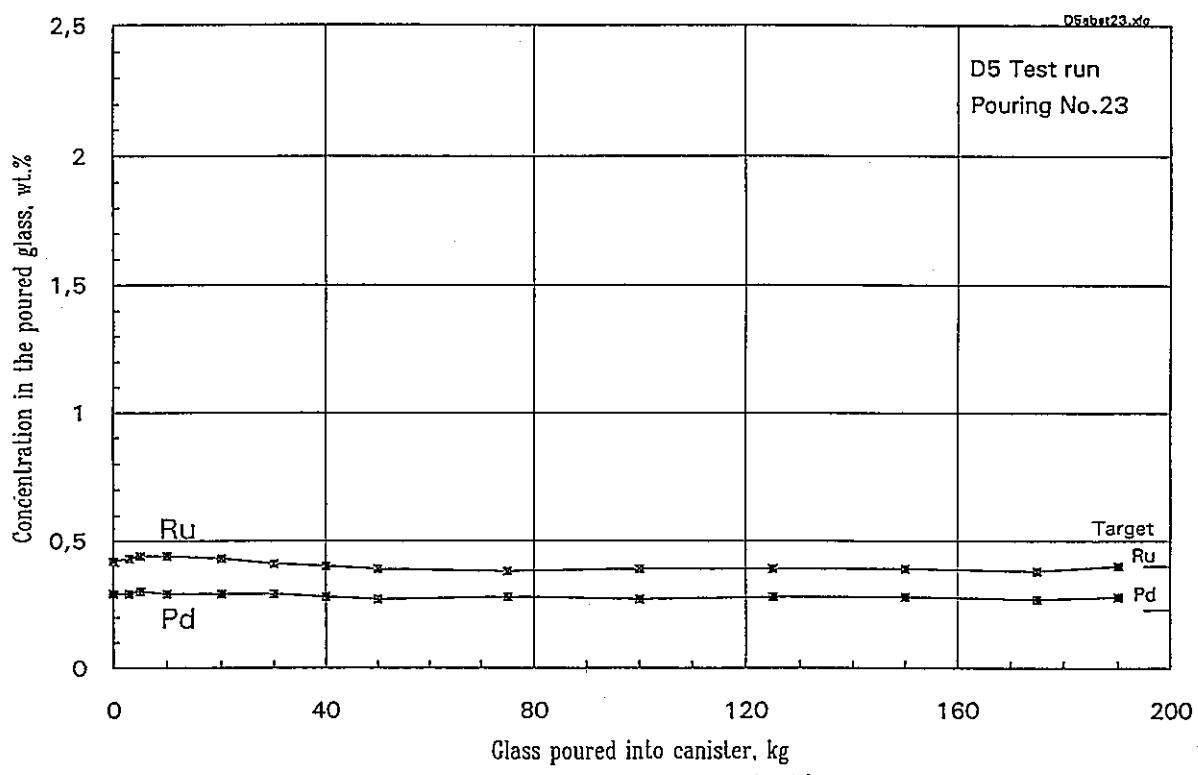


図-4.2.5 流下重量による白金族濃度変化（D 5 キャンペーン）

4.3 大型メルタ試験

4.3.1 ビーズ供給運転

(1) ビーズ供給運転の状況

① ビーズ供給時に、炉の運転状態を大きく変化させないよう、間欠的に分割供給する。

30秒～1分間隔の供給は負圧維持のためのダブル弁の制御上、無理であり約10分間隔で毎回3～4kgのビーズを投入する方式をとっている（供給タンクの液面計測と連動）。

- ② 供給すると冷たいビーズが炉内に入り、沸騰が抑えられるため通常 $-20\text{--}30\text{mmAq}$ に維持される負圧が急に -50mmAq まで下がる。但し、すぐに回復する（図-4.3.1）。

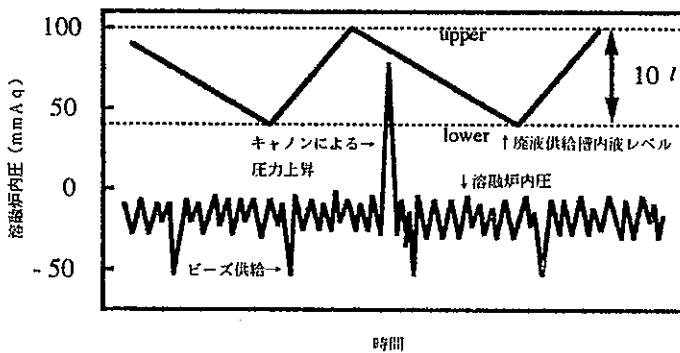


図-4.3.1 溶融炉内圧と廃液供給槽内液レベル

- ③ 数時間に1回オフガス管への付着を防止するための圧縮空気キャノンをオフガス管を通して行う。このときに導入されるガス量は84ℓで時間的にはミリセコンドの間にブローされる。この時炉内圧はチャート上で見て -20mmAq から急激に上昇し正圧になっていた（ $+80\text{mmAq}$ 程度）。K f Kの見解は「日本では -100mmAq の深い負圧に維持されるのでガス発生の影響は緩和される可能性はある。またプレナムを大きくして一時的なガス発生に対するバッファとする場合、オフガス系の能力を見直して、それだけの能力が出せるように設計すると設備は大きくなってしまうと思う」（Grünewald, Weisenburger）とのことであった。

(2) L F C Mプロセスにおける急激な蒸発

ビーズ原料供給によって、溶融表面にできるコールドキャップの状況から考えて、水分の急激な蒸发现象を起こさないような運転上の方策として挙げられるものは何かと質問した。

原則としては、供給運転条件をできる限り一定に保ことが最も重要で、例えばビーズの投入は必要量を何回にも分割して行う（連続が理想だが負圧管理用のダブル弁があり間欠にならざるを得ない）。廃液の供給も10ℓ送液ごとに頻繁にタンクの液位をコントロールして一定条件を保つようとする。その点でファイバーに含浸させるT V F方式は、原料の供給コントロール性にこれほど注意を払わなくて良いし、供給条件を一定に保つ良い方法である。また、コールドキャップを安定に保つには、溶融面の15～20%が原料で覆われな

い状態で残すように供給をコントロールすることが基本である。アルミナの多いガラス（従って粘性が大きいと推測した）を溶融したとき、溶融能力以上に原料を供給した結果、仮焼層と溶融ガラスとの境界部に多量のガスが滞留してしまったことがあった。これは、そのまま続ければ急激なガスの放出につながるところであった。PNCのガラスの温度－粘性特性から考えると同様の現象の可能性はないと思われる。

(3) ビーズ供給運転における溶融ガラス温度の安定性について

確証試験において、ビーズ原料を使用して運転した結果では溶融ガラス温度が変動巾 100°C程度で変動しており、安定性（特に温度コントロール）の面で検討の必要がある点を KfK に説明しコメントを求めた。確証試験のメルタの縦断面を見る限り、主電極の上面がガラス溶融面に近過ぎてそれが溶融ガラスの測温部（ちょうどコールドキャップが中央で沈んで来た部分になると推定される）の温度に影響する。更に要注意点は、主電極の上面が溶融面に近いと電流密度分布に影響が出て、電流が主電極下側に偏ってしまうことがある。

KfK ではこの現象のため、主電極下側の腐食が早く進んでしまった経験がある。従って、Weisenburger のコメントとしては PNC のメルターはもっと高い位置に L レベルを設定し、原料供給しても主電極の電流密度が偏らないようにすることで運転の安定度を上げる必要があるとの事であった。又は、KfK がやっているように、上下 2 段の電極に分割して、運転操作で上下電流のバランスを保つ方法も考えられるともコメントした。ファイバー供給の場合にガラスの温度が安定しているのは、ビーズ原料と廃液を供給する場合のように中央の一点に原料供給が集中しないで溶融面にうまく分散して浮かぶようなコールドキャップが生成されるからだと推測される。

Weisenburger 個人としてはファイバー原料に浸み込ませて炉内に投入する方式は良いアイデアだと思っている。

ビーズ原料を用いた、廃液の直接供給運転と突沸の発生についての Weisenburger 氏のコメントを整理すると：

突沸 (rapid boiling) すなわち炉内の廃液の急激な沸騰蒸発は、液体を直接炉内に注入するという方法をとる限り、発生を否定 (no possibility) することは出来ない。しかし原料の供給速度の時間変化を小さくし、溶融炉の熱的な条件とのバランスを崩さないようなコントロールに気を配ることによって、溶融炉の状況を安定に維持し続けるような運転の対応をすることが、予防につながるといえる。

溶融炉の状況を常に一定に維持し続けるということが、突沸を抑制する手段であるとい

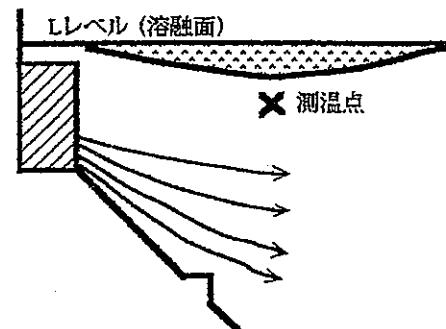


図-4.3.2 炉内電流密度分布

う観点からすると、溶融と流下のタイミング上、主電極と溶融面の距離が大きく変化してしまうTVFのような小型の炉は運転対応が難しいと考えられる。

確証溶融炉も溶融面と主電極レベルが近く、コールド、キャップ位置の僅かな変化で、溶融状態が変化しやすい構造になっており、突沸に至る恐れがあるのではないか。

従って、主電極の設置位置を再度見直したほうが良いと思われる。

以下は、特にKfKに確認したり、KfK側が明言したわけではないが、今回の突沸に関する議論の流れから、KfKの技術的対応として実行されていると考えられる点をあげる。

- KfKは主電極を上下2段に分割し、ビーズ供給が炉の中央の1箇所に行われて、コールドキャップが溶融ガラス中へ沈みこんでも、電極間のcurrent flow、従って発熱分布に大きく影響を受けないような設計を行っている。

- 廃液の供給速度の変動を小さく抑えるため、供給タンク(dosing vessel)の液面変化を常にモニタし、細かい時間間隔(INEの場合、約10ℓ液量が減少すれば補給するという運転例が示された。PAMELAの場合、出張者の報告(PNC-ZN8600-92-002 遠藤)によると約20ℓを単位として補給)をもって供給液の移送を行い、供給タンク液面の変化すなわち液の供給速度の変化を極力小さくするよう管理している。

急激な沸騰の防止の議論は、最終的には炉内が外部に対し負圧を維持できているかどうかという、閉じ込めの思想に帰結する。

KfKでの溶融炉の運転は、炉内負圧を-20~-30mmAqに保って運転し、オフガス系のクリーニングのために、約80ℓの空気を一時に吹き込んで、炉内圧が一時的に+50mmAq以上の正圧になんしても短時間に回復すれば問題ないという考え方に基づいて行われている。

TVFにおいて、炉内への閉じ込めの観点から、炉内圧は常時-100mmAqとし-20mmAqより高い圧力を検出した時点で原料供給を停止する考えとはかなりの隔たりがある。

上記のようにKfKでビーズ原料を用いた廃液供給運転において、炉を一定の運転状態に保つための対策までは講じているが、突沸を起こさず炉内を負圧に保つ対策という観点で供給技術を検討していないので、突沸対策の決め手という意味での議論とその結論にむけての技術データの洗い出しまでには至らなかった。

Q. Weisenburger氏から、ビーズ供給技術についての再三の問い合わせに対して質問があった
IHIもビーズ供給運転技術に関し、KfKにアプローチして来ているが、IHIに教える筋合、協定もないでDWKと契約して金を払って受け取れと返答した。今回のPNCの問合せはどういう意図か?と

A. PNC側の返答

IHIの問合せは関知していない。大型炉技術開発上の課題として話題に上げた。

4.3.2 溶融表面積と溶融能力

K f Kでの、ビーズ原料を用いた場合のガラス溶融炉の“処理能力”についてはK f Kの過去の試験データも再度引き出してチェックしてもらったが、表-4.3.1のように平均的な溶融処理能力の数字を引き出したところまでで、その能力を試験したときのパワーのかけ方、溶融炉の温度などの状況までチェックするには至らなかった。1キャンペーン分の計測チャートをわざわざ持ち出してくれたが、細かいチェックをするのに何日も要するだろう（運転状況を知った担当者からの聞き取りなど）とのK f Kの話で平均的な能力データを整理するに止どめた。

また、K f Kの廃液濃度がPNCに比べて小さく、またK f Kが複数の電極を使って加熱しているなど、条件がかなり異なるので同列に並べて比較するのは難しいのではないかとWeisenburgerがコメントした。

Weisenburgerの考えではPNCの必要としているスケールアップデザインは、紙の上だけの検討でメルターの能力をそう簡単に決められるものではなく、最も近い試験データをもとに余裕を持った設計を行うか又は大きくして試験をする（K f Kは自分達でレンガの工作組み立てを行うテクニシャンを抱えている）ことになるのではないか。但し、電極の位置をもっと深くするように考えておかないと再度コメントを加えた。

4.4 施設見学

4.4.1 VA-WAK施設 (K-6' , ハンフォードメルタ)

INEの建屋ではなく、中低レベルの廃棄物処理を担当しているHDBの区域内551建屋内の上記設備を見学した。

(1) WAK向けの試験設備

WAK向けの試験は、部分的に炉底75°の勾配を持たせたK-6'メルタを中心としたプロセスで、廃液90m³中に0.4tonと推定される白金族の抜き出し性を確認することを目的としており、既にD-1～D-5まで5回のキャンペーンを実施している。

白金族の抜き出しデータ及び通電状況のモニタ結果を中心にまとめられているD-5キャンペーンの報告書（独語のプライマリーレポート）入手した。

(2) ハンフォード向けの試験設備

ハンフォードのHWVPガラス固化プロセス（サバンナリバーの設計の流用）に用いられるメルタの1/10の規模の装置を用いてスラリー供給と溶融を行う。米国のプロセスで行われると同様に中性廃液に、更に硝酸根を分解するためギ酸を95°Cの温度条件で供給して反応させる。この状態で沈殿が発生し、さらに粉末にしたガラス原料を混合して500g/l程度の濃度のスラリーをタンク内で作り、ダイヤフラムポンプで溶融炉に供給する。

この装置による溶融試験は7月に行われ、ハンフォードからも技術者が立合った。米国

表-4.3.1 溶融表面積と溶融能力

溶融炉	溶融表面積 (m ²)	溶融能力 (kg/h r)	廃液供給量 (l/h r)	廃液中廃棄物濃度 (g/l)
[K f K]				
K-3、4	0. 77	25～30 (LEWC)		181 (LEWC)
PAMELA用		11 (HEWC)		112 (HEWC)
K-6'	0. 88	18	36	84. 3
WAK用				
K-W2	1. 4	31	72	80
バッカースドルフ用			(実際には 60程度)	
[P N C]				
T V F 溶融炉	0. 6	7. 5	15	140
確証試験溶融炉	2. 2	44	70	146
		53 (E-Z)		

の方式は減圧吸引によるオーバーフロー流下が主体であるが、K f K方式の高周波加熱ボトムドレンも設置して、ドレンアウトを円滑に行わせた。図-4.4.1 参照。

各流下で減圧吸引下で流出口から5個までのサンプルを取得できるサンプリング機構を備えている（コンセプトはTVFのものと類似である）。

また米国のメルタは、プレナムの発熱体を原料供給時にも加熱して用いる。これは、廃液処理能力向上の目的に加えて、上部空間を常時650°C以上に保持して、有機物の分解生成物が爆発に至るのを防止するための措置である。サバンナリバーでは、プレナムの上部発熱体はインコネルの管に直接電流を通じて発熱させているが、K f Kではインコネル管の中に別の発熱体を入れて加熱しているとの説明であった。

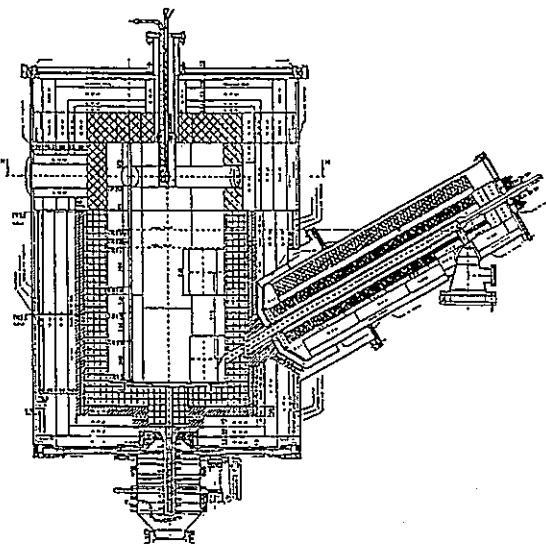


図-4.4.1 ハンフォードメルタ

(3) キャニスターハンドリング系について

a) K-6' メルタ及びハンフォード試験用メルタへのキャニスタの接続方法

流下ノズル下へのキャニスタの位置決めは ultrasonic を用いている。これは2本のレールの中央部にステンレスパイプに入ったワイヤーを通し、矩形波（定常波？）を送っておく。この波の位置を把むことでキャニスタカートの位置を1mm以内の誤差で決めることができる。

但し、見学のときキャニスタカート及び制御パネルが取り外されていたので言葉で説明を受けただけである。

b) 溶融炉下部とキャニスタを結合させて流下すると、キャニスターが伸びた時に溶融炉下部ジャケットからの反力を受けて、ロードセル重量計で正確な重量が計測できなくなる事象が従来からのPNCの試験で経験されていた。K f Kでは同様の運転操作を行う場合に、どのようにして重量計に誤差が入るのを防止するかを質問した。

ドイツ(PAMELA)では、キャニスタのほうを上下させてメルターに結合させる。このとき、メルタ下部ジャケットのうち、キャニスタに接する部分の開口部フランジとその周辺部分を、キャニスターによって持ち上げられたときジャケット本体から浮き上がるような構造にしておく。さらに、ジャケット本体とこのフランジ部のすり合わせ部分を空流路が入り組んだ(labyrinthと呼んだ)迷路状にして容易に外気が流れ込まないようにしておけば、圧損で内部は減圧に保持することができる。これはアメリカ

のガラス固化でキャニスターーンテーブルを密閉した方法と類似である。この機構によって、ガラスを注入したときのキャニスターの膨張による重量測定への影響は、殆んど無く運転が可能である。

4.4.2 V-W1施設（中国メルタ）

中国のガラス固化技術をサポートする目的で、フルスケールの遠隔モックアップメルターの供与をKfKが行なおうとしている。計画は1991年の設計から始まり1994年中国での試験が始まるまで継続する。

中国は、フランスのAVM法も候補に挙げていたようであるが、フランスの契約は全プロセスを一括してという条件であったため、メルターだけの契約でも良しとしたKfKと計画を進めることになった。

全体のスケジュールは、設計／詳細設計（1991～92年）、INEでのメルター製作（1992年）、INEにて試験運転（1993年）、中国への輸送（1993年後半）、中国での設置・試験（1994年～）のようになっている。

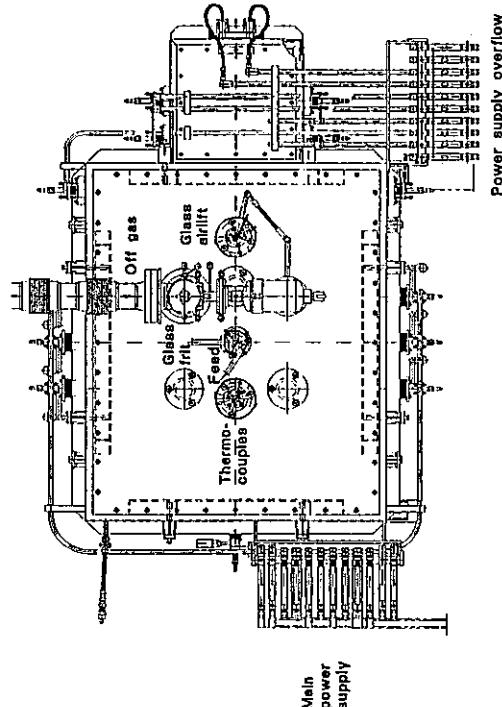


図-4.4.2 メルタ上面図

以前バッカースドルフ向けの大型メルタを設置していた位置に、新規に製作中。規模は溶融面積 1.4m²とバッカースドルフ規模と同じである。図面等詳細は中国との契約上開示できないとの事であった。図-4.4.2 にメルタ上面図を示す。またメルタの特徴を以下に示す。

- ・上段 2 対、中段 1 対、底部電極の 3 段の直接通電を行う。
- ・炉底勾配は 3 段階に変化しており、エアリフト側の断面の勾配が、電極側の勾配よりも急になっている。
- ・底部は急勾配をとったことによるレンガ片の落下とノズル閉そくを防止するためのグリッド構造として、複雑な形状を議論して決めた。底部電極の役割も兼ねている。
- ・エアリフトによるガラス抜き出し口の高さは、K-6' メルタの設計より下げて、底部電極とほぼ同じ高さになっている。
- ・接液部のクロム耐火物の分割組合せを製作が簡単でかつ全体重量が軽減できるよう配慮した。K-6' メルタのレンガの組積構造を再検討し、更に改良を加えた。また炉底部の勾配を大きくしたことによって炉の高さが増し、炉が大きく重くなることを極力避けるため、炉底のクロムレンガの厚さや断熱レンガの量が少なくなるよう階段状にカットするなど工夫し

ている。

- ・K-W 3 プロセスのオフガス系はバッカースドルフのモックアップのものを手直しして利用する。
- ・本メルターを I N E で運転試験したのち、中国にそのままの形で輸送する。中国側の技術面での対応は B I N E (Beijing Institute for Nuclear Engineering) が当っている。但し、中国での設置場所は、中国内陸部との説明があった。

4.5 PAMELAガラス固化施設

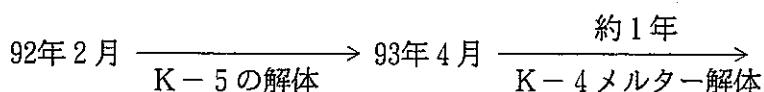
PAMELAプラントの運転は、1991年10月ガラス固化体2201体を製作して終了した。現在はベルゴプロセスが管轄し、換気、ユーティリティー等最低限の施設の維持と、廃メルタの解体作業のための人員を残すのみである。スタッフは今回対応してくれた Baten以下8名で、解体そのものの作業に2名、解体片のドラム缶への収納、セメント固化に1～2名（解体とは別の作業フロアで作業）の作業者が作業中であった。

4.5.1 メルター解体状況

PAMELAプラントの主要部分のセル配置を図-4.5.1に示す。

現在のメルター解体作業は、メルターを置いてガラス固化を行った固化セル内の現位置で行われ、最後まで運転されたメルター（K-5と呼ぶ）を既に耐火物部分の1／3以上取り去っていた。解体作業は、92年2月から開始し、ケーシングの天井とセル窓側の側板を外してから耐火物を順次解体している。解体作業は今後、93年4月頃まで続きK-5を全て解体したのち、隣りの一時保管セルに置かれたK-4メルターを移動し、更に約1年をかけて解体する予定である。

解体の全体スケジュールは、以下の通りである。



詳細スケジュール表は fixされたものではなく、解体の進み具合を見て適宜変更する。

更に今後問い合わせたい時は、Baten 又はその上司のM. Demonie に問合せれば対応することである (Fax 0032 14/31. 30. 12)。

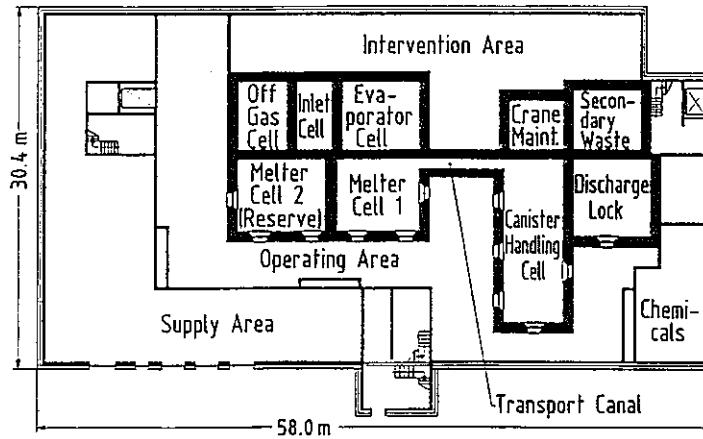


図-4.5.1 PAMELAの主要セル配置

4.5.2 メルタ解体廃棄物の状況

レンガ部分は100ℓの廃棄物収納缶に入れた後、200ℓドラム缶に入れてセメント固化する。既に60ドラム出来ており、更に150ドラムが発生すると見込まれる。レンガ部分を線量で分別するのは手間と時間がかかるので行わず、全て同種の廃棄物として扱っており、ドラム缶に収納して（表面）2mSv/hr以下のmedium Level Wasteとして管理できるようにしている。廃棄物収納缶として使用済フィルタを使って廃棄物発生量を少なくする配慮もしている。解体メルタのデータを表-4.5.1に、解体廃棄物の処理手順を図-4.5.2に示す。

表-4.5.1 解体メルタのデータ

Outsite dimensions	2 x 2 x 2 m
Overflow	0.7 x 0.9 x 0.8 m
Total weight (incl. glass)	18.8 t
Refractory material	1.4 m ³ ; 5.2 t
Insulation material	5.4 m ³ ; 7.3 t
Metallic built-in devices	2.0 t
Stainless steel containment	3.5 t
Melter bath surface	0.77 m ²
Melter bath content	0.8 t glass
Installed electric power	130 kVA

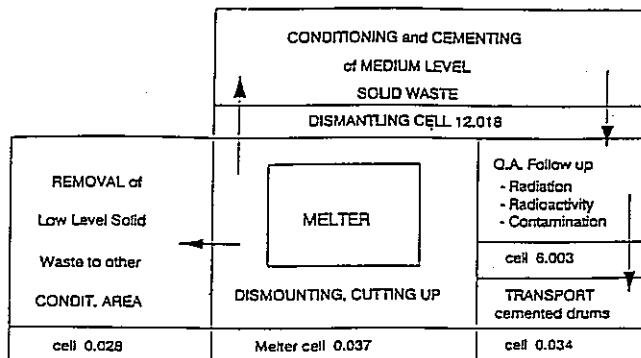


図-4.5.2 解体廃棄物の処理手順

4.5.3 解体手法

解体は、セルに設置されたマスタースレーブマニプレータ（取扱い荷重約20kg）とパワーマニプレータ（運転時から使っていたもので天井走行式）を用いて行われていた。解体手順としては、最初にボルト締めのケーシング天井部分を外したのち、ディスクソーザー（円板ノ

コ) を使ってケーシング側面の 1 面を切り取ってからレンガを外してゆく方法をとっていた。 [Weisenburgerはケーシング側面の 1 面をボルト締付にしておけば、解体が楽になるので推奨するといっていた。]

- ・現在のディスクソーは直径20cmくらいのものであるが、ステンレスを切断するにはsand blade, レンガにはダイヤモンドソーを使う。
- ・ケーシングとレンガが重なった状態で切った方が、ダイヤモンドソーの刃が常にリフレッシュされて都合が良い。従って、次のステップではケーシングとレンガと一緒に切るための直径60cmのダイヤモンドディスクを使うことを考えている。
- ・PNCが解体で使おうとしているプラズマ切断法は、セル内解体に使ったところ、ヒューム／ダストでセル内で見えなくなり、かつセルのフィルタが2～3時間で詰まってしまった。

4.5.4 その他

- ・キャニスタ、その他の重量測定器は2ヶ月に1回標準重量（キャニスタのような形状のもの）を載せてキャリブレーションする。（これがきまりになっている。）
- ・メルタ上部配管フランジのガスケットはファイバーフラックスを使っている。メタルガスケットではない。
- ・ケーブル等の放射線劣化については、良く調査していないとの事であった。
- ・炉内に挿入した熱電対、バーリング管の寿命は、8～10カ月であった。
- ・ダストスクラバ／コンデンサ間のIncoloy 825 製オフガス管は、腐食のため4年で交換した。

4.6 ガラス固化体品質

PNCからはT VFにおける品質管理方法、白金族元素含有ガラスの特性評価、高減容ガラスの特性評価に関する内容を発表した。KfKからは白金族元素の状態、ガラスの特性評価について発表があり、PNCからのガラス品質に係わる質問に対しても情報交換した。以下にKfK及びPAMELAで収集した情報を報告する。

4.6.1 PAMELAにおける品質保証

(1) 品質管理ステップ

品質保証のために必要な管理ステップ、工程の概要(図-4.6.1)を以下に示す。

①受入管理

- ・廃液受入れ槽で受入れバッチ(2 m^3)ごとに廃液を採取し、 α 、 β 放射能、酸濃度、硝酸塩濃度、密度、全塩量、仮焼物量を分析する。
- ・納入ガラスフリットの化学組成は、付属のガラス実験室でICPで分析された。また成分の上下限は、フリット及び模擬ガラス固化体の粘度、電気抵抗等から決定された。
- ・固化体容器は納入時に材料、仕上がりに関する保証をうける。
- ・品質保証グループが、固化体の製造状況を追跡している。

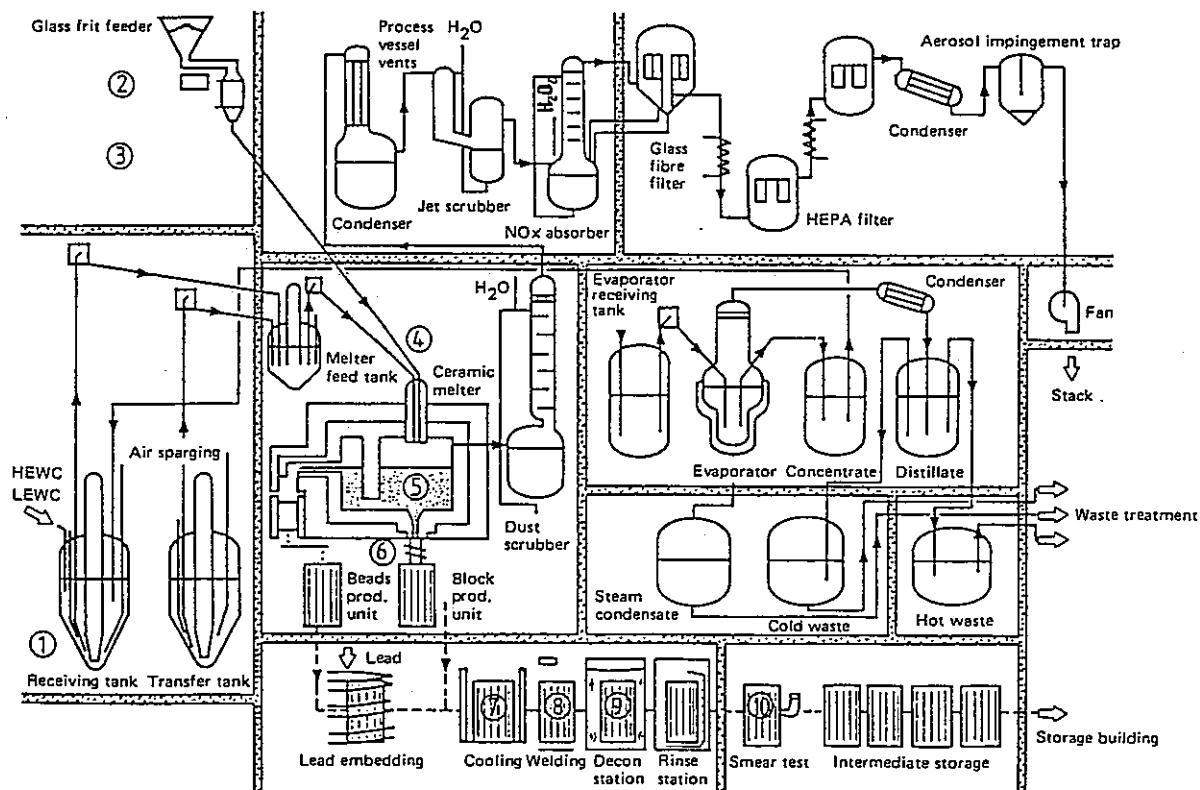


図-4.6.1 PAMELAガラス固化工程の概要

②運転管理

- ・固化体ごとにデータシートがあり、容器、移動、内容物に関する情報が記録される。
- ・廃液受入バッチごとに1000°Cで仮焼した乾固物量を求め、目標廃棄物含有率となるようメルタへの廃液供給量とフリット供給量を調整する。溶融ガラス中の廃棄物含有率は日に3回確認される。ガラス中の廃棄物含有率は、25wt%より低く管理される。
- ・溶融は、運転マニュアルにより行われる。主要パラメータは記録され30分ごとに出力される。
- ・ガラス流下は、運転マニュアルにより行われる。各固化体について温度、流下速度等が調書（protocol）に、総流下重量がデータシートに記録される。総流下重量の公称値は153kgであり、170kgより低く管理される。
- ・蓋溶接までの冷却期間は5日間であり、その期間はデータシートに記録される。
- ・蓋溶接は、運転マニュアルにより行われる。各固化体について溶接パラメータ、制御法、結果が調書に記録され、溶接パラメータの出力はデータシートに添付される。さらに各50番目の容器は、ガラスを入れずに蓋溶接をし、外観検査、除染後、液浸検査及び発泡検査をする。
- ・各容器の除染は、運転マニュアルどおりに、洗浄、超音波除染浴処理をし、処理時間がデータシートに記録される。
- ・表面汚染検査のため、約1000cm²にわたり、容器の底、側面、蓋部の拭き取り検査をする。 α 核種で50Bq (0.05Bq/cm²)、 β 核種で500Bq (0.5Bq/cm²)より低い場合のみ、移送できる。この条件が満たされない場合は、アセトン拭き、再除染処理される。検査結果は、データシートに記録される。
- ・固化体の γ 線量を測定するためにイオン化チャンバを用いる。結果は、データシートに記録される。
- ・関連するすべての装置が定期的に精度がチェックされる。
- ・貯蔵所へガラス固化体を移動する前に、データシートが確認され、運転責任者と品質保証責任者が署名する。

(2) PAMELAガラスの特性評価

PAMELAではLEWC (Low Enriched Waste Concentrate) とHEWC (High Enriched Waste Concentrate) の2種類の廃液が処理された。固化体の特性評価としては、表-4.6.1に示すようにガラス組成開発段階(MT1)、コールド実規模試験段階(MT2)、実廃液処理段階(MT3)の3段階で実施された。

表-4.6.1 固化体の特性評価項目

特性評価 段階	化学 組成	核種 分布	均質性	熱特性, 結晶化	浸出率 (MCC1, 5)	相分離
MT 1	○	—	—	○	○	○
MT 2	○	—	○	—	—	—
MT 3	○	○	○	—	—	—

コールド試験段階で均質度評価、熱特性、結晶化挙動、浸出率、相分離について評価され、ホット運転段階では、組成分析を中心に評価が行われた。ホット運転時のガラスのサンプリングは、各流下ごとに行われ（1キャニスタを3回の流下で一杯にする）、1キャニスタあたり3試料が採取された。通常運転時は、2回目の試料のみ分析が行われた。分析はICP、放射能分析を行い、廃棄物含有率及び α 、 β 放射能が確認された。LEWC、HEWCの両廃液を処理した際のサンプリングガラスは、気送管で送れる形状のAℓ容器に入れ、図-4.6.2に示した小さいキャニスタ状の保管容器（側面は開いており15枚の

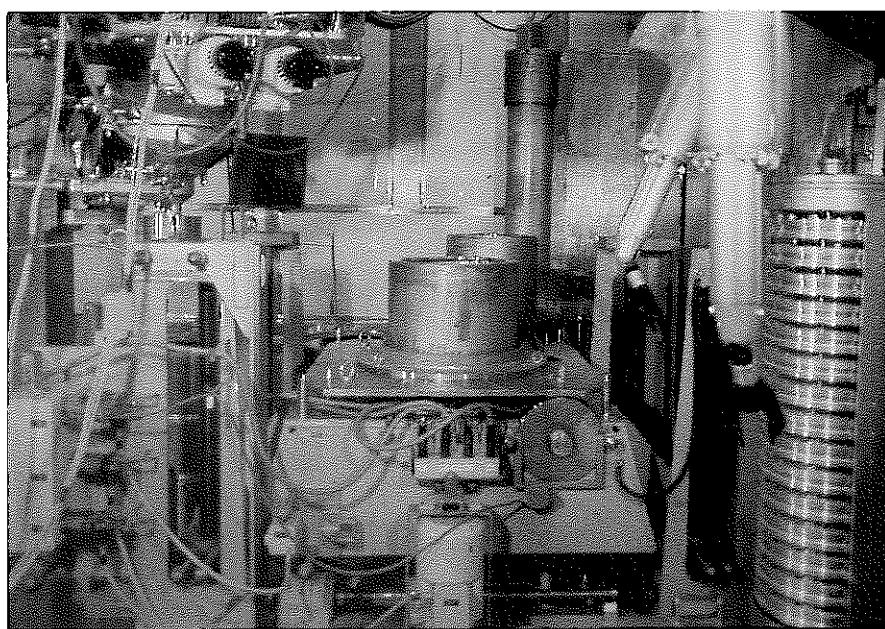


図-4.6.2 サンプリングガラス保管容器（写真右端）

皿状部分にAℓ容器を保管できるようになっている）に入れた上で、キャニスタハンドリングセルに保管されていた。この保管容器はさらに特殊キャニスタに入れて保管することもできるとのことである。

(3) 固化体の均質度について

K f Kでは模擬廃液固化体を切断し、ガラスの密度、組成、光学的特性を測定した。図-4.6.3にガラス固化体の縦切り状態を示す。3回に分けて流下した様子がガラスの割れ状態からも観られる。数十箇所から試料を採取し、特性を評価した結果、組成については大きな変化は見られなかったが、密度、光学的特性は固化体中心部と外表面部とで違いが見られた。これは、流下後にガラスが冷却する温度履歴の違いによるものである。ガラスの割れに関しては、K f K報告書にまとめてあるので別途請求してほしいとのことであった。

PAMELAにおける実廃液ガラスの分析からSi, Alは均一に分布しているが、Na, Caに関してはやや均一性が劣る結果を得ている。PAMELAガラスの特性評価データに関しては、別途PAMELAの責任者であるDemonie氏に資料請求してほしいとのことであった。

4.6.2 ガラス固化体の特性評価

(1) 白金族元素含有ガラスの特性評価

K f KでもPNCと同様に電気抵抗、粘度、高温密度、熱伝導率、浸出率等の特性評価、RuO₂針状晶の成長条件確認試験を行った。図-4.6.4に電気抵抗と粘度の測定例を示す。またRuO₂針状晶の成長機構についてK f K, PNC両者の提案を比較して図-4.6.5に示す。質疑応答では、実験条件の詳細を確認をした。



図-4.6.3 固化体の縦切り状態

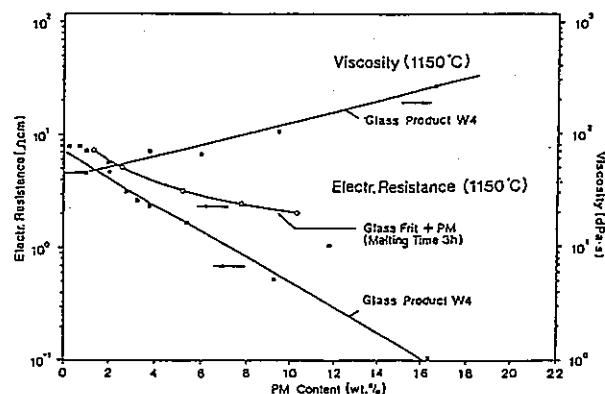
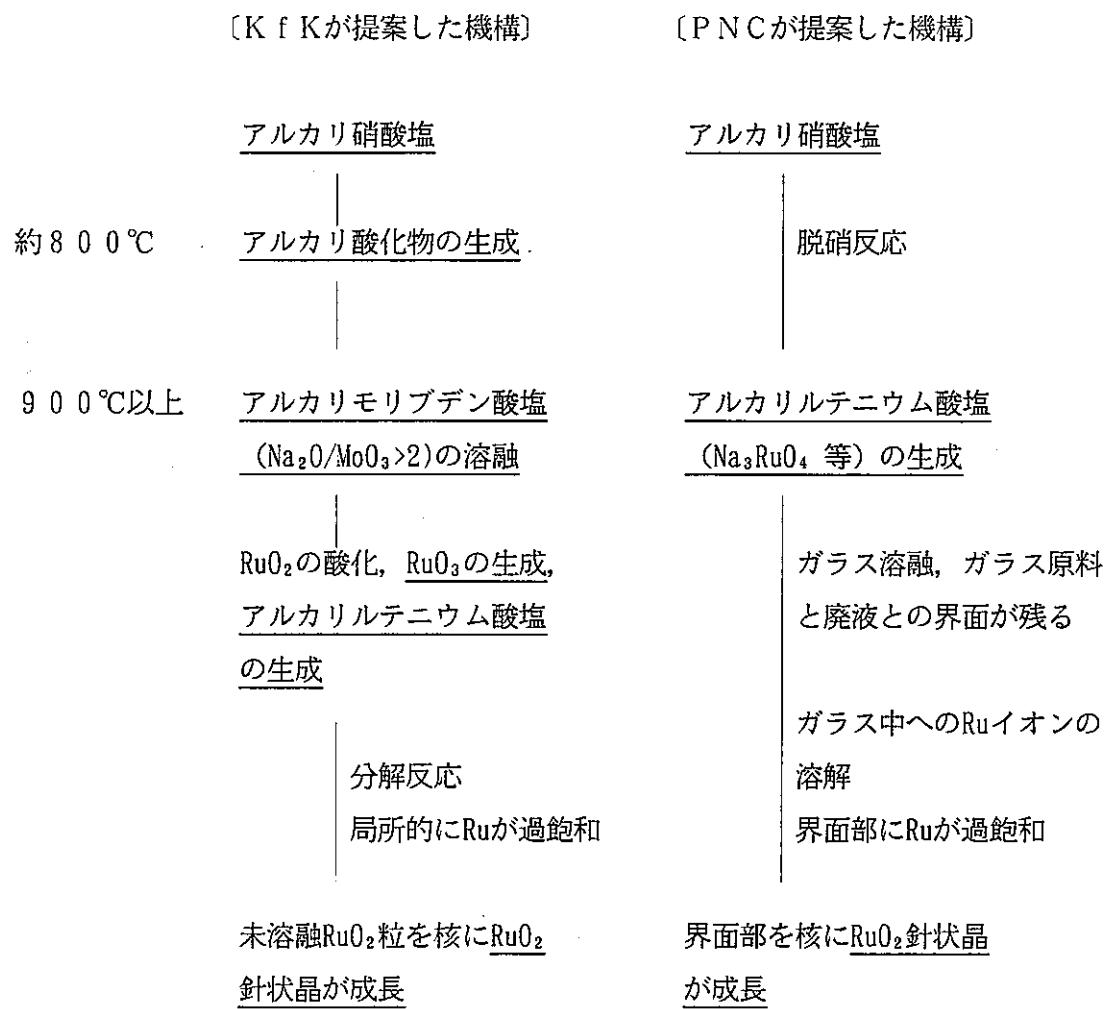


図-4.6.4 白金族元素含有ガラスの電気抵抗と粘度

図-4.6.5 RuO₂針状晶の成長機構

K f KではRu, Rh, Pd, Te各元素の混合系の相図作成とガラス溶融時における状態変化を研究している。酸素分圧の変化により、白金族元素の状態も変化する。また、Teの含有率が変化すると白金族粒子の凝集度やぬれ性が変化するため、抜き出し性にも影響を与えるとのことである。表-4.6.2, 表-4.6.3にガラス中の白金族元素の状態を示す。図-4.6.6に酸素分圧-Rh状態図、図-4.6.7にPd-Te系状態図、図-4.6.8にPd-Rh系状態図、図-4.6.9にRh-Te系状態図、図-4.6.10にRh-Pd-Te系状態図を示す。これらのデータを基にPentinghausは、ガラス中の白金族元素の状態と温度との関係を図-4.6.11の概略図にまとめた。

表-4.6.2 ガラス中の白金族元素の状態（その1）

Composition of platinum metal phases in simulated technical glass products containing Ru and Pd only

INE-No.	Campaign	Canister	Sample	RuO ₂	Pd _x Te _y
1432	D4	15AB	10	Ru _{0.985} Cr _{0.015} O ₂	Pd _{0.84} Te _{0.04} O _{0.12}
1433	D2	9A	2	Ru _{0.988} Cr _{0.012} O ₂	Pd _{0.86} Te _{0.09} O _{0.05}
1434	D2	9A	9	Ru _{0.988} Cr _{0.020} O ₂	Pd _{0.785} Te _{0.09} O _{0.125}

表-4.6.3 ガラス中の白金族元素の状態（その2）

LFCM
Experiences on Technical Scale (TS) and Lab. Scale (LS) Campaigns:
Boundary conditions for runs containing platinum metals (PM)
Elements involved: Ru, Rh, Pd and Te; U omitted

No.	Elements absent	Scale	Campaigns	f(O ₂)	Phases formed	Remarks
1	--	TS	V 104,105; W4	N	(Ru,Rh)O ₂ ; Pd _x Rh _y Te _z	dilute sediments
			most	N	(Ru,Rh)O ₂ ; Pd _x Rh _y Te _z	dilute sediments
		LS	T16	R	Ru,Rh; Pd _x Te _y ; (Cr,Fe,Ru,Rh) ₂ O ₃	denser sediments
2	Rh	TS	D2	N	RuO ₂ ; Pd _{x₁} Te _{z₁} O _n	dilute sediments
		TS	D4	O	RuO ₂ ; Pd _{x₂} Te _{z₂} O _m	dilute sediments
3	Ru	LS	T14	N	Pd _{x₃} Rh _{y₃} Te _{z₃}	denser sediments, corrosion
4	Pd,Rh	TS	LEWC P3,P4	N	RuO ₂	denser sediments
5	Te	LS	T17a	N	RuO ₂ ; Pd,Rh;(Cr,Fe,Rh) ₂ O ₃	denser sediments

Explanations: N ≡ normal oxygen availability from cold cap reactions
 O ≡ bubbling of air through the melt
 R ≡ applying SiO as reducing agent

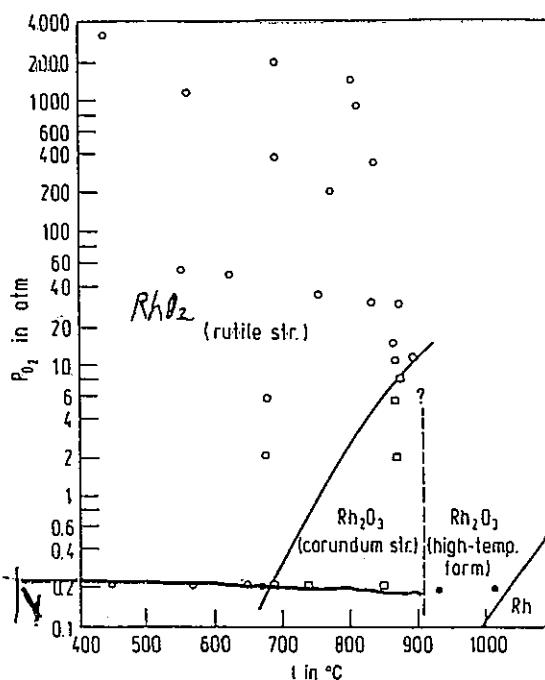


図-4.6.6 酸素分圧-Rh状態図

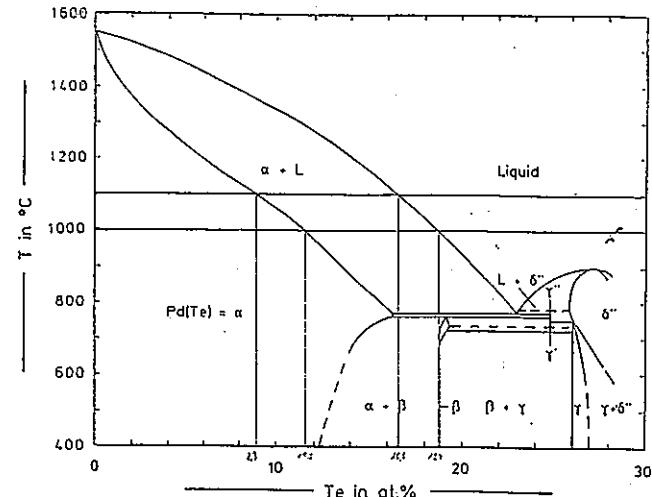


図-4.6.7 Pd-Te系状態図

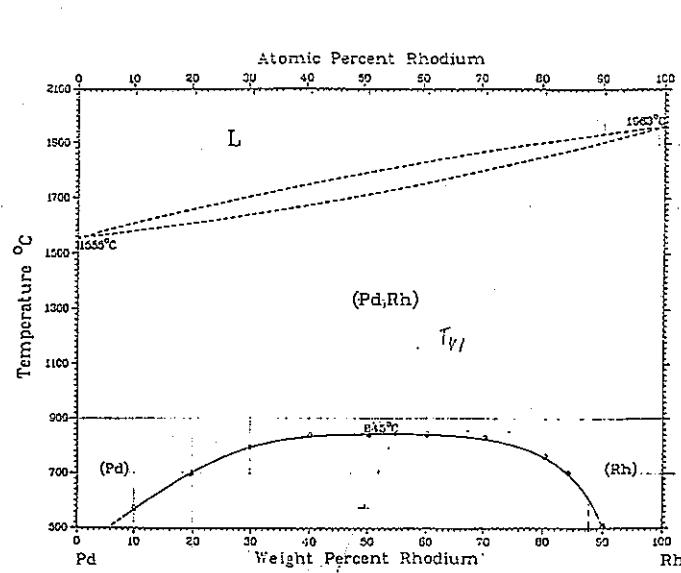


図4.6.8 Pd-Rh系状態図

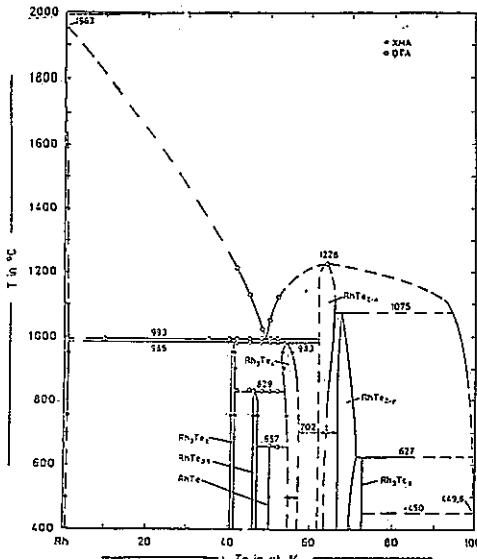


図4.6.9 Rh-Te系状態図

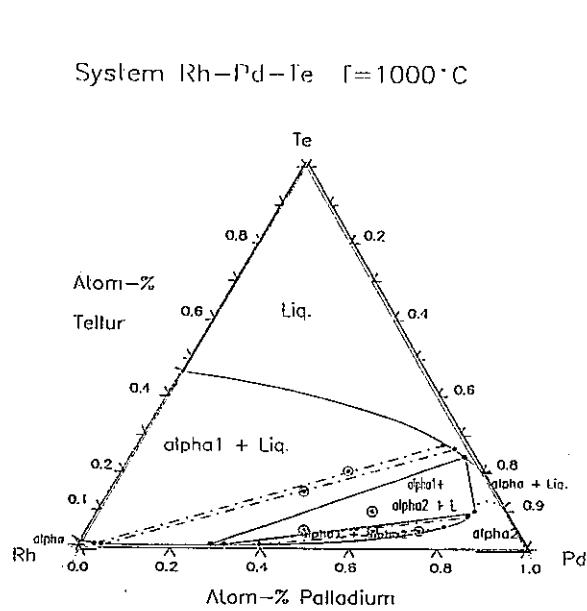
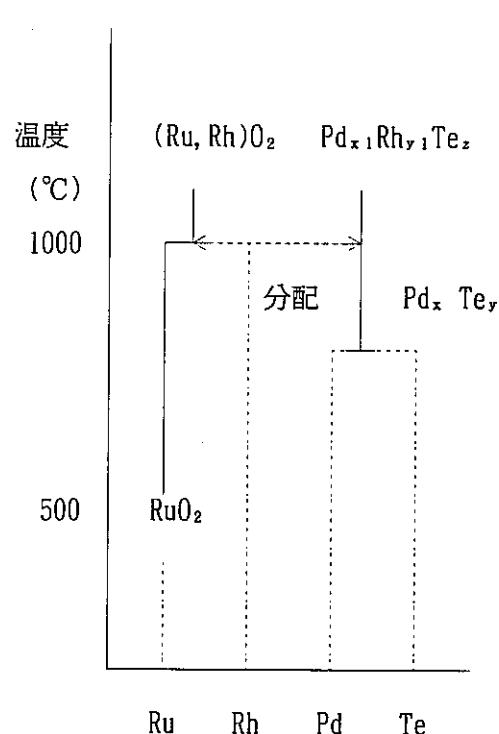


図-4.6.10 Rh-Pd-Te系状態図

図-4.6.11 ガラス中の白金族元素の状態
と温度との関係（概略図）

(2) 実廃液の特徴とイエローフェーズの発生について

WAK廃液組成を表-4.6.4に、PAMELA廃液組成を図-4.6.12に示す。WAK廃液は、2貯槽に約90m³が貯蔵されている。軽水炉燃料を再処理した廃液で、Na、白金族元素、Mo、Zr量が多い。PAMELA廃液は既に固化処理済であるが、LEWCは、発電炉からの低濃縮度ウラン燃料を再処理した廃液でNa等のプロセス試薬、アクチニド、FPが多い。特に硫黄成分が多く、ガラス品質を劣化させるイエローフェーズの発生要因ともなるため（図-4.6.13）、ガラス中のLEWC酸化物含有率は、11wt%に制限された。一方、HEWCは、材料試験炉からの高濃縮度ウラン燃料を再処理した廃液で硝酸アルミニウム量が多い。ガラス品質を保持するためにガラス中のアルミニウム酸化物量が20wt%を越えないようにガラス中のHEWC酸化物含有率が、22.5wt%に制限された。TVFガラスの場合、廃棄物含有率の制限要因としてイエローフェーズの発生防止があり、イエローフェーズの主成分であるMoを多く含む廃液中沈殿物の割合を一定量以下にする必要がある。KfKで5倍量のMoを添加した場合にできたイエローフェーズ量と分析結果を表-4.6.5、4.6.6に示す。

表-4.6.4 WAK廃液組成

Tank 210.02 Tank 210.03

	wt%	wt%
SeO ₂	0.098	0.088
Rb ₂ O	0.464	0.411
SrO	1.041	0.641
Y ₂ O ₃	0.893	0.636
ZrO ₂	8.895	8.452
MoO ₃	6.251	5.570
TcO ₃	1.514	1.301
RuO ₂	3.768	3.130
Rh ₂ O ₃	0.976	0.700
PdO	1.959	1.632
Ag ₂ O	0.095	0.081
CdO	0.080	0.086
SnO ₂	0.056	0.074
Sb ₂ O ₃	0.015	0.010
TeO ₂	0.863	0.626
Cs ₂ O	3.565	2.945
BaO	2.517	2.729
La ₂ O ₃	2.718	1.565
CeO ₂	3.695	5.677
Pr ₂ O ₃	2.297	1.465
Nd ₂ O ₃	6.041	5.255
Pm ₂ O ₃	0.007	0.039
Sm ₂ O ₃	1.344	1.083
Eu ₂ O ₃	0.132	0.155
Gd ₂ O ₃	0.890	0.144
U ₃ O ₈	7.183	5.657
Np ₂ O ₃	0.321	0.459
PuO ₂	0.201	0.189
Am ₂ O ₃	0.160	0.394
Cm ₂ O ₃	0.014	0.018
Cr ₂ O ₃	1.925	1.106
MnO ₂	0.271	0.383
Fe ₂ O ₃	8.618	15.434
Co ₂ O ₃	0.062	0.070
NiO	1.571	2.367
CuO	0.967	0.804
ZnO	0.166	0.042
PbO	0.109	0.135
Na ₂ O	24.795	⇒ 21.704
MgO	0.325	0.277
Al ₂ O ₃	0.371	0.315
K ₂ O	0.473	1.306
CaO	0.549	1.401
F	0.013	0.017
P ₂ O ₅	1.732	3.427

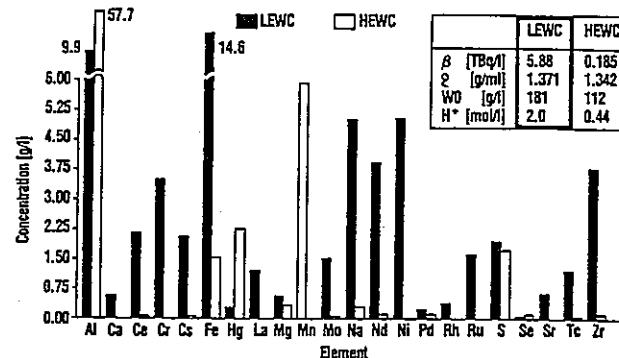


図-4.6.12 PAMELA廃液組成

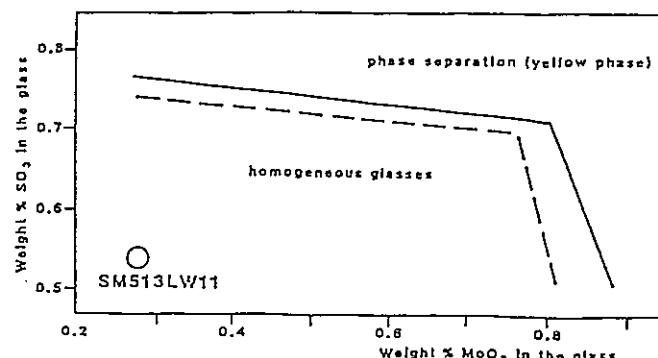


FIGURE 4.6.12 Critical concentrations of SO₃ and MoO₃ in glass SMS13LW11 (--- glass with double content of ZrO₃; circle marked SMS13LW11 indicate SO₃ and MoO₃ contents in this glass at 11% total waste load)

図-4.6.13 イエローフェーズ発生領域

表-4.6.5 KfK試験で発生したイエローフェーズ量

Kokillen-Nr.	Menge "Gelber Phase" in		Gesamtmenge (g)	Anteil bezogen auf Gesamtgewicht der Kokille (Gew.-%)
	Feinfaktion (g)	Grobfraktion (g)		
K 57/87	0,36	0,42	0,78	0,04
K 60/87	0,38	0,83	1,21	0,06
K 61/87	0,35	0,41	0,76	0,04
K 62/87	0,35	0,5	0,85	0,04 *
K 64/87	0,30	98,5	98,8	4,9 *
K 65/87	0,27	109,4	109,7	5,3 *
K 67/87	0,35	17,4	17,8	0,86 *
K 69/87	0,34	3,8	4,12	0,2
K 71/87	0,34	0,09	0,4	0,02

* 5-facher Molybdängehalt in der Feedlösung

表-4.6.6 KfK試験で発生したイエローフェーズの分析結果

Zeitdauer Dosierende Absaugen (min)	Kokillen- Nr.	Gehalt (Gew.-%)							
		Mo	Na	Cs	Mg	Ca	Sr	Ba	Cr
4048	K 79/87	37,48	16,59	4,13	0,25	2,62	0,40	2,51	1,81
1170	K 60/87	35,40	16,93	4,43	0,19	2,33	0,42	2,48	1,14
1061	K 65/87	38,84	13,97	3,39	0,32	2,57	0,58	2,15	0,38
199	K 69/87	36,91	16,39	3,83	-	2,40	0,44	1,02	0,97
96	K 67/87 *	36,68	14,26	3,43	0,30	2,67	0,50	1,98	0,47
90	K 66/87 *	41,58	13,87	3,50	0,31	2,87	-	2,20	0,48

* 5-facher Molybdängehalt in der Feedlösung

(3) 返還固化体の評価について

ドイツにおいても日本と同様にCOGEMAにコメントをしているが、詳細なデータは届いていない。KfKでは、COGEMAが評価しない塩水中での浸出挙動を中心に評価を行っている。ドイツ全体での返還固化体に関する情報はKFA（ユーリッヒ研究所）のDr.Odoj氏に資料請求してほしいとのことであった。

(4) その他

• Pentinghausは、PNCにおける高減容処理技術の開発について、減容化は課題であり開発方針は良いとの見解を述べた。またTVFで設置を検討した非破壊検査装置の分解能に関心を示した。基礎研究に関しては、仏国の例として、溶融技術開発の段階で基礎研究を軽視していたため、今溶融炉の寿命が短くなつて苦労しており、炉材であるインコネルとTeの相性が良く腐食が起つたため、当初4000から6000時間持つと言われていたものが460時間でだめになつた話を紹介し、基礎研究の重要性を強調していた（現在は、1000時間程度まで寿命を持たせられるようになったとのことである）。

• PAMELAでのガラス固化処理が終了するとともに、DWKメンバーは、散り散りになっている。PAMELA固化体の品質に係わる情報を得るために、直接PNCと関係の無いBelgoprocessにコンタクトするよりは、KfK、DWKを通して入手する方法が良いと思われる。現在WieseはWAKに、Ewestはハノーバーにおり、ガラス開発を担当したDeはモルに残っている。

• INEにおける研究テーマの移行：Weisenburgerのグループを除いてINEにおける研究は、処分関連の研究に移行している。固化体物性を担当していたLuckscheiterは、COGEMAガラスの塩水中での浸出挙動評価を、Kelmは、処分環境の放射線による照射効果を研究している。Pentinghausは、大学教授を兼務しながら固化体に関する研究を続けている。INEでは、使用済み燃料の直接処分も研究対象としており、浸出層表面、浸出液の分析を行えるように各種評価装置を整備している。表-4.6.5にINEにおける研究テーマを示す。

表-4.6.7 I N Eにおける研究テーマ

研究テーマ	研究状況
1. COGEMAガラスの塩水中での浸出試験	進行中
2. 塩水中でのREE-モリブデン酸塩の形成	"
3. レーザ分光による水溶液中のアクチニドの状態分析	"
4. 高燃焼度使用済み燃料の浸出試験	"
5. 金属製オーバーパック材料の評価	"
6. 金属腐食に関する熱力学モデル計算	"
7. WAK廃液の固化ガラス組成の評価	"
8. HLWガラスの相転移による品質への影響	"
9. HLWガラス固化プロセスの評価	"
10. 処分場ニアフィールドの熱応力モデル解析	"
11. 核化学分析法の評価	"
12. 塩水中での照射影響評価	"
13. HLW固化体のナチュラルアナログ	"
14. Tc, Np, Pu, Uの酸化還元挙動	"
15. HLWガラスの浸出過程における鉱物化	"
16. 放射性廃棄物のセラミックス固化	終了
17. ガラス固化時の白金族元素の挙動	"
18. 中レベル廃液の乾燥処理	"
19. 中低レベル固化体からの放射性核種の浸出	"

5. 交 換 資 料

発表に使用したO H P資料と共に、以下の報告書を交換した。

(1) K f KよりP N Cへ

Dauerbetriebskampagne D5 mit der Inaktiven Verglasungsanlage VA-WAK, (1992).

(2) P N CよりK f Kへ

ガラス溶融炉運転における白金族元素の挙動評価、PNC ZN8410 92-091, (1992).

6. おわりに

本会議では、ガラス固化技術の進捗状況についての情報交換を行うと共に、白金族元素挙動、大型溶融炉設計、溶融炉運転、ガラス品質に関する個別の課題に関し議論した。特にKfKにおける国際的なR&Dビジネスの展開とPAMELAガラス固化施設での実炉の解体状況を目の当たりにでき、今後のPNCにおけるガラス固化技術開発の方向性を考える上で、本会議は有意義なものであった。1981年以来、原則として毎年PNC/KfK交互に会議を開催し、専門家の交換を行ってきたが、今後1996年2月までのPNC/KfKの協力協定期間内に何をすべきか位置付けを明確にする必要がある。

7. 添付資料

7.1 第1回から第11回までのPNC/KfK高レベル廃棄物管理会議への参加者及び
交換専門家

COLLABORATION on the HLW VITRIFICATION TECHNOLOGY

P N C	Visiting Participants K f K	Exchange Engineers []	PAMELA Exchange
1981/2 Cooperation Agreement	Boehm Krause	[Torata]	
1981/7 1st Meeting Tsunoda,Okamoto,Inada		[Gruenewald]	
1982/7 2nd Meeting	Krause Weisenburger Gruenewald	[Zaitsu]	
1983/6 3rd Meeting Kashihara,Okamoto		[Weiss]	
1984/10 4th Meeting	Weisenburger Gruenewald Weiss	[Karino] [Yoneya]	P A M E L A Hot operation
1985/10 5th Meeting Kashihara,Torata,Hasimoto		[Kelm]	
1986/11 6th Meeting	Weisenburger Gruenewald Roth Pentinghause	[Miyahara]	(Endoh)
1987/10 7th Meeting Asakura,Sasaki,Igarashi Ishikawa,Torikai		[Masaki]	
1988/11 8th Meeting	Weisenburger Gruenewald Weiss Luckscheiter	[Tobbi]	(Ueno)
1989/10 9th Meeting Saitoh,Takahashi, Yoshioka,Igarashi		[Fukumoto] [Ikegami]	
1990/11 10th Meeting	Weisenburger Gruenewald Roth Pentinghause		(Sakata)
1992/11 11th Meeting Andou, Torata Kawamura			

7.2 KfK D5 キャンペーン報告書

c:\winword\K-6.doc Nr.

HAWC-WAK Technologieprogramm

**DAUERBETRIEBSKAMPAGNE D5 MIT DER INAKTIVEN
VERGLASUNGSANLAGE VA-WAK**

**ERSTE DAUERBETRIEBSKAMPAGNE MIT ENDLAGERRELEVANTER
NEUENTWICKELTER GLASFRITTE UND NEUEM HAWC-WAK REFERENZSIMULAT**

Durchgeführt im Februar/März 1992

Teil 1

Ergebnisse

(Vorläufiger Zwischenbericht)

INE
Institut für Nukleare Entsorgungstechnik
Juni 1992

Verteiler

	Anzahl	Exemplar Nr.
Pb-WAK	2x	1, 2
WAK	4x	3, 4, 5, 6
Prof. Kim	2x	7, 8
INE-VT Archiv	5x	9, 10, 11, 12, 13

Zusammenfassung

Im Rahmen des HAWC-WAK Technologieprogramms wurde im Februar/März 1992 ein Dauerbetriebstest mit der inaktiven VA-WAK Verglasungsanlage des INE durchgeführt. Erstmals wurde eine endlagerrelevante Glasfritte der Bezeichnung GG WAK 1 und eine für den späteren aktiven Betrieb repräsentative Referenzsimulatzusammensetzung verwendet. 15 m³ Simulat wurden in ca. 8.8 to Glasprodukt verglast. Das Simulat enthielt als Edelmetalle 2.28 g/l Ru und 1.32 g/l Pd. Rh wurde hauptsächlich aus Kostengründen nicht simuliert.

Die Ergebnisse der Dauertestkampagne sind im folgenden Zwischenbericht zusammengestellt. Das Prozeßverhalten der neuen Referenzlösung zusammen mit der neuen Glasfritte erwies sich als gut. Die Einschmelzkinetik auf der Badoberfläche ist schneller als bei der früheren Simulat- und Frittenzusammensetzung, sodaß Feeddurchsätze bis zu 35-37 l/h möglich waren. Im Bericht sind typische Konzentrationsdiagramme der Edelmetalle in Glasproben bei der Glasabfüllung gezeigt. Für Ruthenium ist die Edelmetallbilanzkurve für die gesamte Testdauer angegeben. Ebenso sind die wichtigsten Ergebnisse der Messungen im Abgasbereich zusammengestellt. Mehr detailliert als üblich wurde auf Wunsch von Belgoprocess (H. Demonie) auf die Wiedergabe detaillierter Betriebsbedingungen beim Anfahren, während der Kampagne und beim Abfahren eingegangen.

Die umfangreichen analytischen Messungen, insbesondere die Edelmetallanalytik an Glasproben, wurden von der Analytikgruppe des INE (H. Dr. Hentschel und Mitarbeiter) mit großer Sorgfalt durchgeführt. Die physikalischen Meßdaten und die photographischen Aufnahmen von Edelmetallansammlungen in Glasproben sind Herrn Dr. Luckscheiter, INE, zu danken.

Inhalt

Zusammenfassung

1. Übersicht über die bisherigen zwei Versuchskampagnen D1/2 und D3/4
2. Änderungen beim Betrieb D5 gegenüber den bisherigen Tests
3. Betriebszustand des Schmelzofens vor dem Anfahren der Kampagne D5
4. Anfahrbedingungen bei der Kampagne D5
 - 4.1 Schmelzbad
 - 4.2 RHF-Beheizung Glasüberlauf
5. Betriebsbedingungen während der Dauerkampagne D5 (Temperaturen, Durchsätze, Rührluft etc.)
6. Betriebsergebnisse
 - 6.1 Prozeßverhalten der neuen Glasfritte und des neuen Referenzsimulats
 - 6.2 Edelmetall-Konzentrationen im Glas bei den Abfüllungen, Edelmetallastrag in die Kokillen
 - 6.3 Bilanzdiagramm
 - 6.4 Stillstandsphase (simulierte Betriebsunterbrechung)
 - 6.5 Elektrisches Verhalten der Schmelzbadbeheizung
 - 6.6 Neue Glasfüllstandsmeßmethode für den K-6
 - 6.7 Abgasmessungen
 - 6.7.1 Generelles
 - 6.7.2 DF's Schmelzofen
 - 6.7.3 DF's Naßentstauber, Kondensator, Strahlwäscher
 - 6.8 Glasprodukt
7. Abfahrbedingungen beim Test D5
8. Stillstandsbetrieb nach der Kampagne D5

Liste der Abbildungen

Abb. 1: Anfahrbedingungen bei der Dauerkampagne D5

Abb. 2a: Operation diagramm for the first week of the D5 Campaign

Abb. 2b: Operation diagramm for the second week of the D5 Campaign

Abb. 2c: Operation diagramm for the third week of the D5 Campaign

Abb. 2d: Operation diagramm for the fourth week of the D5 Campaign

Abb. 2e: Operation diagramm for the fifth week of the D5 Campaign

Abb. 2f: Operation diagramm for the sixth week of the D5 Campaign

Abb. 3: Gemessenes Temperaturprofil des Schmelzofens in der vertikalen Zentralachse des Schmelzbades

Abb. 4a: Analysierte Edelmetallkonzentrationen von Proben aus dem auslaufenden Glasstrahl des Bodenauslaufs für die Abfüllung Nr. 1

Abb. 4b: Analysierte Edelmetallkonzentrationen von Proben aus dem auslaufenden Glasstrahl des Bodenauslaufs für die Abfüllung Nr. 5

Abb. 4c: Analysierte Edelmetallkonzentrationen von Proben aus dem auslaufenden Glasstrahl des Bodenauslaufs für die Abfüllung Nr. 8

Abb. 4d: Analysierte Edelmetallkonzentrationen von Proben aus dem auslaufenden Glasstrahl des Bodenauslaufs für die Abfüllung Nr. 13

Abb. 4e: Analysierte Edelmetallkonzentrationen von Proben aus dem auslaufenden Glasstrahl des Bodenauslaufs für die Abfüllung Nr. 23

Abb. 4f: Analysierte Edelmetallkonzentrationen von Proben aus dem auslaufenden Glasstrahl des Bodenauslaufs für die Abfüllung Nr. 33

- Abb. 4g: Analysierte Edelmetallkonzentrationen von Proben aus dem auslaufenden Glasstrahl des Bodenauslaufs für die Abfüllung Nr. 39
- Abb. 4h: Analysierte Edelmetallkonzentrationen von Proben aus dem auslaufenden Glasstrahl des Bodenauslaufs für die Abfüllung Nr. 43
- Abb. 5: Übersicht über die aus dem Schmelzofen in die Kokillen ausgetragenen Rutheniummengen bei allen 43 Abfüllungen
- Abb. 6: Übersicht über die aus dem Schmelzofen in die Kokillen ausgetragenen Palladiummengen bei allen 43 Abfüllungen
- Abb. 7 : Rutheniumbilanz für den Schmelzofen bei der Dauerkampagne D5
- Abb. 8: Electrical resistance versus time in the upper and lower level of the electrode sets. Melter wall temperature TR 26 served as reference temperature for the temperature level of the glass pool
- Abb. 9: Lichtmikroskopische Untersuchungen

Liste der Tabellen

- Tab. I: Daten der bisherigen Testkampagnen mit der Anlage VA-WAK
- Tab. II: Zusammensetzung des HAWC-WAK Simulats für den D5 test
- Tab. III: Zusammensetzung der neuen Glasfritte GG WAK 1 im Vergleich zur früheren Fritte SM 752 FR
- Tab. IV: Betriebszustand des Schmelzofens im Februar 1992 vor dem Anfahren der Dauerkampagne D5
- Tab. V: Elektrische Daten der Glasbadbeheizung beim Anfahren der Dauerkampagne D5
- Tab. VI: Zusammenstellung der Bedingungen während der Betriebskampagne D5
- Tab. VII: Compilation of main data for the campaign D5
- Tab. VIII: Typische Daten für den Betrieb des Bodenauslaufs des K-6' Ofens
- Tab. IX: Potentialsprung, angezeigt von der neueingesetzten Glasfüllstandsmeßeinrichtung im K-6' Ofenbetrieb bei Erreichen einer vorgegebenen (und einstellbaren) Glasspiegelhöhe im Schmelzbad
- Tab. X: Values of decontamination factors, determined for some different elements for the campaign D5
- Tab. XI: Bestimmung der einzelnen Cs-Mengen, die mit dem Recycling der Naßentstauberwaschflüssigkeit in den Feedbehälter jeweils in den Schmelzprozeß zurückgeführt wurden.

1. Übersicht über die bisherigen zwei Versuchskampagnen
D1/2 und D3/4

Die bisher durchgeführten zwei Dauerversuche D1/2 und D3/4 erfolgten mit nicht endlagerrelevanter Glaszusammensetzung. Auch das HAWC-WAK Simulat war nicht repräsentativ für die spätere aktive Verglasung. Es basierte noch auf älteren Analysendaten von 1986 für den HAWC im WAK-Tank 210.02.

Die bisher eingesetzte Glasfrittenzusammensetzung beruhte auf Angaben des HMI/Berlin vom Herbst 1987. Die Fritte enthielt mit 24% ungewöhnlich viel B2O3. Ausreichend detaillierte Untersuchungen am Glasprodukt bzgl. Endlagerqualitätseigenschaften gab es nicht.

Die Eckdaten der bisherigen zwei Betriebstests in 1990 und 1991 gehen aus Tab. I hervor. Die im Frühjahr 1992 durchgeführte dritte Versuchskampagne D5, über die im folgenden berichtet wird, ist in dieser Tabelle vorausgreifend mit aufgenommen.

2. ÄNDERUNGEN BEIM BETRIEB D5 GEGENÜBER DEN BISHERIGEN TESTS

Gegenüber den bisher durchgeführten Dauerbetriebskampagnen D1/2 und D3/4 erfolgten beim Test D5 folgende signifikanten Änderungen:

- * VERWENDUNG EINER FÜR DEN AKTIVEN BETRIEB IN PAMELA REPRÄSENTATIVEN REFERENZSIMULATZUSAMMENSETZUNG

Die neue Zusammensetzung war von der WAK Anfang Januar 1992 vorgegeben worden. Die Daten der neuen Referenz-

Tab. I
Daten der bisherigen Testkampagnen mit der Anlage VA-WAK

Bezeichng. Versuch	Zeitraum raum	Glasab- füllung	Simulat- volumen	Repräsentativität
Ersler Dauerversuch D1/2 *)				
D1	Mai/Juni 90	Boden- auslauf	5m ³ HAWC-Simulat ohne Edelmetalle	Nicht repräsentativ bzgl. Simulat 1) und Fritte 2)
D2	Juni 90	Boden- auslauf	10m ³ HAWC-Simulat mit Ru und Pd	Nicht repräsentativ 1,2)
Zweiter Dauerversuch D3/4 **)				
D3	April 91	Überlauf	Glasdosierung in Ofen für Überlauffest	—
D4	Juni 91	Überlauf	10m ³ HAWC -Simulat mit Ru und Pd	Nicht repräsentativ 1,2)
Dritter Dauerversuch D5 (zum Vergleich)				
D5	Febr.-März 1992	Boden- auslauf	15m ³ HAWC-Simulat Edelmetalle Ru, Pd, ohne Rh	Repräsentative Referenzlösung
				Endlagerrelevantes Glasprodukt erwartet

*) Mit den Unterabschnitten D1 und D2

**) Mit dem Überlauftest D3 und
dem Überlaufbetrieb D4

1) D.h. nicht repräsentativ bzgl. der für den Betrieb

in PAMELA jetzt gültigen HAWC-Zusammensetzung

2) D.h. nicht repräsentativ bzgl. endlagerrelevanter Glas-
qualität

lösung zeigt Tab. II. Die Werte basieren auf den neuesten verfügbaren Analysen der WAK und einer bei der aktiven Verglasung vorgesehenen Mischung des HAWC aus den WAK-Tanks 210.02 und 210.03.

*** VERWENDUNG EINER NEUEN GLASFRITTE**

Die neue Fritte GG WAK 1 soll neben der Erfüllung der Anforderungen des Glases an die Schmelzparameter (Viskosität und el. Widerstand) zu einem Glasprodukt mit endlagerfähigen Qualitätseigenschaften führen. Die Zusammensetzung der Glasfritte zeigt Tab. III.

*** VERGLASUNG VON 15 M³ ANSTATT 10 M³ SIMULAT**

Die Erhöhung der Simulatmenge diente dazu, u.a. das Edelmetallverhalten im Ofen und Messungen im Abgasbereich sicherer als bisher beurteilen und auf längeren Betrieb extrapolieren zu können.

*** BETRIEB MIT MAXIMAL MÖGLICHER FEEDRATE**

Die Feedrate wurde unter der Randbedingung eingestellt, daß sich eine Badbedeckung mit Feed bzw. Kalzinatkruste von ca. 90% ergab.

*** LÄNGERE STILLSTANDSPERIODE VON 2 WOCHEN BEI 900°C
GEGENÜBER NUR 3 TAGEN BEIM VERSUCH D4**

Die längere Stillstandsphase von 2 Wochen (als Simulation einer Betriebsunterbrechung) sollte demonstrieren, daß das Schmelzsystem nicht nur bei kurzzeitigem Unterbrechen der Glasproduktion, sondern auch bei längeren Ausfallzeiten das Schmelzsystem in

Tab. II

Zusammensetzung des HAWC-WAK Simulats für den D5 Test

Element	g/l	Oxid	g/l
34 Se	0.070	SeO ₂	0.099
38 Sr	0.480	SrO	0.568
39 Y	0.588	Y ₂ O ₃	0.747
40 Zr	2.782	ZrO ₂	3.758
42 Mo	3.452	MoO ₃	5.179
44 Ru	2.282	RuO ₂	3.005
45 Rh	-	Rh	-
46 Pd	1.324	PdO	1.524
50 Sn	0.059	SnO ₂	0.075
52 Te	0.059	TeO ₂	0.731
55 Cs	3.208	Cs ₂ O	3.401
56 Ba	2.380	BaO	2.657
57 La	2.097	La ₂ O ₃	2.459
58 Ce	1.633	CeO ₂	2.006
59 Pr	1.449	Pr ₂ O ₃	1.695
60 Nd	6.391 ^{a)}	Nd ₂ O ₃	7.615
62 Sm	0.853	Sm ₂ O ₃	0.989
64 Gd	0.323	Gd ₂ O ₃	0.372
24 Cr	1.947	Cr ₂ O ₃	2.845
25 Mn	0.220 ^{b)}	MnO ₂	1.990
26 Fe	7.549	Fe ₂ O ₃	10.79
28 Ni	1.335	NiO	1.699
29 Cu	0.015	CuO	0.019
30 Zn	0.009	ZnO	0.011
82 Pb	-	PbO	-
11 Na	18.726	Na ₂ O	25.24
12 Mg	0.419	MgO	0.695
13 Al	0.058	Al ₂ O ₃	0.110
19 K	0.222 ^{c)}	K ₂ O	0.617
20 Ca	0.361	CaO	0.505
9 F	0.020	F	0.020
11 Cl	0.015	Cl	0.015
15 P	0.948	P ₂ O ₅	2.172

^{a)} +0.138 for Eu, Pm, Tb to add

Sum total 84.347

^{b)} +1.037 for Tc to add^{c)} +0.29 for Rb to add

Tab. III

Zusammensetzung der neuen Glasfritte GG WAK 1
im Vergleich zur früheren Fritte SM 752 FR

Previous frit type SM 752 FR		New frit. type GG WAK 1	
Oxid	Gew.%	Oxid	Gew.%
<chem>SiO2</chem>	57.5	<chem>SiO2</chem>	60.0 ±0.5
<chem>B2O3</chem>	24.0	<chem>B2O3</chem>	17.6 ±0.6
<chem>Al2O3</chem>	3.0	<chem>Al2O3</chem>	3.1 ±0.2
<chem>Li2O</chem>	3.0	<chem>Li2O</chem>	3.5 ±0.2
<chem>Na2O</chem>	7.0	<chem>Na2O</chem>	7.1 ±0.4
<chem>CaO</chem>	5.5	<chem>CaO</chem>	5.3 ±0.4
<chem>MgO</chem>	-	<chem>MgO</chem>	2.2 ±0.4
<chem>TiO2</chem>	-	<chem>TiO2</chem>	2.1 ±0.2
Viscosity η (1150°C) 95 dPas Frit 45 dPas Product		Viscosity η (1150°C) 102 dPas, Frit 46 dPas, Product	
El. Resistance (1150°C) 8.5 Ω cm Frit 6.3 Ω cm Produkt		El. Resistance (1150°C) 9 Ω cm Frit 7 Ω cm Product	
Waste glass loading 14 wt% (inactive) 17 wt% (active, including actinides)		Waste glass loading 14 wt% (inactive) 17 wt% (active, including actinides)	

der Lage ist, den störungsfreien Betrieb und die Glasabfüllung über den Bodenauslauf wieder aufzunehmen trotz der in einer längeren Betriebsunterbrechung zu erwartenden größeren Edelmetallablagerungen im Bodenbereich.

3. Betriebszustand des Schmelzofens K-6' vor dem Anfahren der Kampagne D5

Vor dem Anfahren der Kampagne D5 Mitte Februar 1992 befand sich der Schmelzofen K-6' seit Juli 1991 mehr als 7 Monate im Stillstandsbetrieb. Die Temperatur des Glasbades betrug während dieser Stillstandsperiode im Mittel 900 - 950°C. Als Referenztemperatur diente die T-Anzeige von Thermoelement T12, das von oben in einem Inconel-690 Rohr durch die Ofendecke hindurchgeführt wird und in das Glasbad eintaucht.

Das Glasbad bestand in der Stillstandsperiode aus einer Mischung aus 480 kg edelmetallhaltigem Glasprodukt aus der vorangegangenen Kampagne D4 und aus 350 kg Glasfritte SM 752 FR. Die Mischung kam folgendermaßen zustande: Im Schmelzbad waren am Ende der Kampagne D4 ca. 1060 kg edelmetallhaltige Glasschmelze enthalten. Davon wurden einmal 390 kg über den Bodenauslauf in eine Kokille abgelassen (Abfülldauer ca. 3h) und dann nochmals 190 kg in eine zweite Kokille. Der Rest von ca. 480 kg blieb im Ofen. Der Ofen wurde also am Ende des D4-Betriebs nicht vollständig entleert. Bedingt durch den geringen Glasbadinhalt von 480 kg und somit niedrigen Glasfüllstand konnte zunächst nur das untere Elektroden-

paar 5-6 des Ofens zum Heizen benutzt werden, was ohne Probleme möglich war. Um aber während der anschließenden monatelangen Stillstandsperiode bis Februar 92 auch die oberen Elektrodenpaare zur Heizung heranziehen zu können, wurden zu den 480 kg Glasschmelze noch 350 kg Glasfrittenperlen SM 752 FR zugegeben. Der Glasfrittentyp SM 752 FR war bis zum Versuch D4 die normale Betriebsglasfritte.

Während der Stillstandperiode befanden sich damit 830 kg Glasschmelze im Schmelzbad. Die Daten sind für eilige Leser in Tab. IV nochmals zusammengefaßt und um die el. Daten der Ofenbeheizung während der Stillstandsphase ergänzt.

4. Anfahrbedingungen bei der Kampagne D5

4.1 Schmelzbad

Die elektrische Heizung mit den Elektrodenpaaren 1-2, 3-4 und 5-6 wurde nach dem mehrmonatigen Stillstandsbetrieb am 17.2.92 zum Hochheizen des Glasbades auf Betriebstemperatur 1150°C erhöht. Die Steigerung der Heizleistung erfolgte schrittweise, indem der el. Strom zwischen den jeweiligen Elektrodenpaaren nach jeder Stunde um 25 A höher gestellt wurde. Die Einzelheiten kann man aus den in Tab. V zusammengestellten Daten und der Abb. 1 entnehmen. In Abb. 1 sind die Stromstärken und die freigesetzten Heizleistungen einzelner Elektrodenpaare in der Hochheizphase des Schmelzofens in Abhängigkeit der Zeit dargestellt. Der Beginn des Hochheizens und die Aufnahme der Wasser-Dosierung auf die Badoberfläche sind in Abb. 1 markiert.

Tab. IV

**Betriebszustand des Schmelzofens vor dem Anfahren der
Dauerkampagne D5 im Februar 1992**

Characterisierung/Ereignis	Information																		
Anfahren Kampagne D5 (Hochheizen Glasbad)	17. Febr. 1992, 23 ⁰⁰ Uhr																		
Stillstandsperiode vor D5	2. Juli 1991 bis 16.2.92																		
Stillstandstemperatur Glasbad	ca. 900-950 °C																		
Glasfüllstand	830 kg Schmelze (unterer minimaler Betriebsglasfüllstand)																		
Zusammensetzung Glasschmelze	480 kg edelmetallhaltiges Glasprodukt aus D4 Kampagne																		
	350 kg Betriebsglasfritte Typ SWA 752 FR																		
Heizung Glasbad in Stillstandsperiode (Juli 91 - Febr. 92)																			
Oberes Elektrodenpaar 1 - 2	52 V 100 A 5 kW																		
Oberes Elektrodenpaar 3 - 4	56 V 100 A 6 kW																		
Unteres Elektrodenpaar 5 - 6	61 V 250 A 15 kW																		
Temperatur Bodenauslaufkanal	ca. 500 °C																		
Temperatur Gasraum Oberofen (über Badoberfläche)	ca. 700 °C																		
Elektrodenkühlung	Kühlluft, Lufteinstellung so, daß Elektrodenthermoelement-Anzeigen ca. 800 °C																		
Oberlauf-Beheizung in Stillstandsperiode mit RHF Platten 1, 2, 3 , vor Anfahren D5 (Plattenpaar 3 bezeichnet Ablaufseite)	<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th colspan="3" style="text-align: center; border-bottom: 1px solid black;">Plattenpaar</th></tr> <tr> <th style="text-align: center; border-bottom: 1px solid black;">1</th><th style="text-align: center; border-bottom: 1px solid black;">2</th><th style="text-align: center; border-bottom: 1px solid black;">3</th></tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">87 V</td><td style="text-align: center;">96 V</td><td style="text-align: center;">123 V</td></tr> <tr> <td style="text-align: center;">8 A</td><td style="text-align: center;">9 A</td><td style="text-align: center;">13 A</td></tr> <tr> <td style="text-align: center;">1 kW</td><td style="text-align: center;">1.1 kW</td><td style="text-align: center;">1.3 kW</td></tr> <tr> <td style="text-align: center;">850 °C</td><td style="text-align: center;">850 °C</td><td style="text-align: center;">850 °C</td></tr> </tbody> </table>	Plattenpaar			1	2	3	87 V	96 V	123 V	8 A	9 A	13 A	1 kW	1.1 kW	1.3 kW	850 °C	850 °C	850 °C
Plattenpaar																			
1	2	3																	
87 V	96 V	123 V																	
8 A	9 A	13 A																	
1 kW	1.1 kW	1.3 kW																	
850 °C	850 °C	850 °C																	

Tab. V

**Elektrische Daten der Glasbadbeheizung beim
Anfahren der Betriebskampagne D5**

Zeit	Obere Elektrodenebene		Untere Ebene
	El. paar 1-2	El. paar 3-4	El. paar 5-6
Jul91-Feb.92	52 V	56 V	61 V
Stillslonds- betrieb	100 A 5 KW	100 A 6 KW	250 A 15 KW
23 ⁰⁰ Uhr 17.2.92	64 V 125 A. 9 KW	69 V 125 A 9 KW	68 V 275 A 19 KW
0 ⁰⁰ Uhr 18.2.92	72 V 150 A 11 KW	77 V 150 A 12 KW	70 V 300 A 21 KW
1 ⁰⁰	76 V 175 A 14 KW	81 V 175 A 14 KW	71 V 325 A 22 KW
2 ⁰⁰	77 V 200 A 16 KW	82 V 200 A 17 KW	70 V 350 A 26 KW
3 ⁰⁰	77 V 225 A 18 KW	82 V 225 A 18 KW	69 V 375 A 28 KW
4 ⁰⁰	76 V 250 A 20 KW	81 V 250 A 20 KW	69 V 400 A 29 KW
5 ⁰⁰	78 V 275 A 22 KW	83 V 275 A 22 KW	- 400 A -
6 ⁰⁰	78 V 300 A 25 KW	82 V 300 A 25 KW	63 V 400 A 27 KW
22 ⁰⁰	65 V 300 A 19 KW	68 V 300 A 20 KW	53 V 400 A 21 KW
23 ⁰⁰	66 V 300 A 20 KW	70 V 300 A 21 KW	54 V 400 A 21 KW
0 ⁰⁰ 19.2.92	75 V 300 A 22 KW	79 V 300 A 24 KW	58 V 400 A 23 KW
1 ⁰⁰	81 V 285 A 25 KW	83 V 270 A 23 KW	63 V 400 A 25 KW
2 ⁰⁰	82 V 280 A 25 KW	83 V 255 A 21 KW	65 V 400 A 26 KW
3 ⁰⁰	83 V 261 A 24 KW	84 V 240 A 20 KW	70 V 400 A 28 KW

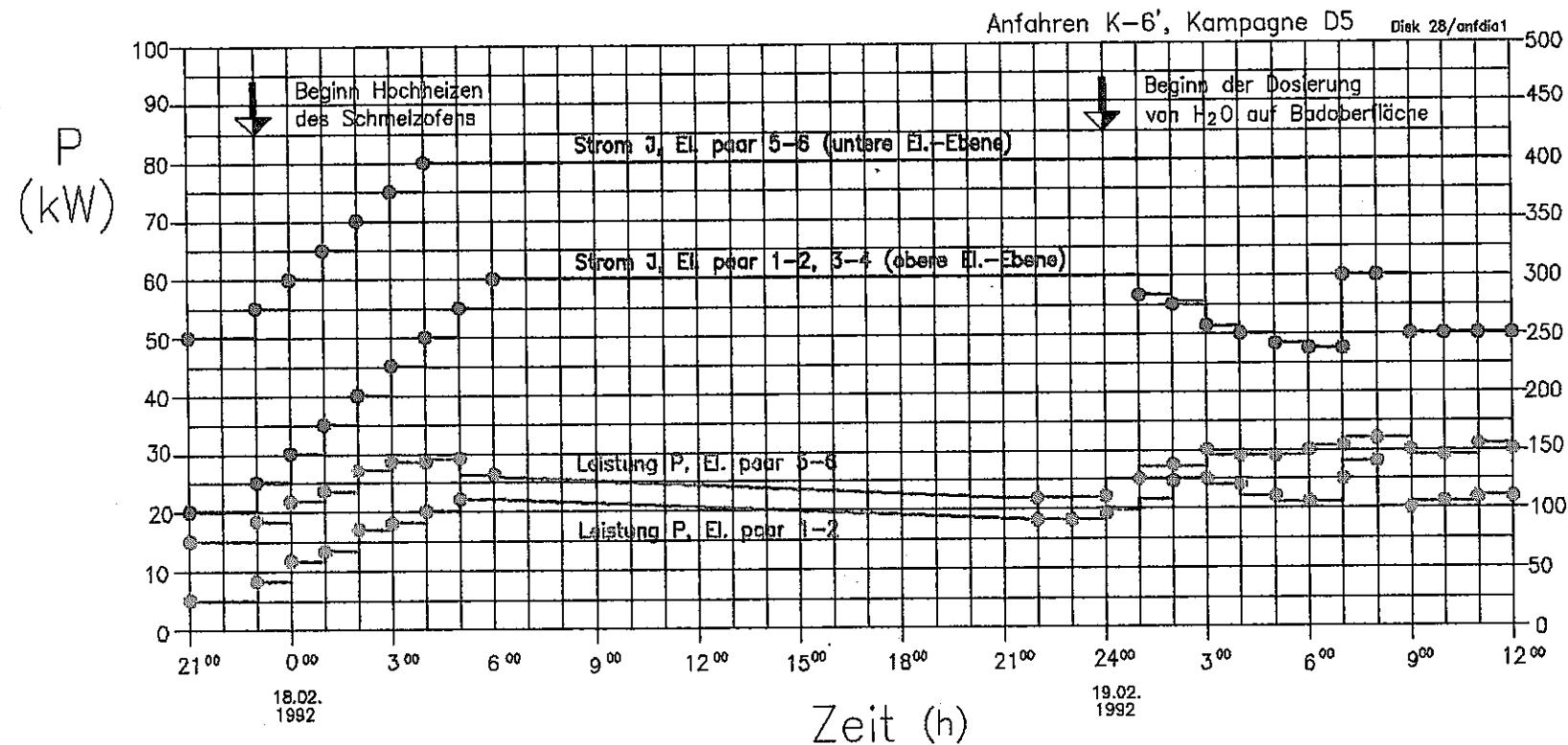
J
(A)

Abb.1: Anfahrbedingungen bei der Dauerkampagne D5

Die Temperatur der Schmelze hatte bei Beginn der Wasserdosierung 1175°C erreicht, gemessen mit dem durch die Decke und den Oberofen gehenden und in die Schmelze eintauchenden Thermoelement T12. Durch die vom Schmelzbad aufzubringende Verdampfungsleistung des eindosierten Wassers fiel T12 in wenigen Stunden auf 900-1000°C. Die Wasserdosierung hat den Zweck, den Schmelzofen vor der Dosierung von HAWC-Simulat bereits in ein energetisches Gleichgewicht zu bringen, das in etwa dem späteren Glasproduktionsbetrieb mit Simulat und Glasfritte entspricht.

4.2 RHF-Beheizung Glasüberlauf

Die RHF-Beheizung des Glasüberlaufsystems wurde während der Kampagne D5 auf den reduzierten Heizwerten des Stillstandsbetriebs Juli 91 - Febr. 92 gelassen. Alle Glasabfüllungen sollten mit Bodenauslauf erfolgen. Die niedrigen Temperaturen des Überlaufkanals im 850°C Bereich hielten den Überlaufweg für Glasschmelze sicher geschlossen.

5. Betriebsbedingungen während der Dauerkampagne D5 (Temperaturen, Durchsätze, Röhrluft etc)

Die während der Kampagne D5 eingehaltenen Bedingungen sind in Tab VI zusammengestellt. Die Glasabfüllung in die Kokillen erfolgte in 2 Chargen von ca. 195 kg im zeitlichen Abstand von etwa 11 h über den Bodenauslauf. Die Elektroden wurden während der Kampagne D5 mit Luft so gekühlt, daß die Elektrodenthermoelemente im Elektrodenkopf im Temperaturbereich 850-900°C lagen. Die notwendigen Kühlluftmengen pro Elektrode lagen bei ca.

Tab. VI

Zusammenstellung der Bedingungen während
der Betriebskampagne D5

Aktion, bzw. Parameter	Daten
Temperaturen	Ca. 1150-1170°C Glasbad 600-650°C Oberofen 1000°C Glasstrahl in Kokille
Glasabfüllung	Mit Bodenauslauf, Zwei Chargen, je ca. 195 kg, in Edelstahlkokillen, 430 mm dia. x 1350
Anzahl Glasabfüllungen	42
Rührluft	Keine Rührluft in das Glasbad eingeblasen
Durchsatz Feed ¹⁾	35-37 l/h im Mittel
Badbedeckung	Ca. 90%, Restoberfläche Glas- schmelze, auf etwa 800-900°C Ober- flächentemperatur
Stillstandsphase nach Verglasung von 15 m ³ Simulat	Ca. 2 Wochen, 900-1000°C (T12)
Wiederanfahren	Auf Betriebstemperatur 1150°C (T 12), am 25.3.92, dabei Wasserdosierung auf Badober- fläche
Glasabfüllung nach Wiederanfahren	Abstich über Bodenauslauf Abfüllung No. 43, 162 kg
Elektrodentemperaturen (Thermoelementanzeige)	850-900 °C (Luftkühlung)
Elektrodenkühlluft	Zwischen 8-12 Nm ³ /h je Elektrode
Mittlere Verweilzeit im Glasbad	55 h

1) Feed: ca. 90 % - HAWC-Simulat
10 % - Waschwasserrecyclat
Naßentstauber

10 Nm³/h. Die Röhrluft für das Glasbad blieb über die gesamte Dauer der D5-Kampagne ausgeschaltet.

Die wichtigsten Heizleistungs-Parameter, Temperaturen, der Feed-Durchsatz und die Glasabstiche sind in Abb. 2a-f in Abhängigkeit der Betriebszeit aufgetragen. Die Prozeßbedingungen waren über den ganzen Zeitraum stabil. Die mittlere nominelle Verweilzeit der Edelmetalle im Glasbad betrug 55 h (Glasbadkapazität 1000 kg, Glasproduktionsrate 18 kg/h).

In Tabelle VII sind die Hauptdaten der Verglasungskampagne D5 zusammengefaßt. Die Feeddosierzeit betrug nahezu 500 h, die etwa zweiwöchige Stillstandsphase bei 900-1000°C ca. 336 Stunden. Das Simulat enthielt 2.28 g/l Ruthenium und 1.32 g/l Palladium. Im Glasprodukt führte dies bei 14.3 Gew.% Simulatoxid-Beladung zu einem Nenngehalt von 0.4 Gew.% metallischem Ru oder 0.53 Gew% RuO₂. Bei Pd ergab sich ein Nenngehalt von 0.23 Gew% Pd. Insgesamt wurden 55 kg Edelmetalle bei der Verglasung von 15.3 m³ HAWC-Simulat eingesetzt und 8.7 to Glas produziert.

Inclusive der Glasabfüllung nach der zweiwöchigen Stillstandsperiode wurde beim Versuch D5 der Bodenauslauf insgesamt 43 mal für die Abfüllungen in Betrieb genommen.

Bei einem Feeddurchsatz von 35-37 kg/h betrug die Glasproduktionsrate im Mittel ca. 18 kg/h. Bei einer Abfüllmenge von 195 kg Schmelze und einige kg für Glasproben pro Glasabstich mußte ca. alle 11h Glas abgefüllt werden.

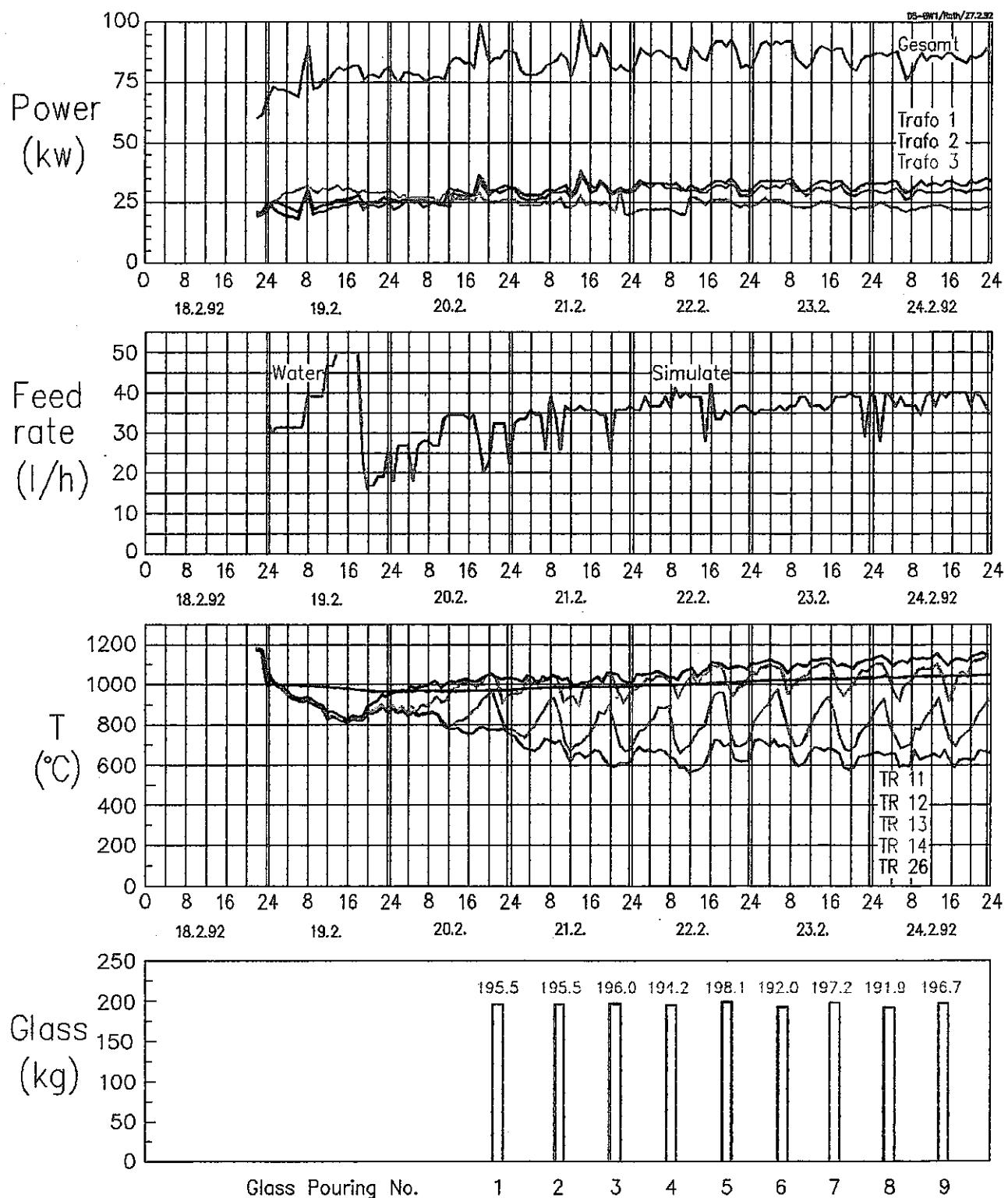


Abb. 2a: Operation diagram for the first week of the D5 campaign

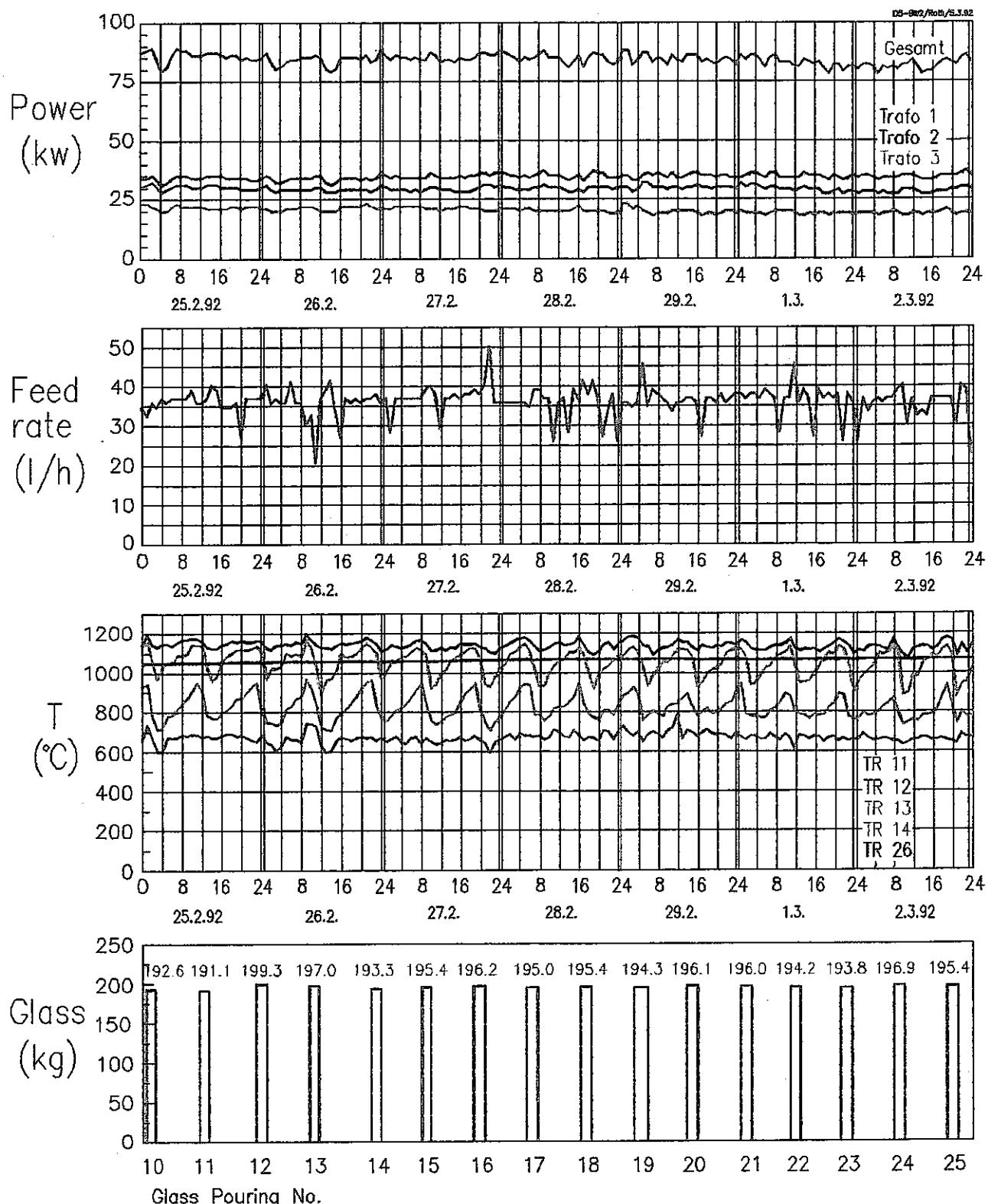


Abb. 2b: Operation diagram for the second week of the D5 campaign

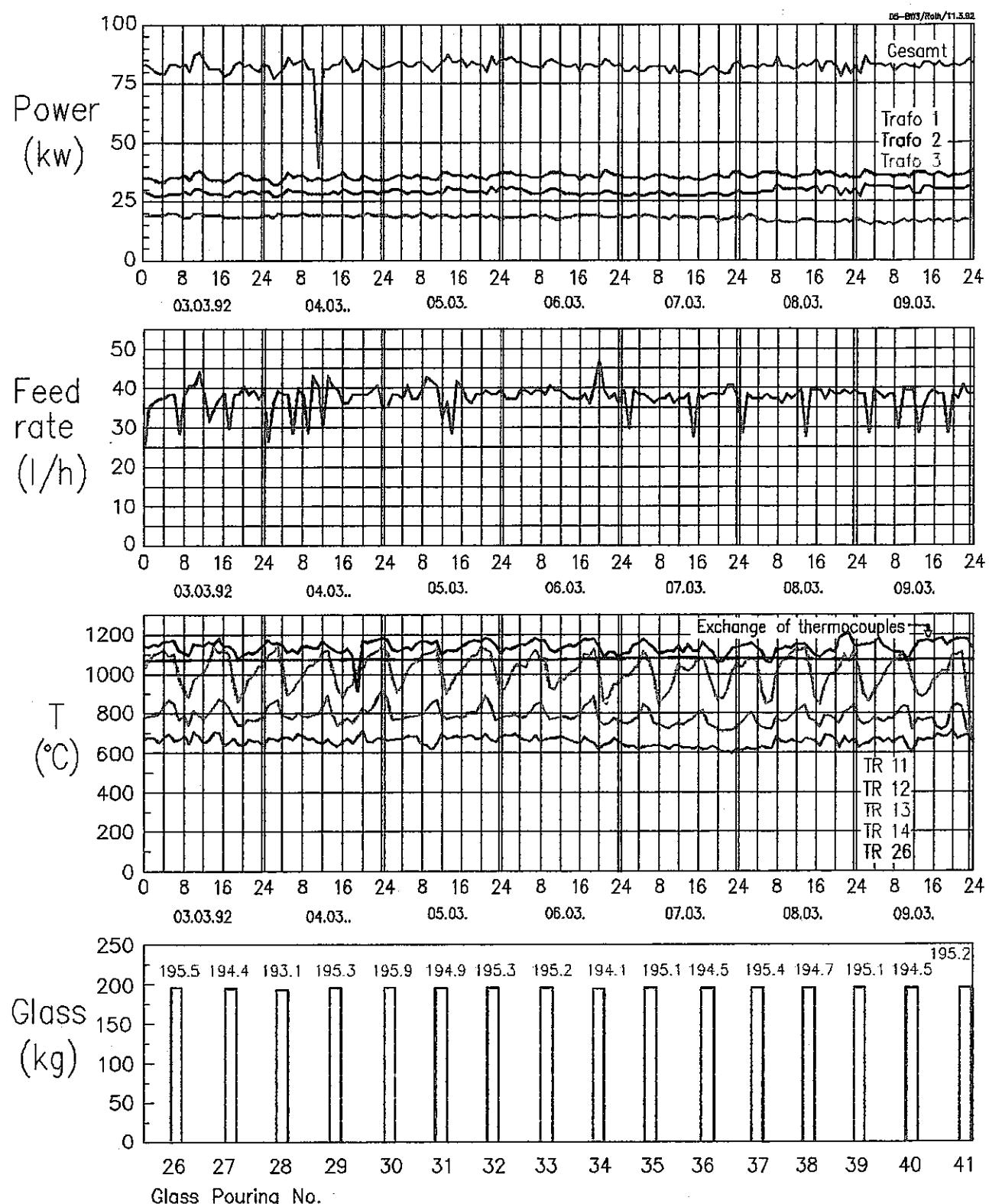


Abb. 2c: Operation diagram for the third week of the D5 campaign

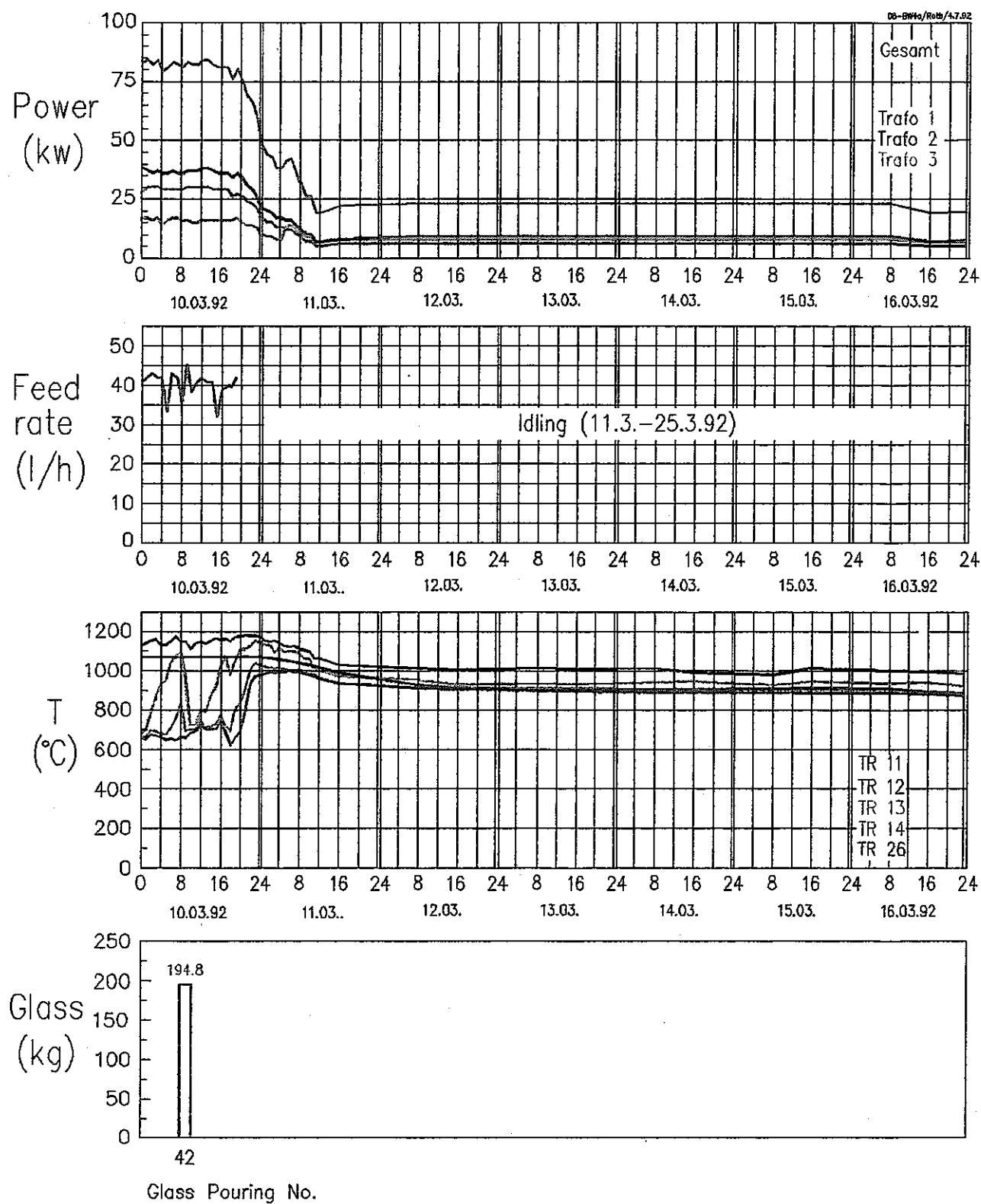


Abb. 2d: Operation diagram for the fourth week of the D5 campaign

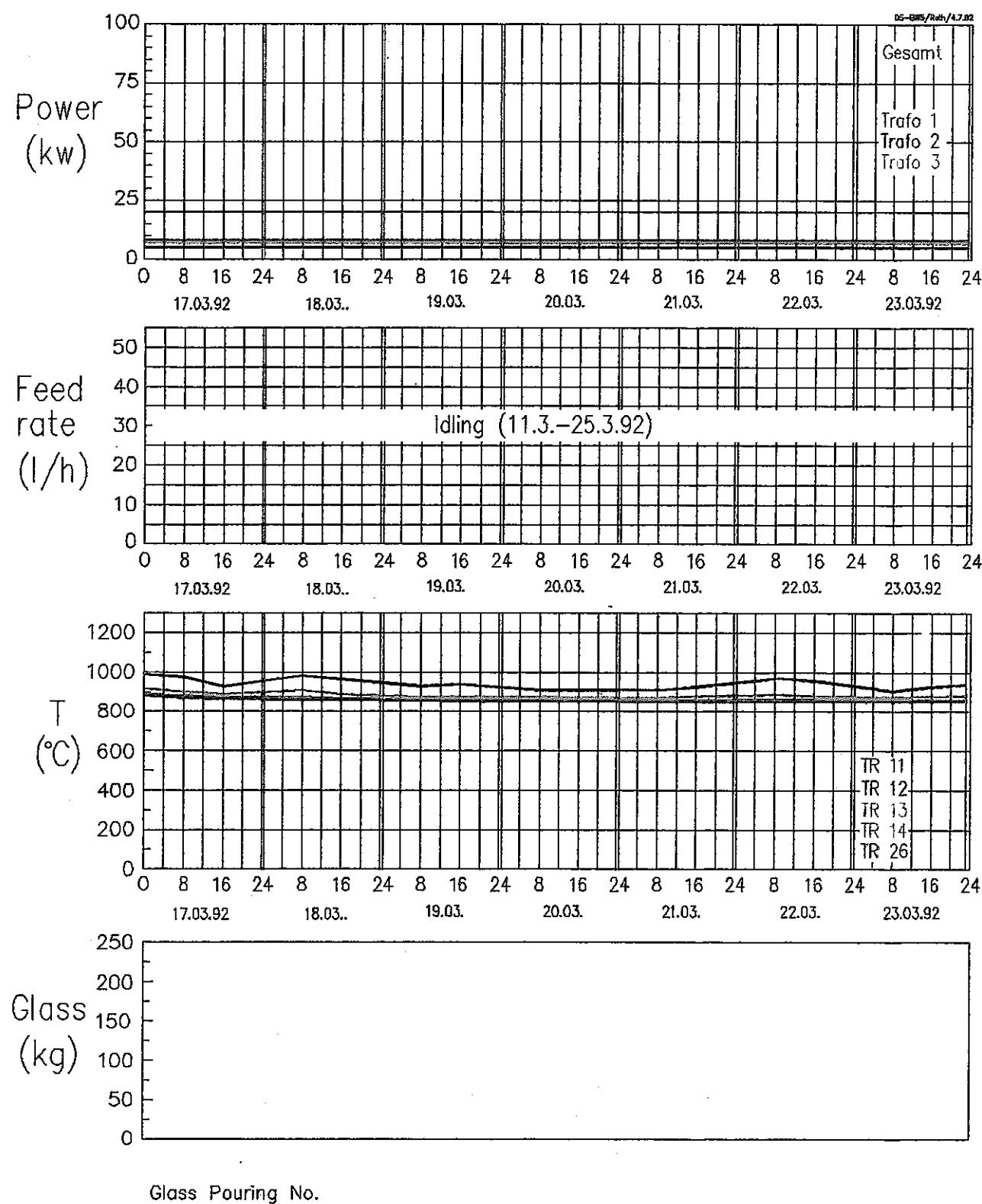


Abb. 2e: Operation diagram for the fifth week of the D5 campaign

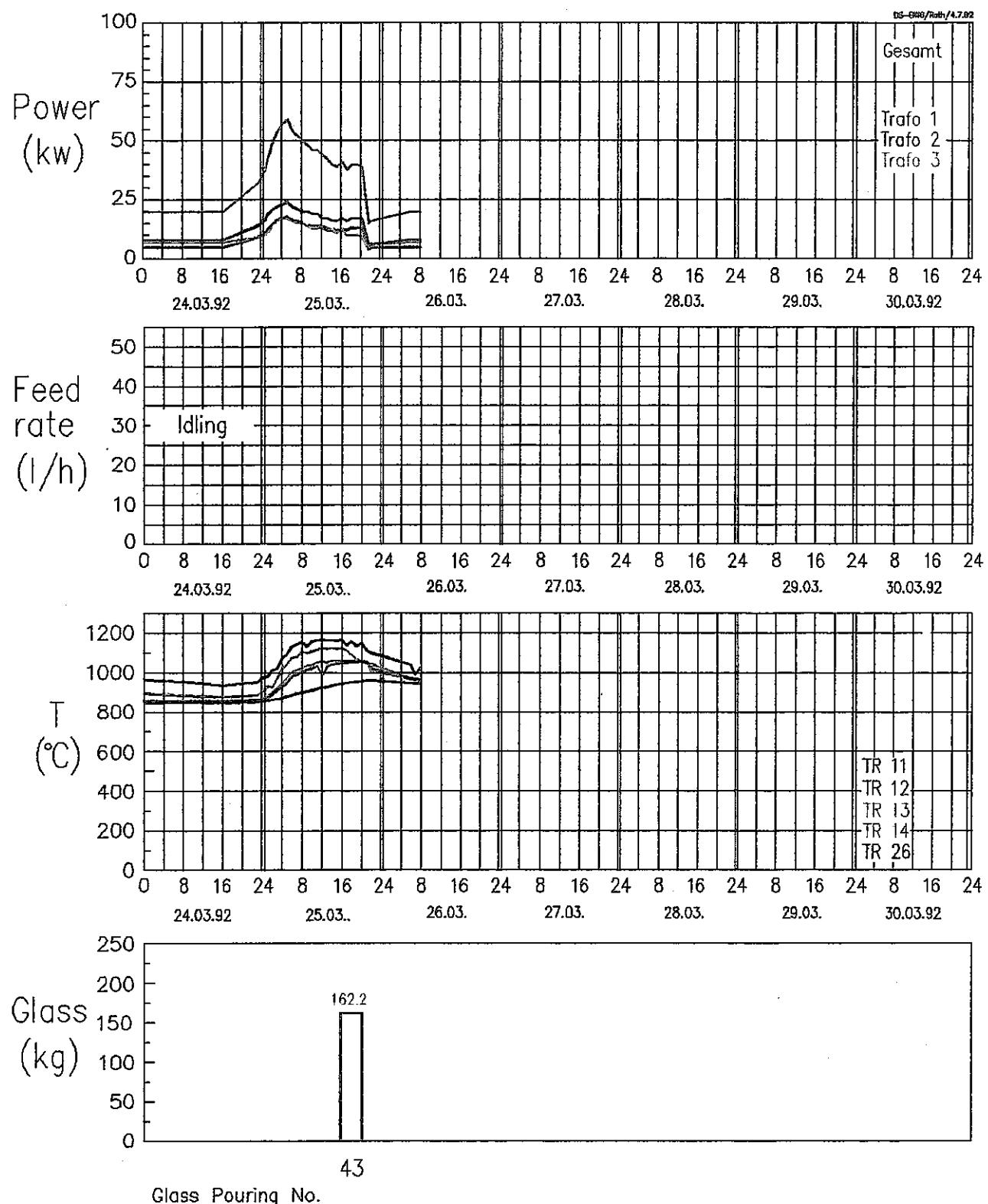


Abb. 2f: Operation diagram for the sixth week of the D5 campaign

Tab. VII

Compilation of Main Data for the Campaign D5

Time of operation (including idling)	Feb. 17 - March 28, 1992
Total feeding time	480 h
Plant availability (during feeding time)	100 %
HLLW simulate type	HAWC-WAK (Status Jan, 1992, mix of 210.02/03)
Oxide content (nominal)	84.4 g/l
Noble metals concentration	2.28 g/l Ru 1.32 g/l Pd
Total volume of simulate	15.3 m ³
Type of glass frit	GG WAK 1
Amount of glass frit used	7.4 t
Glass production rate	18 kg/h (average)
Feeding rate	35-37 l/h
Amount of glass product	8.7 t
Total amount of noble metals consumed in run D5	35 kg Ru 20 kg Pd
Simulate oxide loading	14.3 wt.% (target 14.2 %)
Noble metals concentration in glass product (target)	0.4 wt.% Ru 0.53 wt.% RuO ₂ 0.23 wt.% Pd
Type of canister	430 mm dia, 1350 height Stainless steel
Glass pouring batch	195 kg
Time difference between pourings	11 hours approximately
Number of pourings	42 during feeding 1 after idling period

6. Betriebsergebnisse**6.1 Prozessverhalten der neuen Glasfritte und des neuen Referenzsimulats**

Das Prozessverhalten der neuen Glasfritte und des neuen Referenzsimulats kann als sehr gut bezeichnet werden. Die Einschmelzkinetik auf der Glasbadoberfläche ist schneller als mit der bisher im K-6' getesteten Fritten- und Simulatz zusammensetzung. Feedraten von 35-37 l/h sind möglich bzw. nötig, um die für den optimalen Betrieb angestrebten 90 % Badbedeckung aufrechtzuerhalten. Eine zu geringe Badbedeckung würde zu unnötig großen Verdampfungsverlusten aus der unbedeckten Schmelze in das Abgassystem führen (Ru, Cs).

Das Glas ließ sich durch den Bodenauslauf sehr gut abfüllen. Es mußte weder auf Zusatzbeheizung durch Multiplexschaltung (siehe Bericht D1/2) noch auf eine sonstige Hilfsheizung zurückgegriffen werden. Es genügte die normale Heizung zwischen den Elektroden 1-2 und 3-4 der oberen Elektrodenebene und den Elektroden 5-6 der unteren Ebene. Die Glastemperatur im Einlaufbereich des Bodenauslaufs liegt in der Größenordnung zwischen 930-1000°C. Dieses relativ niedrige Temperaturniveau reicht gut aus, um den Bodenauslauf zu starten und ist zudem förderlich für lange Standzeiten. Das gemessene Temperaturprofil des Schmelzbades in der vertikalen Zentralachse ist in Abb. 3 gezeigt. Die Daten für einen typischen Glasabstich mittels Bodenauslauf sind in Tab. VIII angegeben.

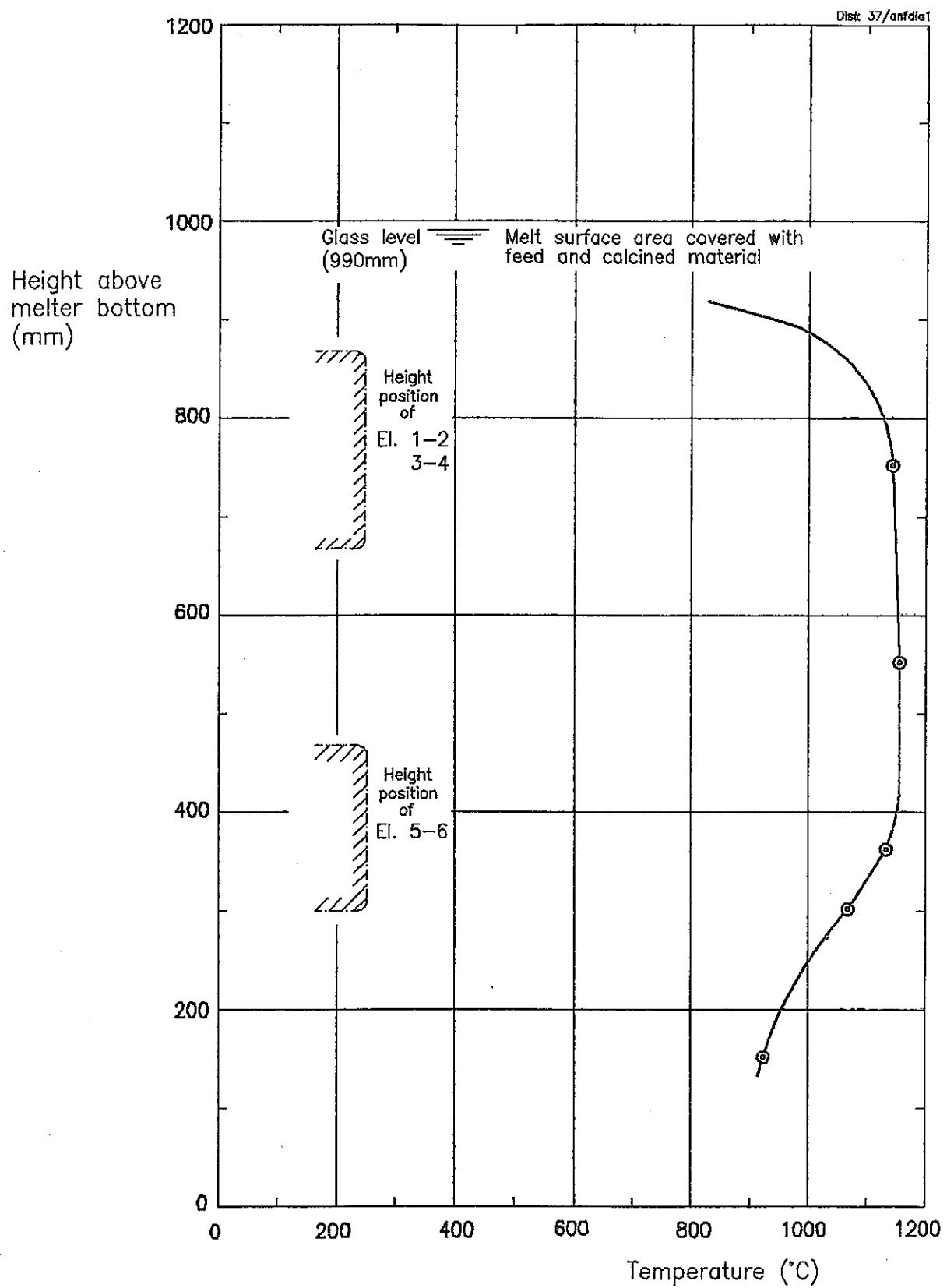


Abb.3: Gemessenes Temperaturprofil in der vertikalen Zentralachse des Schmelzbades, Kampagne D5 (Messung 10. März 1992, 20¹¹)

Tab. VIII

Typische Daten für den Betrieb des Bodenauslaufs
des K-6' Ofens *)

MF-Leistung (Grundlast) **)	12	kW	
MF-Leistung für Glasfluß-Start	35	kW	
Hochfahrzeit (von 12 auf 35 kW)	ca.	50 min	
El. Direktheizung (Einschaltung 10 min nach MF-Heizung auf 35 kW)	3 A 213 V 0,6 kW Beginn	5 A 307 V 1 kW 10 min später	8 A 215 V 1 kW 10 min später
Dauer der Direktheizung vor Glasfluß	ca.	20 min	
Dauer der Direktheizung nachdem Glasfluß gestartet	ca.	30 min (142 V / 7 A / 1 kW)	
T-Meßstelle Bodenelektrode (TRW+A+08)	810°C, vor Glaslauf; 860°C gegen Ende der Abfüllung		
MF-Reduktion auf ca. 22 kW (schrittweise in 2kW Stufen)	Nach ca. 1 h 40 min Glasfluß in Kokille		
TRW+25 (Flanschtemperatur)	700°C vor Glaslauf		
Glasflußrate in Kokille	56 kg/h Anfang 95 kg/h Direkth. "Aus" 120 kg/h Eingelaufener Zustand		
Glasstopverhalten	Sehr gut kontrollier- und einstellbar		
Temperatur Inconel 690 Auslaufpin (außen)	900-1000°C (Pyrometermessung)		

*) Daten Abschluß 2IB, 10/3/92, 6.40

**) wird eine halbe Stunde nach Stop des Glasflusses in die vorangehenden Kokille eingesellt

6.2 Edelmetallkonzentrationen im Glas bei den Abfüllungen, Edelmetallaustausch in die Kokillen

Die analysierten Edelmetallkonzentrationen in Proben, die während der Abfüllung aus dem Bodenauslaufstrahl entnommen wurden, sind in Abb. 4a-h für die Abfüllungen No. 1, 5, 8, 13, 23, 33, 39 und 43 als typische Beispiele gezeigt.

Die relativ hohe Konzentration an Edelmetallen im Glas beim Beginn des Abstichs Nr. 1 (siehe Abb. 4a) resultiert offenbar noch aus dem Rest an Edelmetallen aus der Versuchskampagne D4 vom Juni 1991. Die nach dem Test im Glas verbliebenen Edelmetalle waren in der langen Stillstandsphase in den Auslaufbereich des Ofens sedimentiert und akkumuliert.

Die Konzentrationsprofile zeigten bei den weiteren Abfüllungen die erwartete Abflachung. Zeitweise flossen Ru bzw. Pd ziemlich gleichmäßig konzentriert aus (siehe Abb. 4f).

Die Abb. 5 und 6 zeigen die aus solchen Konzentrationsdiagrammen ermittelten Ausflußmengen an Ru bzw. Pd in die Kokillen. Im eingefahrenen Betrieb und bei Annahme der Nennkonzentration von 0.4 Gew.% Ru im Produktglas beträgt der Erwartungswert an ausgeflossenen Ru bei einem Glasabstich 0.8 kg. Dabei ist pro Abstich eine Glasmenge von 200 kg zugrundegelegt. Wie man aus Abb. 5 entnehmen kann, wurden die Erwartungswerte an Ru in die Kokillen in der zweiten Hälfte der D5-Kampagne ab etwa Abstich No. 18 durchweg gut erreicht.

Dasselbe trifft auch für Pd zu. Dessen Austausch in die Kokillen ist in der Übersicht aus Abb. 6 zu entnehmen.

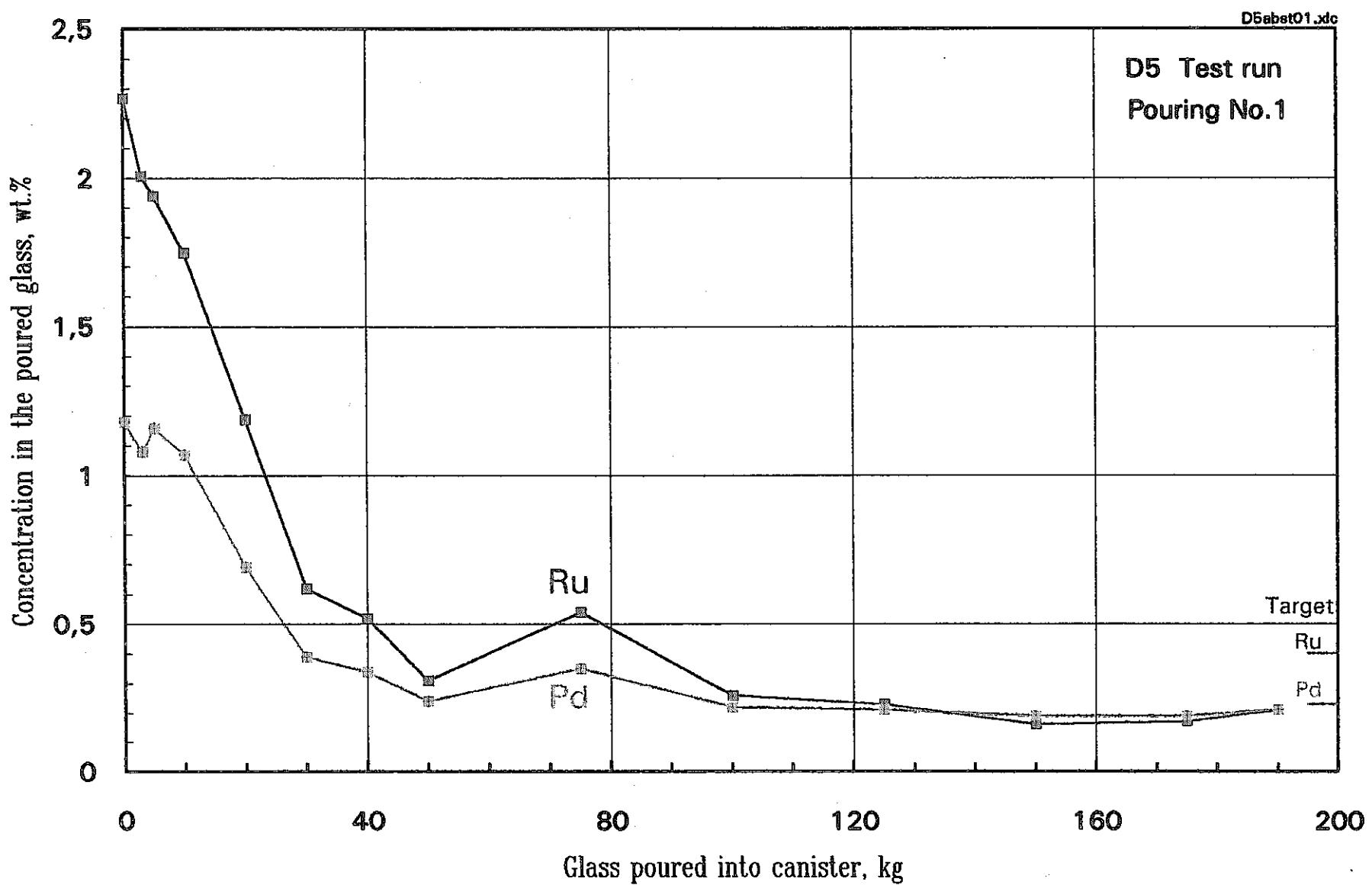


Abb. 4a: Analysierte Edelmetallkonzentrationen von Proben aus dem auslaufenden Glasstrahl des Bodenauslaufs für die Abfüllung Nr. 1

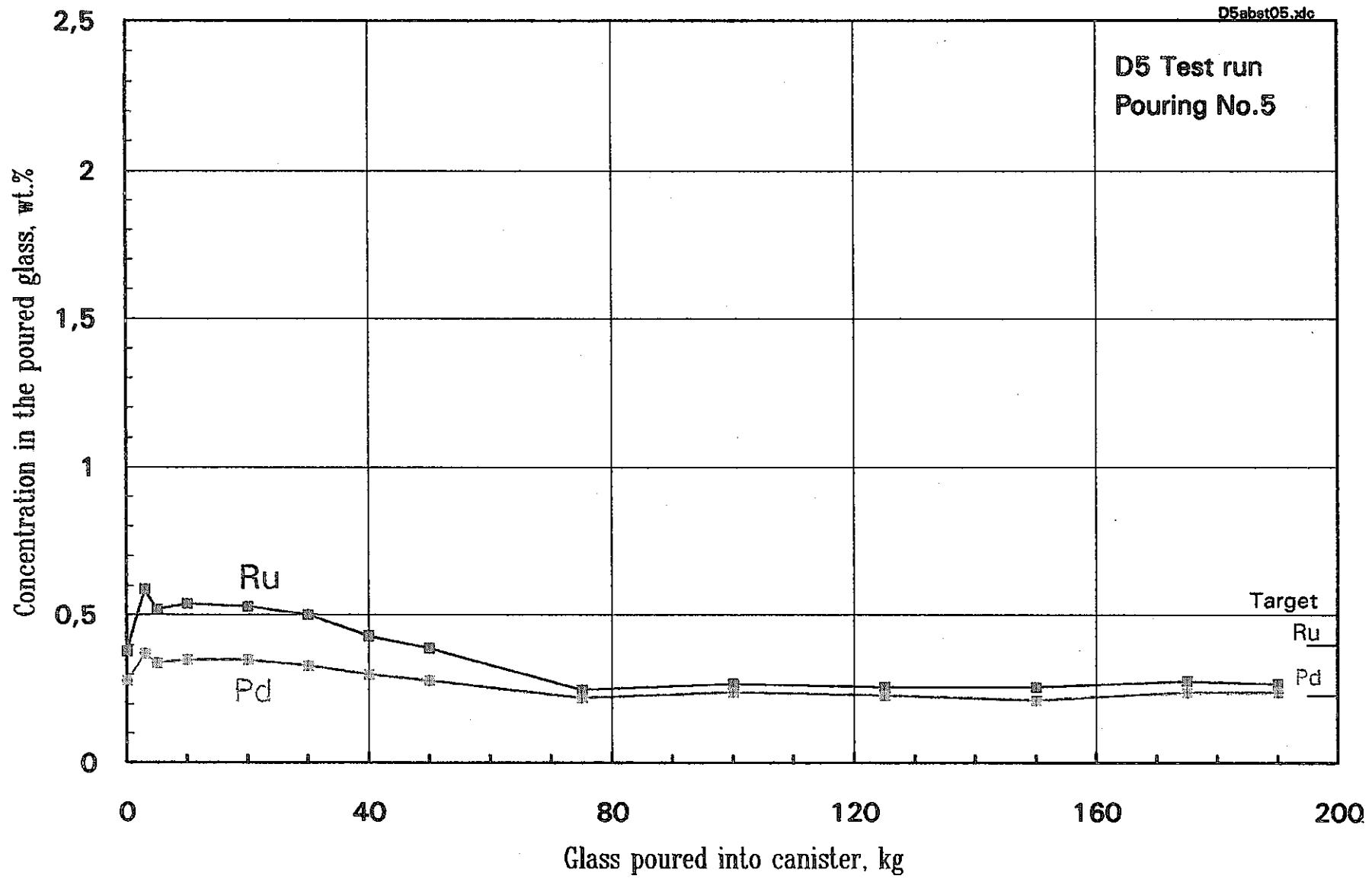


Abb. 4b: Analysierte Edelmetallkonzentrationen von Proben aus dem auslaufenden Glasstrahl des Bodenauslaufs für die Abfüllung Nr. 5

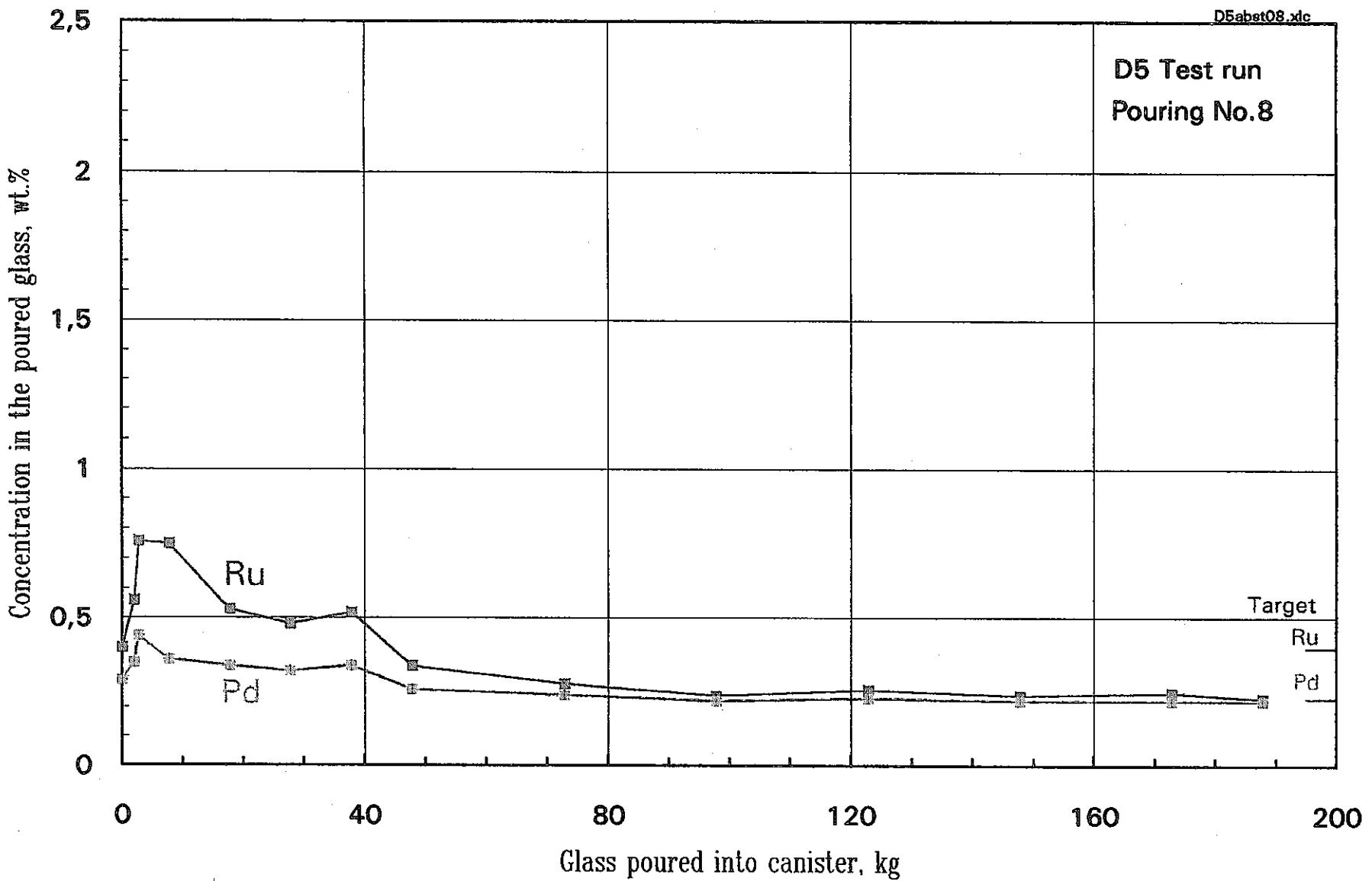


Abb. 4c: Analysierte Edelmetallkonzentrationen von Proben aus dem auslaufenden Glasstrahl des Bodenauslaufs für die Abfüllung Nr. 8

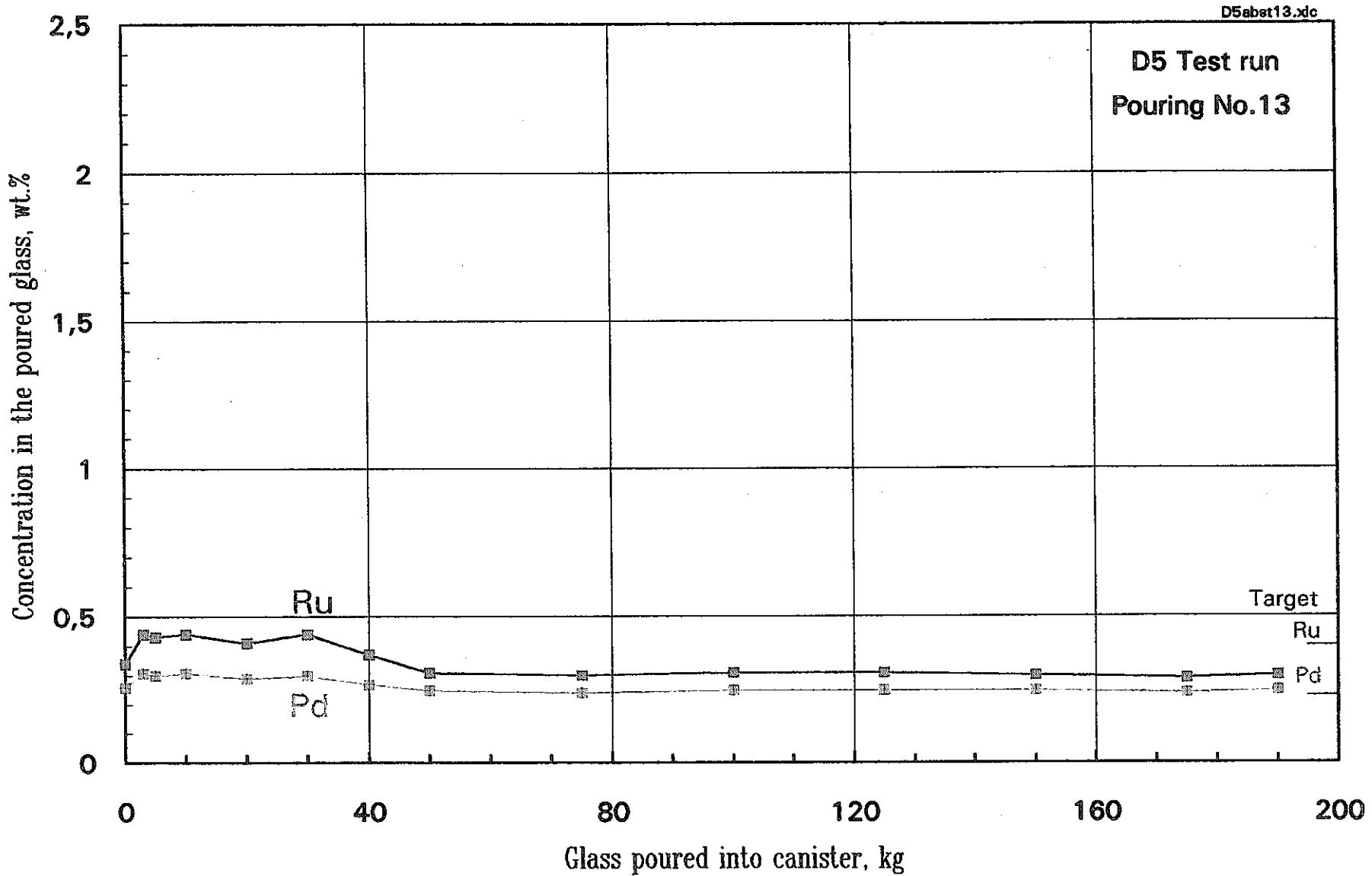


Abb. 4d: Analysierte Edelmetallkonzentrationen von Proben aus dem auslaufenden Glassstrahl des Bodenauslaufs für die Abfüllung Nr. 13

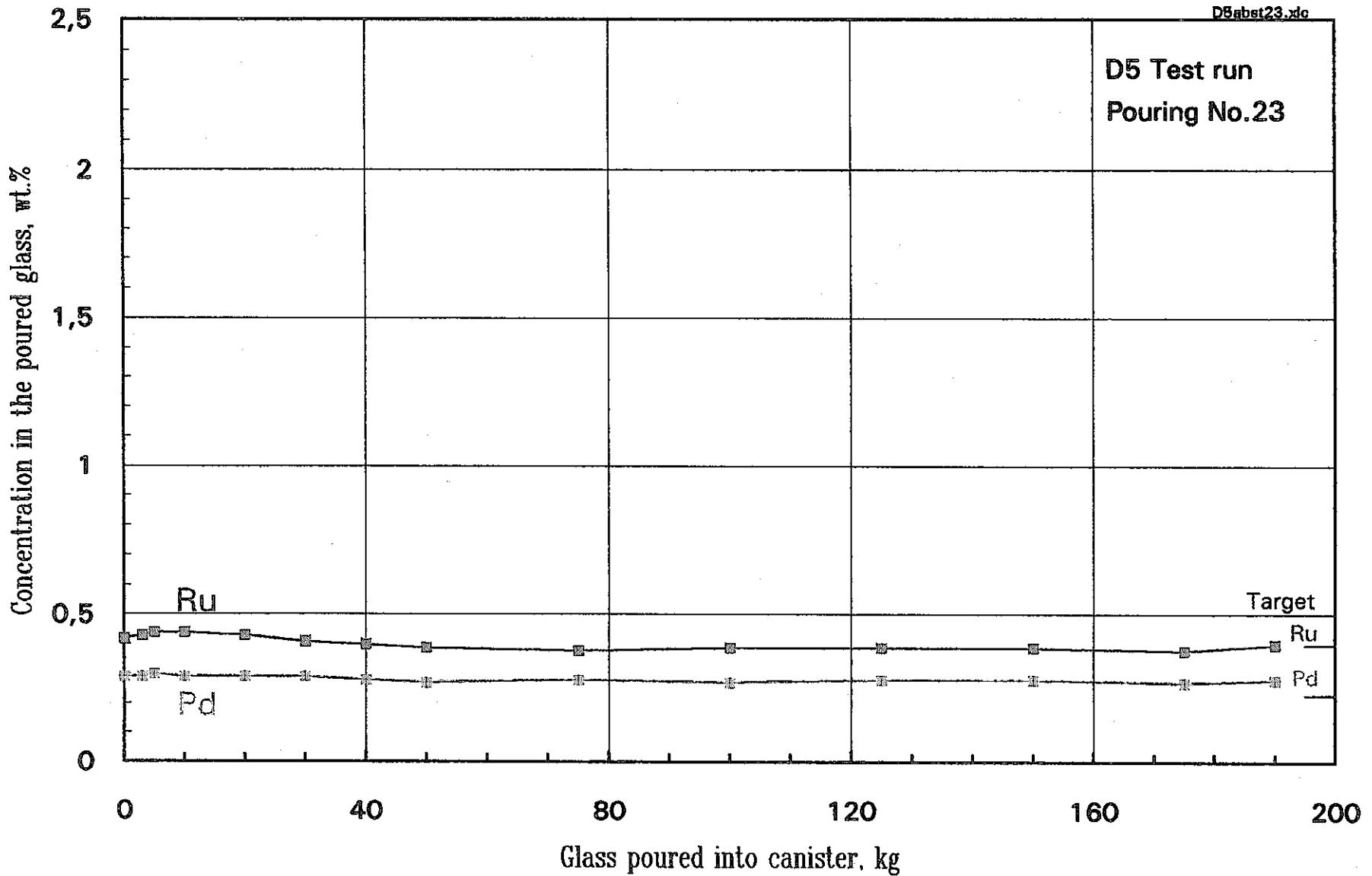


Abb. 4e: Analysierte Edelmetallkonzentrationen von Proben aus dem auslaufenden Glasstrahl des Bodenauslaufs für die Abfüllung Nr. 23

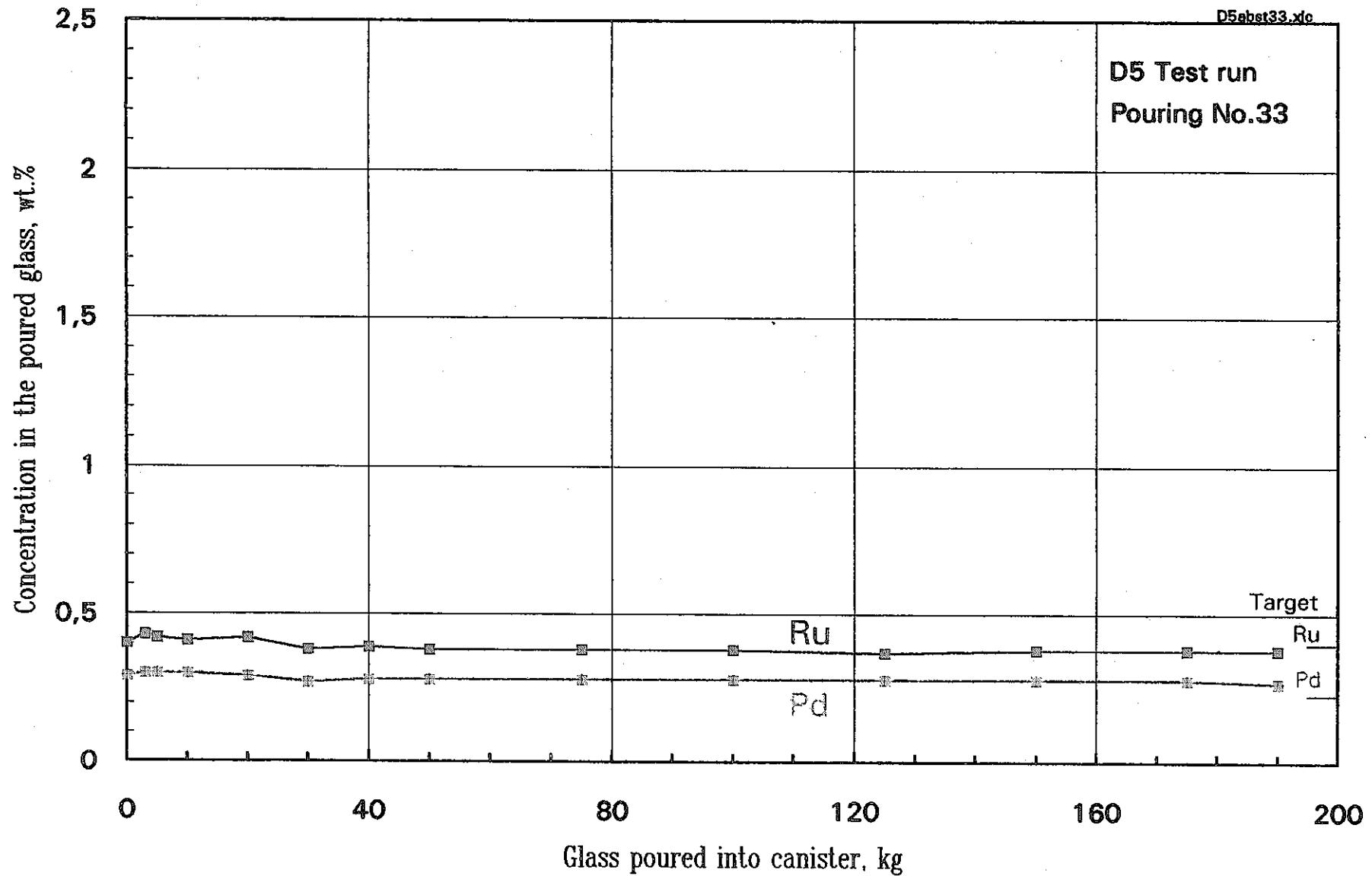


Abb. 4f: Analysierte Edelmetallkonzentrationen von Proben aus dem auslaufenden Glasstrahl des Bodenauslaufs für die Abfüllung Nr. 33

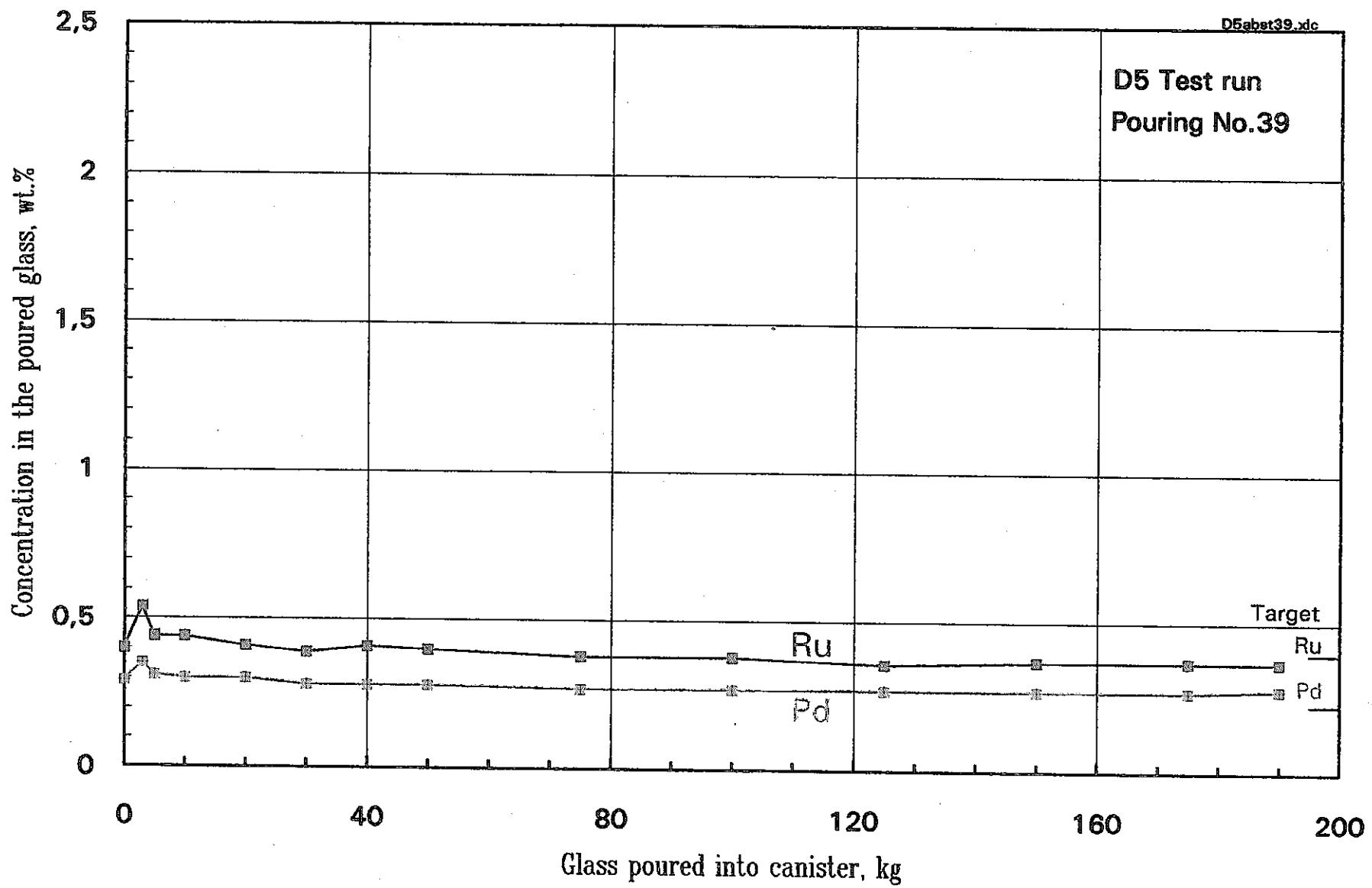


Abb. 4g: Analysierte Edelmetallkonzentrationen von Proben aus dem auslaufenden Glasstrahl des Bodenauslaufs für die Abfüllung Nr. 39

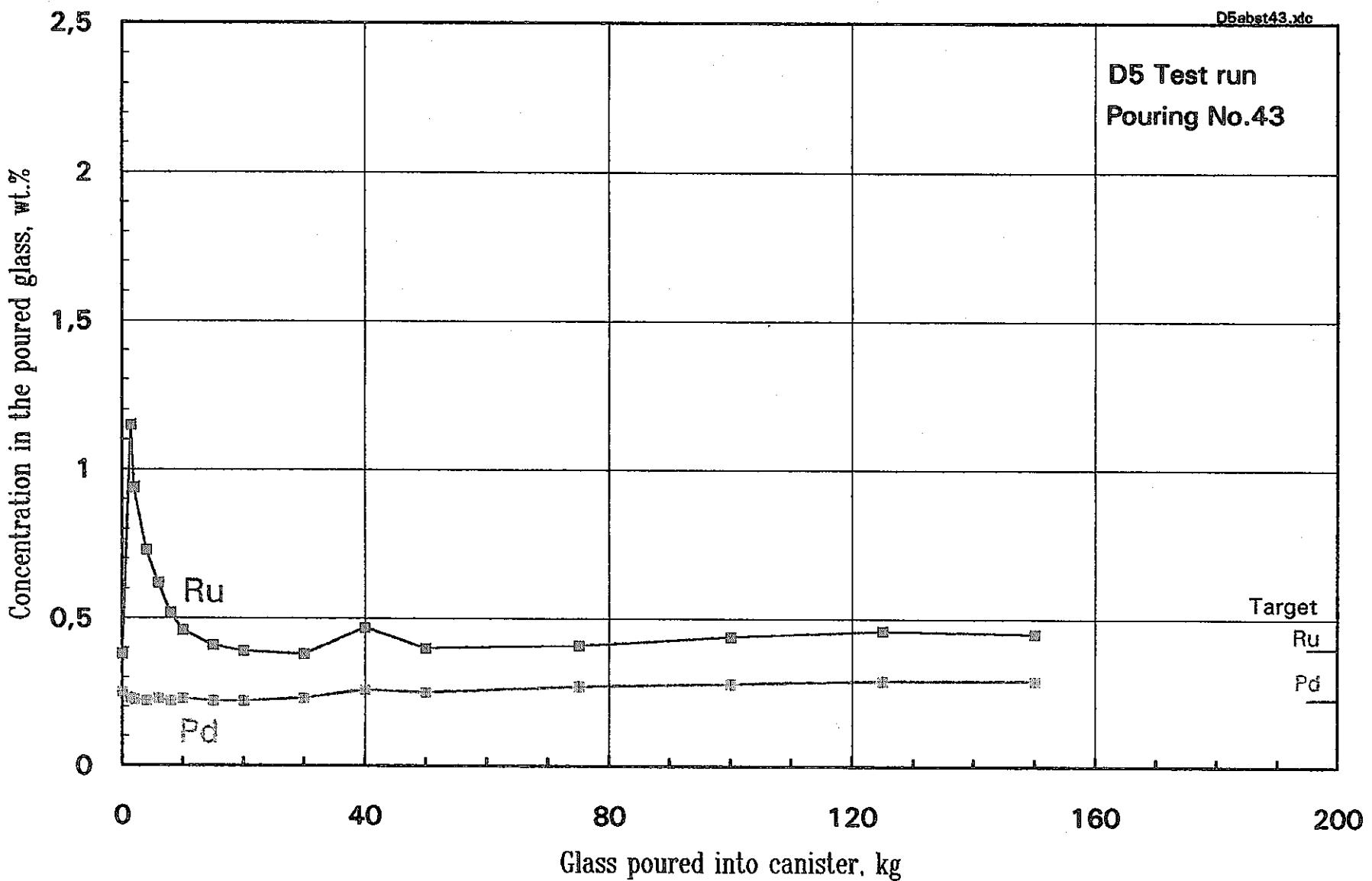


Abb. 4h: Analysierte Edelmetallkonzentrationen von Proben aus dem auslaufenden Glasstrahl des Bodenauslaufs für die Abfüllung Nr. 43

Quantity of Ru drained into the cannisters during the glass pourings

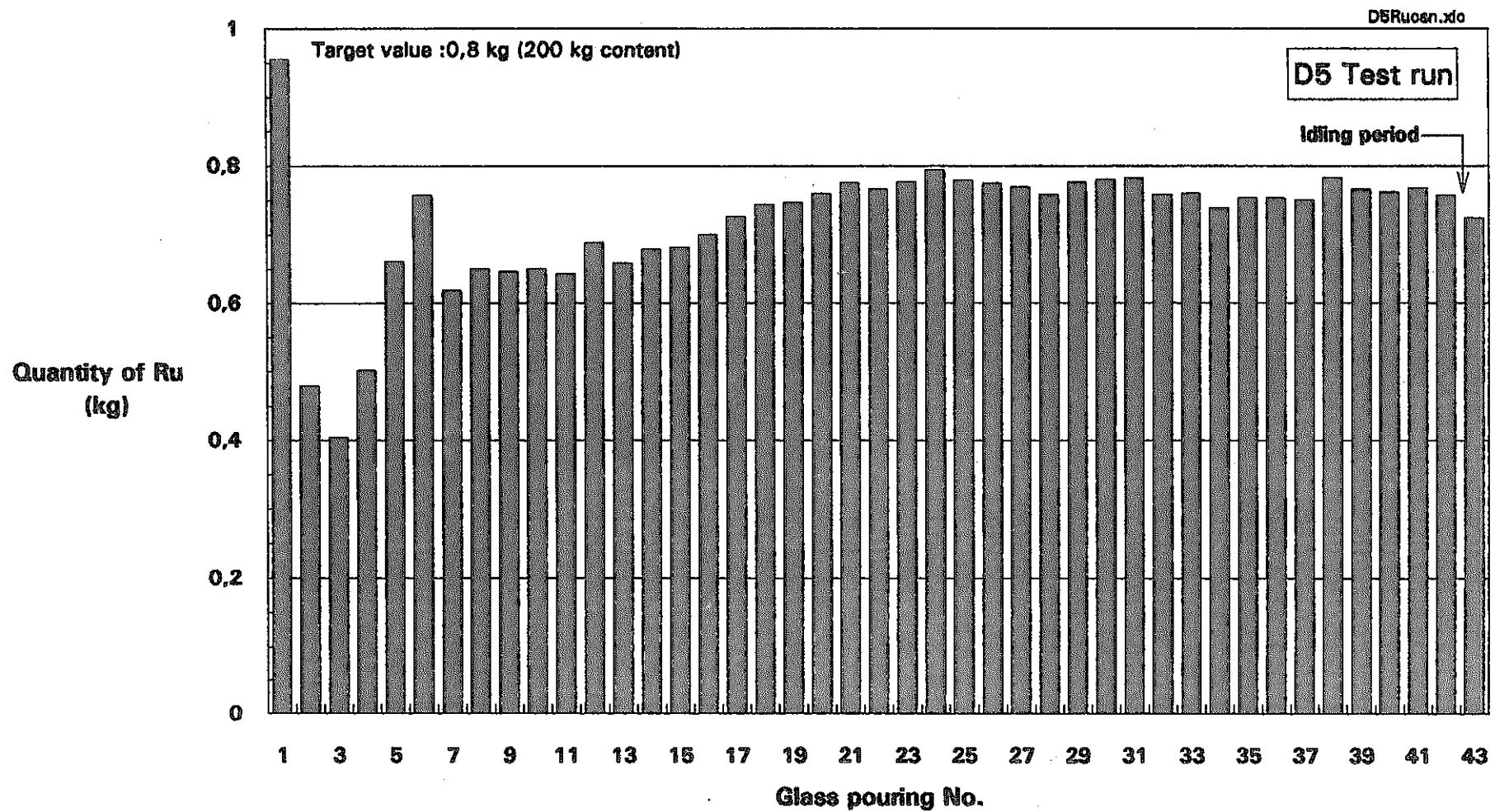


Abb. 5: Übersicht über die aus dem Schmelzofen in die Kokillen ausgetragene Rutheniummenge bei allen 43 Abfüllungen

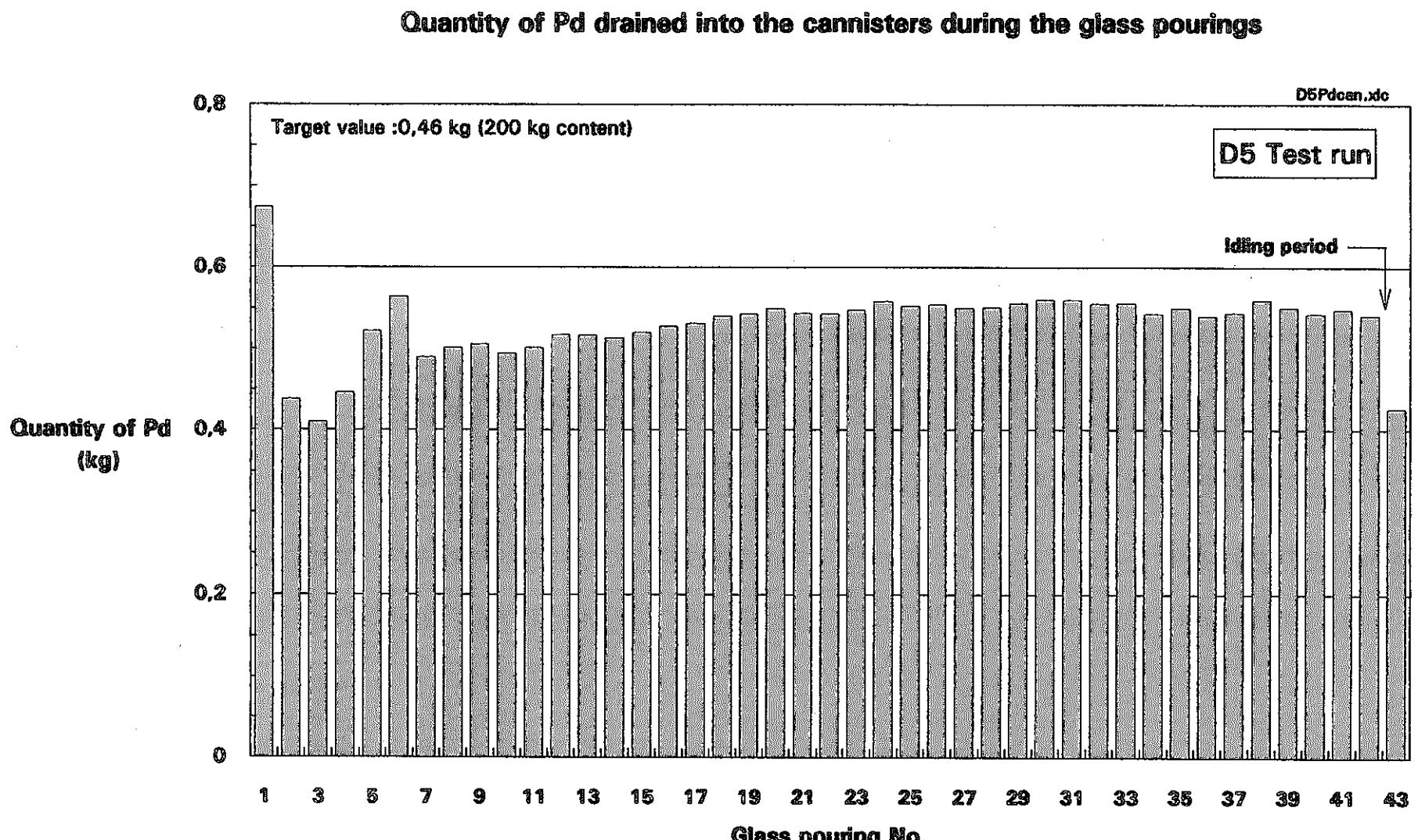


Abb. 6: Übersicht über die aus dem Schmelzofen in die Kokillen ausgetragene Palladiummenge bei allen 43 Abfüllungen

Beim Pd ist jedoch offenbar ein systematischer Analysen-Meßfehler in den Konzentrationsbestimmungen enthalten, denn die daraus errechneten Pd-Mengen in den Kokillen liegen fast durchweg höher als der Sollwert. Es sind möglicherweise Eichungsprobleme in der RFA-Glasanalytik, die die genaue Messung der Pd-Konzentration erschweren. Der RFA-Pd-peak ist durch andere Elemente im Produktglas gestört. Erst bei relativ hohen Pd-Konzentrationen über ca. 0.5 Gew.% (target im D5-Versuch 0.23%) gehen die Störungseinflüsse wesentlich zurück. Erst dann wird das RFA peak-Intensitätsprofil präziser auswertbar. Trotz diesem Mangel an erreichbarer Genauigkeit mit der RFA-Methode kann jedoch aus den Ergebnissen abgeleitet werden, daß für das Pd eine ähnlich gute Austragscharakteristik gegeben war wie beim Ruthenium.

6.3 Bilanzdiagramm für Ruthenium

Abb. 7 zeigt das Bilanzdiagramm für Ruthenium. Dargestellt sind (a) die in den Schmelzofen im Laufe des Versuchs mit dem HAWC-Simulat eindosierte Rutheniummenge und (b) das mit dem Glasabfüllungen aus dem Ofen ausgetragene Ruthenium, beides in Abhängigkeit der Menge produzierten bzw. in die Kokillen abgefüllten Glases. Aus Abb. 7 geht hervor, daß die Rutheniumaustragskurve etwa ab dem Abstich No. 20 mit der Eindosierkurve parallel liegt. Dies bedeutet, daß bzgl. des Ru-Eintrags in den Ofen und des Ru-Austrags aus dem Ofen ein Gleichgewicht vorlag. Dabei betrug der hold-up an Ru im Schmelzbad etwas weniger als 4 kg (Ordinatendifferenz zwischen der Eintrags- und Austragskurve).

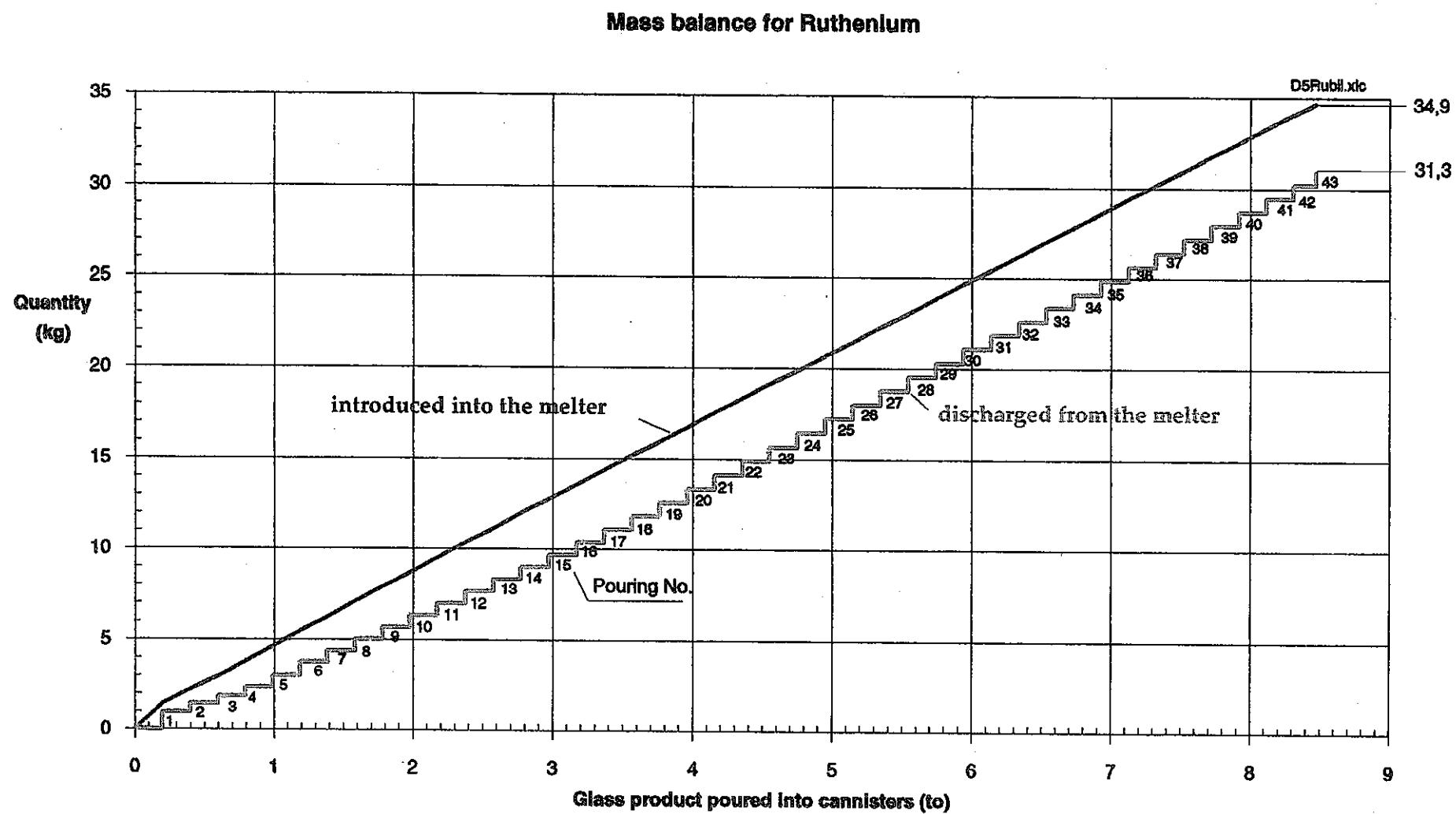


Abb. 7: Rutheniumbilanz für den Schmelzofen bei der Dauerkampagne D5

6.4 Stillstandphase (simulierte Betriebsunterbrechung)

Die zweiwöchige, einen Störfall simulierende Betriebsstillstandsphase bei ca. 900-1000°C (Meßstelle T12 ca. 1000°C) führte zu keinen negativen Auwirkungen am Schmelzofen. Nach Wiederaufheizen des Glasbades auf Betriebstemperatur 1150°C wurde ein Glasabstich durch den Bodenauslauf eingeleitet (Abstich Nr. 43), der ohne Probleme ablief. Die Edelmetallkonzentrationen im Glas waren in der ersten Phase dieses Abstiches deutlich erhöht, da innerhalb des zweiwöchigen Stillstandes die Edelmetalle Zeit hatten zu sedimentieren. Sie sammelten sich - aufgrund der speziellen Schmelzbadkonfiguration des K-6' - auf dem Boden der Sammelkammer in einem kleinen Volumen direkt vor dem Auslaufkanal an.

6.5 Elektrisches Verhalten der Schmelzbadbeheizung

Die elektrischen Verhältnisse der Schmelzbadbeheizung bei der Kampagne D5 zeigt Abb. 8. Aufgetragen ist das Spannungs/Strom-Verhältnis U/I für ein Elektrodenpaar in der oberen Elektrodenebene (Elektrodenpaar 3-4) und für das Elektrodenpaar 5-6 in der unteren Elektrodenebene. Das Verhältnis U/I repräsentiert einen el. Widerstand.

Außerdem enthält Abb. 8 eine Wandtemperaturkurve des Schmelzbades (Außenseite der Schmelzbadwand). Die mit dem Thermoelement TR 26 gemessene Wandtemperatur stieg im Laufe der Kampagne von 1000°C am Anfang auf etwa 1070°C am Ende. Dies ist ein Indikator, daß das Temperaturniveau des Glasbades im Laufe des Betriebs um ca. 70°C anstieg und damit auch eine thermisch bedingte el. Widerstandsabnahme der Glasbadschmelze sich überlagert.

Variation of the voltage/current ratio with time for selected power electrodes

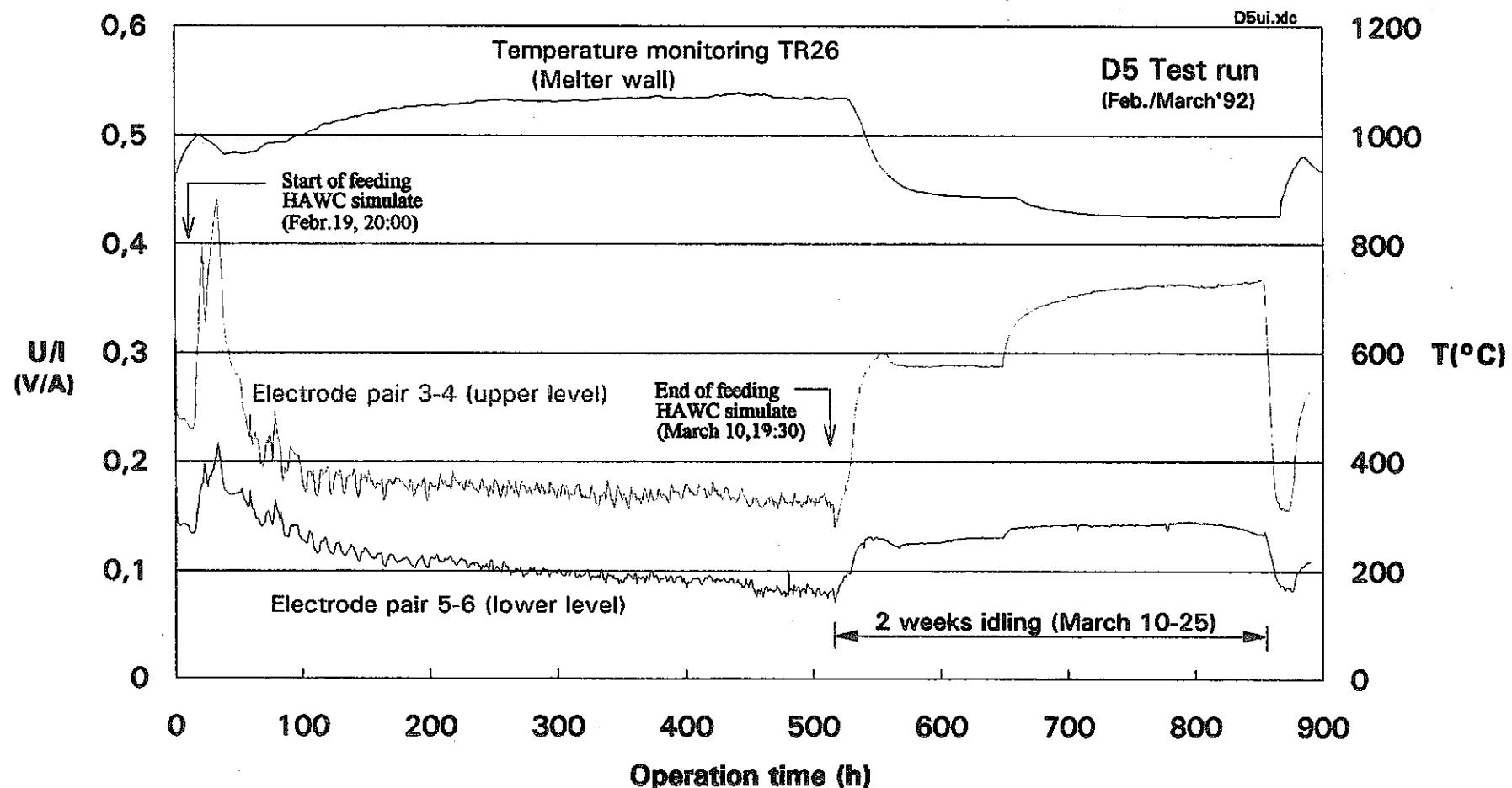


Abb. 8: Electrical resistance versus time in the upper and lower level of the electrode sets. Melter wall temperature TR 26 served as reference temperature for the temperature level of the glass pool

Die el. Widerstandskurven der oberen und unteren Elektrodenebene zeigten im fortschreitenden Betriebsverlauf nur noch geringfügige Abnahmen. Nach der zweiwöchigen Stillstandsperiode vom 10.-25. März stellten sich in etwa wieder die gleichen el. Widerstandsverhältnisse ein wie zuvor. Die Wandtemperatur TR26 blieb allerdings niedriger wie zuvor, wie in Abb. 8 zu sehen ist.

6.6 Neue Glasfüllstandsmeßmethode für den K-6

In den letzten drei Jahren wurde vom INE eine neue Glasfüllstandsmeßmethode entwickelt. Deren Grundprinzip beruht darauf, daß bei Erreichen einer bestimmten Glasspiegelhöhe ein elektrischer Signalkreis geschlossen wird. Es wird dann ein Potentialsprung von ca. 25 V gegen ein Referenzpotential angezeigt. Die Methode wurde in den zurückliegenden Betriebskampagnen ausführlich getestet und optimiert. Für die Operateure ist diese Direktanzeige des Glasbadspiegels eine große Hilfe. Ein Beispiel für die Signalschärfe der Anzeige gibt Tab. IX. Die Methode ist zum Patent angemeldet (Verfahren eingeleitet).

6.7 Abgasmessungen

6.7.1 Generelles

Während der gesamten Testkampagne D5 wurde 1-2 mal pro Tag über die Probenahmeairliftsysteme Flüssigproben aus folgenden Komponenten der VA-WAK-Anlage gezogen:

Tab. IX

Potentialsprung, angezeigt von neueingesetzter Glasfüllstandsmeßeinrichtung im K-6' Ofenbetrieb bei Erreichen einer vorgegebenen (und einstellbaren) Glasspiegelhöhe im Schmelzbad. Gezeigt sind die Daten bei Abfüllung Nr. 7, D5

Datum	Uhrzeit	$P(V_{\text{xt}})$	Col 0	1,691,440 Bytes	14%
Text View: C:\pisakon\ei37vs.asc					
23.02.92 15:48:00;		0.540			
23.02.92 15:49:01;		0.530			
23.02.92 15:50:02;		0.540			
23.02.92 15:51:01;		0.540			
23.02.92 15:52:00;		0.510			
23.02.92 15:53:01;		0.500			
23.02.92 15:54:01;		0.500			
23.02.92 15:55:02;		0.510			
23.02.92 15:56:00;		0.520			
23.02.92 15:57:01;		0.520			
23.02.92 15:58:00;		0.500			
23.02.92 15:59:00;		0.520			
23.02.92 16:00:01;		0.510			
23.02.92 16:01:01;		0.520			
23.02.92 16:02:00;	26.110 ←	Anzeige, daß vorgegebener Glasfüllstand im Schmelzbad erreicht ist			
23.02.92 16:03:01;	26.240				
23.02.92 16:04:01;	26.260				
23.02.92 16:05:03;	26.230				
23.02.92 16:06:00;	26.230				
23.02.92 16:07:00;	26.180				
23.02.92 16:08:00;	26.090				
23.02.92 16:09:00;	25.970				
23.02.92 16:10:02;	25.940				
1Help 2Unwrap 3,	4Hex 5	6	7Search 8Viewer 9	10Quit	
Text View: C:\pisakon\ei37vs.asc			Col 0	1,691,440 Bytes	14%
23.02.92 16:26:00;	25.730 ←	GLASFLUSS START, (Abfüll. No. 7) (Bodenauslauf)			
23.02.92 16:27:00;	25.760				
23.02.92 16:28:00;	25.720				
23.02.92 16:29:01;	25.790				
23.02.92 16:30:01;	25.740				
23.02.92 16:31:01;	25.840				
23.02.92 16:32:00;	25.890				
23.02.92 16:33:00;	25.910				
23.02.92 16:34:01;	25.920				
23.02.92 16:35:01;	0.500 ←	Anzeige, daß (wegen Glasauslauf in Betrieb) der Glasfüllstand unter die vorgegebene Marke gefallen ist			
23.02.92 16:36:00;	0.520				
23.02.92 16:37:00;	0.530				
23.02.92 16:38:00;	0.520				
23.02.92 16:39:00;	0.520				
23.02.92 16:40:02;	0.530				
23.02.92 16:41:01;	0.550				
23.02.92 16:42:00;	0.550				
23.02.92 16:43:00;	0.540				
23.02.92 16:44:00;	0.500				
23.02.92 16:45:01;	0.500				
23.02.92 16:46:01;	0.550				
23.02.92 16:47:01;	0.490				
23.02.92 16:48:01;	0.490				
1Help 2Unwrap 3	4Hex 5	6	7Search 8Viewer 9	10Quit	

- * Naßentstauber
- * Kondensatbehälter
- * Strahlwäscher
- * NO_x-Absorber

Die insgesamt ca. 180 Flüssigproben wurden von der Analytik-Gruppe des INE in einer umfangreichen und sorgfältig durchgeföhrten Arbeit analysiert unter Einsatz verschiedener Methoden wie RFA, ICP, AAS etc. Aus den Meßdaten wurden die Konzentrationskurven der verschiedenen Elemente (Cs, Sr, Ce, Nd, Ru etc.) in den Waschflüssigkeiten der Abgasstrecke in Abhängigkeit der Betriebszeit ermittelt.

Aus den Konzentrationkurven wurden die zurückgehaltenen Elementmengen in jedem Apparat bestimmt. Damit lagen die Grunddaten für die Berechnung der DF-Werte für Cs, Sr, Ce, Nd und Ruthenium für den Schmelzofen, Naßentstauber, Kondensator und Strahlwäscher vor. DF-Werte über die NO_x-Kolonne waren mit den hier angewendeten Methoden nicht mehr bestimmbar (weil der der NO_x-Kolonne folgende Apparat keine Mengenbestimmung der zurückgehaltenen Elemente mehr zuließ bzw. die Konzentrationen bei weitem zu gering waren). Die DF's sind in Tab X zusammengestellt.

6.7.2 DF's Schmelzofen

Für alle bzgl. der Radioaktivität relevanten Elemente wie Cs, Sr, Ce, Nd, Ru etc. lagen die Schmelzofen-DF's bei der Testkampagne D5 mindestens bei 30 (Ruthenium), bei Cs bei 59 und bei Sr, Ce sowie Nd bei ca. 230 oder mehr.

Tab. X

Values of decontamination factors, determined for some different elements for the campaign D5

Element	DF				Total DF
	Melter	Dust scrubber	Conden- ser	Jet scrubber	Melter- Jet scrubber
Cs	59	2.3	1.6	8.5	1.84×10^3
Sr	229	8.1	1.5	3.4	9.46×10^3
Ce	450	18	1.5	2.9	3.52×10^4
Nd	345	14	1.6	39	3.00×10^5
Ru	29	5.5	3.2	9.5	4.85×10^3

6.7.3 Naßentstauber, Kondensator, Strahlwäscher

Bis auf Cs hielt der Naßentstauber alle aktivitätsrelevanten Elemente mit einem DF von 5.5 (Ru) bis 18 (Ce) gut zurück. Cs lässt sich bei der jetzigen Kolonnenbodenkonzeption noch relativ wenig effektiv im Naßentstauber zurückhalten (damit ist ein relativ großer Teil eines die Hauptaktivität tragenden Elementes unerwünschterweise dem direkten Recycling in den Schmelzprozeß entzogen und landet im Kondensat bzw. in der Strahlwäscher-Waschflüssigkeit).

Tab. XI zeigt im Detail die bei jedem Recycling von Naßentstauberwaschflüssigkeit in den Schmelzprozeß zurückgebrachte Cs-Menge. Die Bestimmungen dieser Werte waren sehr aufwendig, aber für einen genauen Einblick notwendig. Im D5 Versuch wurde ca. 0.5 kg Cs zurückgeführt. Im aktiven Fall wären dies analog etwa 5 000 bis 20 000 Curie, je nach Alter des HAWC, die direkt noch in der Verglasungszelle in den Schmelzprozeß recyclierbar sind.

Auch der Kondensator hielt Cs bzw. Cs-Verbindungen wenig effektiv zurück (DF=1.6). Der Strahlwäscher-DF wies für Cs den Wert 8.5 auf. Es ergab sich somit ein Gesamt-DF vom Schmelzofen bis zum Ausgang des Strahlwäschers für Cäsium von 1846. In einer aktiven Anlage folgt dem Strahlwäscher wie bei der inaktiven VA-WAK des INE noch die NOx-Kolonne. Für sie konnte der DF allerdings nicht mehr mit den hier angewendeten Methoden bestimmt werden. Im aktiven Fall wird das Abgas dann noch durch einen Fasermattenfilter und 2 HEPA-Filter geleitet.

Tab. XI

Bestimmung der Cs-Menge, die mit dem Recycling der
Naßentstauberwaschflüssigkeit insgesamt in den
Schmelzprozeß zurückgeführt wurde

Date	Timepoint of recycling	Volume of recycled scrub solution [l]	Cs Concen- tration [g/l]	Recycled mass of Cs M [g]
20.02.92	00:00:00;	9.60	0.28651	2.7505
20.02.92	04:20:00;	9.20	0.33393	3.0722
20.02.92	08:45:00;	9.20	0.38226	3.5168
20.02.92	12:30:00;	9.70	0.37625	3.6496
20.02.92	16:00:00;	9.90	0.36750	3.6382
20.02.92	19:45:00;	9.30	0.35813	3.3306
20.02.92	23:20:00;	9.30	0.34917	3.2473
21.02.92	02:50:00;	9.60	0.34042	3.2680
21.02.92	06:20:00;	9.60	0.33167	3.1840
21.02.92	09:45:00;	9.50	0.32609	3.0979
21.02.92	13:00:00;	9.60	0.33083	3.1760
21.02.92	16:15:00;	10.20	0.33557	3.4228
21.02.92	19:40:00;	9.90	0.34056	3.3715
21.02.92	22:50:00;	10.00	0.34517	3.4517
22.02.92	02:15:00;	9.90	0.35016	3.4665
22.02.92	05:20:00;	9.70	0.35465	3.4401
22.02.92	08:30:00;	10.00	0.35927	3.5927
22.02.92	11:30:00;	10.02	0.36417	3.6490
22.02.92	14:40:00;	10.30	0.36944	3.8053
22.02.92	17:50:00;	9.80	0.37472	3.6723
22.02.92	21:15:00;	10.40	0.38042	3.9563
23.02.92	00:30:00;	10.30	0.38583	3.9741
23.02.92	03:45:00;	10.20	0.39125	3.9908
23.02.92	06:50:00;	10.50	0.39639	4.1621
23.02.92	10:00:00;	10.60	0.40229	4.2643
23.02.92	12:50:00;	10.00	0.40878	4.0878
23.02.92	16:00:00;	10.50	0.41604	4.3684
23.02.92	19:10:00;	10.10	0.42330	4.2753
23.02.92	22:30:00;	10.30	0.43094	4.4387
24.02.92	01:30:00;	9.80	0.43781	4.2906
24.02.92	04:45:00;	10.10	0.44526	4.4971
24.02.92	07:50:00;	10.10	0.45233	4.5685
24.02.92	11:15:00;	10.40	0.45125	4.6930
24.02.92	14:15:00;	10.10	0.44625	4.5071
24.02.92	17:15:00;	10.10	0.44125	4.4566
24.02.92	20:30:00;	10.10	0.43583	4.4019
24.02.92	23:45:00;	9.90	0.43042	4.2611
25.02.92	03:15:00;	10.10	0.42458	4.2883
25.02.92	06:15:00;	10.00	0.41958	4.1958
25.02.92	09:30:00;	10.10	0.41417	4.1831
25.02.92	12:45:00;	10.20	0.40875	4.1692
25.02.92	16:00:00;	9.90	0.40333	3.9930
25.02.92	19:30:00;	10.10	0.39750	4.0148
25.02.92	22:50:00;	10.30	0.39194	4.0370
26.02.92	02:00:00;	10.00	0.38667	3.8667
26.02.92	05:15:00;	10.00	0.38125	3.8125

Tab. XI (cont., p.2)

		l	g/l Cs	g Cs
26.02.92	08:45:00;	9.70	0.37542	3.6415
26.02.92	12:30:00;	10.50	0.36990	3.8839
26.02.92	15:40:00;	10.10	0.36528	3.6893
26.02.92	19:00:00;	9.80	0.36042	3.5321
26.02.92	22:15:00;	10.50	0.35568	3.7346
27.02.92	01:40:00;	10.20	0.35069	3.5771
27.02.92	04:50:00;	10.50	0.34608	3.6338
27.02.92	08:10:00;	10.20	0.34122	3.4804
27.02.92	11:15:00;	10.70	0.33719	3.6079
27.02.92	14:30:00;	10.20	0.33313	3.3979
27.02.92	17:45:00;	10.20	0.32906	3.3564
27.02.92	21:00:00;	10.30	0.32500	3.3475
28.02.92	00:00:00;	10.40	0.32125	3.3410
28.02.92	03:15:00;	10.00	0.31719	3.1719
28.02.92	06:50:00;	10.20	0.31271	3.1896
28.02.92	10:10:00;	10.40	0.30806	3.2038
28.02.92	13:30:00;	10.30	0.30250	3.1158
28.02.92	16:45:00;	10.20	0.29708	3.0302
28.02.92	20:00:00;	10.40	0.29167	3.0333
28.02.92	23:30:00;	10.10	0.28583	2.8869
29.02.92	03:00:00;	10.00	0.28000	2.8000
29.02.92	06:15:00;	10.80	0.27458	2.9655
29.02.92	09:30:00;	10.30	0.27042	2.7853
29.02.92	12:50:00;	10.10	0.27319	2.7593
29.02.92	16:20:00;	10.20	0.27611	2.8163
29.02.92	19:45:00;	10.40	0.27896	2.9012
29.02.92	23:00:00;	10.30	0.28167	2.9012
01.03.92	02:15:00;	12.80	0.28438	3.6400
01.03.92	05:30:00;	10.50	0.28708	3.0144
01.03.92	08:40:00;	10.30	0.28972	2.9841
01.03.92	11:50:00;	11.20	0.28528	3.1951
01.03.92	15:10:00;	10.10	0.27972	2.8252
01.03.92	18:15:00;	10.10	0.27458	2.7733
01.03.92	21:30:00;	9.60	0.26917	2.5840
02.03.92	00:45:00;	9.80	0.26375	2.5848
02.03.92	04:10:00;	10.00	0.25806	2.5806
02.03.92	07:30:00;	10.20	0.25250	2.5755
02.03.92	10:30:00;	10.50	0.25000	2.6250
02.03.92	14:00:00;	9.80	0.25000	2.4500
02.03.92	17:20:00;	9.90	0.25000	2.4750
02.03.92	20:30:00;	10.60	0.25000	2.6500
02.03.92	23:40:00;	10.20	0.25000	2.5500
03.03.92	03:15:00;	10.30	0.25000	2.5750
03.03.92	06:30:00;	10.40	0.25000	2.6000
03.03.92	09:45:00;	10.50	0.24953	2.6201
03.03.92	13:00:00;	10.10	0.24750	2.4998
03.03.92	16:20:00;	10.30	0.24542	2.5278
03.03.92	19:30:00;	10.30	0.24344	2.5074
03.03.92	22:45:00;	10.30	0.24141	2.4865
04.03.92	02:15:00;	9.90	0.23922	2.3683
04.03.92	05:45:00;	9.70	0.23703	2.2992
04.03.92	08:45:00;	10.10	0.23516	2.3751
04.03.92	12:00:00;	10.10	0.23500	2.3735
04.03.92	15:00:00;	10.30	0.23500	2.4205
04.03.92	18:15:00;	10.20	0.23500	2.3970
04.03.92	21:40:00;	10.30	0.23500	2.4205
05.03.92	00:50:00;	10.20	0.23500	2.3970
05.03.92	04:10:00;	10.00	0.23500	2.3500

Tab. XI (cont., p.3)

		1	g/l Cs	g Cs
05.03.92	07:15:00;	10.30	0.23500	2.4205
05.03.92	10:15:00;	10.40	0.23451	2.4389
05.03.92	13:30:00;	10.30	0.23324	2.4023
05.03.92	16:45:00;	10.10	0.23196	2.3428
05.03.92	20:00:00;	9.80	0.23069	2.2607
05.03.92	23:20:00;	10.00	0.22938	2.2938
06.03.92	02:40:00;	10.20	0.22807	2.3263
06.03.92	05:45:00;	9.80	0.22686	2.2233
06.03.92	09:00:00;	10.30	0.22559	2.3236
06.03.92	12:10:00;	10.30	0.22463	2.3137
06.03.92	15:30:00;	10.20	0.22389	2.2837
06.03.92	18:50:00;	10.20	0.22315	2.2761
06.03.92	22:00:00;	10.10	0.22244	2.2467
07.03.92	01:15:00;	10.20	0.22172	2.2616
07.03.92	04:30:00;	10.30	0.22100	2.2763
07.03.92	07:50:00;	10.20	0.22026	2.2466
07.03.92	11:15:00;	10.10	0.22234	2.2457
07.03.92	14:30:00;	9.90	0.22573	2.2347
07.03.92	18:00:00;	10.30	0.22938	2.3626
07.03.92	21:15:00;	10.10	0.23276	2.3509
08.03.92	00:30:00;	10.30	0.23615	2.4323
08.03.92	03:45:00;	9.90	0.23953	2.3714
08.03.92	07:00:00;	9.90	0.24292	2.4049
08.03.92	10:20:00;	9.90	0.24667	2.4420
08.03.92	13:40:00;	10.00	0.25083	2.5083
08.03.92	16:50:00;	10.00	0.25479	2.5479
08.03.92	20:00:00;	9.90	0.25875	2.5616
08.03.92	23:15:00;	10.00	0.26281	2.6281
09.03.92	02:30:00;	10.00	0.26688	2.6688
09.03.92	05:40:00;	10.30	0.27083	2.7896
09.03.92	08:45:00;	10.10	0.27469	2.7743
09.03.92	12:00:00;	10.60	0.27438	2.9084
09.03.92	15:20:00;	10.10	0.27368	2.7642
09.03.92	18:45:00;	10.20	0.27297	2.7843
09.03.92	22:00:00;	10.40	0.27229	2.8318
10.03.92	01:15:00;	10.00	0.27161	2.7161
10.03.92	04:20:00;	10.50	0.27097	2.8452
10.03.92	07:30:00;	11.20	0.27031	3.0275
10.03.92	11:00:00;	11.10	0.27000	2.9970
10.03.92	14:30:00;	11.30	0.27000	3.0510
10.03.92	18:15:00;	10.20	0.27000	2.7540
Summe		1473.12		449.0048

6.8 Glasprodukt

Untersuchungen zum erstmals technisch in der Kampagne D5 hergestellten Glasprodukt GP WAK 1 liegen bisher nur an Glasproben vor, die aus dem Bodenauslaufstrahl bei den Glasschmelzenabfüllungen in die Kokillen entnommen wurden. Aus den abgefüllten und wärmeisoliert (im Overpack) abgekühlten Glasblöcken der D5 Kampagne wurden bis jetzt noch keine Proben entnommen.

An den Proben wurden folgende Messungen bzw. Untersuchungen durchgeführt (Abt. Chemie, Dr. Luckscheiter):

- * Viskositäts-Temperaturkurven im T-Bereich 900-1200°C
- * Spez. el. Widerstands-Temperaturkurven im T-Bereich 900-1200°C
- * Herstellung von Dünnschliffen, lichtmikroskopische Untersuchungen von Edelmetalleinschlüssen und Edelmetallverteilungen im Glas

Als summarisches Ergebnis kann vorläufig festgehalten werden

- * Der technische Herstellungsprozeß des Glasproduktes GP WAK 1 führt bzgl. der Zusammensetzung, der Viskosität und des el. Widerstands zu gut übereinstimmenden Werten mit im Labor hergestellten Proben. Bei solchen Proben aus dem technischen Prozeß, die erhöhte Edelmetallkonzentrationen aufweisen (z.B. am Anfang von Glasabstichen), weicht

die Viskositätskurve nach oben und die el. Widerstandskurve nach unten deutlich meßbar ab.

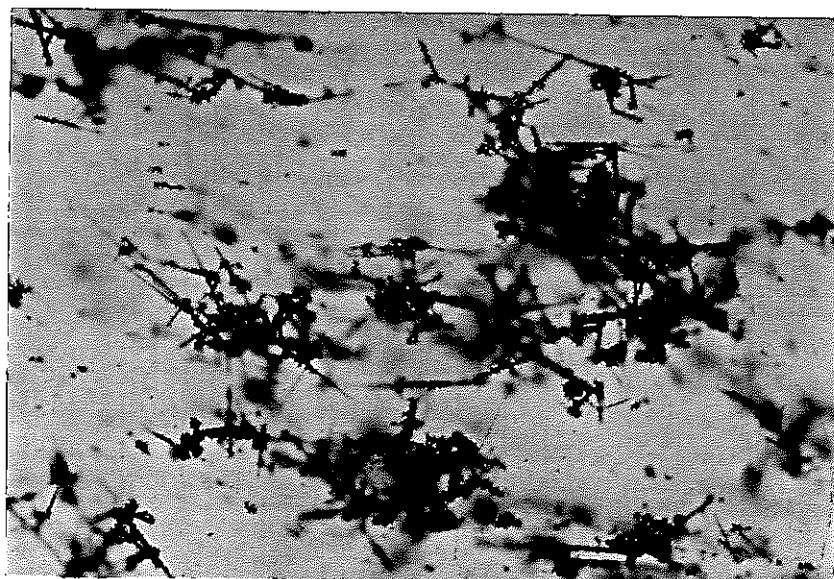
- * Die Dünnschliffe, von denen eine Auswahl in Abb. 9 zusammengestellt ist, zeigen das Ru z.T. in langen, nadelförmigen, dicht miteinander verwachsene RuO₂-Kristallen bis zu mehreren 100 µm Länge.
- * Das gute Prozeßverhalten der HAWC-Referenzlösung und der Fritte GG WAK 1 im K-6' Ofen läßt schließen, daß die Mischung des HAWC aus Tank 210.02 und 210.03 und die neue Glasfritte eine gute stoffliche Grundlage für die Verglasung des aktiven WAK-HAWC darstellt.

7. Abfahrbedingungen beim Test D5

Nach dem Wiederhochheizen des Schmelzbades auf 1150°C (nach Ende der zweiwöchigen Stillstandsperiode) und Beendigung der Glasabfüllung Nr. 43 wurde der Schmelzofen auf Stillstandsbetrieb abgefahren. Das Abfahren erfolgte durch Reduzierung der Stromstärken zwischen den einzelnen Elektrodenpaaren in Schritten von 10-30 A. Der Schmelzofen wurde, wie bei der Kampagne D4, nicht vom edelmetallhaltigen Glasprodukt entleert. Eine solche Fahrweise kommt den Bedingungen des aktiven Betriebs näher als die vollständige Entleerung nach jeder Kampagne.

8. Stillstandsbetrieb nach der Kampagne D5

Die Daten der Schmelzofenbeheizung für den Stillstandsbetrieb nach Abfahren in den 850 - 900°C



C:\winword\Abbild.doc

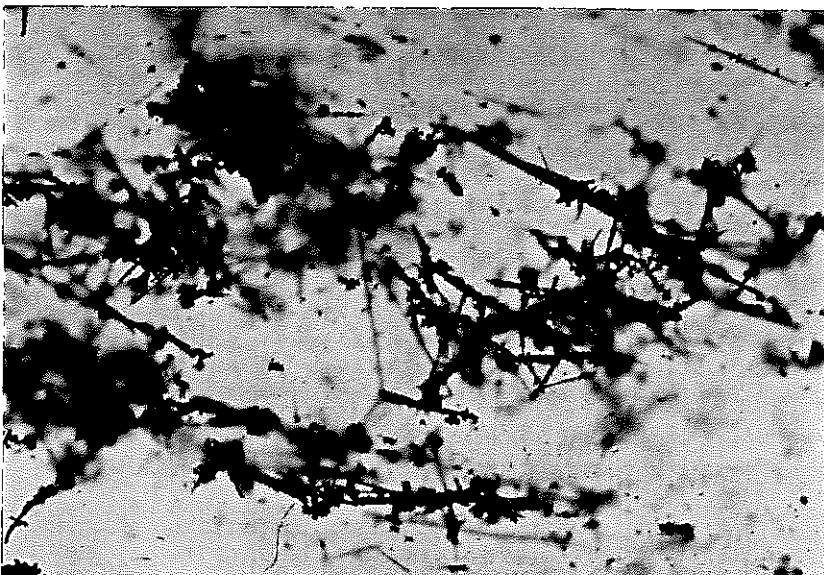


Abb. 9:
Lichtmikroskopische
Untersuchungen

Bereich (Temperaturmeßstelle T12) wurden wie folgt eingestellt:

Obere Elektrodenebene

Elektrodenpaar 1-2, 3-4	130 A (je Paar)
	13 kW (zusammen)

Untere Elektrodenebene

Elektrodenpaar 5-6	160 A
	5 kW

7.3 KfK発表OHP

ANNUAL PNC-KFK MEETING

on

HLLW MANAGEMENT

November 23-27, 1992 at Karlsruhe

Tank 210.02

	wt%
SeO ₂	0.098
Rb ₂ O	0.464
SrO	1.041
Y ₂ O ₃	0.893
ZrO ₂	8.895
MoO ₃	6.251
TcO ₃	1.514
RuO ₂	3.768
Rh ₂ O ₃	0.976
PdO	1.959
Ag ₂ O	0.095
CdO	0.080
SnO ₂	0.056
Sb ₂ O ₃	0.015
TeO ₂	0.863
Cs ₂ O	3.565
BaO	2.517
La ₂ O ₃	2.718
CeO ₂	3.695
Pr ₂ O ₃	2.297
Nd ₂ O ₃	6.041
Pm ₂ O ₃	0.007
Sm ₂ O ₃	1.344
Eu ₂ O ₃	0.132
Gd ₂ O ₃	0.890
U ₃ O ₈	7.183
Np ₂ O ₃	0.321
PuO ₂	0.201
Am ₂ O ₃	0.160
Cm ₂ O ₃	0.014
Cr ₂ O ₃	1.925
MnO ₂	0.271
Fe ₂ O ₃	8.618
Co ₂ O ₃	0.062
NiO	1.571
CuO	0.967
ZnO	0.166
PbO	0.109
Na ₂ O	24.795
MgO	0.325
Al ₂ O ₃	0.371
K ₂ O	0.473
CaO	0.549
F	0.013
P ₂ O ₅	1.732

Tank 210.03

	wt%
0.088	0.088
0.411	0.411
0.641	0.641
0.636	0.636
8.452	8.452
5.570	5.570
1.301	1.301
3.130	3.130
0.700	0.700
1.632	1.632
0.081	0.081
0.086	0.086
0.074	0.074
0.010	0.010
0.626	0.626
2.945	2.945
2.729	2.729
1.565	1.565
5.677	5.677
1.465	1.465
5.255	5.255
0.039	0.039
1.083	1.083
0.155	0.155
0.144	0.144
5.657	5.657
0.459	0.459
0.189	0.189
0.394	0.394
0.018	0.018
1.106	1.106
0.383	0.383
15.434	15.434
0.070	0.070
2.367	2.367
0.804	0.804
0.042	0.042
0.135	0.135
⇒ 21.704	⇒ 21.704
0.277	0.277
0.315	0.315
1.306	1.306
1.401	1.401
0.017	0.017
3.427	3.427

Tab. I
Daten der bisherigen Testkampagnen mit der Anlage VA-WAK

Bezeichng. Versuch	Zeitraum raum	Glasab- füllung	Simulat- volumen	Repräsentativität
Ersler Dauerversuch D1/2 *)				
D1	Mai/Juni 90	Boden- auslauf	5m ³ HAWC-Simulat ohne Edelmetalle	Nichl repräsentativ bzgl. Simulat 1) und Fritte 2)
D2	Juni 90	Boden- auslauf	10m ³ HAWC-Simulat mit Ru und Pd	Nichl repräsentativ 1)2)
Zweiter Dauerversuch D3/4 **)				
D3	April 91	Überlauf	Glasdosierung in Ofen für Überlauftest	—
D4	Juni 91	Überlauf	10m ³ HAWC -Simulat mit Ru und Pd	Nichl repräsentativ 1)2)
Driller Dauerversuch D5 (zum Vergleich)				
D5	Febr.-März 1992	Boden- auslauf	15m ³ HAWC-Simulat Edelmetalle Ru, Pd, ohne Rh	Repräsentative Referenzlösung Endlagerrelevantes Glasprodukt erwartet

1) Mit den Unterabschnitten D1 und D2

**) Mit dem Überlauftest D3 und
dem Überlaufbetrieb D4

1) D.h. nicht repräsentativ bzgl. der für den Betrieb

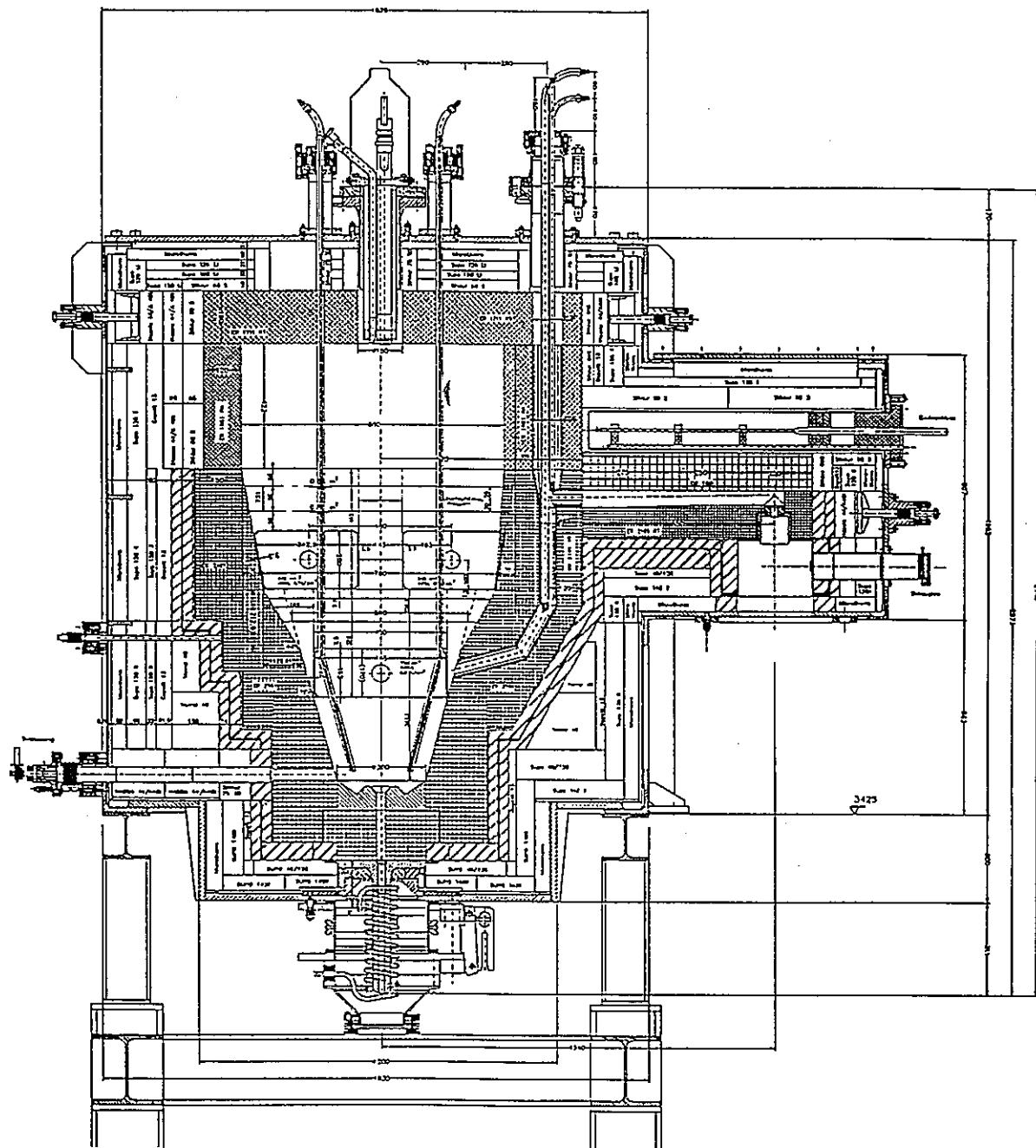
in PAMELA jetzlj gültigen HAWC-Zusammensetzung
2) D.h. nicht repräsentativ bzgl. endlagerrelevanter Glas-
qualität

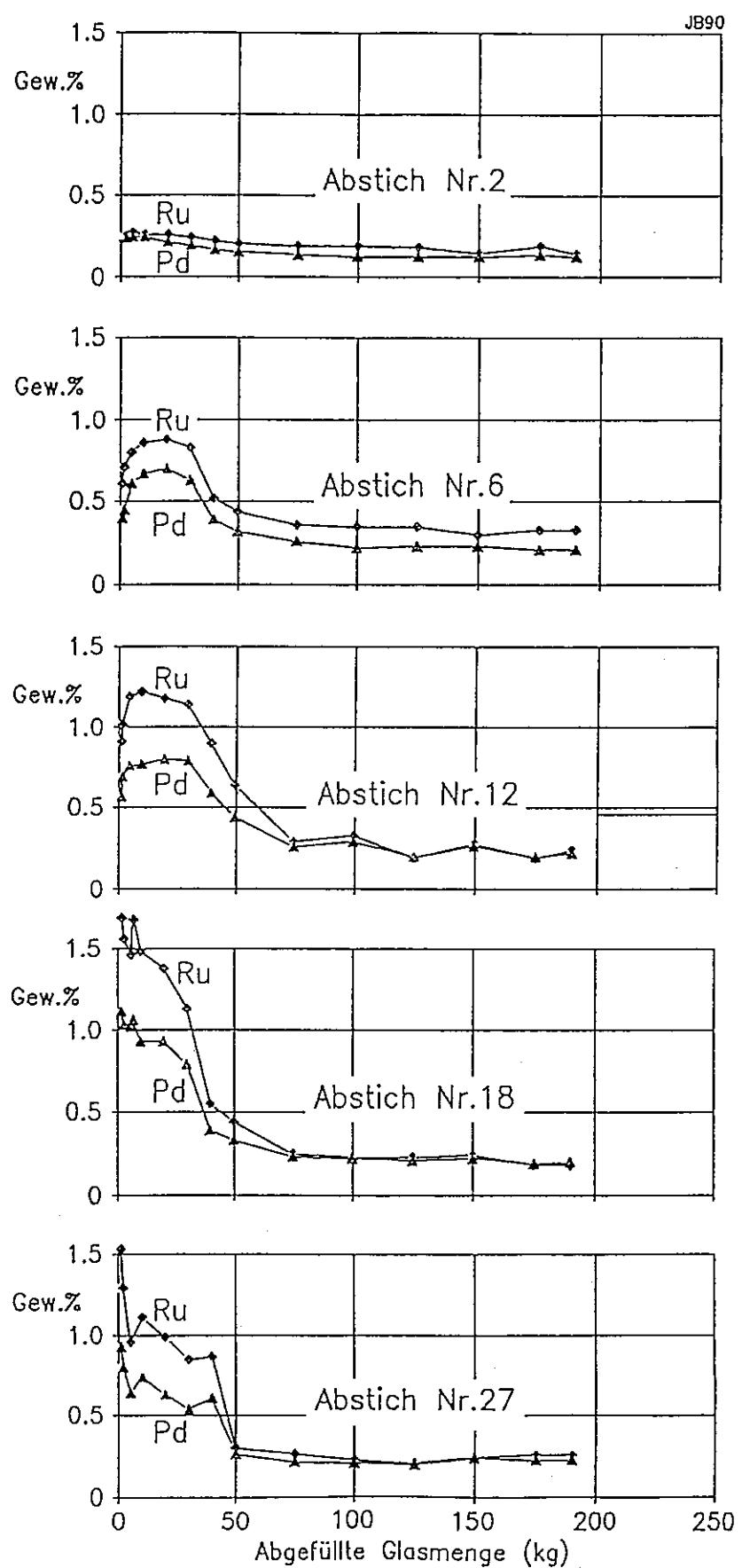
Datenübersicht über die Kampagne D4

Zeitraum	05.06-26.06.91
Gesamtdauer	463 h
Dosierdauer	383 h
Dosierstop (geplant)	74 h
Abfallart	HAWC-WAK Simulat mit Ru (2.9 g/l), Pd (1.75 g/l)
Verglastes HAWC-Volumen	9.6 m ³
Edelmetallmenge	27.7 kg Ru 16.4 kg Pd
Produzierte Glasmenge	5.5 to
Zahl der Glasabstiche	28
Entnahmesystem	Überlauf
Zahl der Glasproben	427

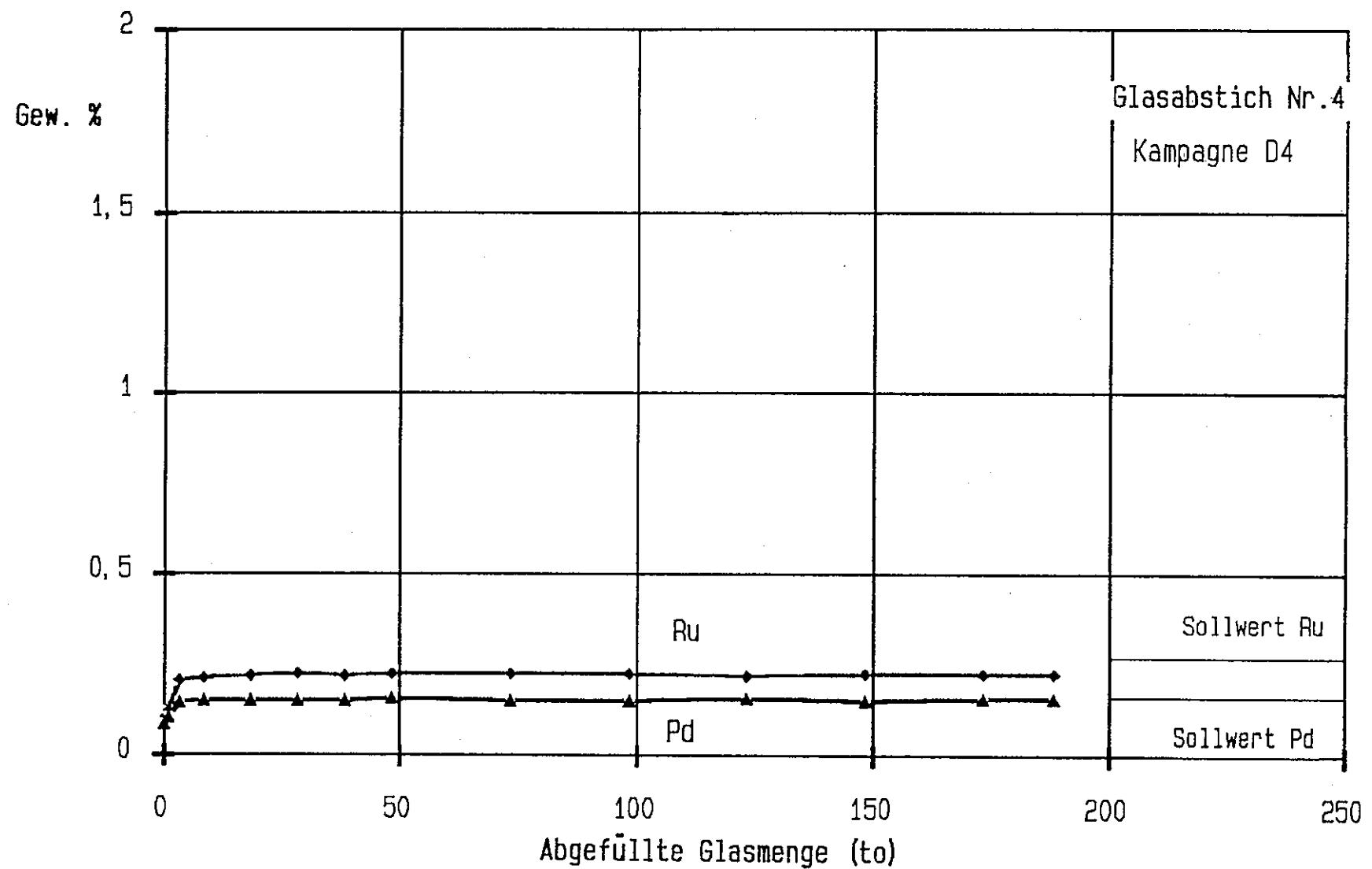
T-Stutzen
(Anlempern) Feed Heizelement Gasairlift

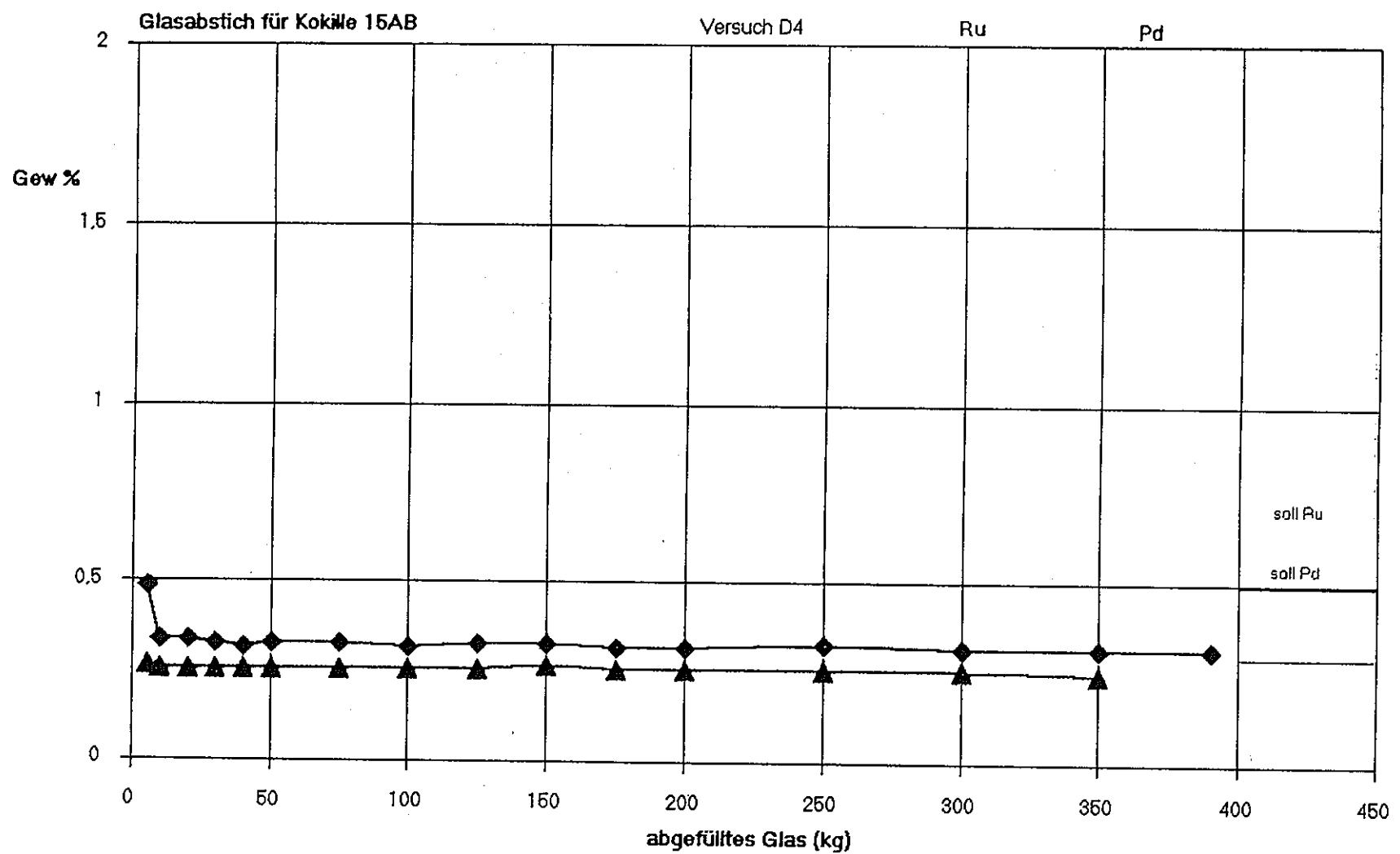
7/91/K/C/20

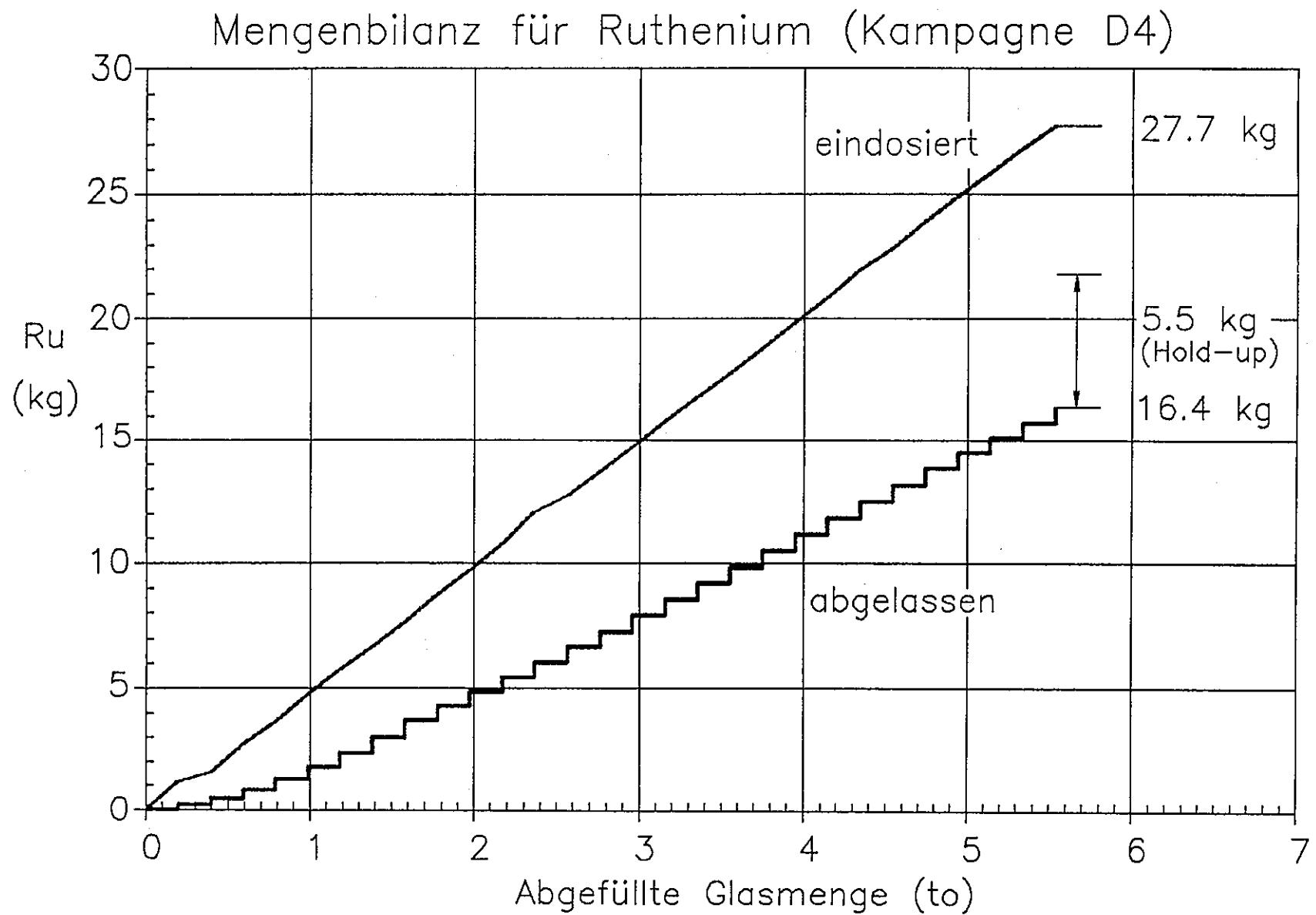


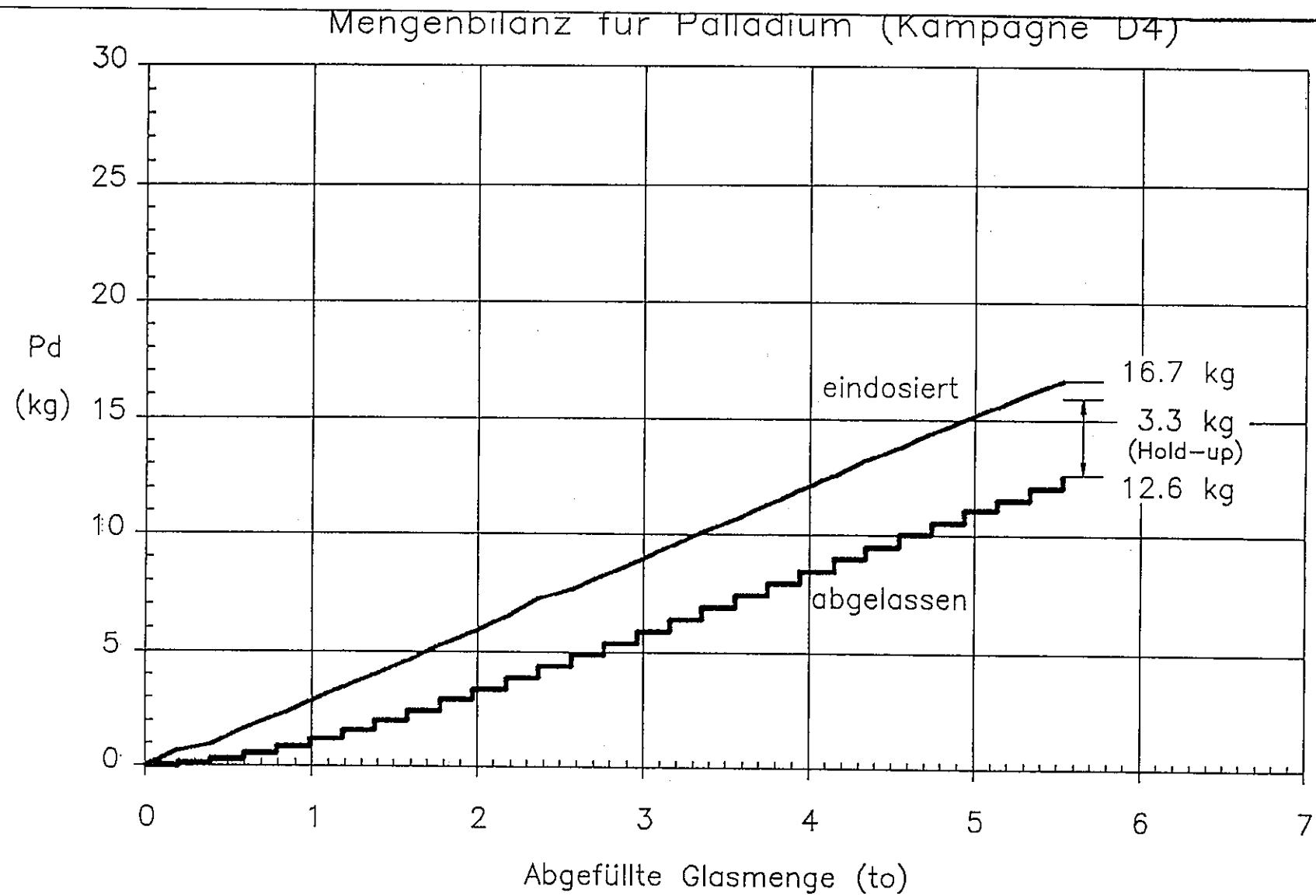


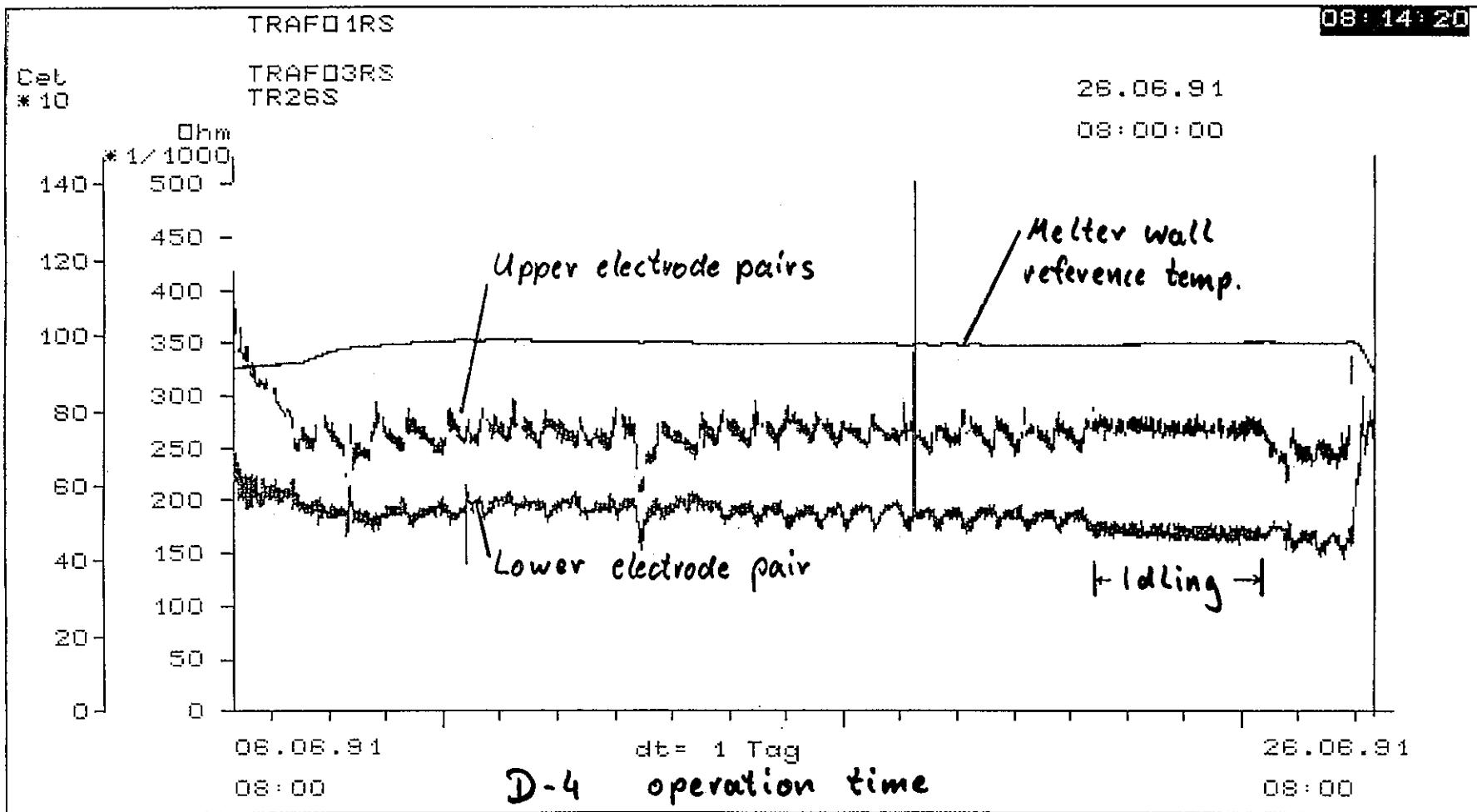
Ru, Pd-Konzentration im Glasstrahl











Tab. VII

Compilation of Main Data for the Campaign D5

Time of operation (including idling)	Feb. 17 - March 28, 1992
Total feeding time	480 h
Plant availability (during feeding time)	100 %
HLLW simulate type	HAWC-WAK (Status Jan, 1992, mix of 210.02/03)
Oxide content (nominal)	84.4 g/l
Noble metals concentration	2.28 g/l Ru 1.32 g/l Pd
Total volume of simulate	15.3 m ³
Type of glass frit	GG WAK 1
Amount of glass frit used	7.4 t
Glass production rate	18 kg/h (average)
Feeding rate	35-37 l/h
Amount of glass product	8.7 t
Total amount of noble metals consumed in run D5	35 kg Ru 20 kg Pd
Simulate oxide loading	14.3 wt.% (target 14.2 %)
Noble metals concentration in glass product (target)	0.4 wt.% Ru 0.53 wt.% RuO ₂ 0.23 wt.% Pd
Type of canister	430 mm dia, 1350 height Stainless steel
Glass pouring batch	195 kg
Time difference between pourings	11 hours approximately
Number of pourings	42 during feeding 1 after idling period

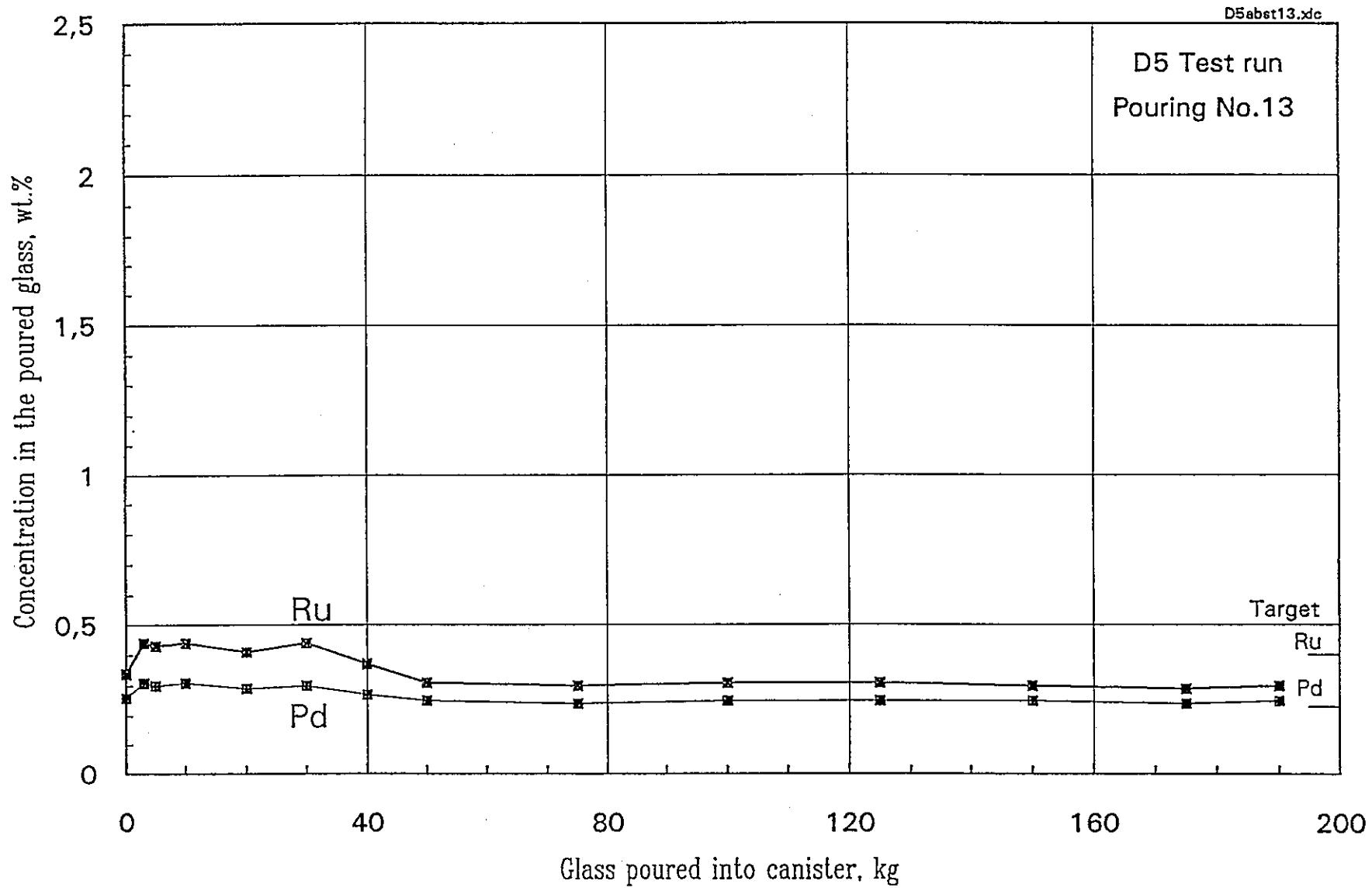


Abb. 4d: Analysierte Edelmetallkonzentrationen von Proben aus dem auslaufenden Glasstrahl des Bodenauslaufs für die Abfüllung Nr. 13

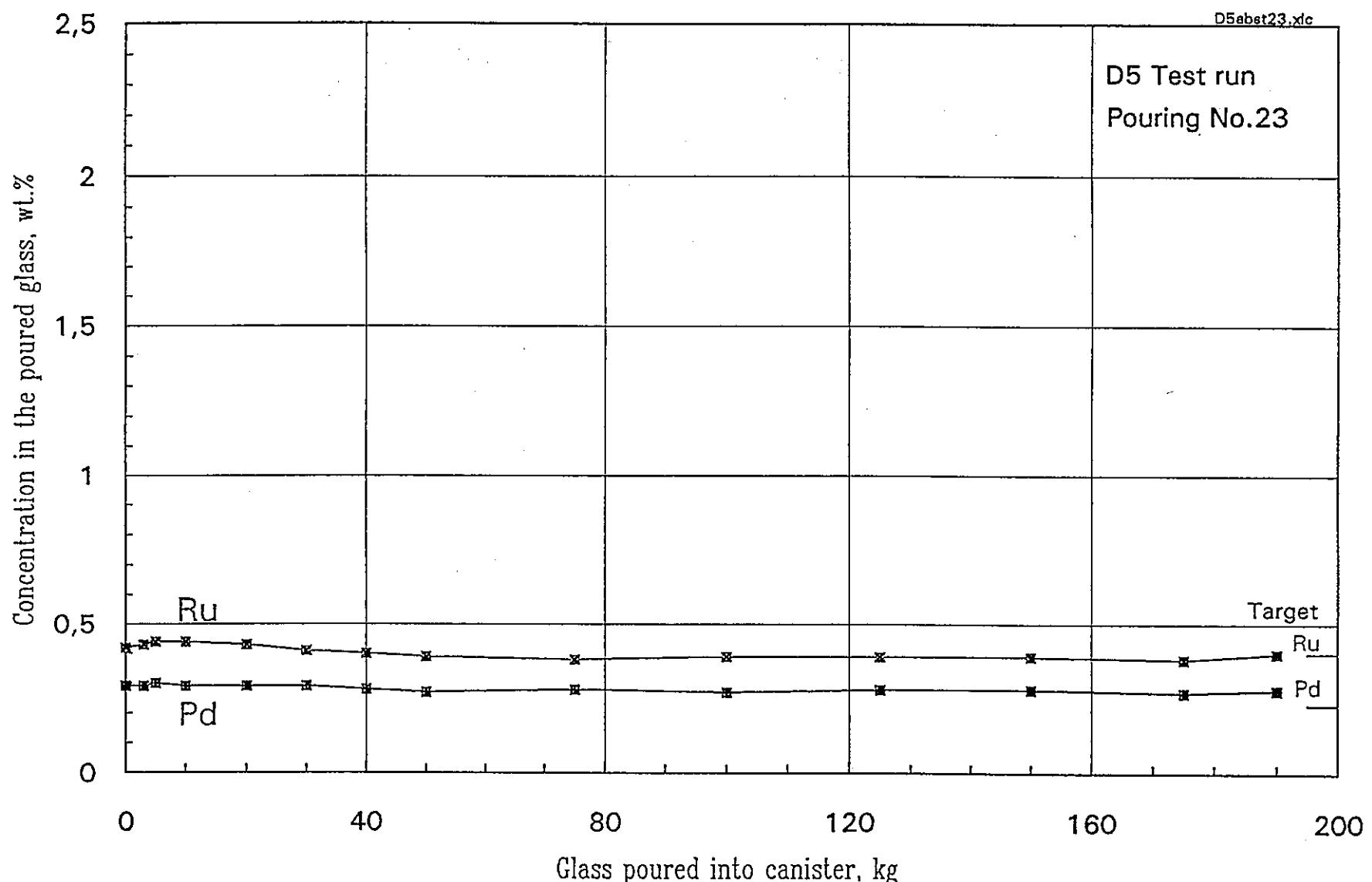


Abb. 4e: Analysierte Edelmetallkonzentrationen von Proben aus dem auslaufenden Glasstrahl des Bodenauslaufs für die Abfüllung Nr. 23

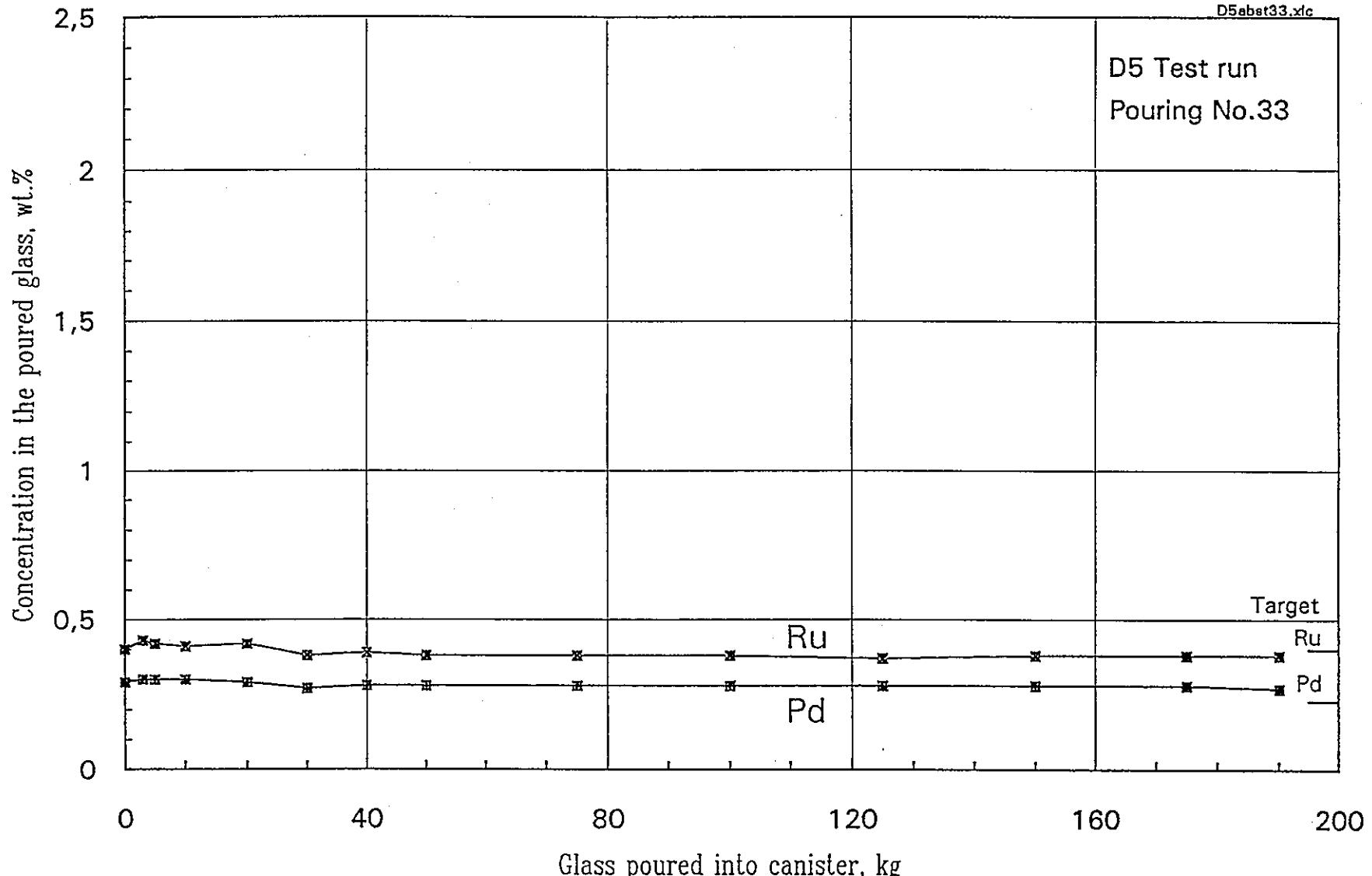


Abb. 4f: Analysierte Edelmetallkonzentrationen von Proben aus dem auslaufenden Glasstrahl des Bodenauslaufs für die Abfüllung Nr. 33

Quantity of Pd drained into the cannisters during the glass pourings

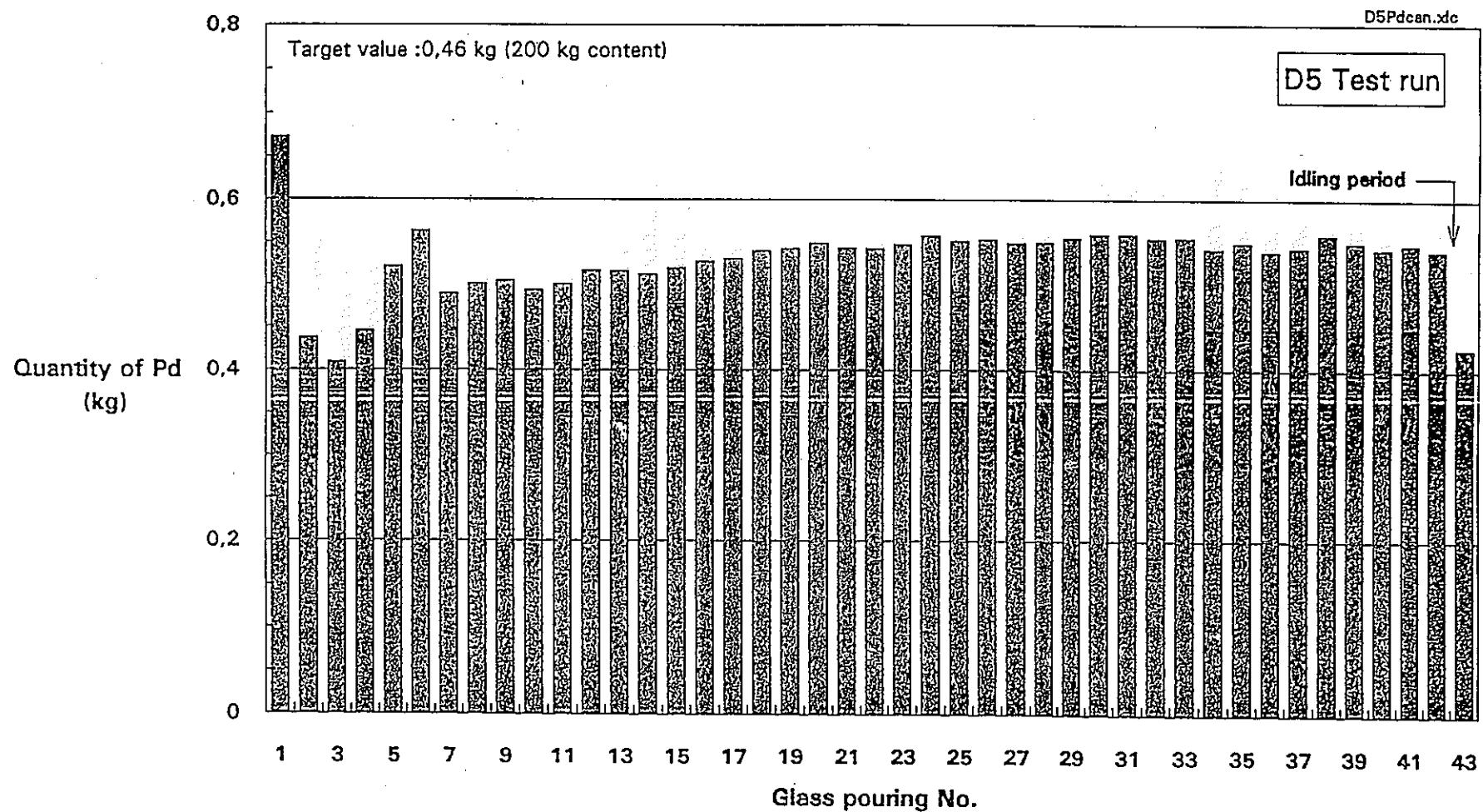


Abb. 6: Übersicht über die aus dem Schmelzofen in die Kokillen ausgetragene Palladiummenge bei allen 43 Abfüllungen

Quantity of Ru drained into the cannisters during the glass pourings

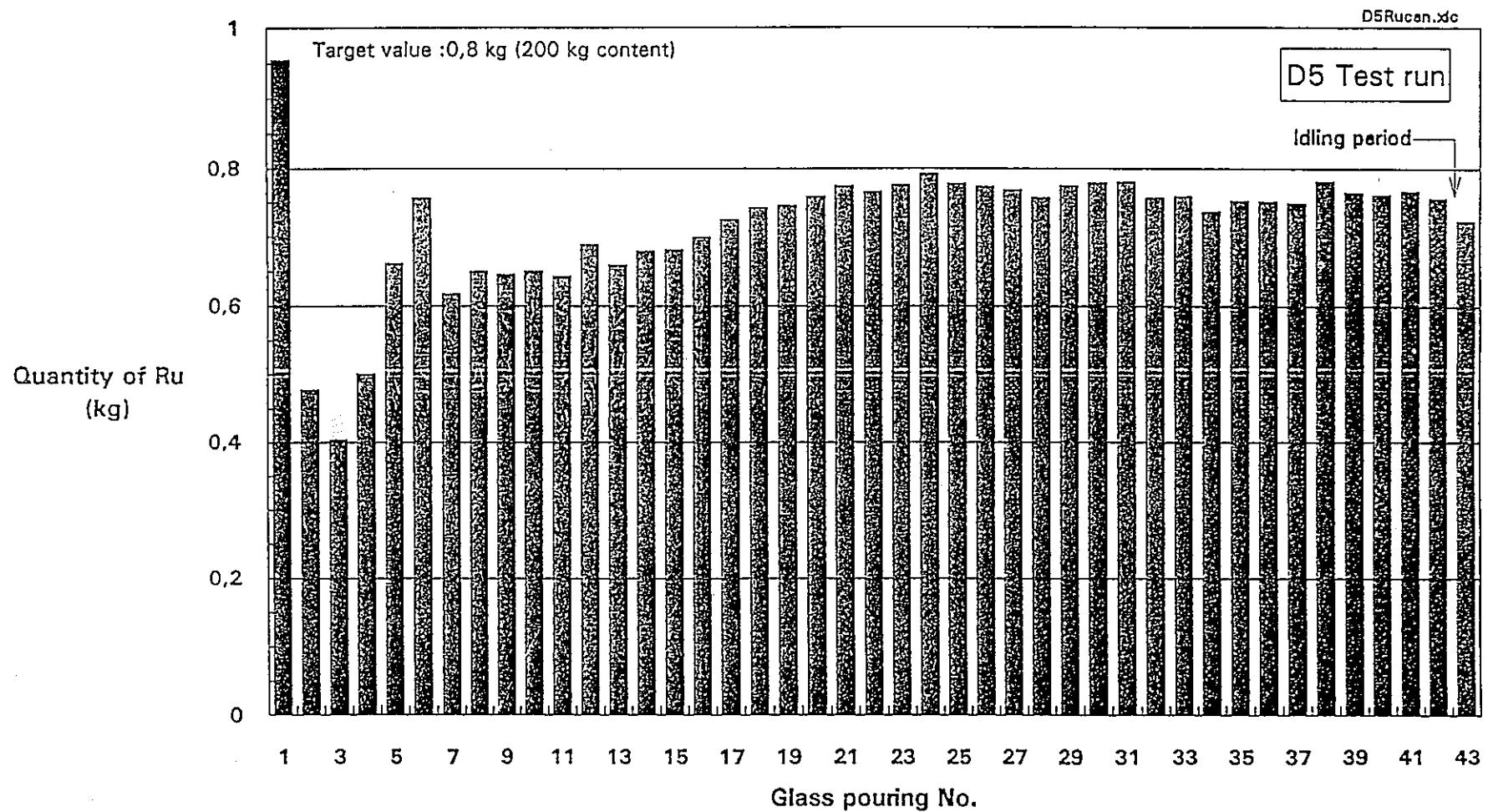


Abb. 5: Übersicht über die aus dem Schmelzofen in die Kokillen ausgetragene Rutheniummenge bei allen 43 Abfüllungen

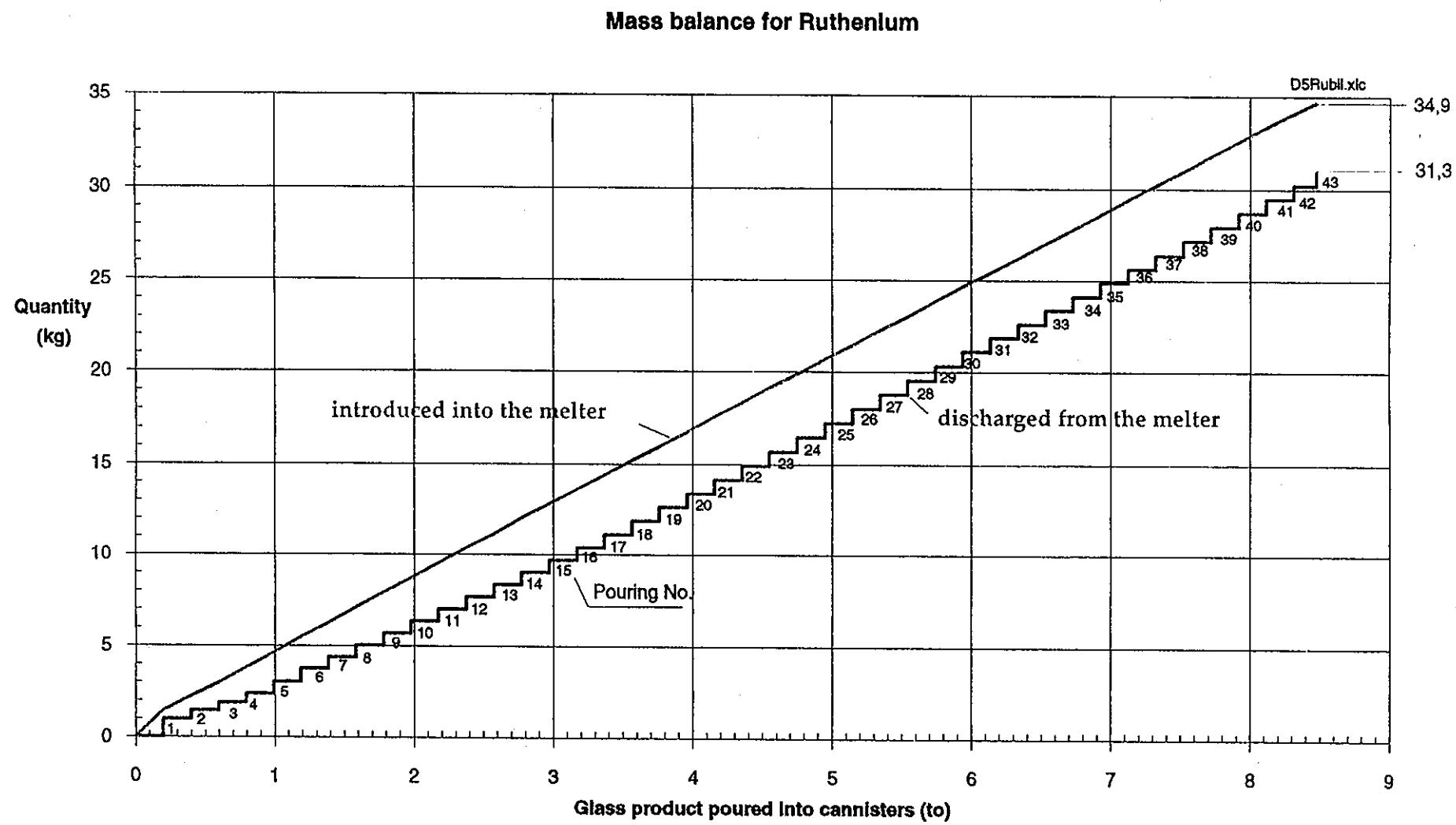


Abb. 7: Rutheniumbilanz für den Schmelzofen bei der Dauerkampagne D5

Variation of the voltage/current ratio with time for selected power electrodes

- 140 -

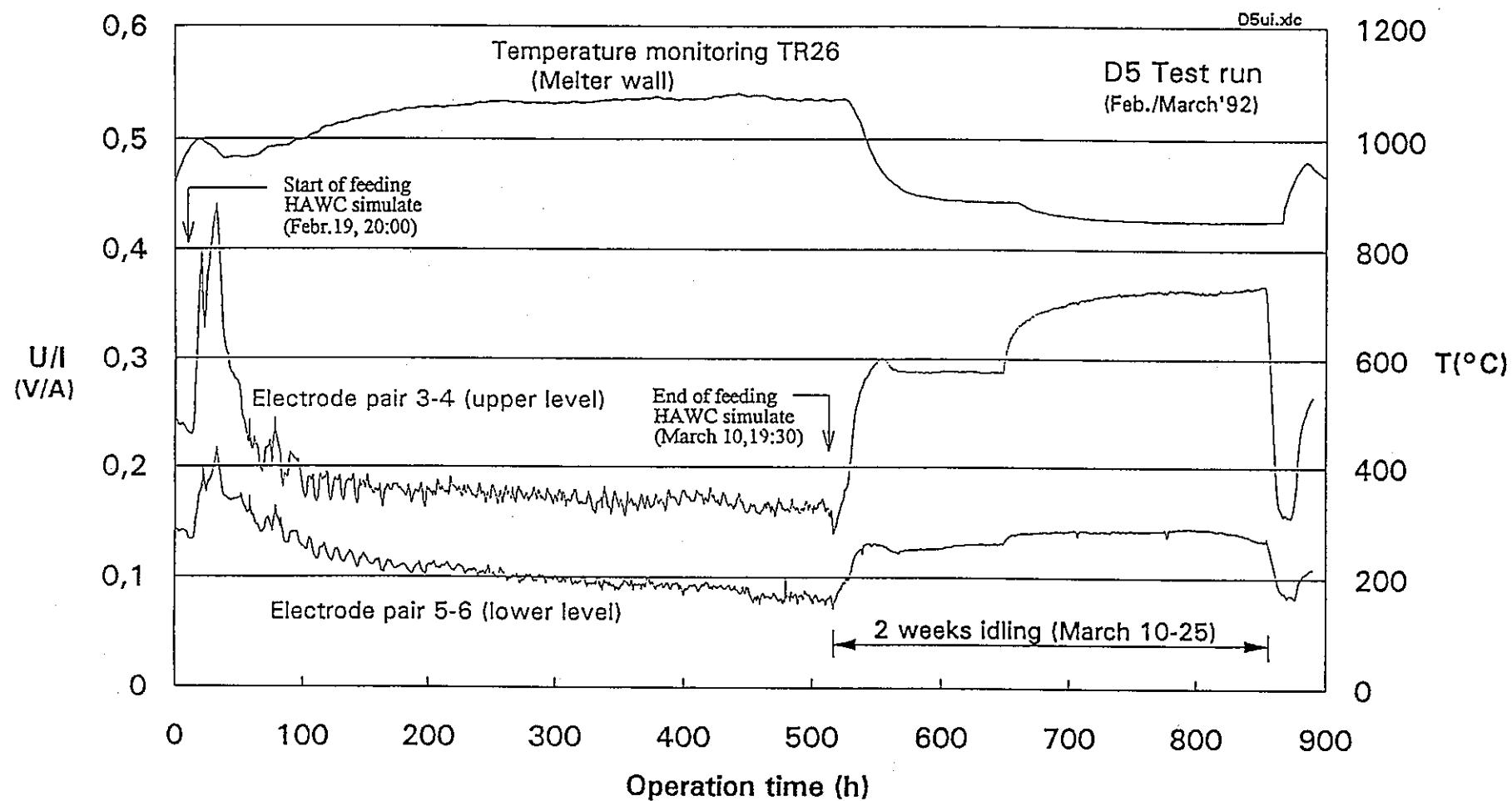
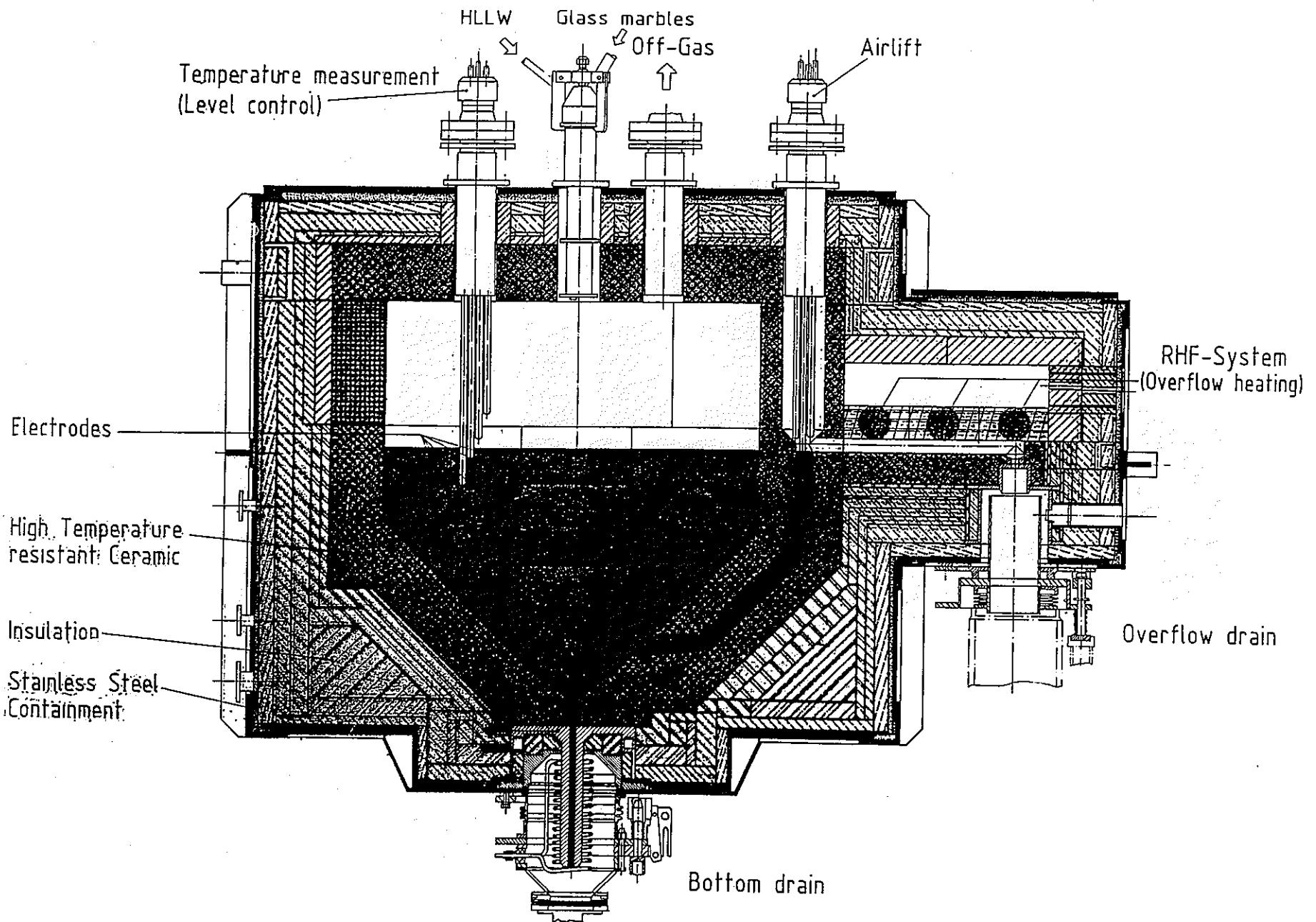
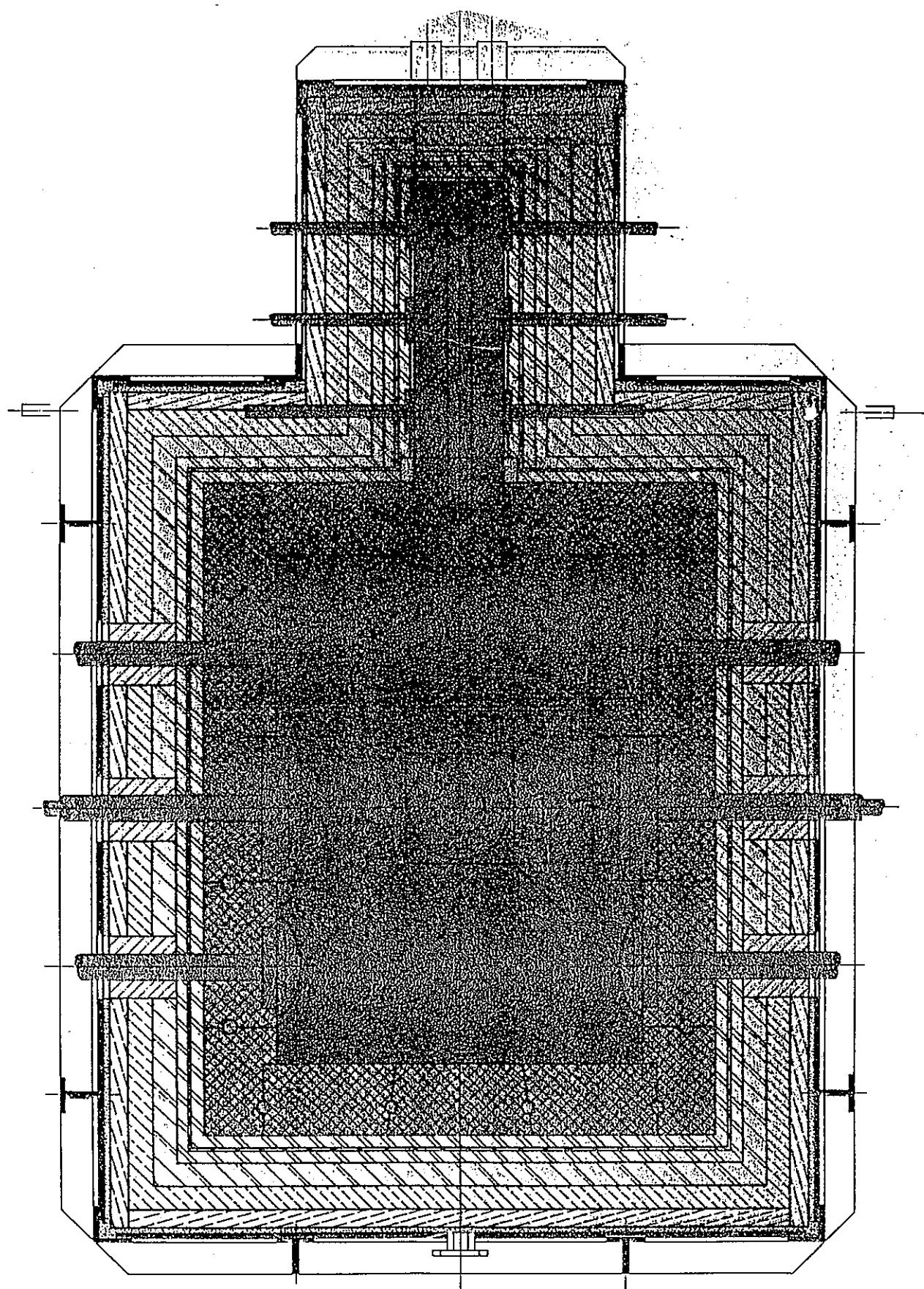


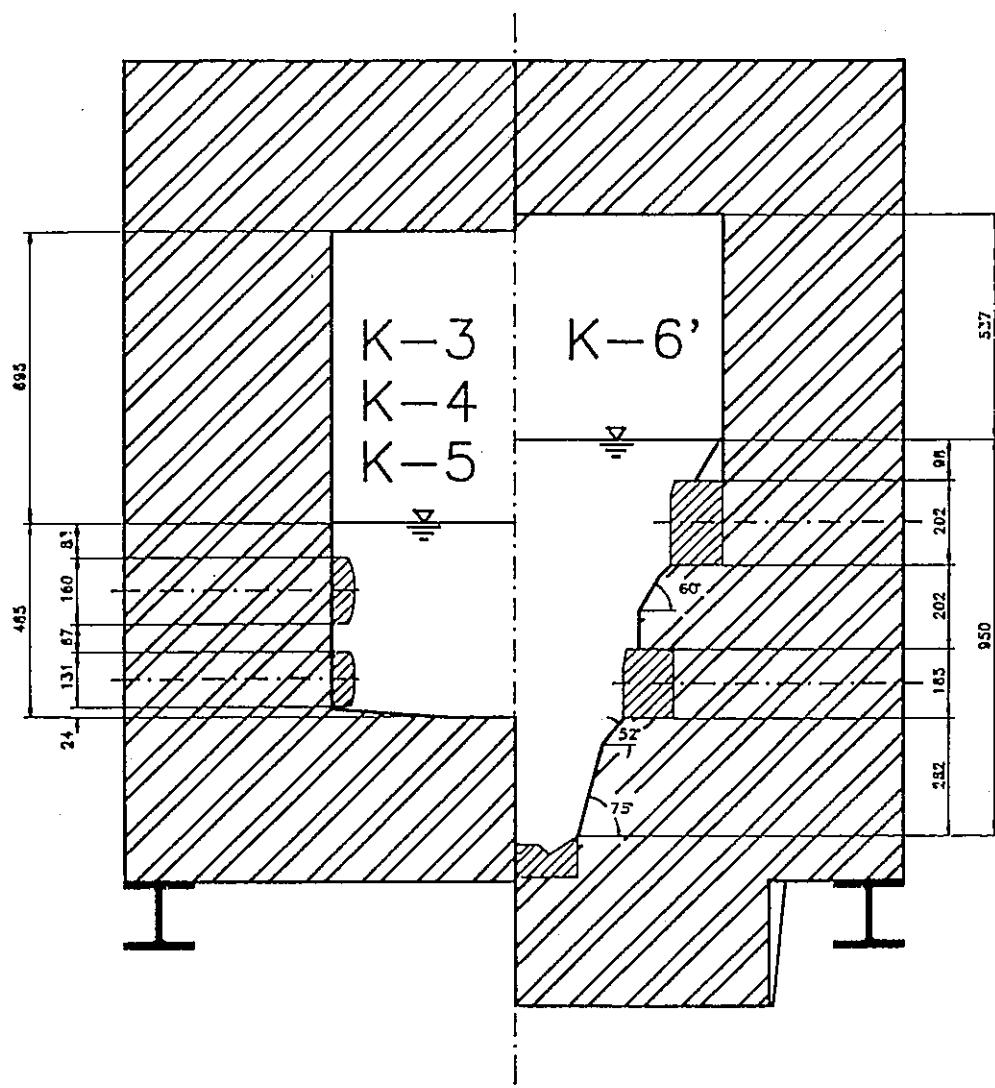
Abb. 8: Electrical resistance versus time in the upper and lower level of the electrode sets. Melter wall temperature TR 26 served as reference temperature for the temperature level of the glass pool





Melter data K-W2

Design feed rate	72 l/h
Design glass production rate	31 kg/h
Glass pool temperature	1150 °C
Glass pool surface	1.4 m ²
Glass tank volume	600–750 l
Pairs of electrodes	4
Total electrode surface	2500 cm ²
Power input (at design feed rate)	90–100 kW
Glass draining	Bottom drain, overflow drain
Discharge volume	150 l
Offgas leaving	vertically
Startup system	6 SiC-elements
Glass pool refractory	ER 2161 (30 % Cr ₂ O ₃)
Containment	Stainless steel
Outside dimensions	3.4m x 2.2m x 2.2m
Weight	27 t ₀



Melter designation	K-3, K-4, K-5	K-6'
Waste type	LEWC, HEWC	HAWC-WAK sim.
Glass pool surface	0.72 m ²	0.88 m ²
Glass pool volume	300 l	ca. 400 l
Discharge volume	60 l (3 x 50 l)	2 x 75 l
Start-up technique	20 MoSi Elements	5 SiC Elements
Containment Height	2.6 m	2.9 m
Total weight	18 to	ca. 20 to

Comparison of PAMELA melter types

Glass Waste simulate

Melter plenum
heaters

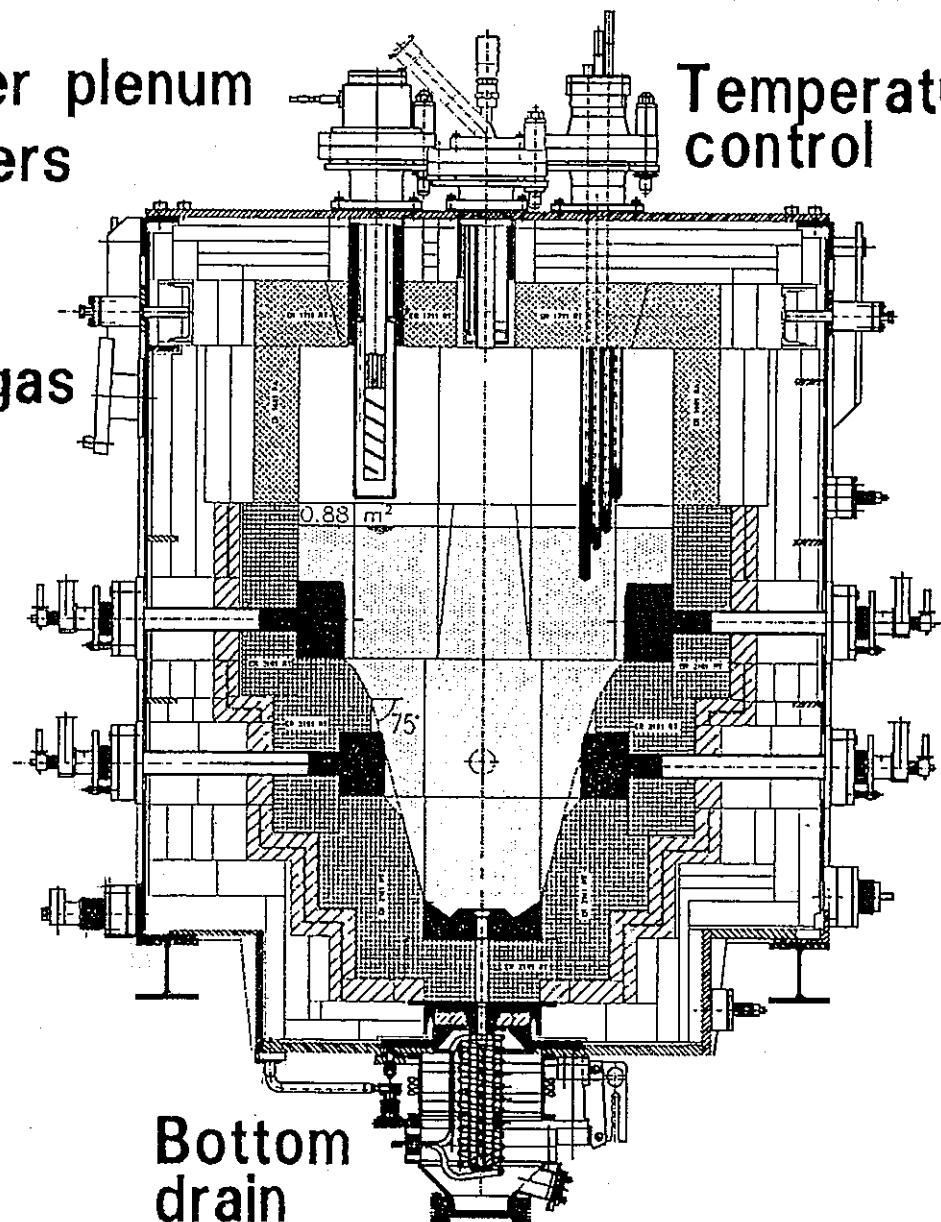
Temperature
control

Off gas

0.88 m²

75°

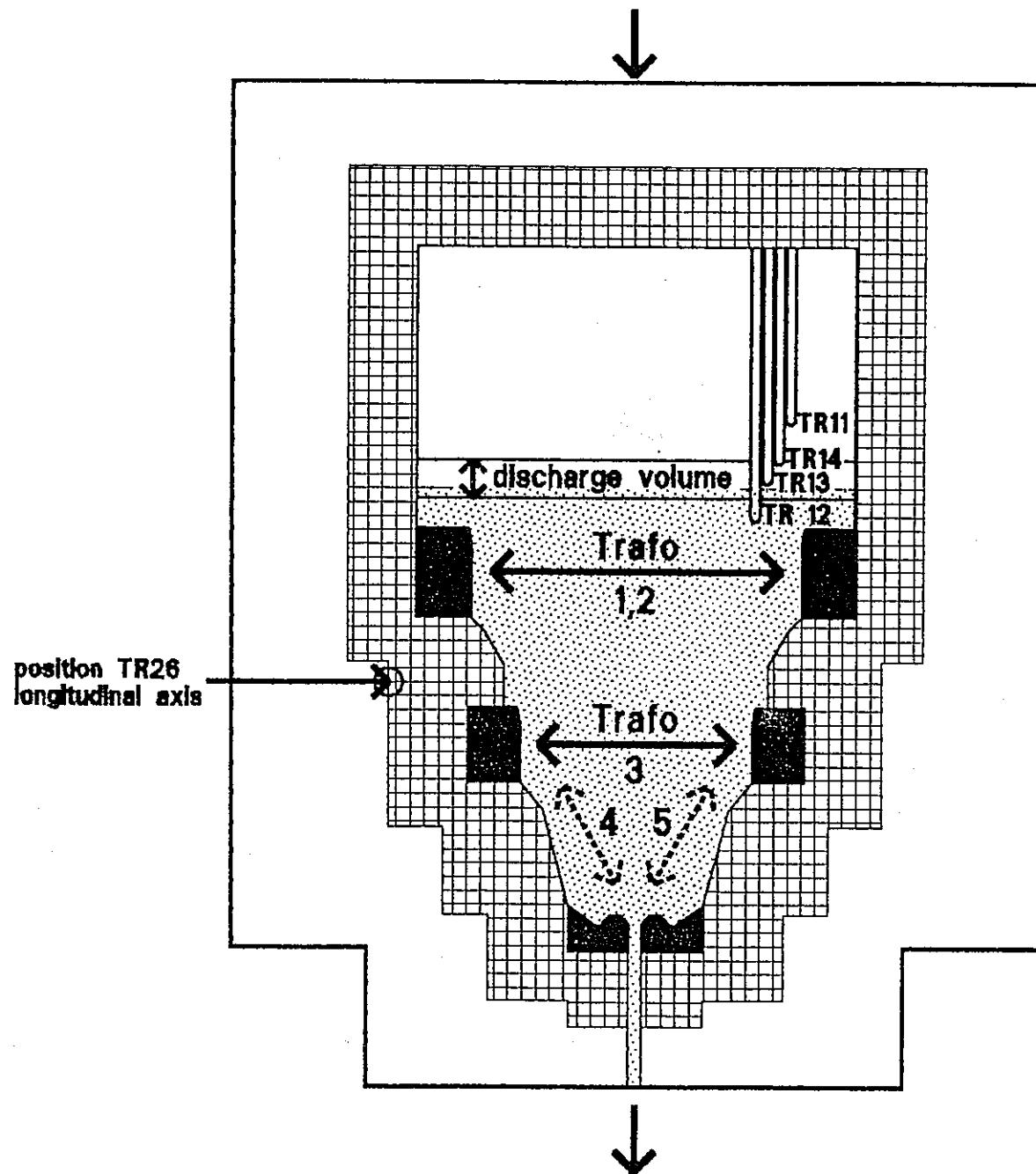
Bottom
drain



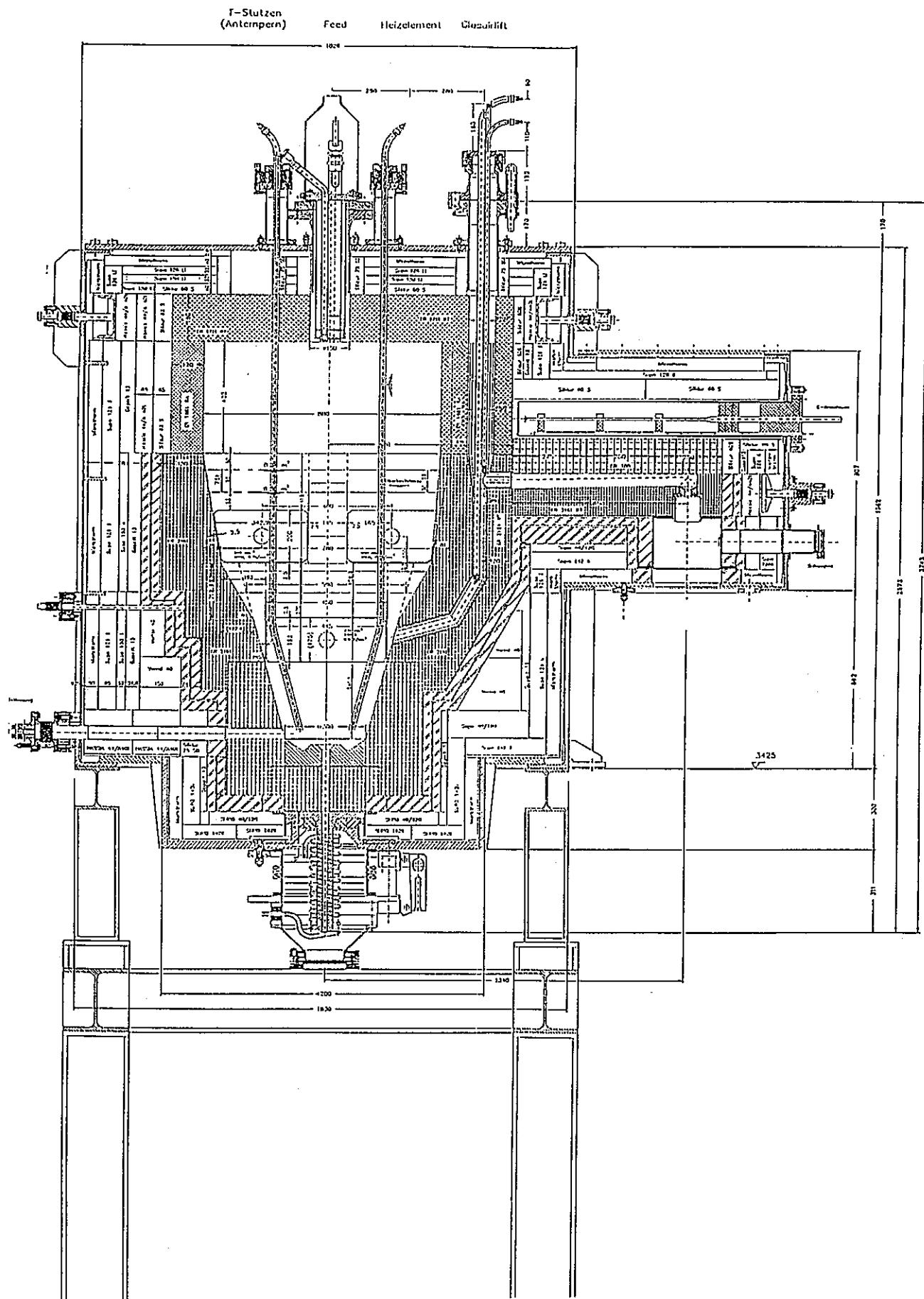
KfK

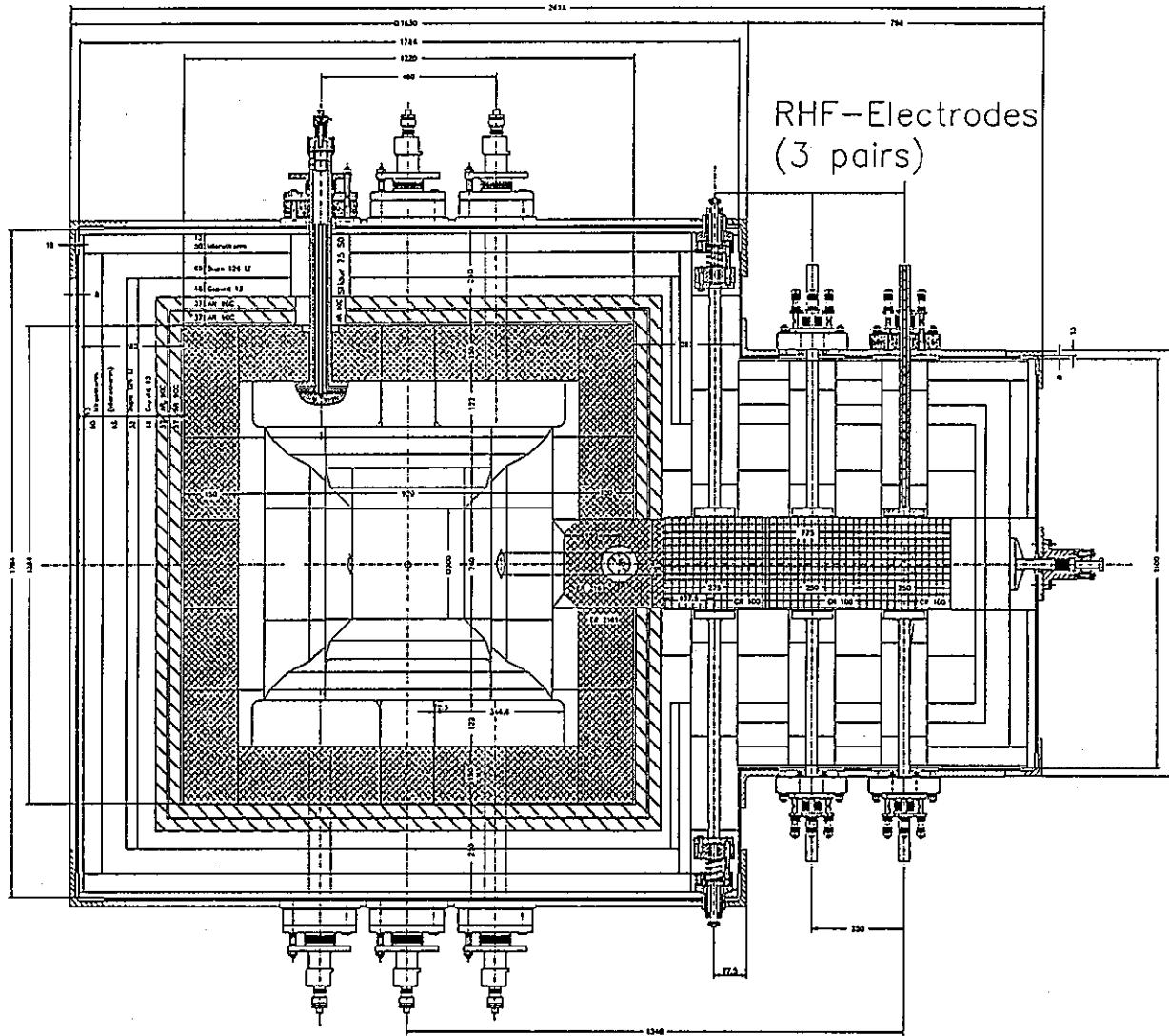
Melter design K-6'

25 l/h feed
(22 l/h simulate + 3 l/h recycling)
+ 11 kg/h glass frit
= 13 kg/h glass product



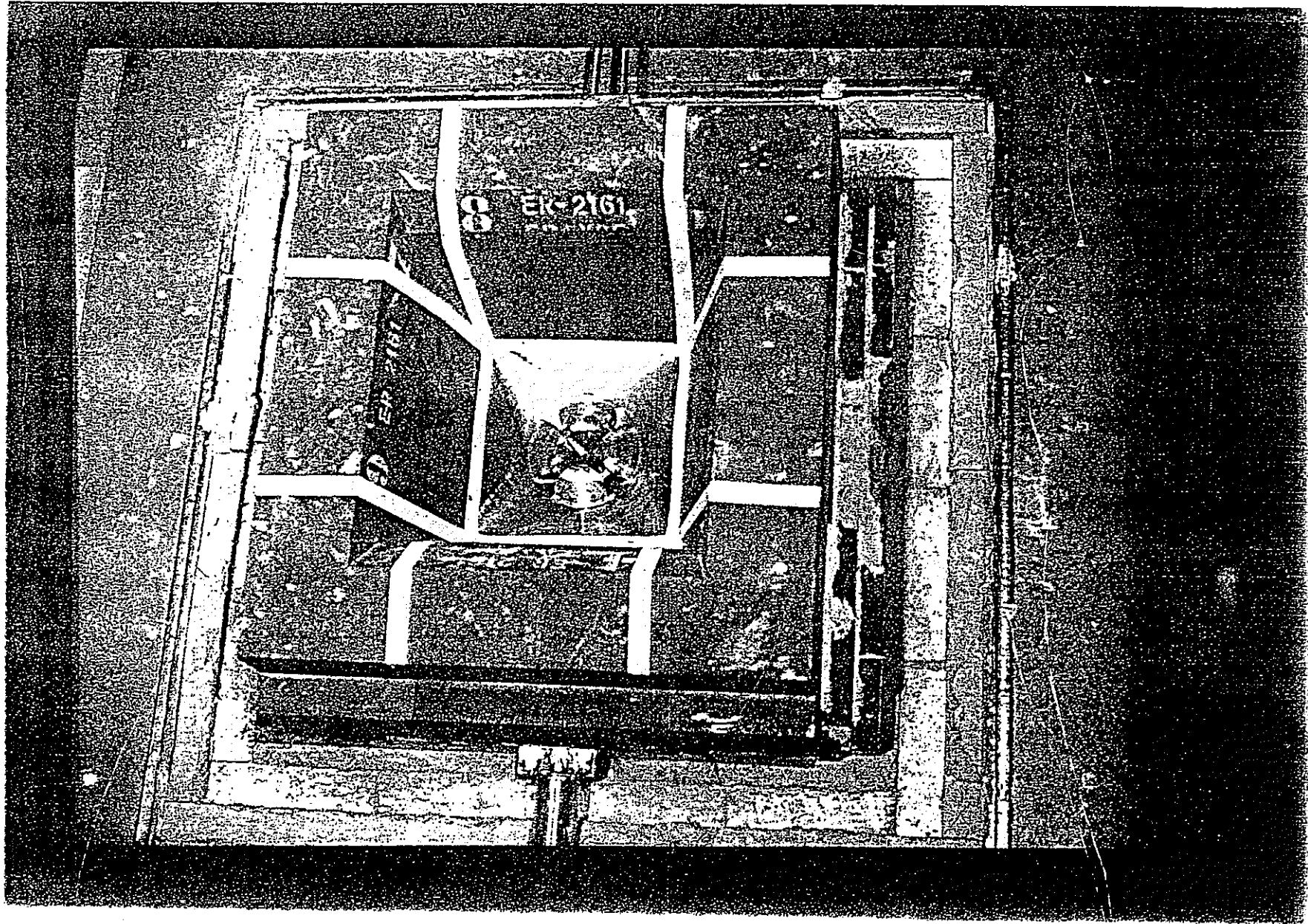
draining batch appr. 190 kg
glass flow rate appr. 100 kg/h
1 canister filled at 2 times



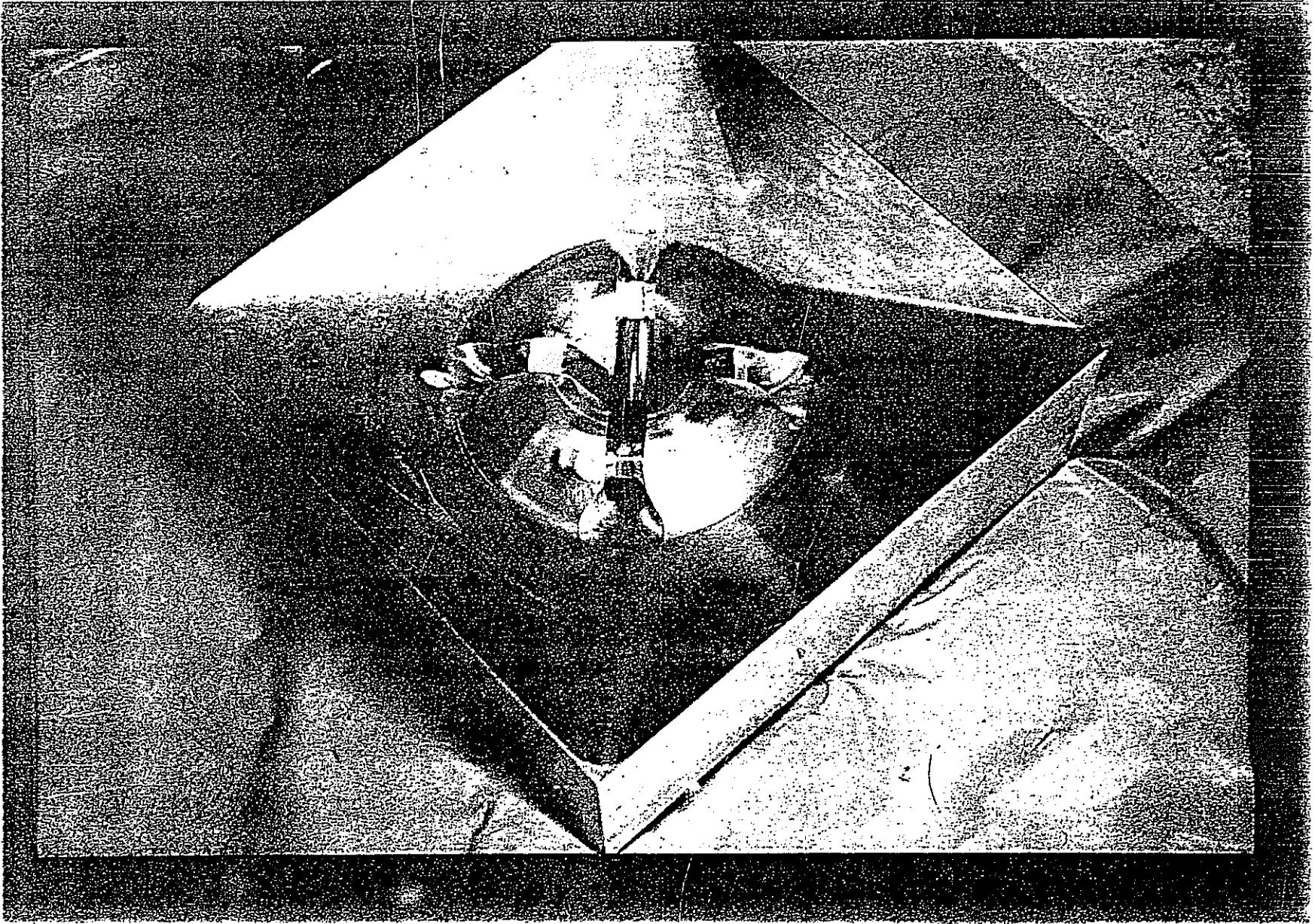


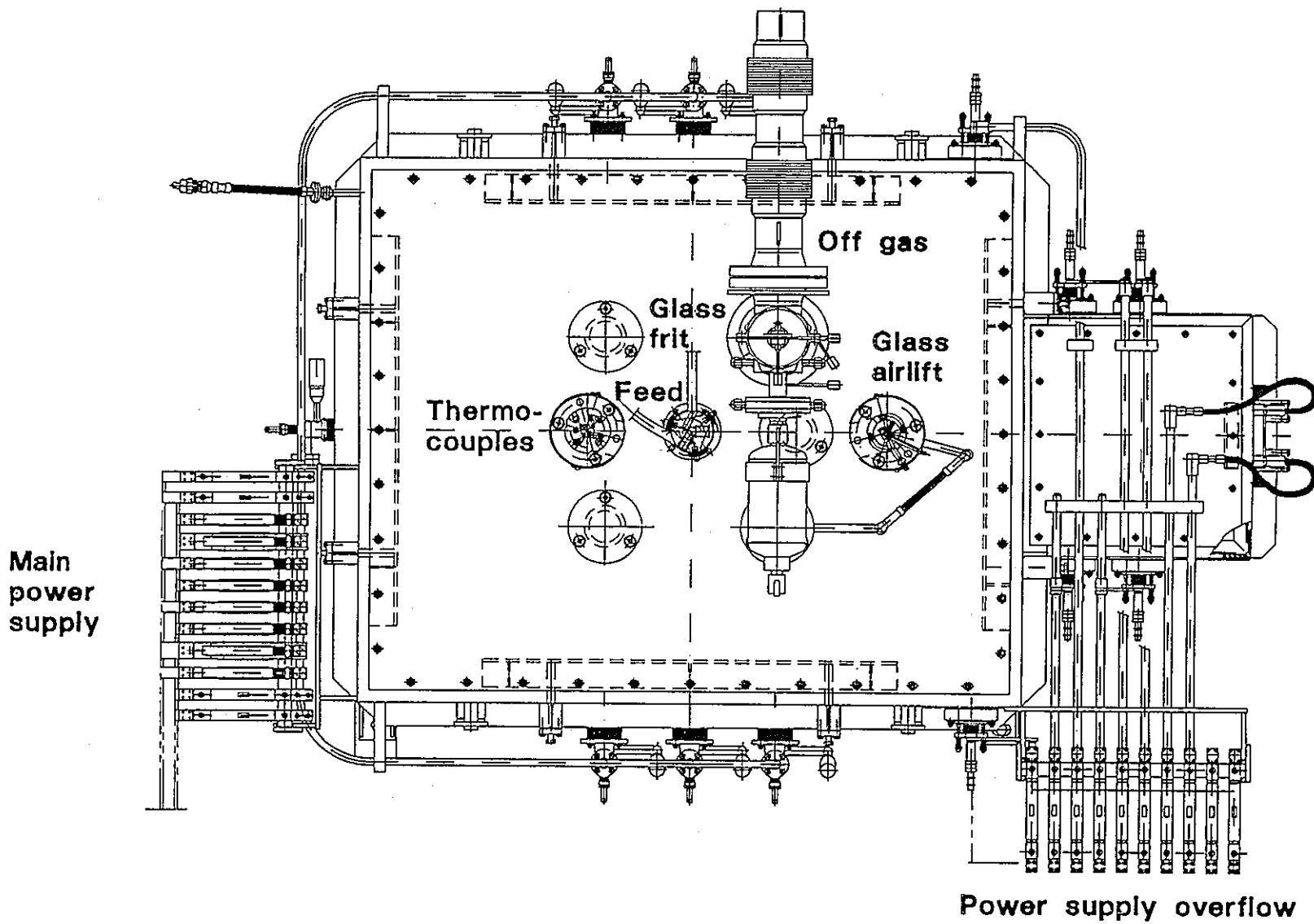
Horizontal cross section of the melter K-6'

PNC PN8600 93-003



PNC PN8600 93-003

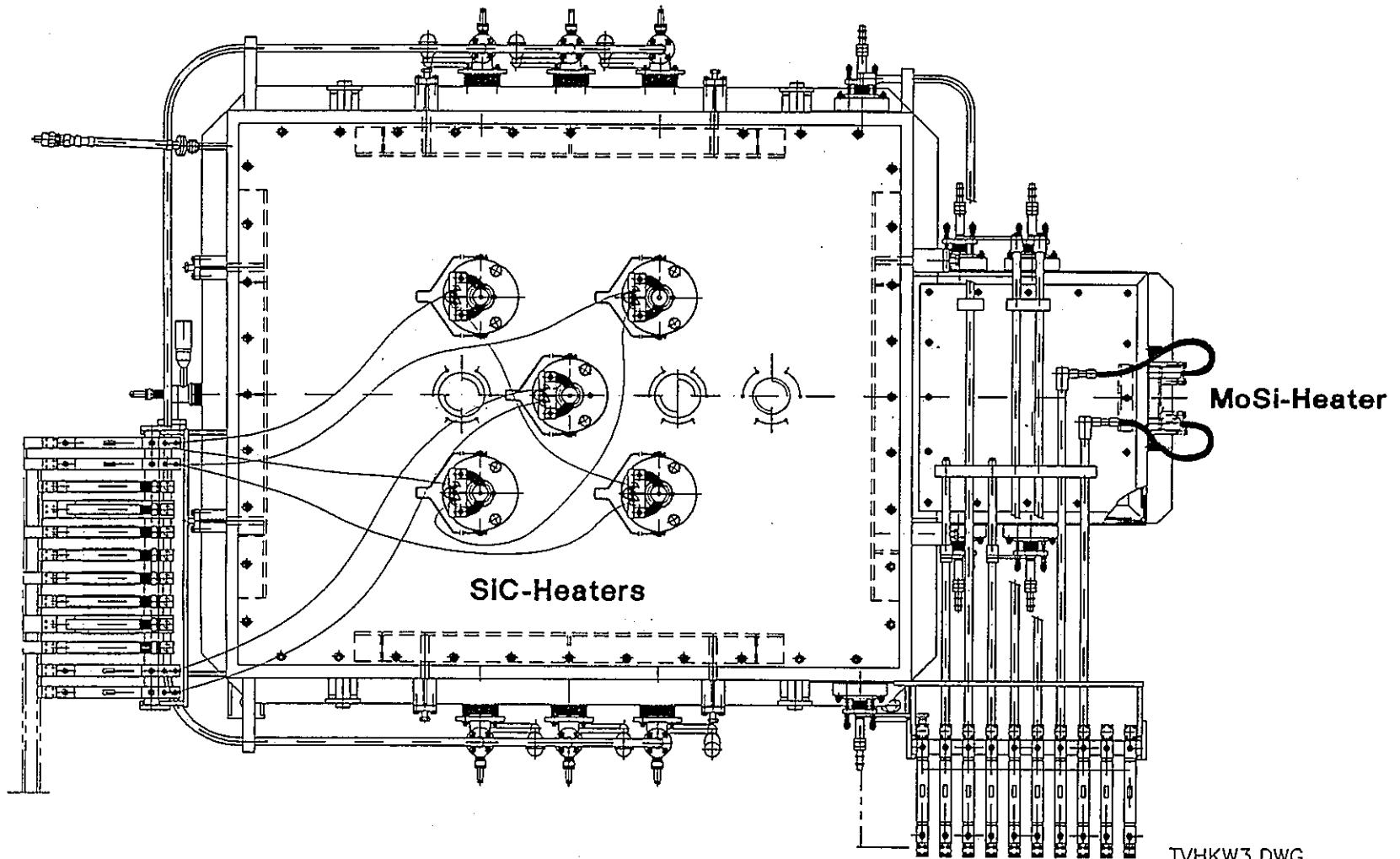




Top view K-W3

MoSi-Heater

TVHKW3.DWG



Arrangement of start-up heaters K-W3

Evaluation of critical elements in the waste glass melt

- 153 -

11th PNC / KFK meeting
on HLLW management at INE

PE 25/11/92

NE1 Vitrification of HLLW by means of the LFCM-Technology

Aim of the research work is to decipher the chemical reactions involved in particular in the cold cap and in general within the whole system in order to make sure that

- no chemical and physical reasons will endanger the application of the LFCM-technology
- the working time of the LFCM will be economic and that
- consequences of technical faults and idling periods can be overcome and that their influence on the quality of the waste product can be evaluated.



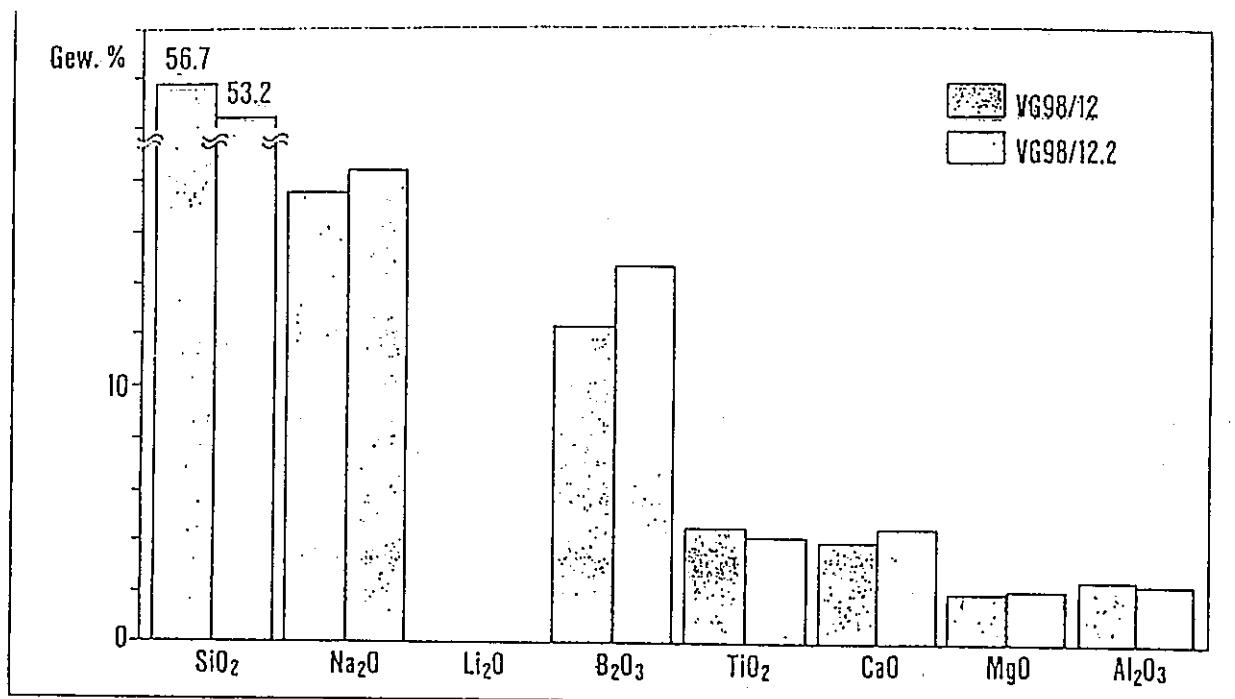
Pe F 21.9.92

Contents

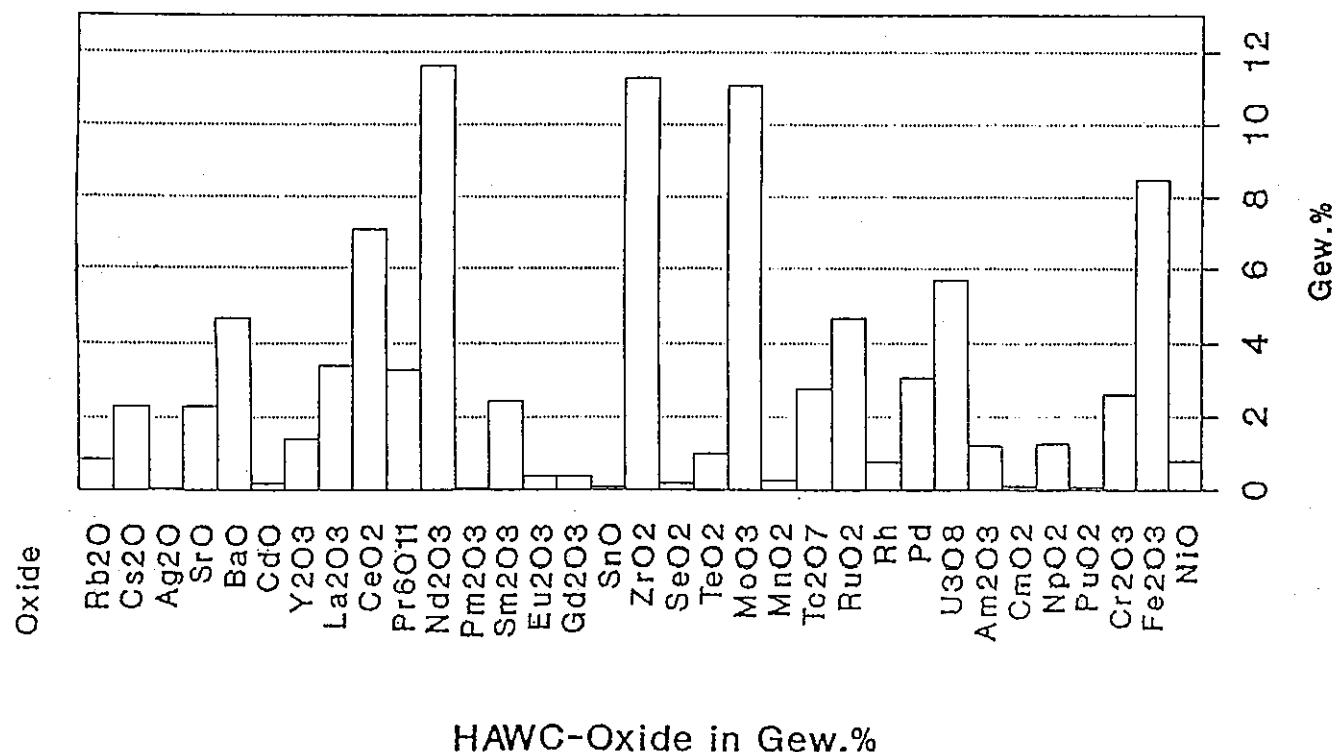
- 1. Features of the melter System**
- 2. Extent of simulation**
- 3. Oxygen fugacity during the vitrification process**
- 4. Sedimentation and dispersion**
- 5. Bottom drain versus overflow**
- 6. Mean residence time and size of particles**
- 7. Composition of PM-phases**
- 8. Deficiencies of PM-simulation**
- 9. Te distribution and oxygen fugacity**
- 10. Evaluation**



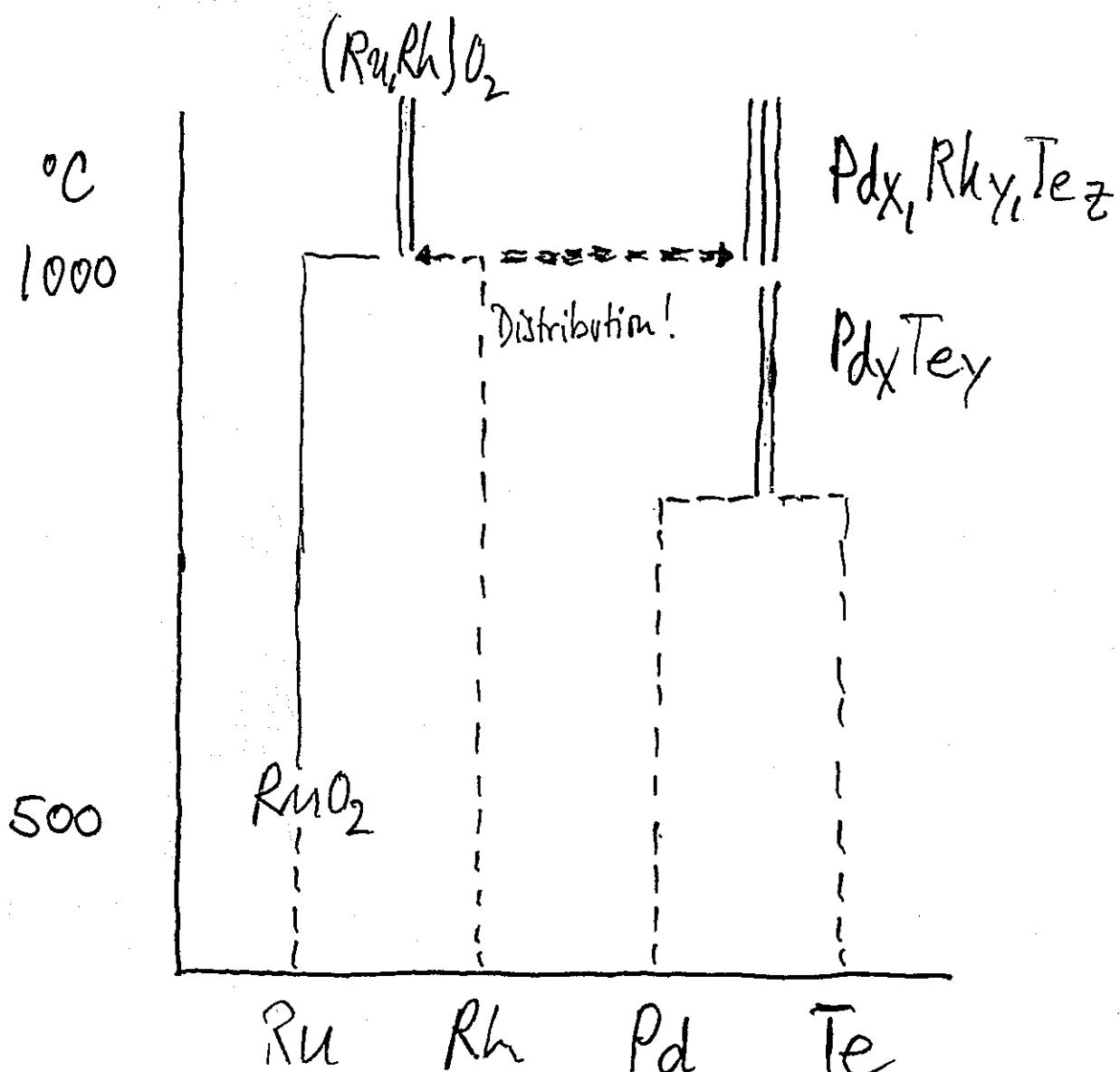
PE 21 10.10.91



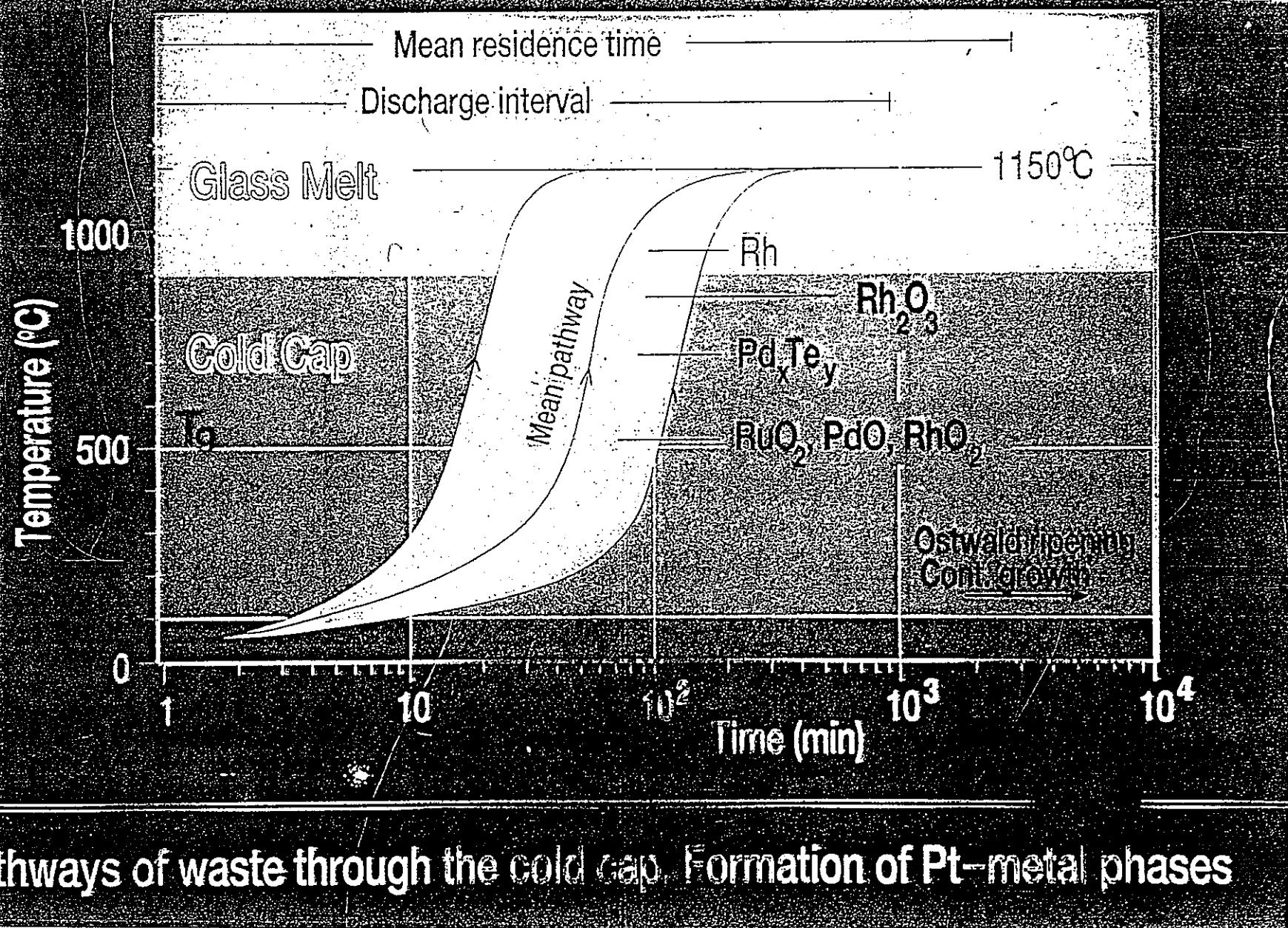
Zusammensetzung der Grundgläser VG 98/12 und VG 98/12.2

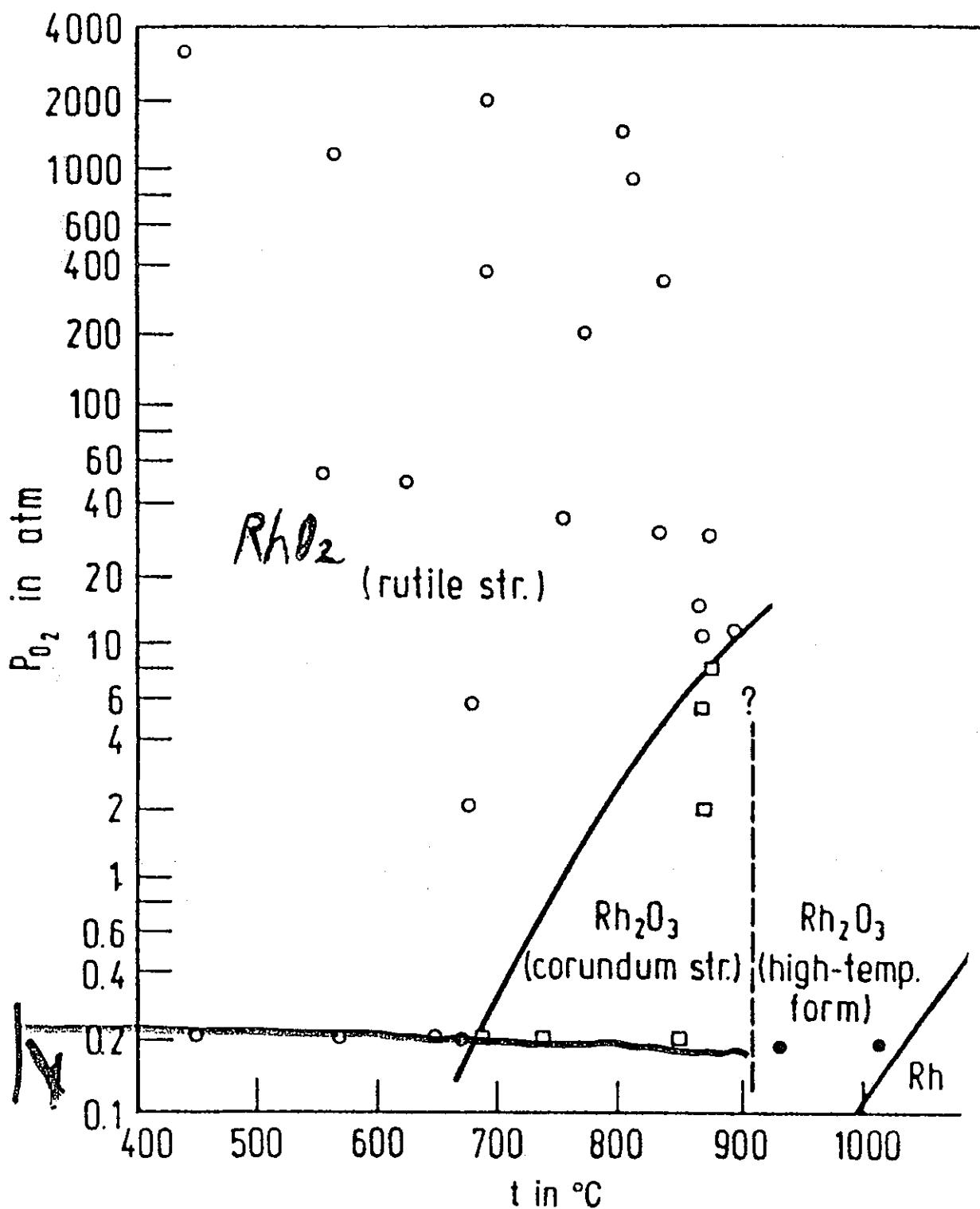


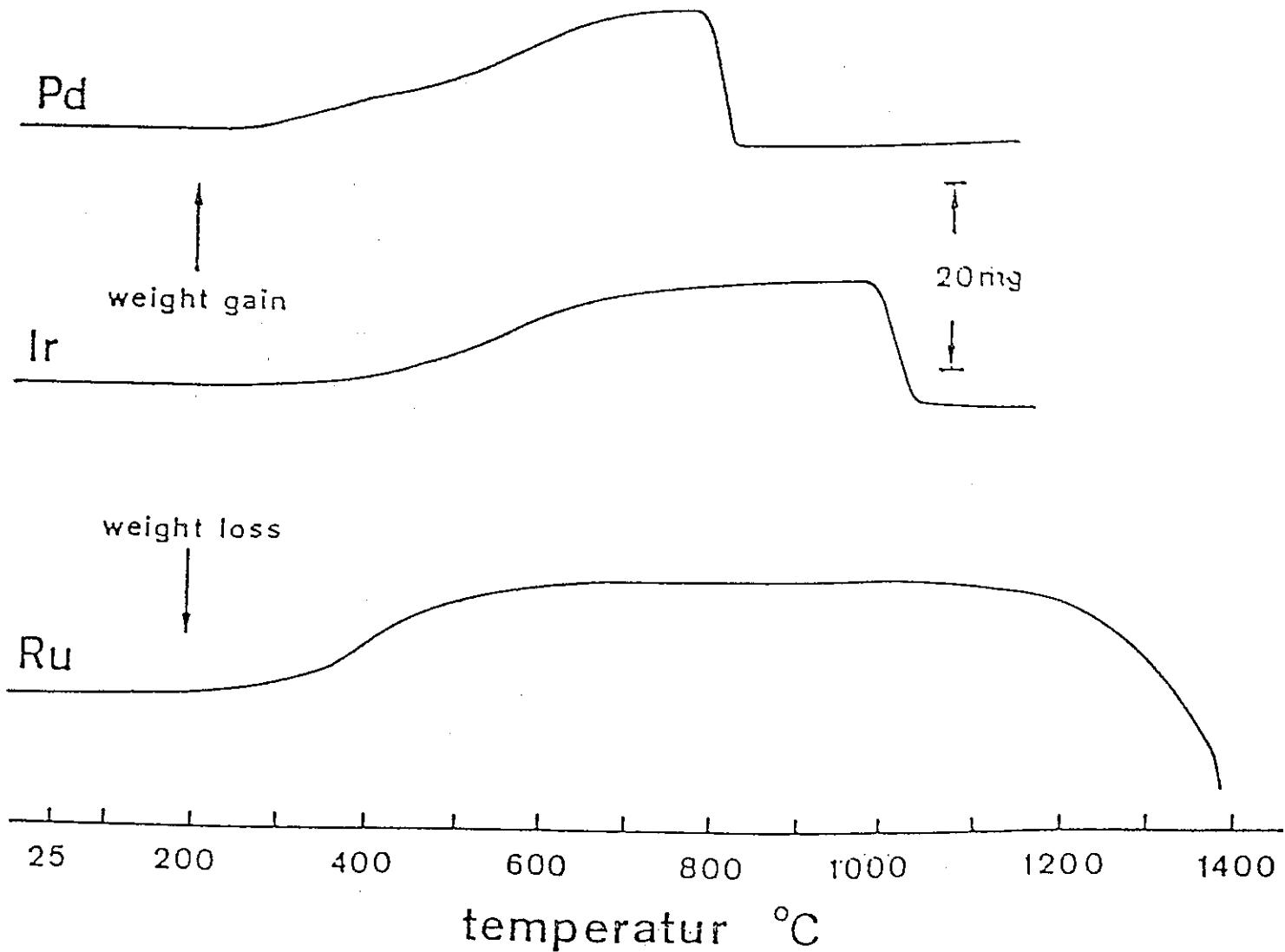
HAWC-Oxide in Gew.%



Temperature Evolution of PM-Phases



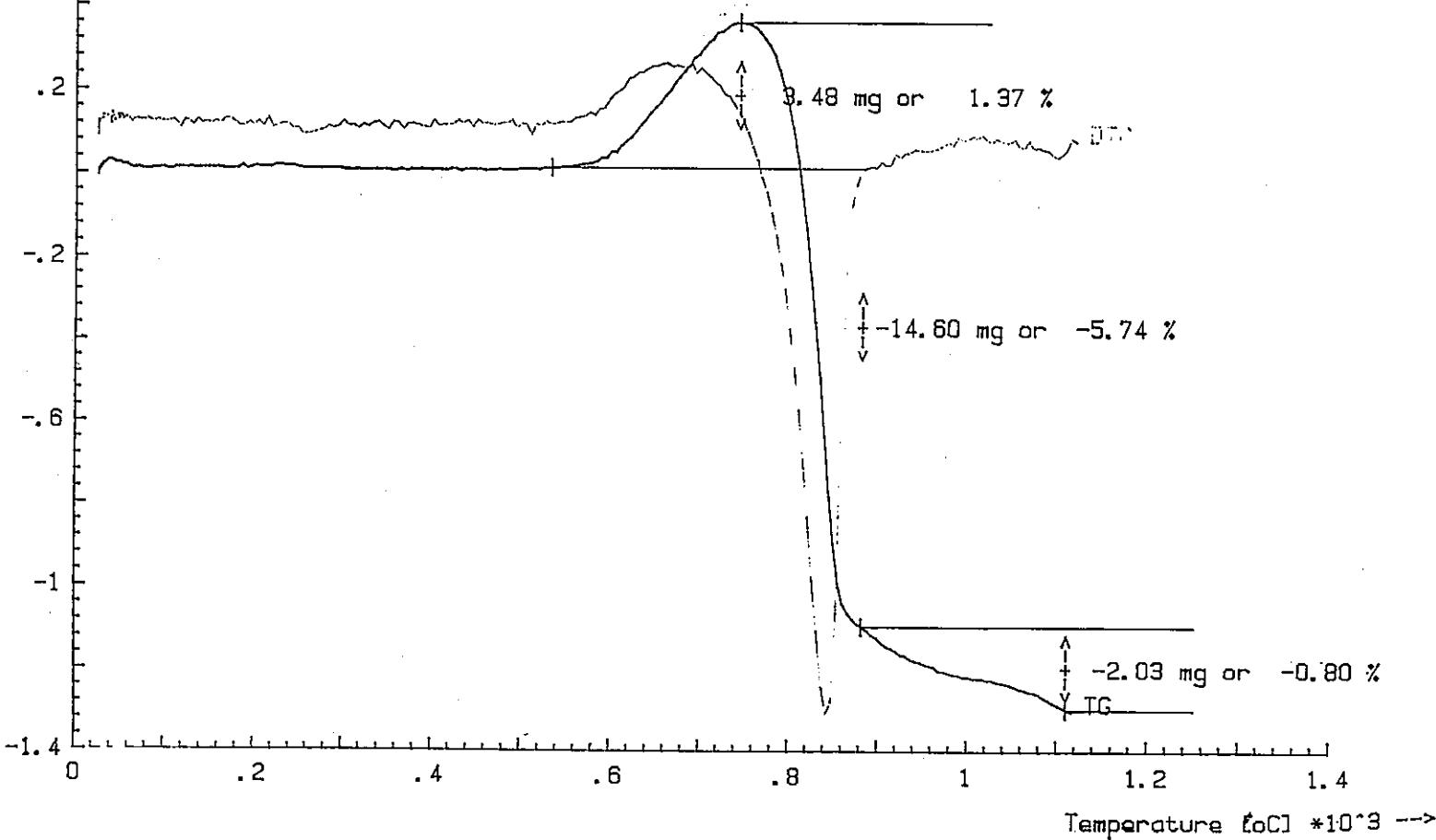




Formation and dissociation of PdO, IrO₂ and RuO₂.

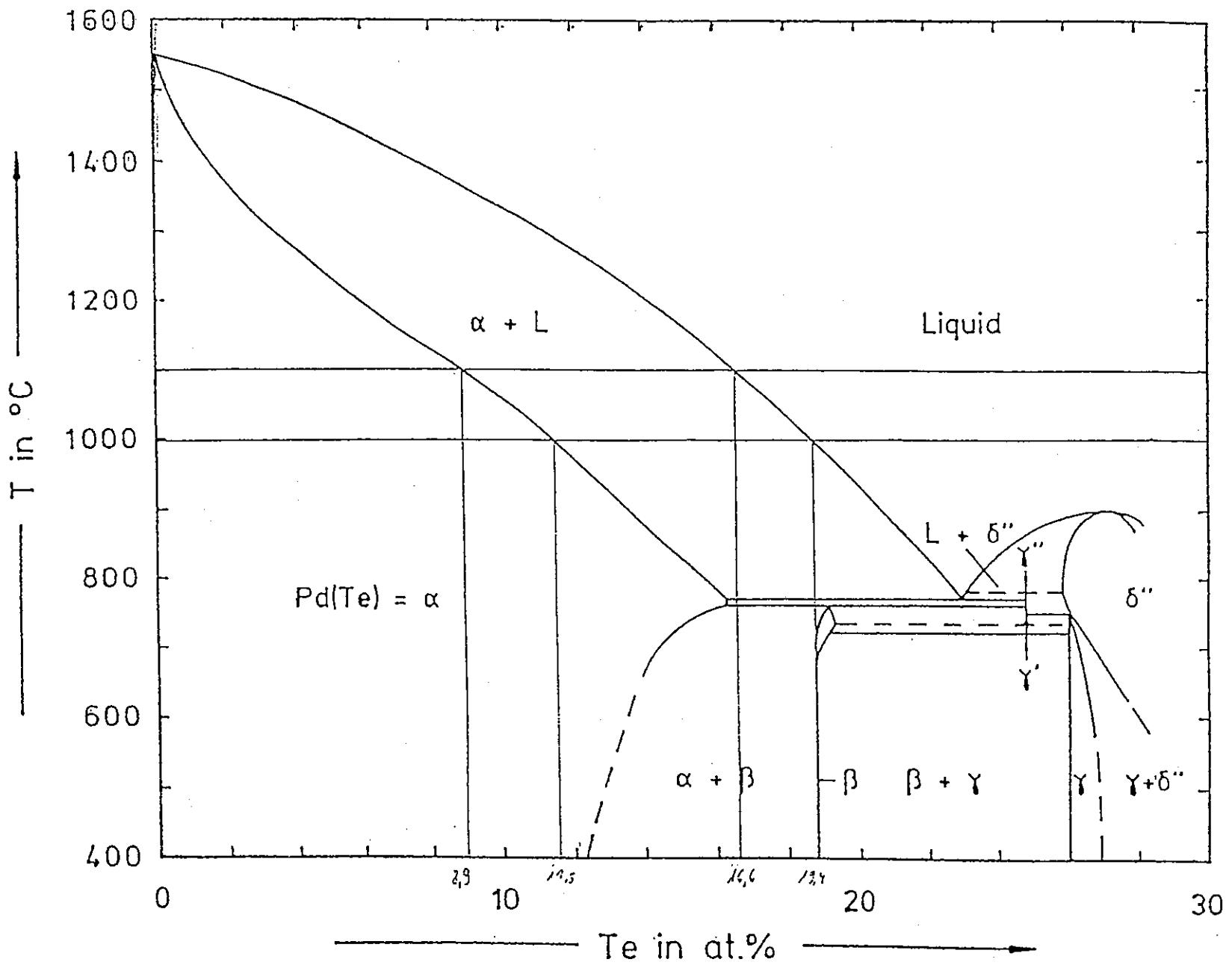
TG [mg] *10⁻¹

Kernforschungszentrum Karlsruhe / INE

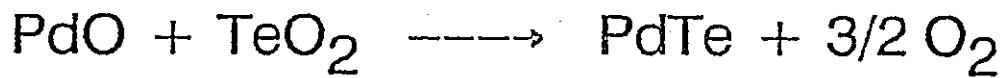


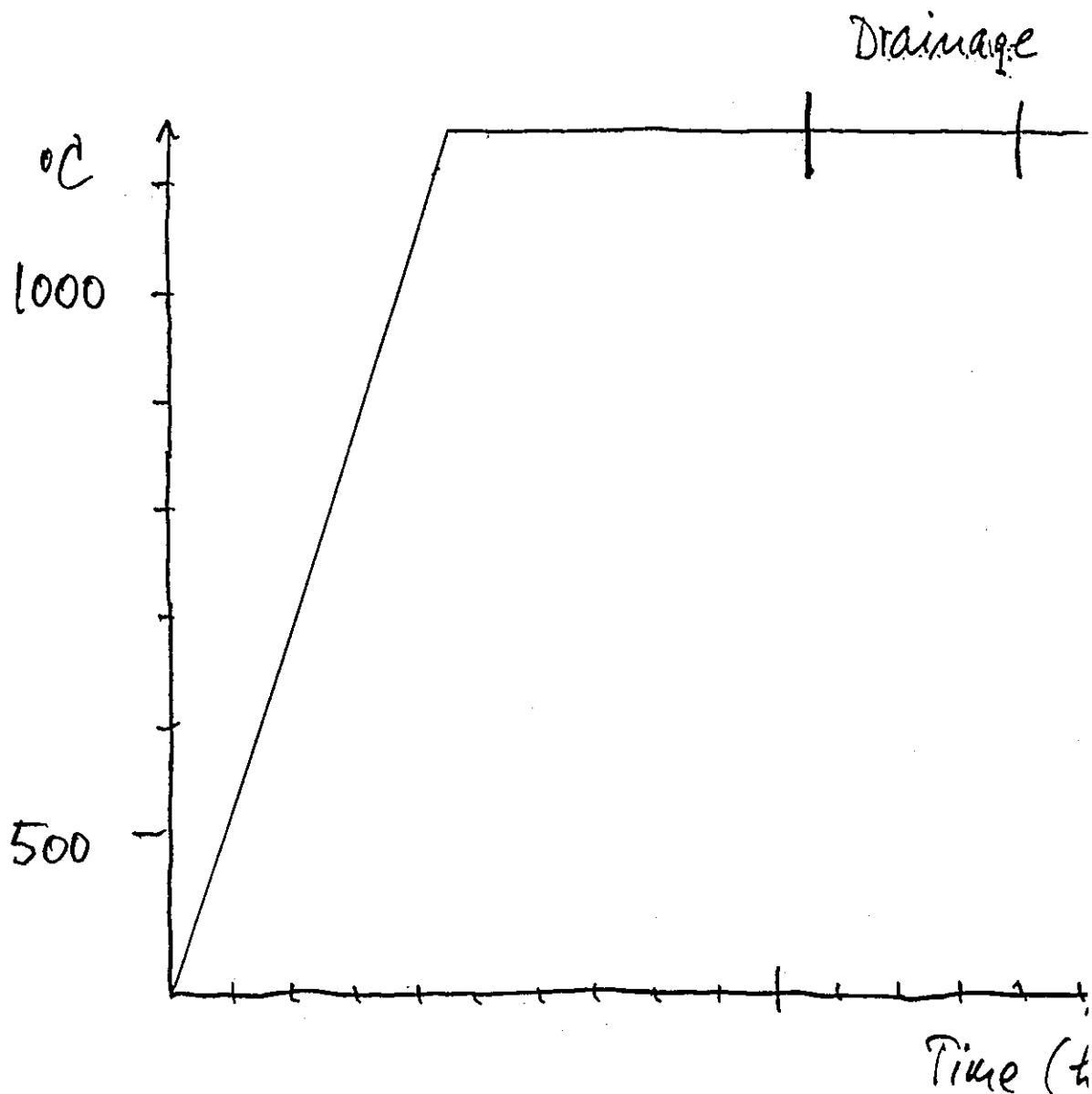
- 161 -

LABORATORY:	INE	SAMPLE:	PdO/Te02	254.4 mg	RANGE: DTA	100.0 uV
OPERATOR:	NM	REFERENCE:	AL203	245.8 mg	RANGE: TG	250.0 mg
IDENTITY No.:	464	ATMOSPHERE:	LUFT	0.0 ccm/min	RANGE: DTG	200.0 uV (3)
DATE:	15.3.89	CRUCIBLE:	AL203	--> SEGMENT 1 /	(10.0 K/min Corr. K3)	



Formation of Palladiumtellurides



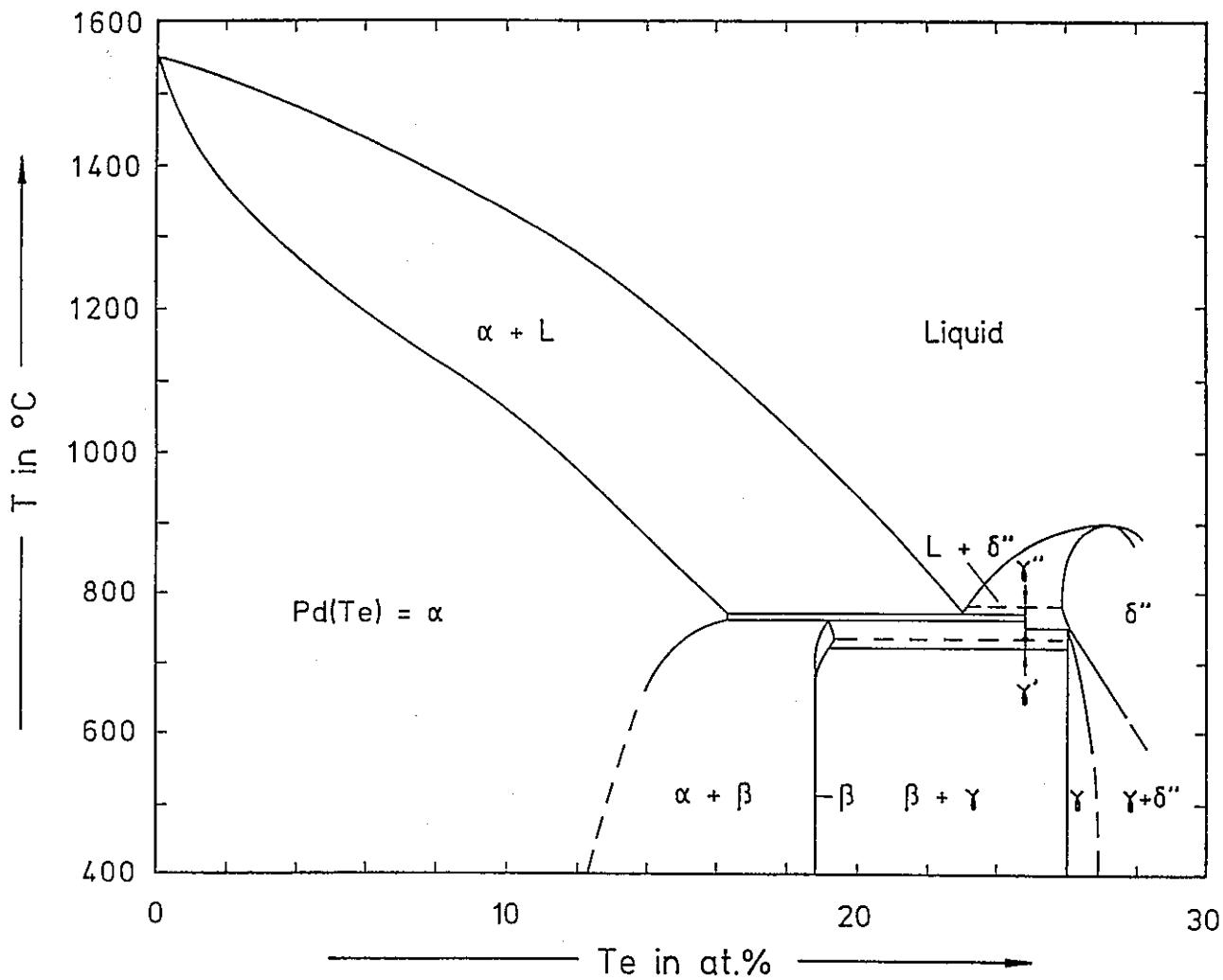


Time Evolution of PM-Phases' Compositions

Composition of platinum metal phases in simulated technical glass products containing Ru and Pd only

INE-No.	Campaign	Canister	Sample	RuO ₂	Pd _x Te _y
1432	D4	15AB	10	Ru _{.985} Cr _{.015} O ₂	Pd _{.84} Te _{.04} O _{.12}
1433	D2	9A	2	Ru _{.988} Cr _{.012} O ₂	Pd _{.86} Te _{.09} O _{.05}
1434	D2	9A	9	Ru _{.988} Cr _{.020} O ₂	Pd _{.785} Te _{.09} O _{.125}

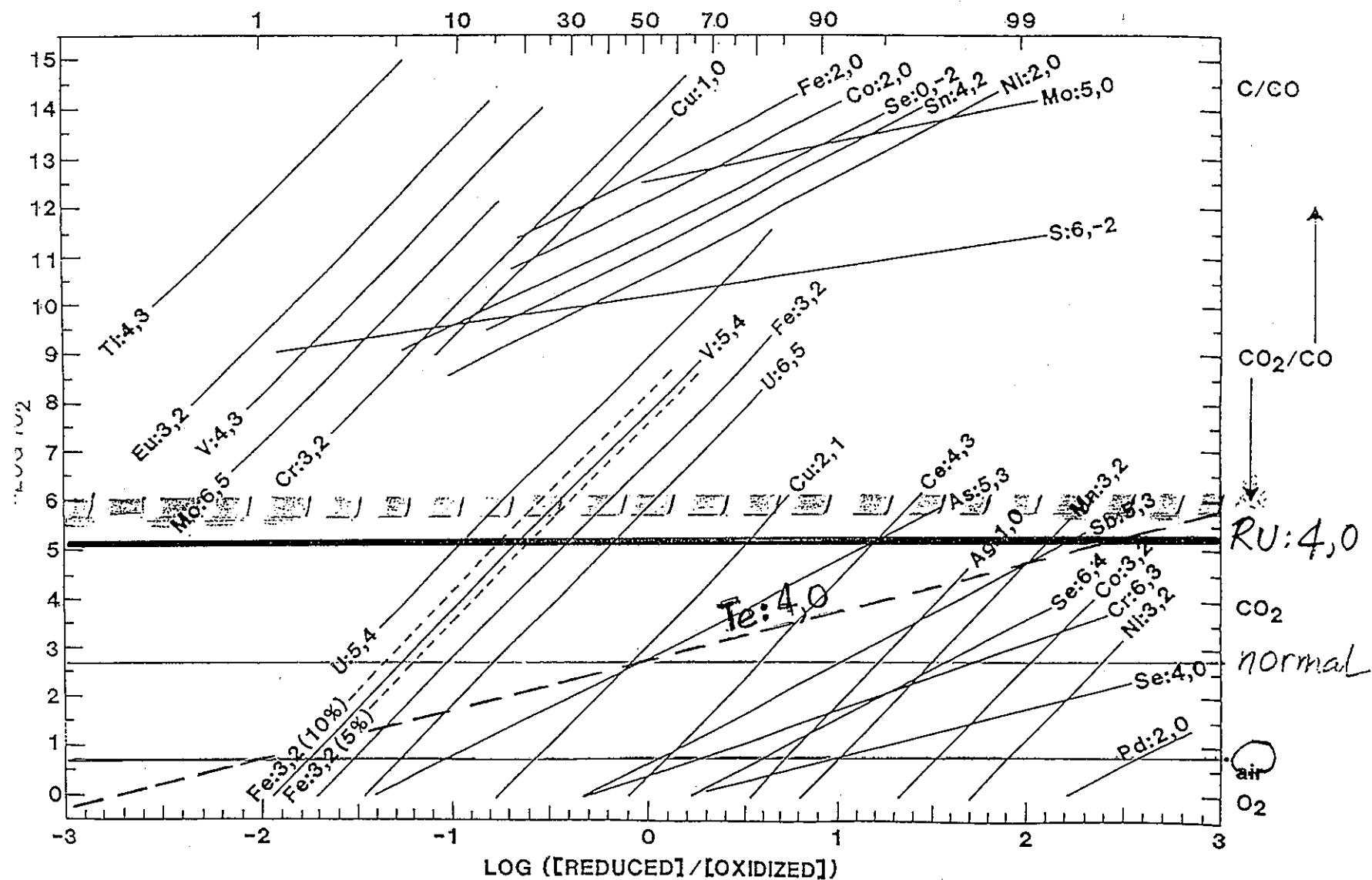
- 166 -

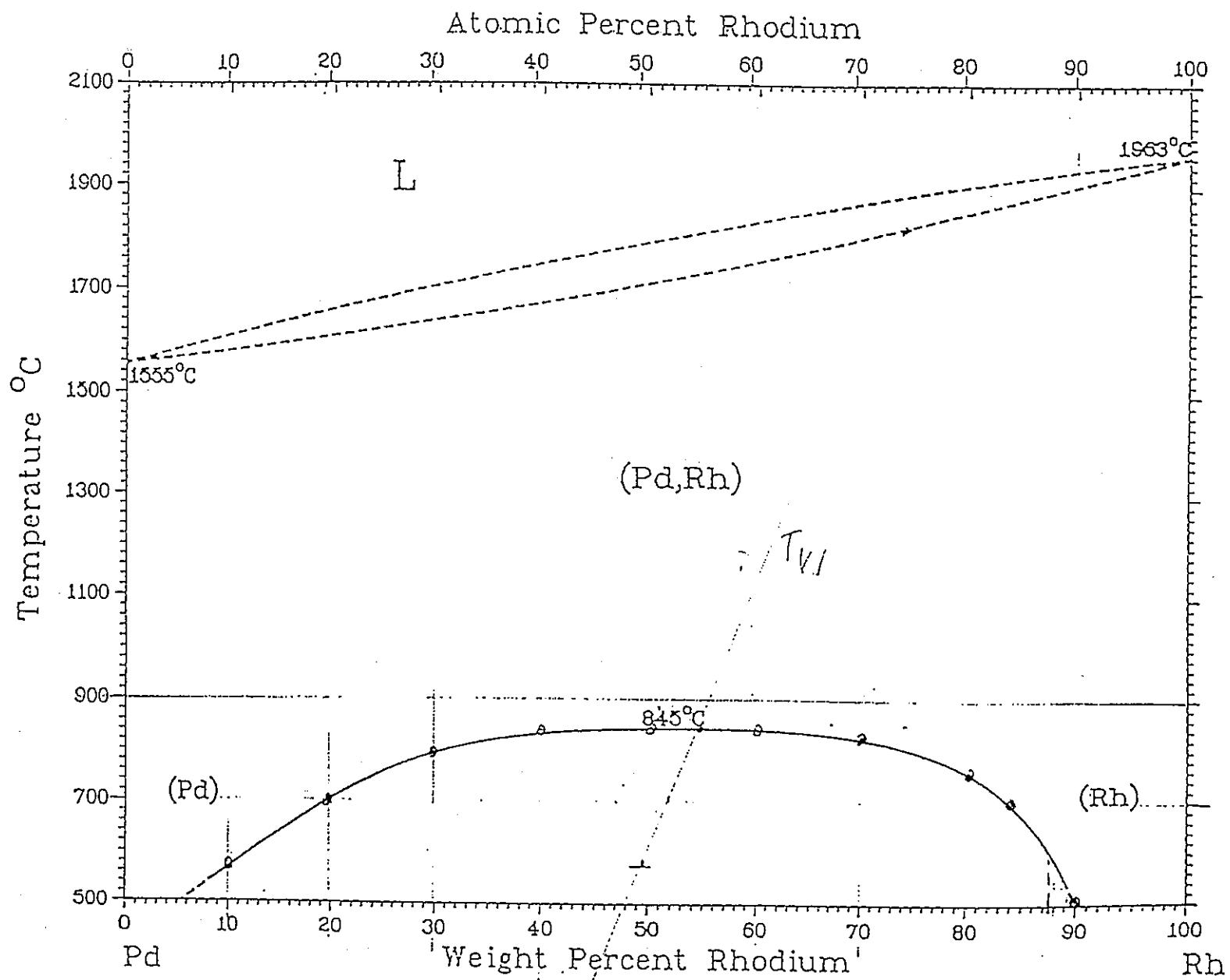


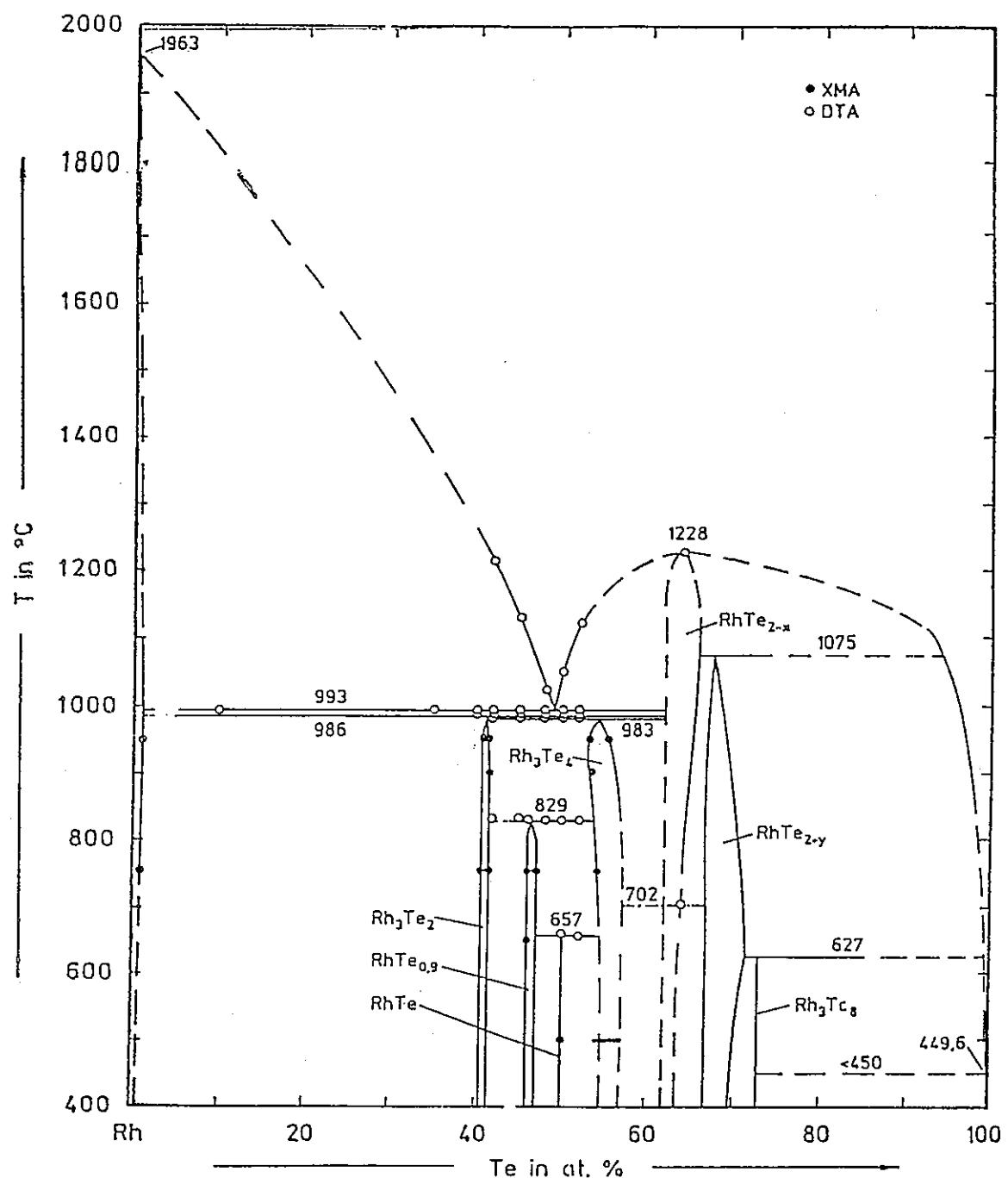
Phase diagram of the palladium - tellurium system up to 28 at.% Te

- L91 -

PERCENTAGE OF REDOX COUPLE IN REDUCED STATE





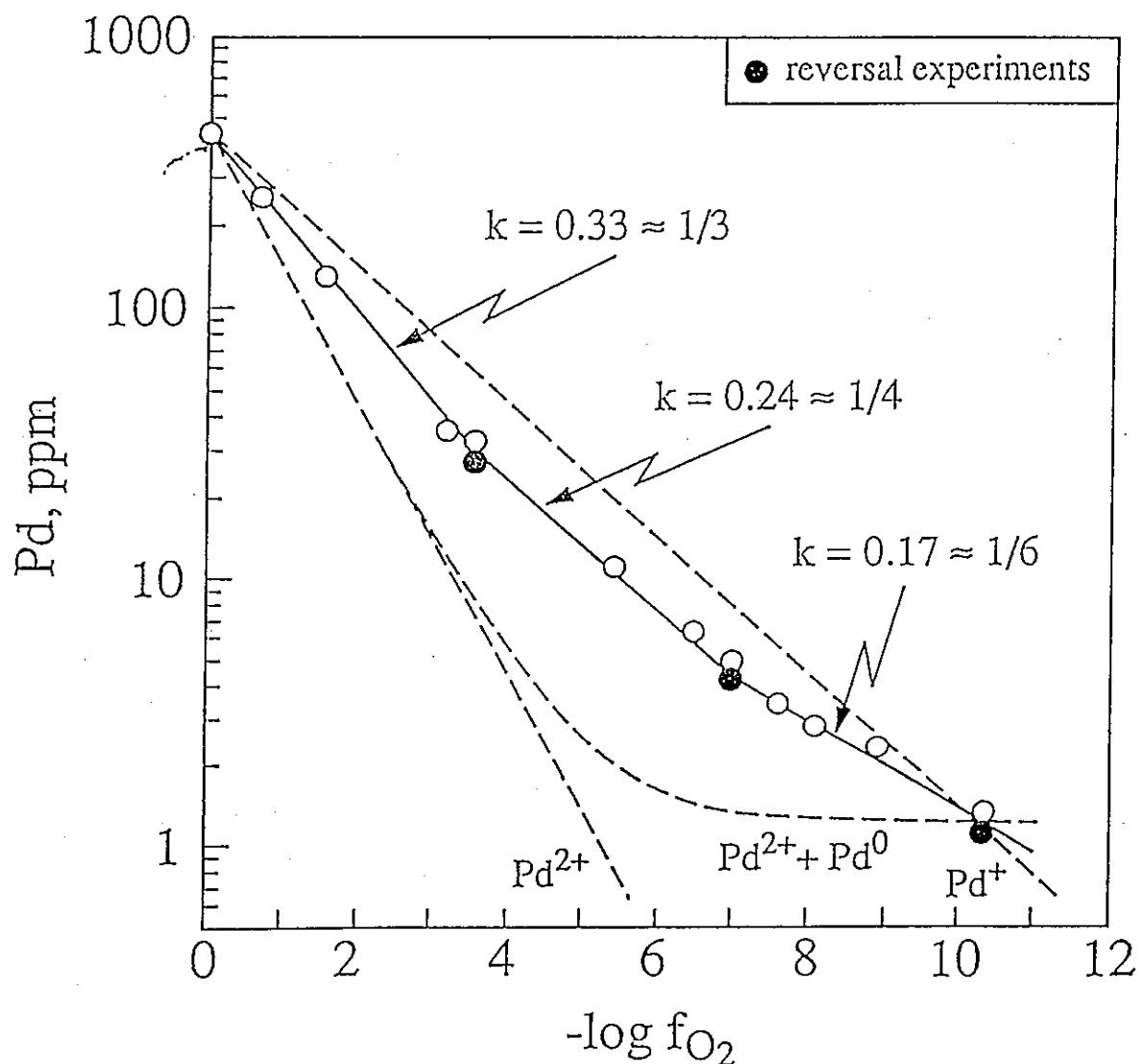


KfK

Phase diagram of the Rh - Te system

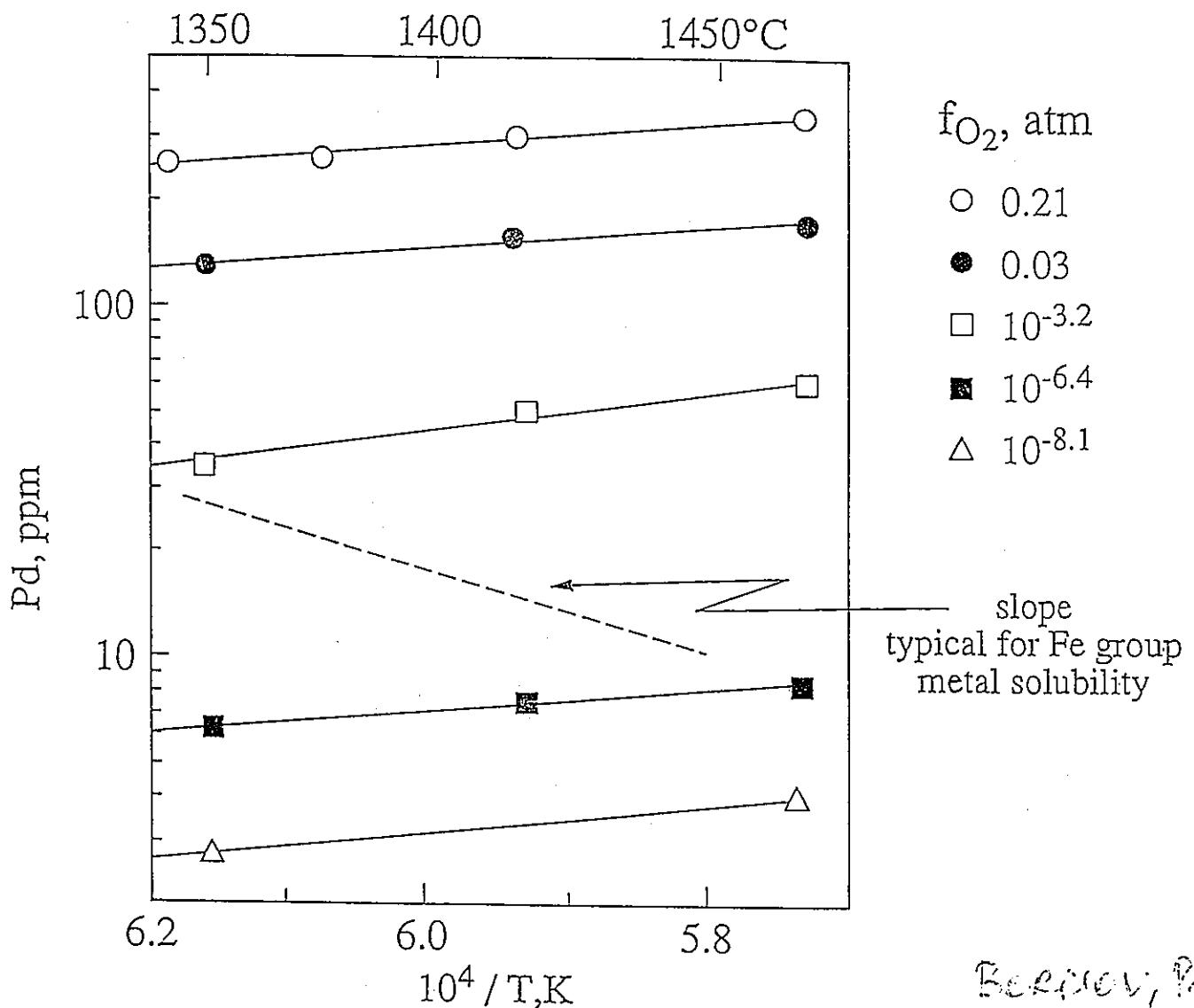
\log (Pd solubility) vs. $\log f_{O_2}$
 $(k$ - slope of correlation)

1350°C, An - Di melt



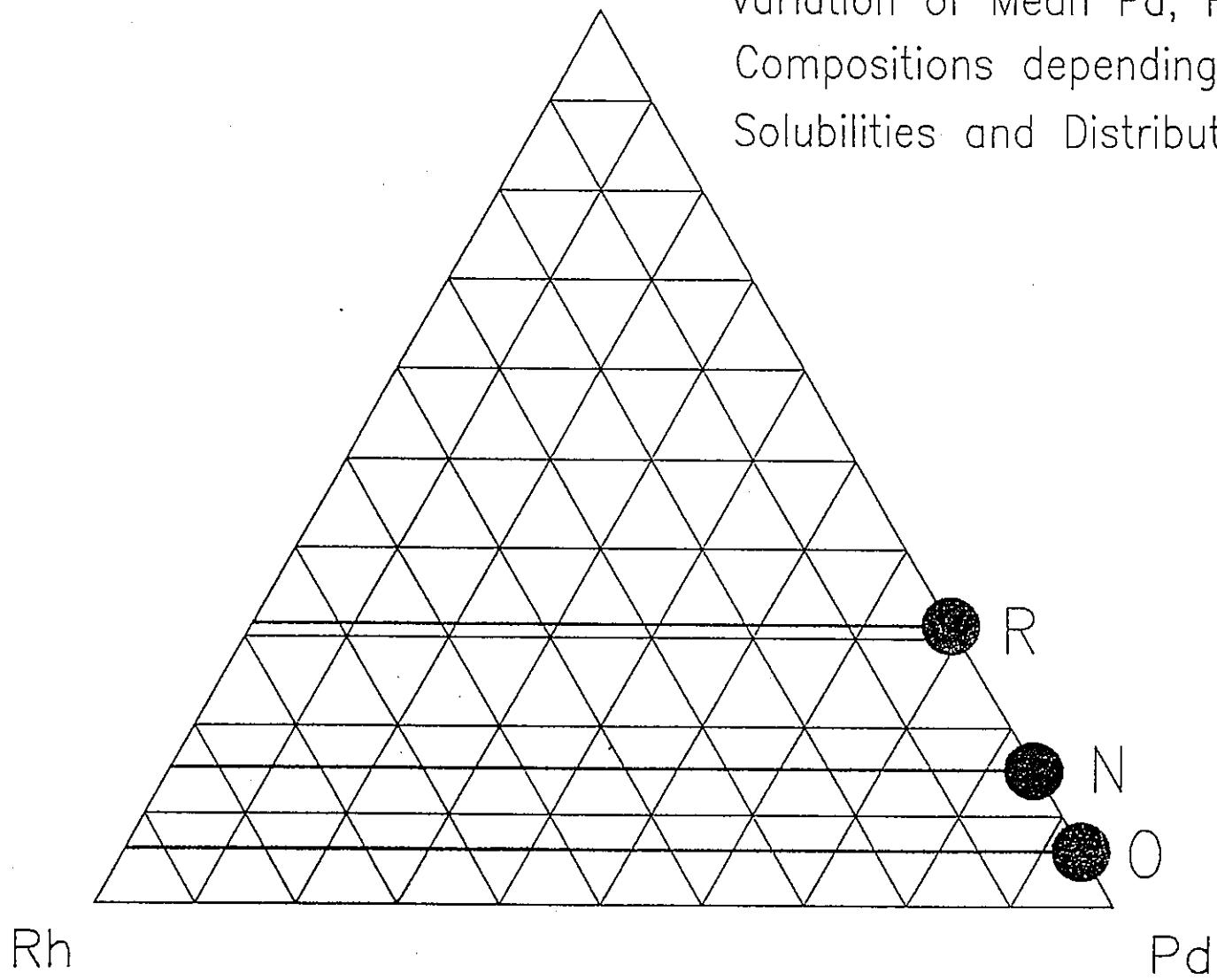
BORISOV, PALME + SPETTEL (1992.)

Pd solubility in An - Di melt:
effect of temperature

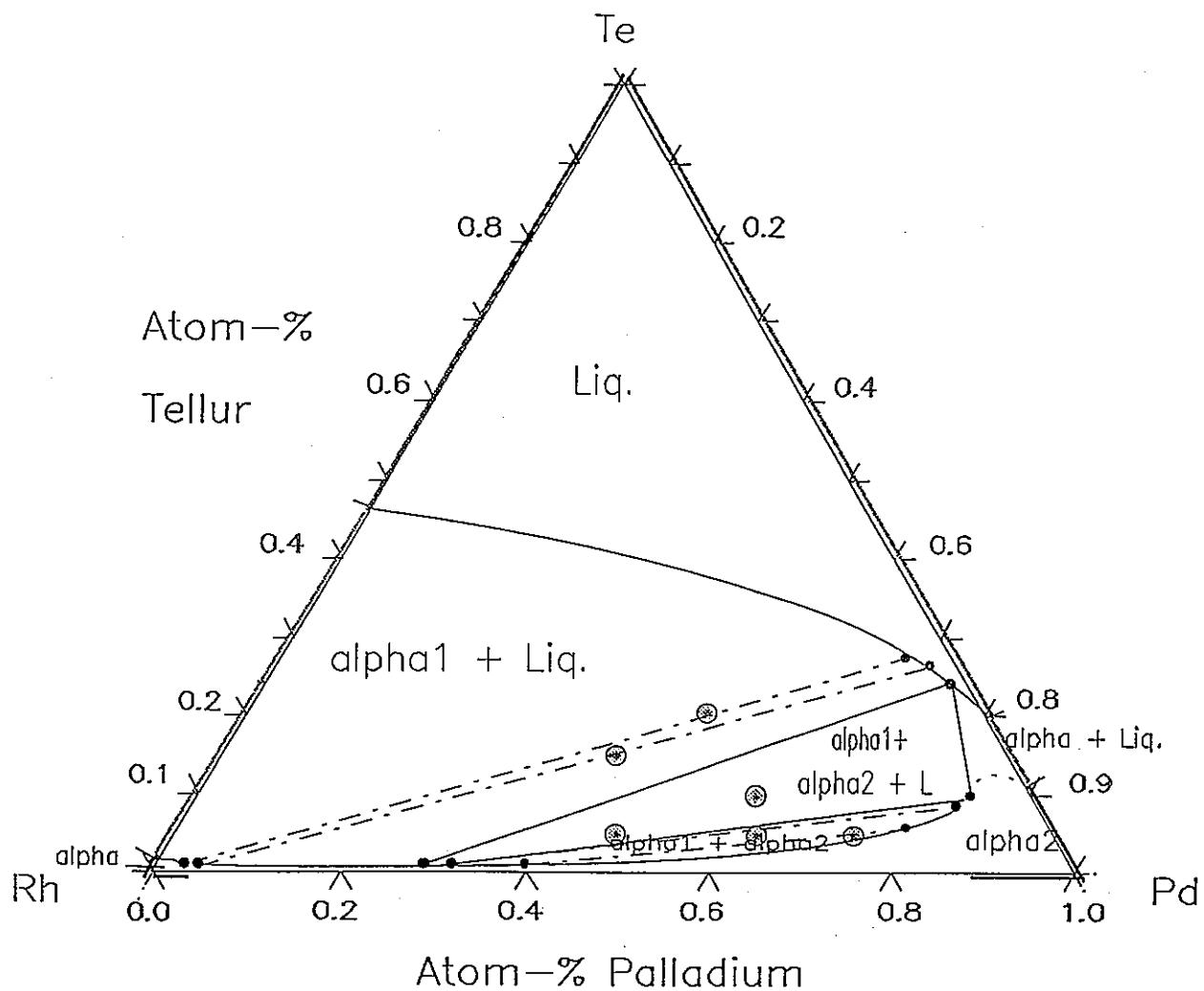


Berisov, PALME + Slette
(1992)

Variation of Mean Pd, Rh, Te-
Compositions depending on $f(O_2)$
Solubilities and Distributions



System Rh-Pd-Te T=1000 °C



LFCM**Experiences on Technical Scale (TS) and Lab. Scale (LS) Campaigns:**

Boundary conditions for runs containing platinum metals (PM)

Elements involved: Ru, Rh, Pd and Te; U omitted

No.	Elements absent	Scale	Campaigns	$f(O_2)$	Phases formed	Remarks
1	--	TS	V 104, 105; W4	N	(Ru,Rh) O_2 ; Pd $_x$ Rh $_y$ Te $_z$	dilute sediments
		LS	most	N	(Ru,Rh) O_2 ; Pd $_x$ Rh $_y$ Te $_z$	dilute sediments
		LS	T16	R	Ru,Rh; Pd $_x$ Te $_y$; (Cr,Fe,Ru,Rh) $_2$ O $_3$	denser sediments
2	Rh	TS	D2	N	Ru O_2 ; Pd $_{x_1}$ Te $_{z_1}$ O $_n$	dilute sediments
	Rh	TS	D4	O	Ru O_2 ; Pd $_{x_2}$ Te $_{z_2}$ O $_m$	dilute sediments
3	Ru	LS	T14	N	Pd $_{x_3}$ Rh $_{y_3}$ Te $_{z_3}$	denser sediments, corrosion
4	Pd,Rh	TS	LEWC P3,P4	N	Ru O_2	denser sediments
5	Te	LS	T17a	N	Ru O_2 ; Pd,Rh;(Cr,Fe,Rh) $_2$ O $_3$	denser sediments

Explanations:

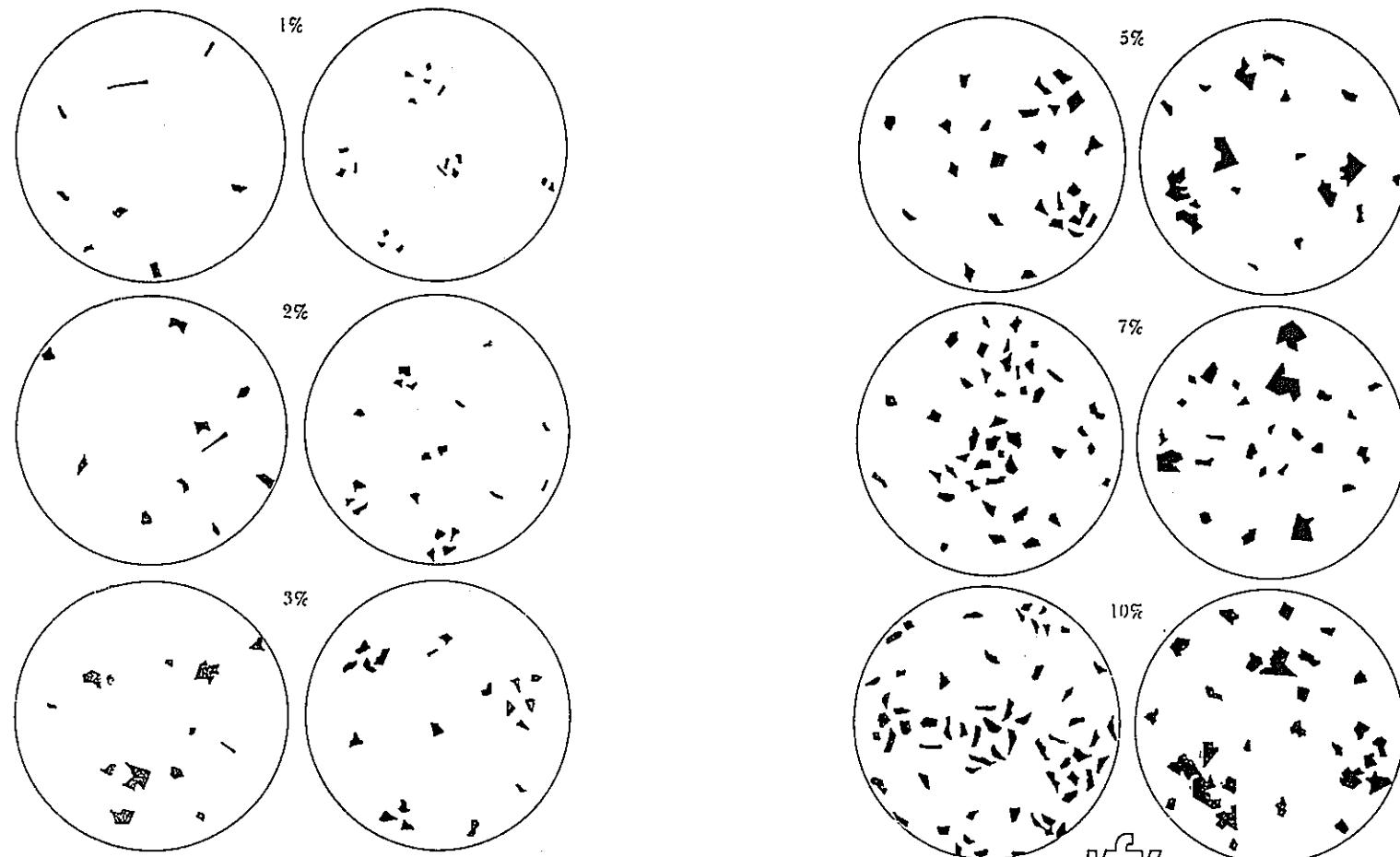
N $\hat{=}$ normal oxygen availability from cold cap reactions
 O $\hat{=}$ bubbling of air through the melt
 R $\hat{=}$ applying SiO as reducing agent



PEF 15

12.3.92

Models for Visual Estimation of Percentage Composition of Rocks



Reprinted with permission from Society of Economic Paleontologists and Mineralogists; originally published by R. D. Terry and G. V. Chilingar, "Summary of 'Concerning some additional aids in studying sedimentary formations by M. S. Shvetsov,'" *Journal of Sedimentary Petrology*, no. 25 (1955): pp. 229-234.



13.3.92

Compacts

Compacts are primary agglomerates of platinum metal compounds $(\text{Ru},\text{Rh})\text{O}_2$ and $\text{Pd}_x\text{Rh}_y\text{Te}_z$ in the glass melt.

Compacts are formed in the cold-cap of a LFCM by thermally induced reactions within the large voids of glass beads' packings as part of the calcine

Basis glass melt percolates through the calcine body thereby slightly expanding it.

Compacts are the flow units in the melt and settle in the field of gravitation.

Compacts represent a collective of colloid particles, collective with respect to the action of gravity as well as to convection

The collective comprises after its formation a varying number of individuals of two kinds:
 RuO_2 solid crystals and liquid $\text{Pd}_{x_1}\text{Te}_{y_1}$ droplets.



PEF 19

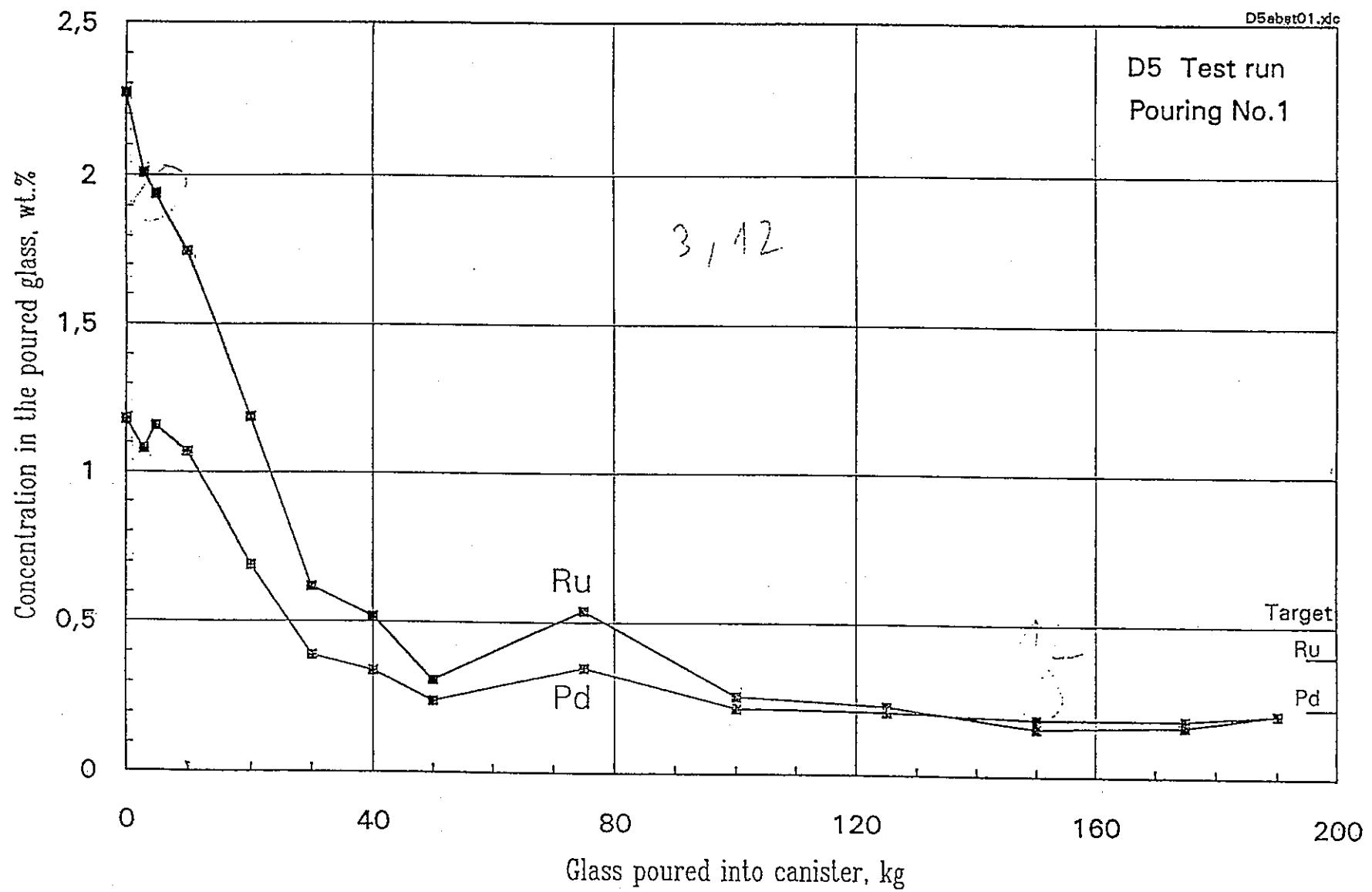
13.3.92
(14.3.89)

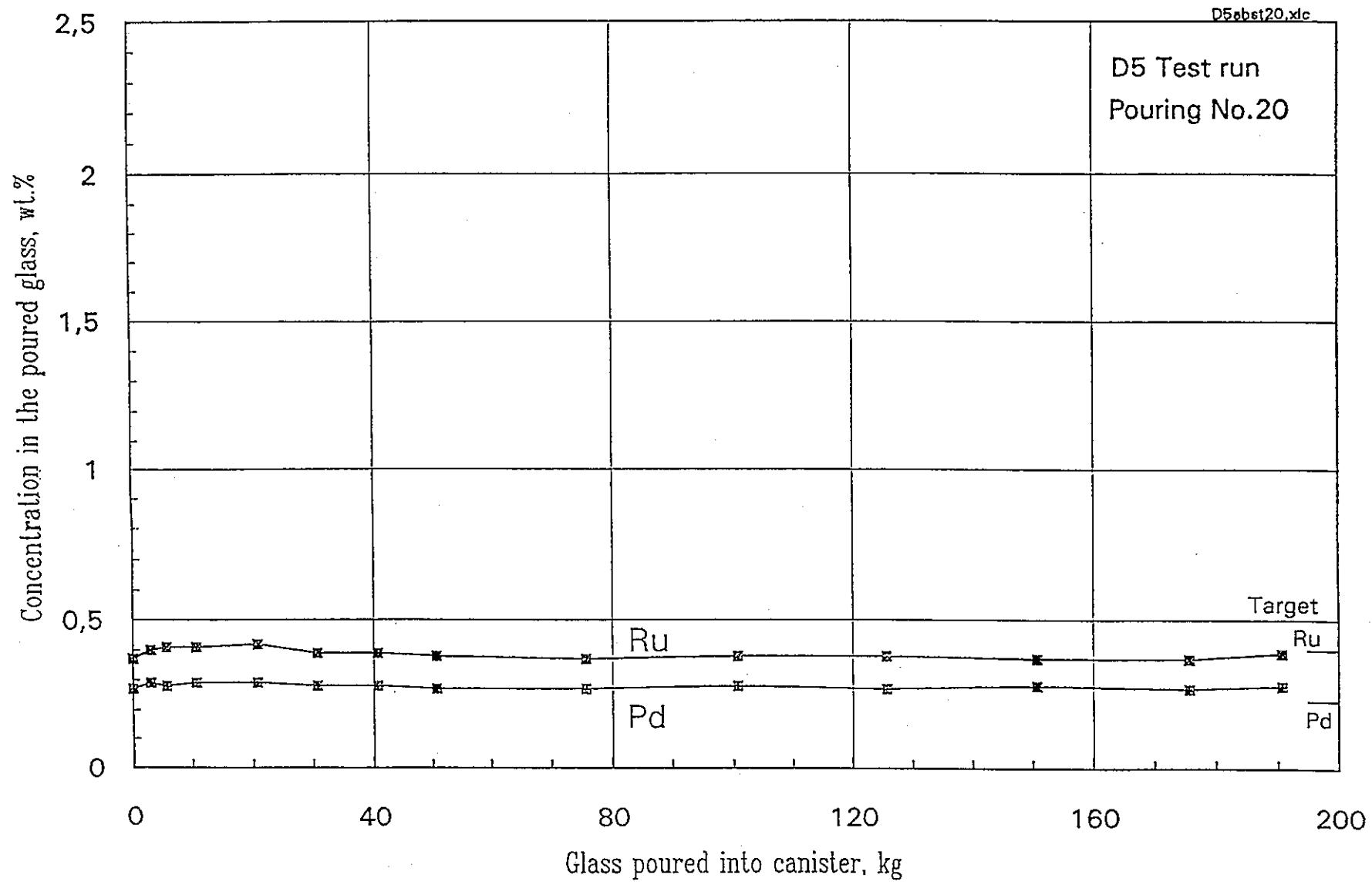
D 2 Features of the Campaign

- Cold cap reactions lead to the formation of "compacts" of RuO_2 and Pd_xTe_y
- Compacts are settling under the influence of gravity
- Dilute sediments will form in the settling chamber
- Volume of sediment is roughly 1/5 of the melt volume released by bottom drain
- Platinum metal phases are at most as old as the draining interval (about 16 h)
- Ostwald ripening and continuous growth determine the particle size distribution within this time interval

D 4 Features of the Campaign

- Cold cap reactions lead to the formation of "compacts" of RuO₂ and Pd_xTe_y
- Bubbling of air prevents settling and does not lead to rapid shear coagulation and apparently not to a floating of platinum metal compounds
- Shear dispersion occurs and leads to a decrease of mean compact size, a steady state between flocculation and deflocculation develops
- Dispersed particles remain in the melter for longer periods of time subjected to continuous growth
- The mean residence time determines mean particle size





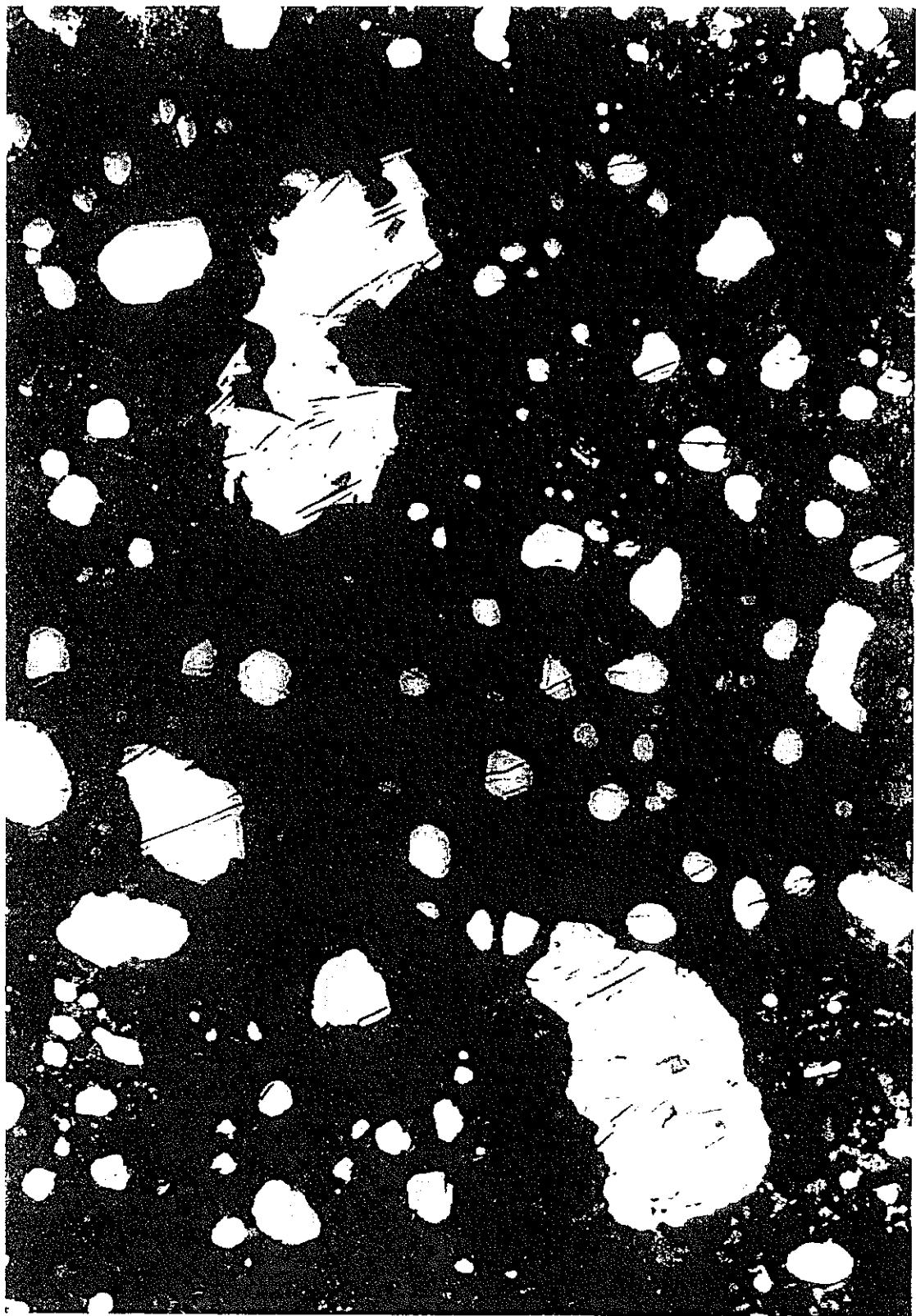
Element: Te

Versuch	D 1	D 2	D 4
Dosiertes HAWC-Simulat	4 900 l	10 300 l	9 630 l
Insgesamt eingetragenes Te	3 822 g	8 053 g	7 511 g
Abgeschiedene Menge im: Rezyklat (in Ofen zurück)	36,04 g	68,28 g	80,7 g
Naßentstauber	14,51 g	- 8,68 g	ca. 16 g
Kondensator	7,86 g	5,74 g	333,9 g
Strahlwäscher	17,74 g	13,38 g	151,27 g
NO _x -Kolonne	1,09 g	0,75 g	14,94 g
Insgesamt abgeschiedene Menge:	41,2 g	11,19 g	516,11 g



PE 23

10.10.91

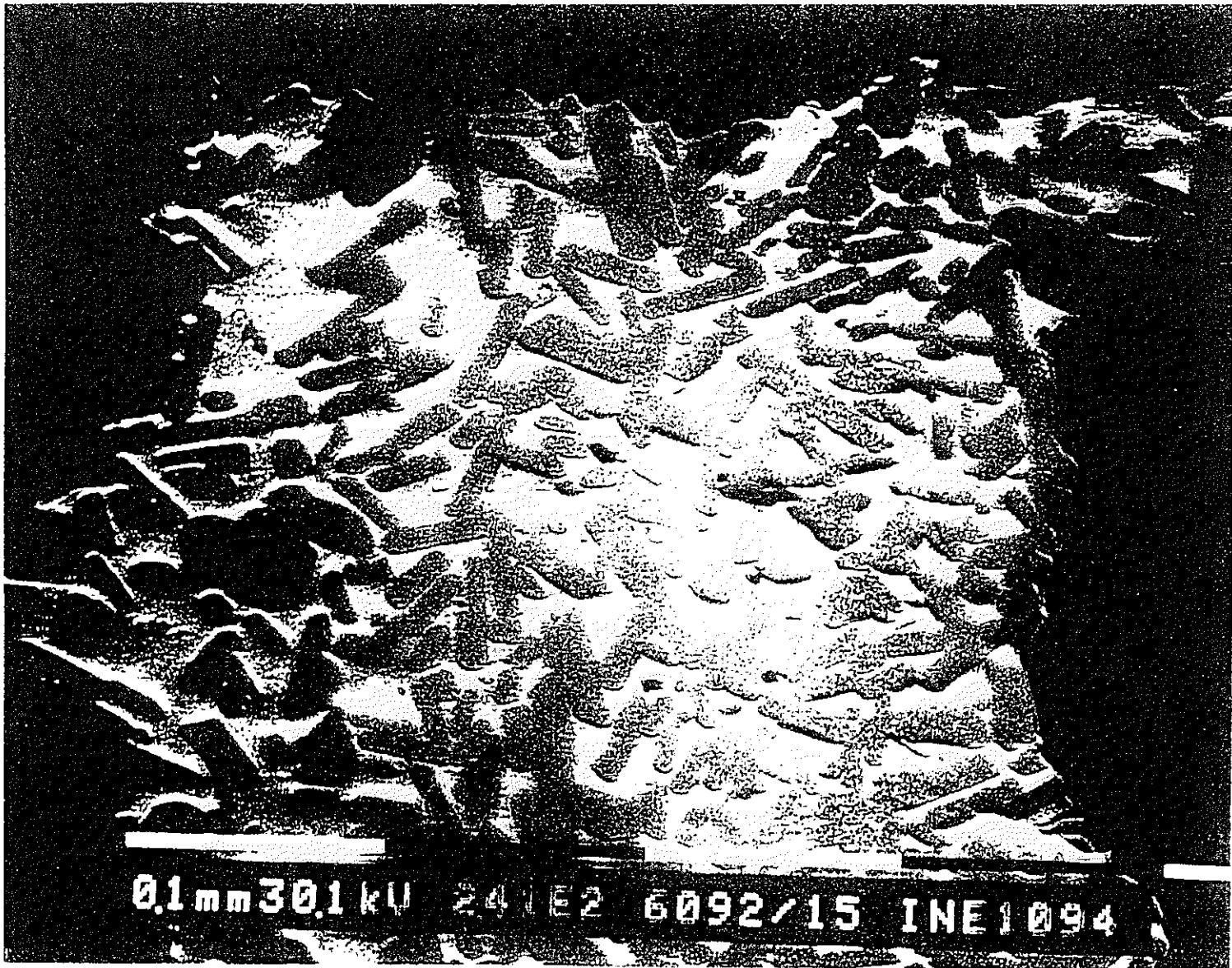




014030100 845E2 0614/00 LINE 1467

T16 - Kokille K32/91 Probe 7/2

PNC PN8600 93-003





D2

625^x



625^x

O

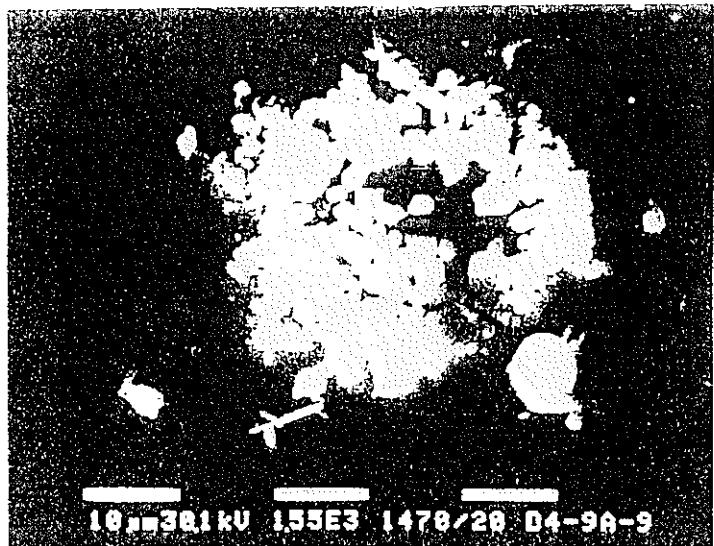
O↑

D ↗
Tropfenform
und
Kristalliform

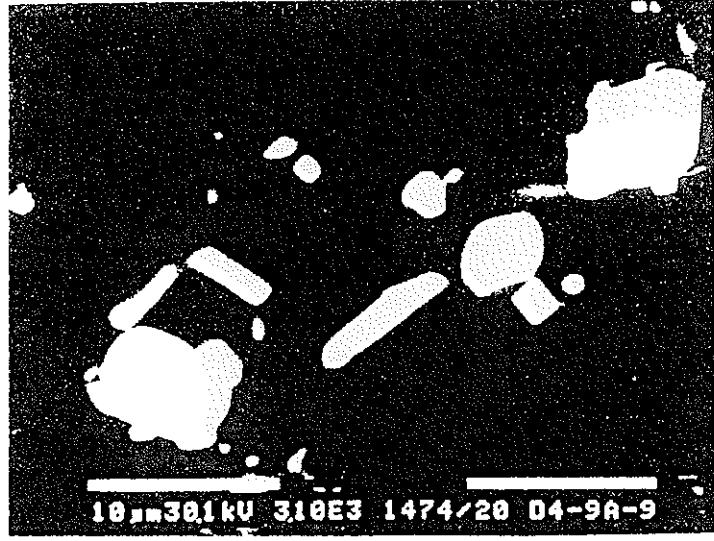
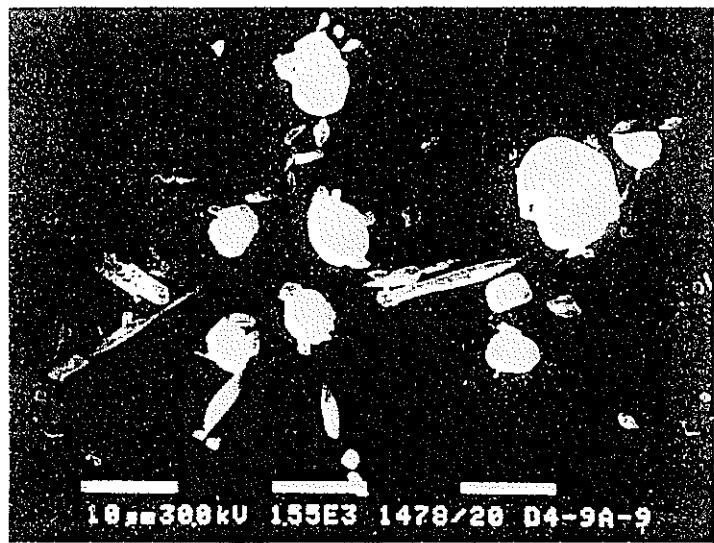
vom Pd₉₀Tc₁₀



625^x



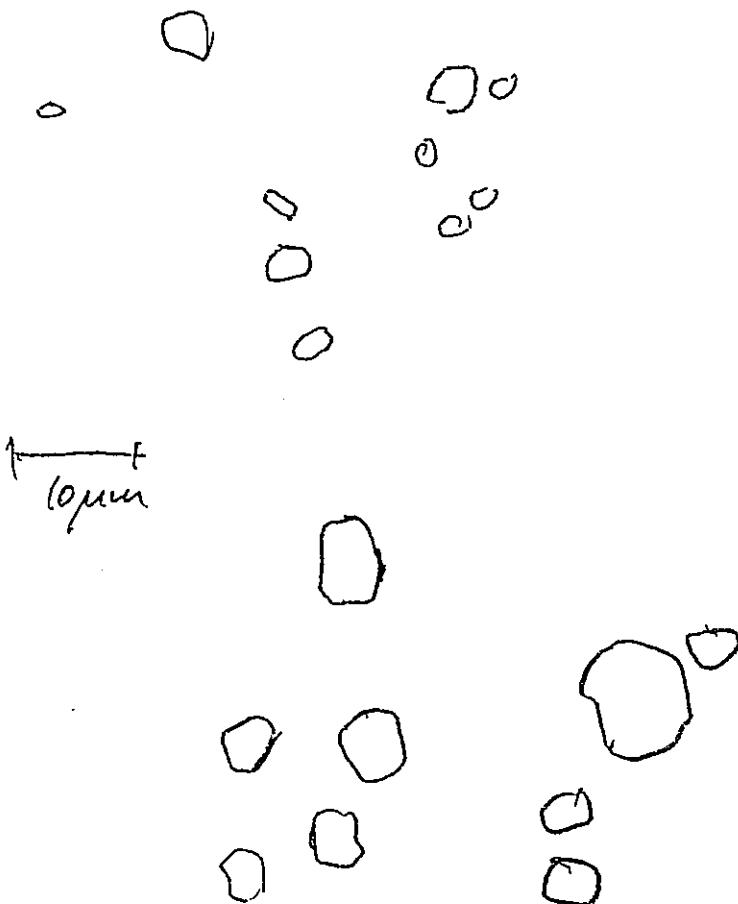
D4



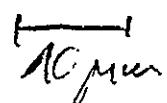
93.5% P2Y 61.2% GPC

D4

D2



D4



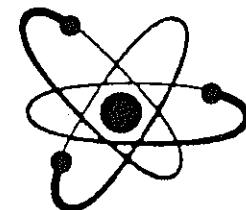
7.4 PNC発表OHP

Melter and Process Operational Experiences with Noble Metal Elements

Prepared for

The 11th Annual KfK-PNC Meeting on
High-Level Waste Management
November 23-25, 1992

Power Reactor and Nuclear Fuel
Development Corporation



PROGRESS IN A MELTER TECHNOLOGY IN PNC OVER A PAST YEAR(NOV. 1992)

(1/3)

Design, construction and operation of large-scale melter

- Schedule
 - Structural design and construction were finished in Sep. 1991
 - operation is executed Sep. 24~Nov. 29 , 1991
- Design features
 - design phylosophy is based on TVF melter
 - melting surface area : 2.2 m²

(2/3)

Mathematical Modeling

- comparison with operation of Mock-up test melter
- comparison with experiment of physical modeling

- 191 -

Physical modeling

- study on flow characteristics in the melter cavity
- provide the experimental data for the verification of mathematical modeling

(3/3)

Melter dismantling test

-dismantling test for metallic casing elements

by plasma torch

-development of positionning tool for torch

-fabrication of remote dismantling test

installations(underway)

-remote dismantling of radioactive melter in CPF

Engineering approach to noble metal elements

- Full-scale operation of melter with flat bottom (1982)
 - precipitation of noble metals
 - affect the temperature distribution
- Test of small-scale melters with sloped Floor (1985) · · · · · DOE/PNC(1987)
 - bottom drain
 - 45° sloped floor
- Verification of sloped floor in an engineering scale melter (1986) · · DOE/PNC(1987)
- Demonstration of sloped floor and operational technique(1990) · · · · DOE/PNC(1991)
 - in long-term operation of full-scale melter
 - structure :bottom drain & 45° sloped floor
 - operation :control of electrode power to keep the bottom area at lower temp.
- Demonstration of the strategy to noble metals in larger-scale melter(1991)

CONTENTS

- 1. Summary of Mock-up III Melter Operation**
- 2. Noble Metal Problem experienced in Mock-up III Melter**
- 3. Melter Operation by Bottom Temperature control**
 - (1) Operation Method**
 - (2) Effect during Feed Operation**
 - (3) Effect during Idling**
- 4. Influence of Bottom Temperature on Noble Metal Discharge**
- 5. Effect of Rh on Noble Metal Discharge**
- 6. Conclusions**

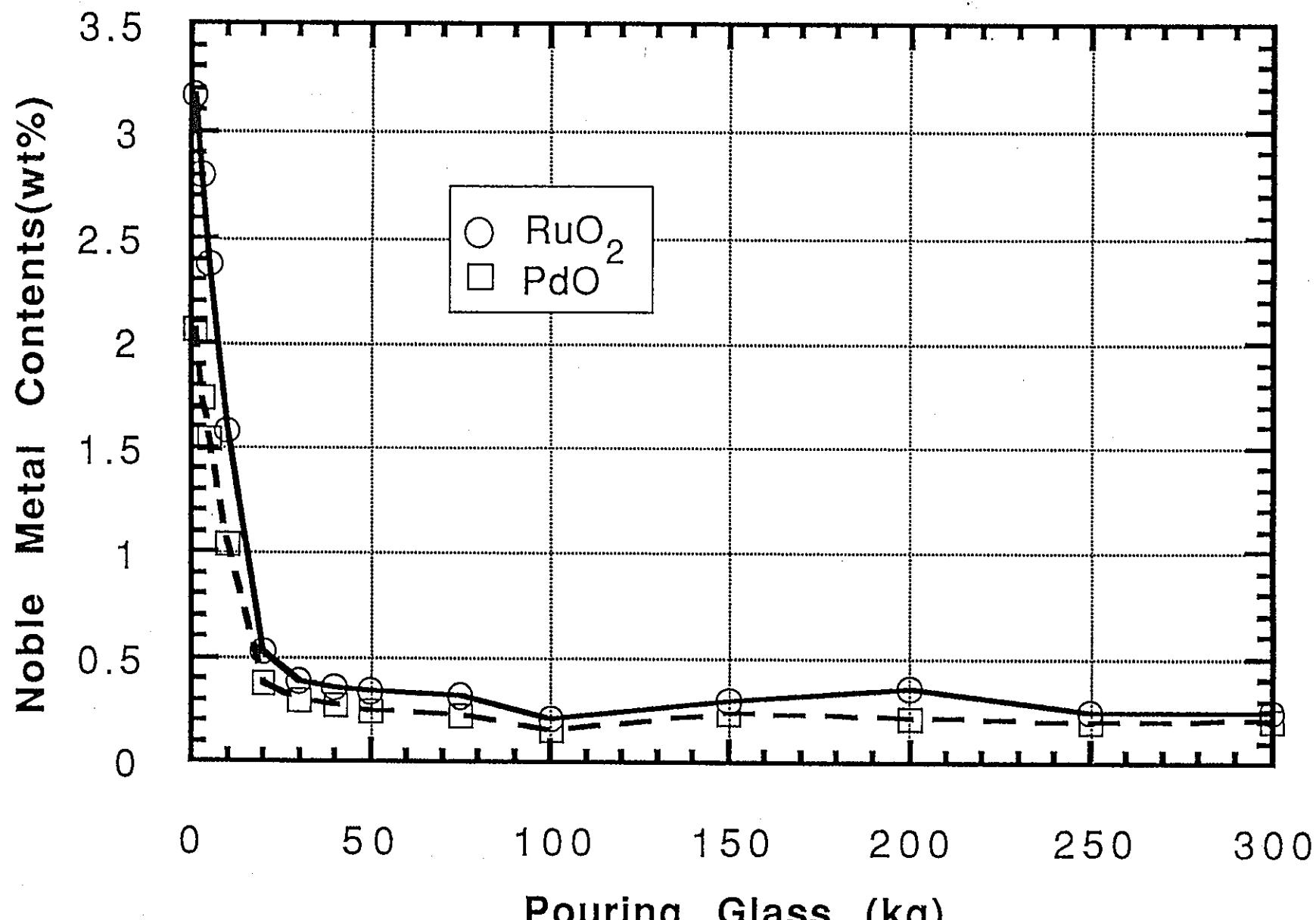
SUMMARY OF MOCK-UP III MELTER OPERATION WITH NOBLE METALS

PNC PN8600 93-003

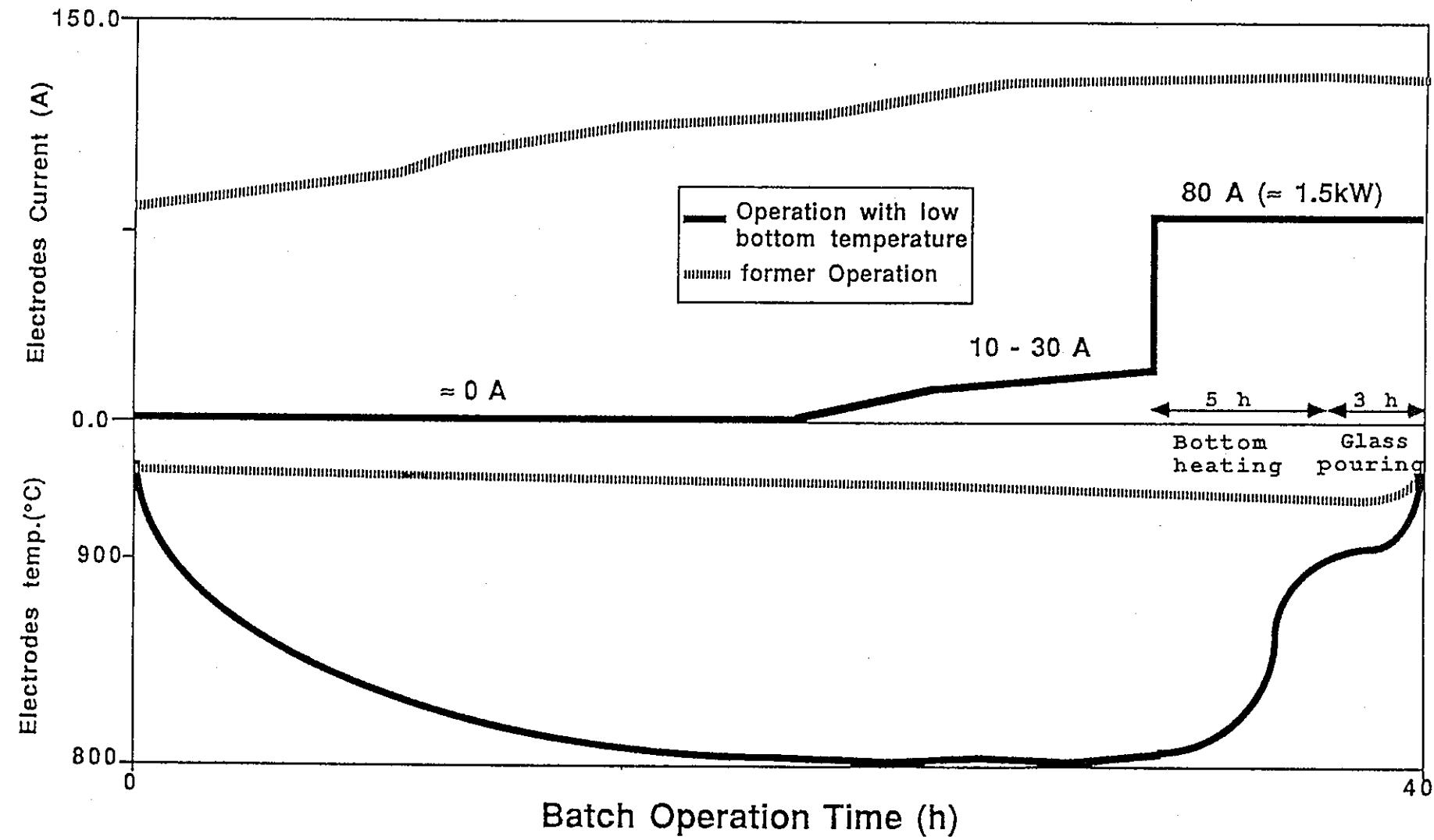
SUMMARY OF MOCK-UP 3 MELTER OPERATION WITH NOBLE METALS

ITEM \ RUN NO.	2 0	2 1	2 3
PERIOD	1989.6.5~7.14	1989.11.13~12.18	1990.5.21~7.30
PRODUCED GLASS & CANISTERS (300 kg/canister)	5.6 ton 19 canisters	4.5 ton 15 canisters	10.3 ton 35 canisters
N O B L E	FEED AMOUNT (kg)		
RuO ₂	4 0 . 8	4 1 . 6	9 3 . 6
PdO	2 2 . 9	1 7 . 7	3 7 . 3
Rh ₂ O ₃	0 . 7	1 . 3	9 . 3
M E T A L S	CONTENT IN GLASS (wt%)		
RuO ₂	0 . 8 4	0 . 8 4	0 . 8 4
PdO	0 . 5 3	0 . 3 7	0 . 3 7
Rh ₂ O ₃	0 . 1 2	0 . 1 7	0 . 1 7

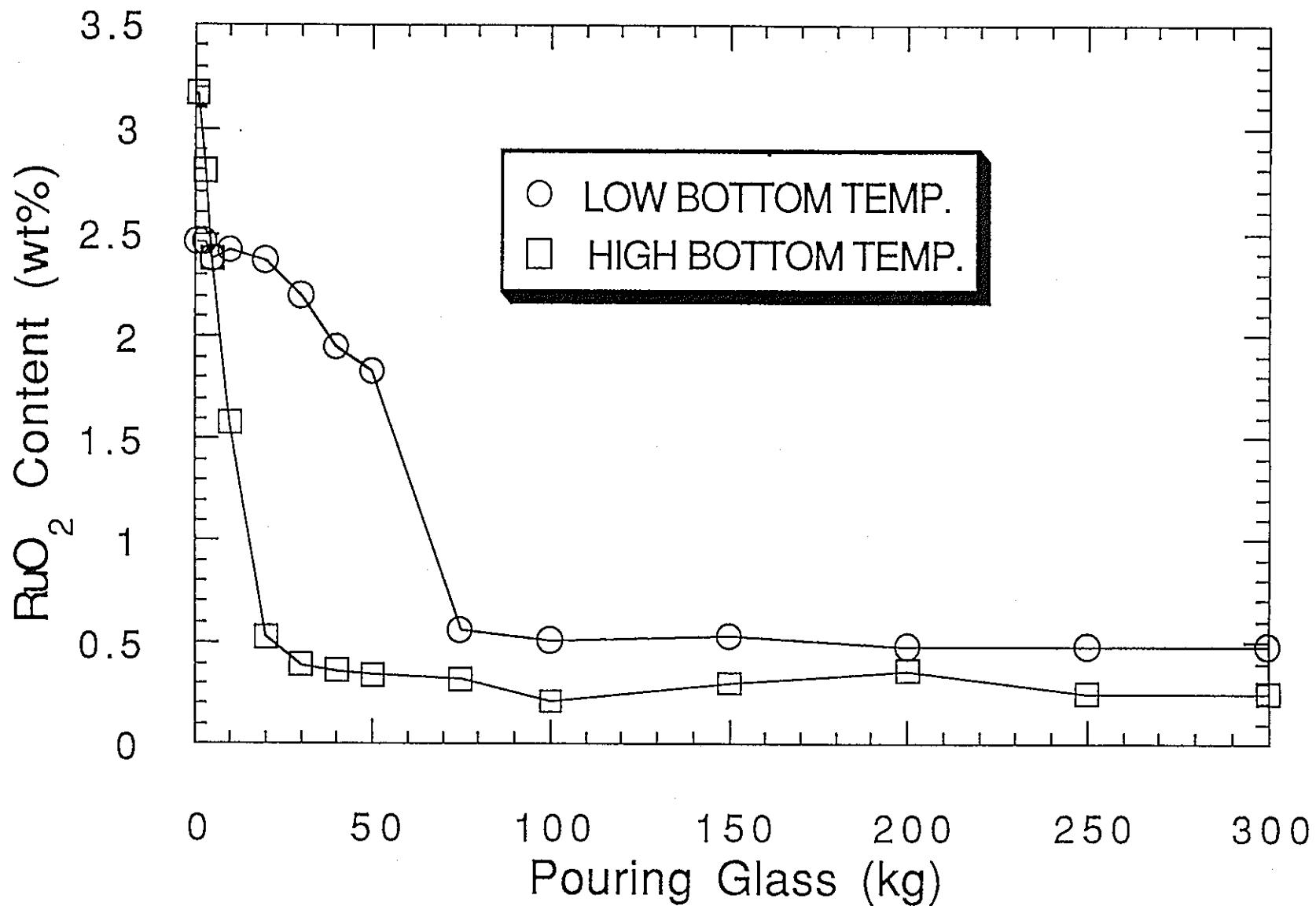
- 197 -



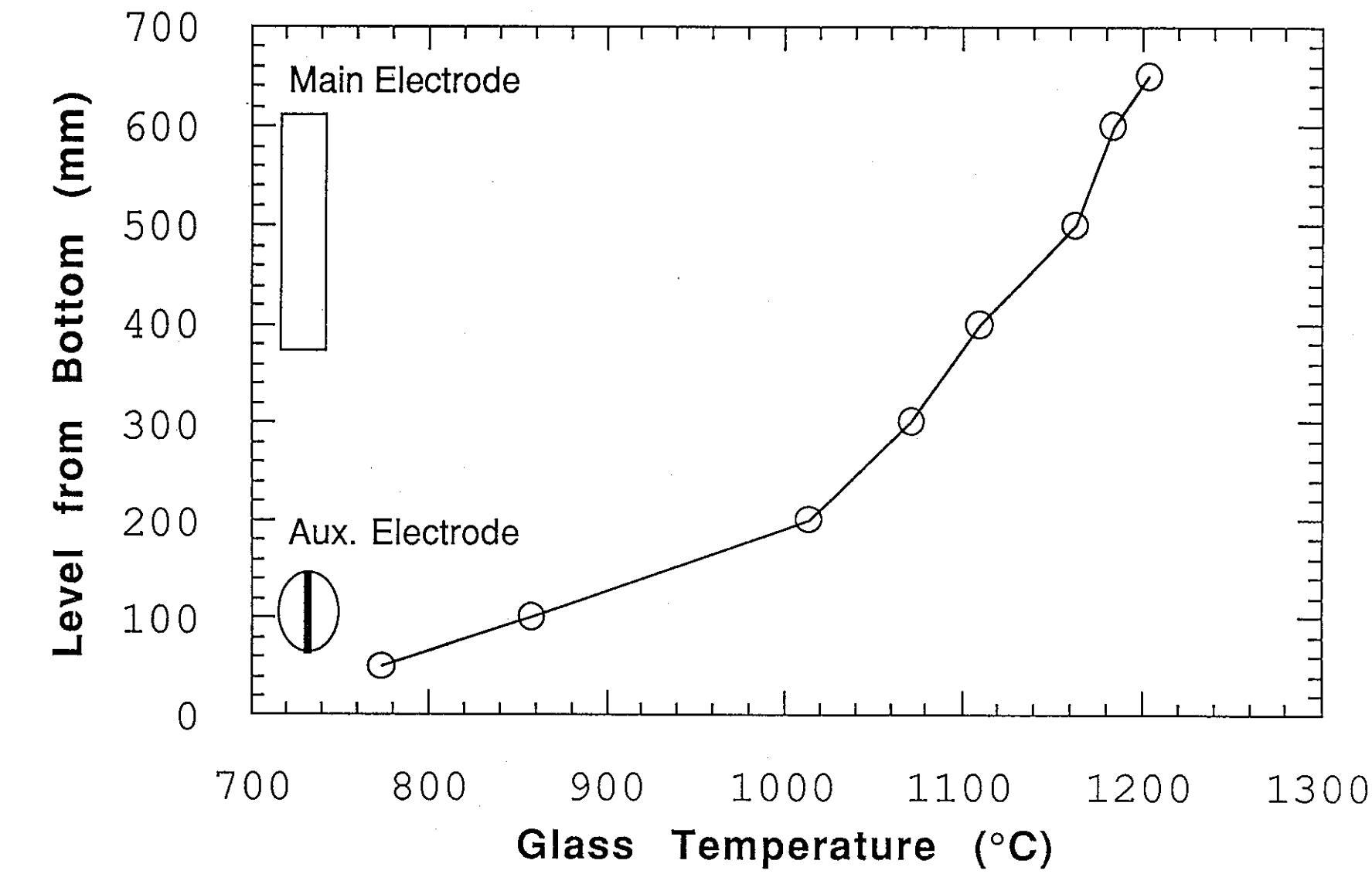
Noble Metal Contents in High Bottom Temp. Mode



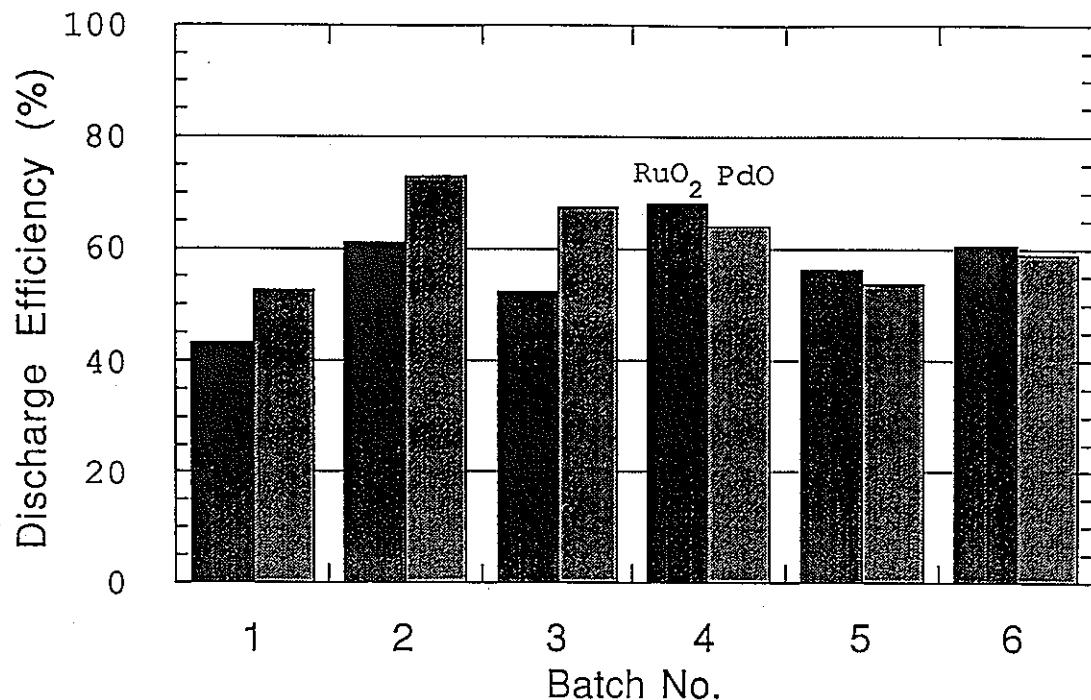
Operational Difference in Controlling of Melter Bottom Temperature



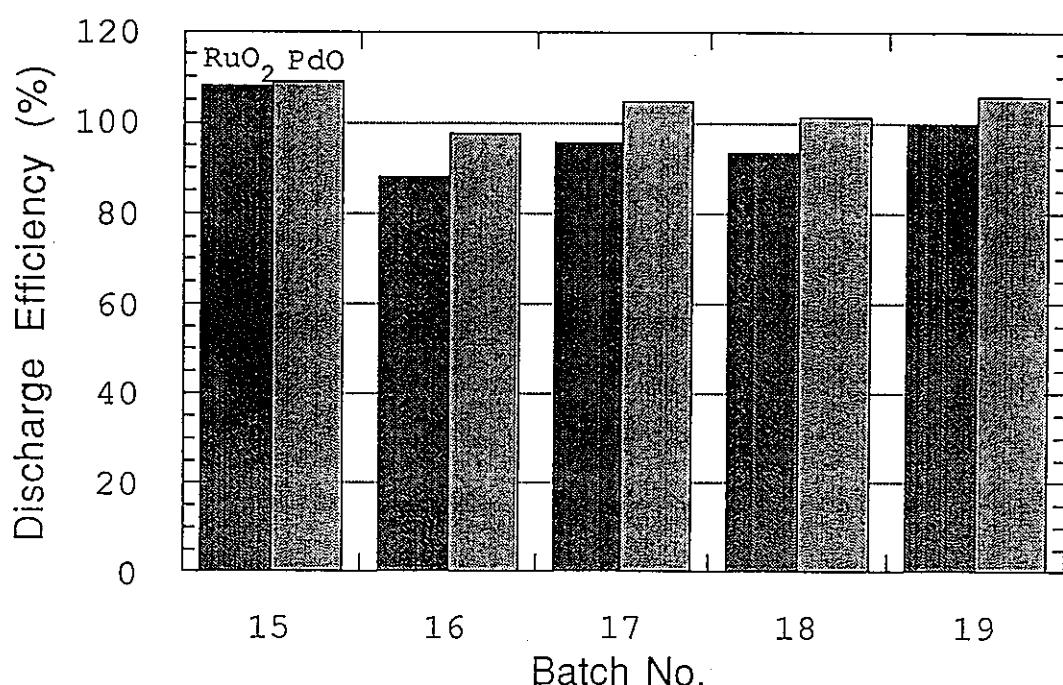
Effect of Operation Method with low Bottom Temperature



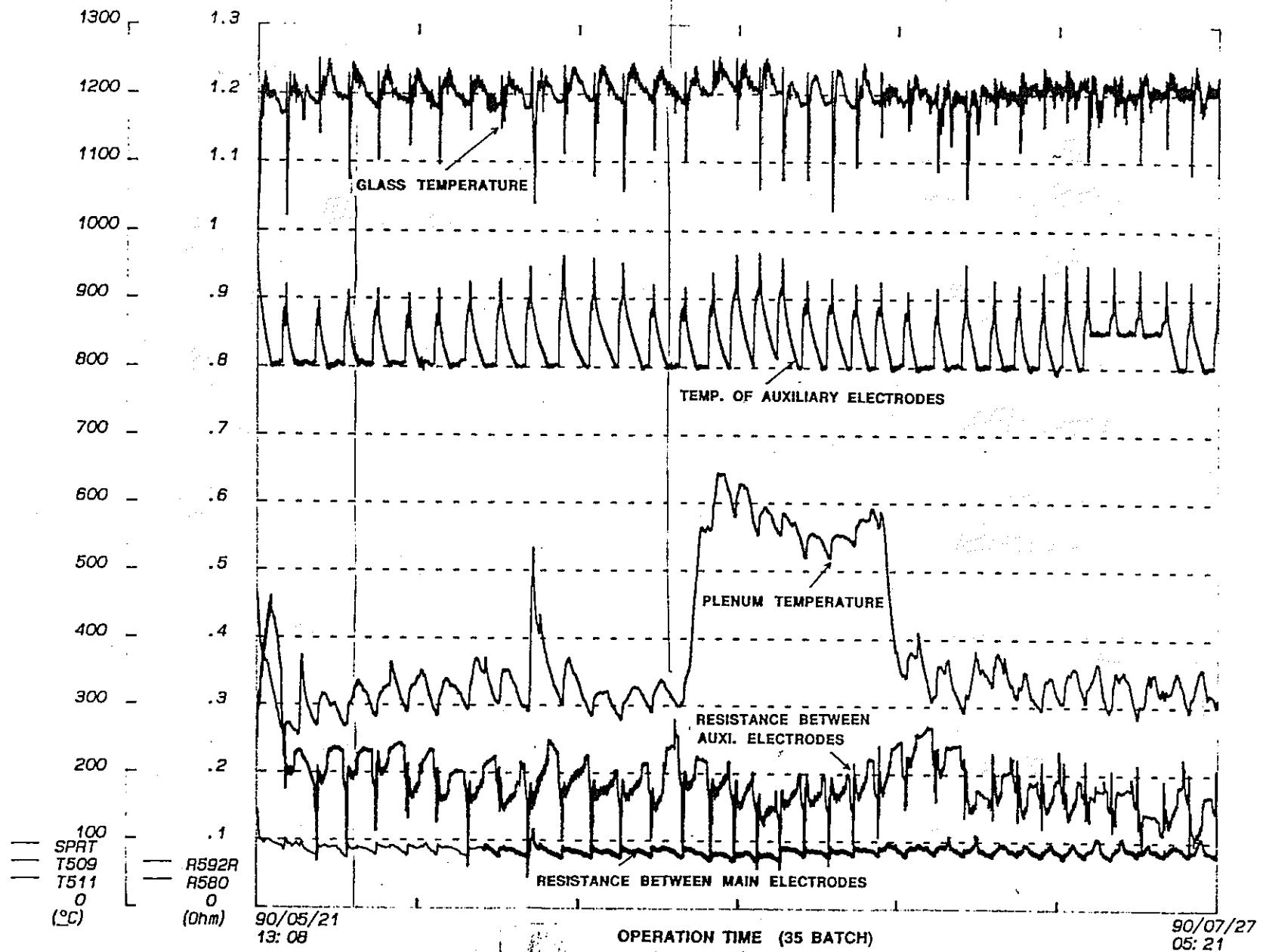
Temperature Distribution in Melter with Low Bottom Temp. Mode



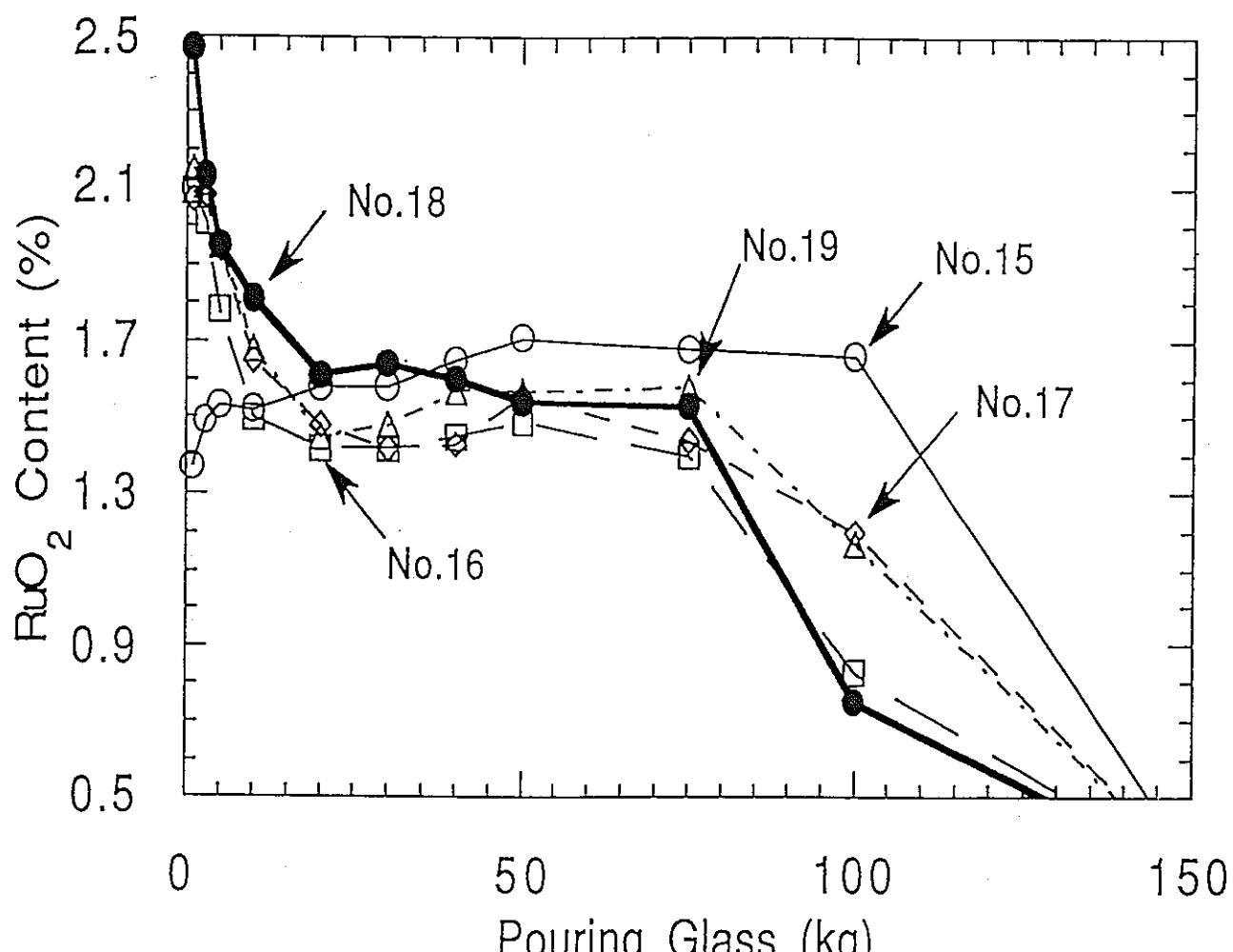
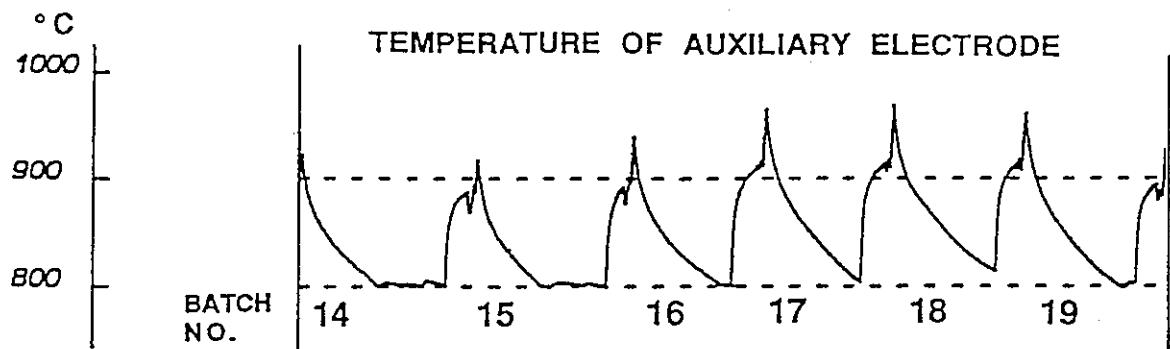
Discharge of Noble Metals under High Bottom Temperature of 920-950°C



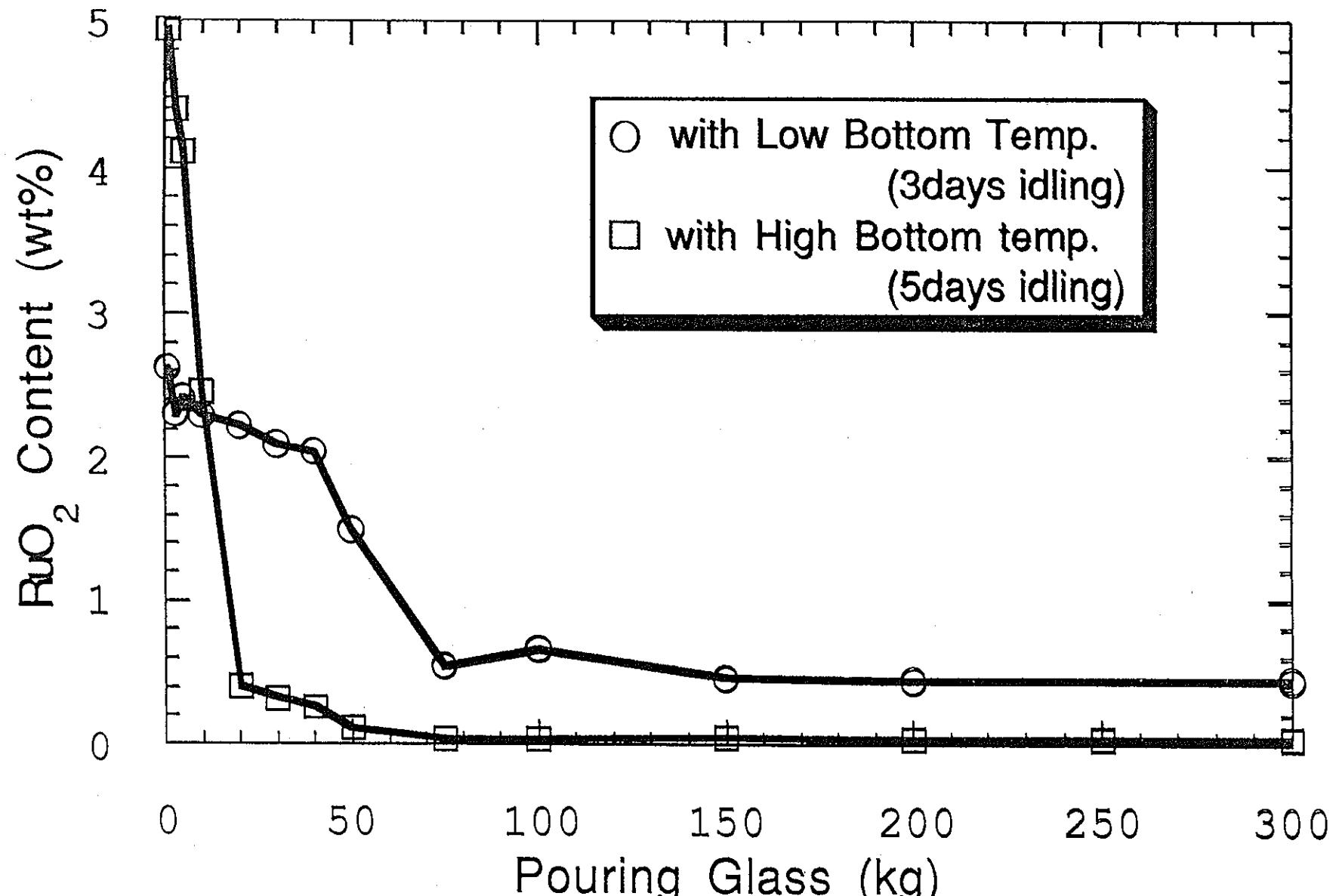
Discharge Efficiency of Noble Metals for Bottom Temperature Change



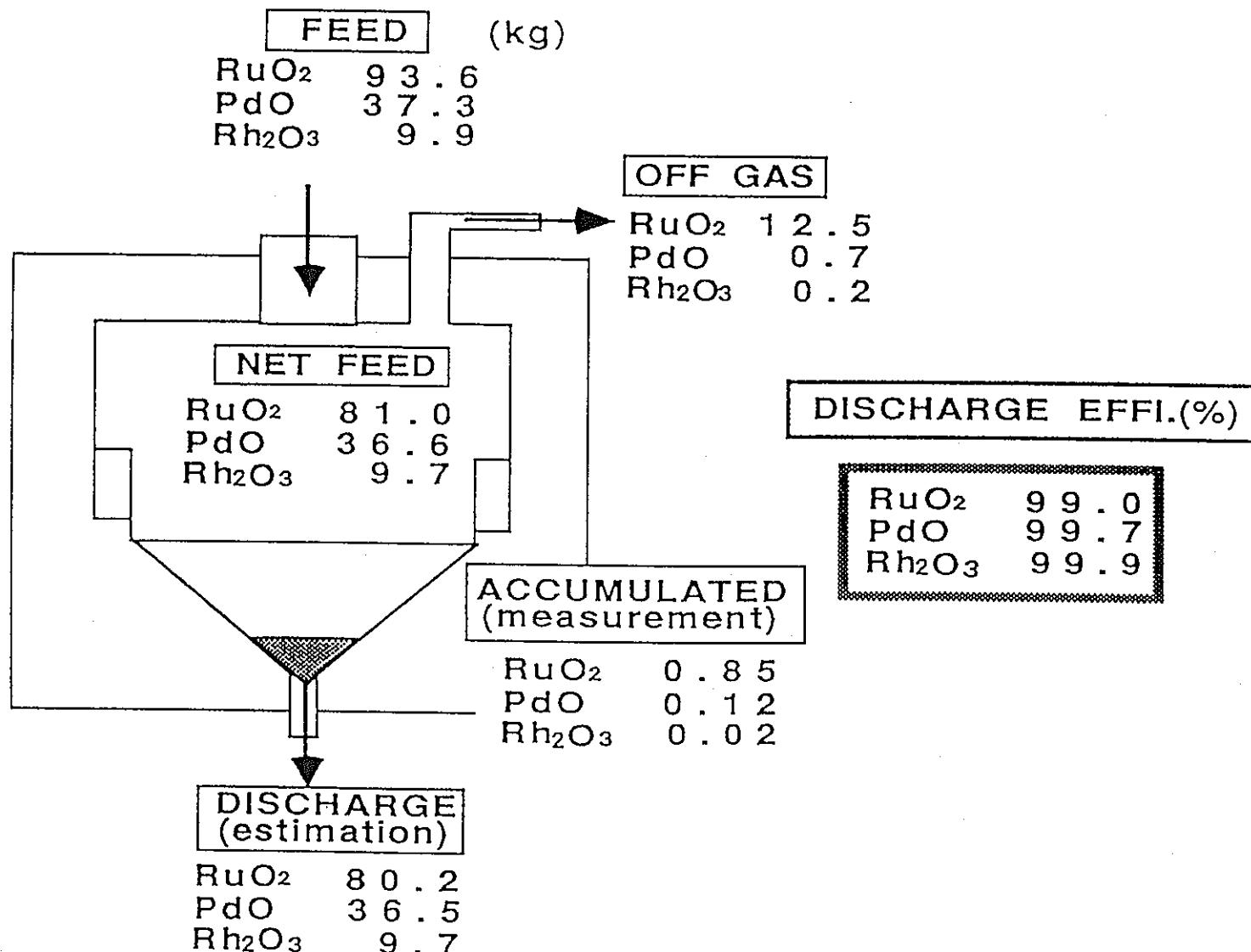
MELTER OPERATION DURING THE FEED OF NÓBLE METALS



Effect of Bottom Temperature on Noble Metal Content



Effect of Low Bottom Operation Mode on Idling



BALANCE OF NOBLE METALS IN MELTER

BALANCE OF NOBLE METALS IN MELTER
(23rd CAMPAIGN)

ITEM NOBLE METALS	<u>RuO₂</u>	<u>PdO</u>	<u>Rh₂O₃</u>
FEED AMOUNT (kg)	81.0	36.6	9.7
DISCHARGE AMOUNT (kg)	79.9	36.4	9.9
ACCUMULATED AMOUNT (kg)	1.2	0.1	-0.2
DISCHARGE EFFICIENCY (%)	98.6	99.5	102.3

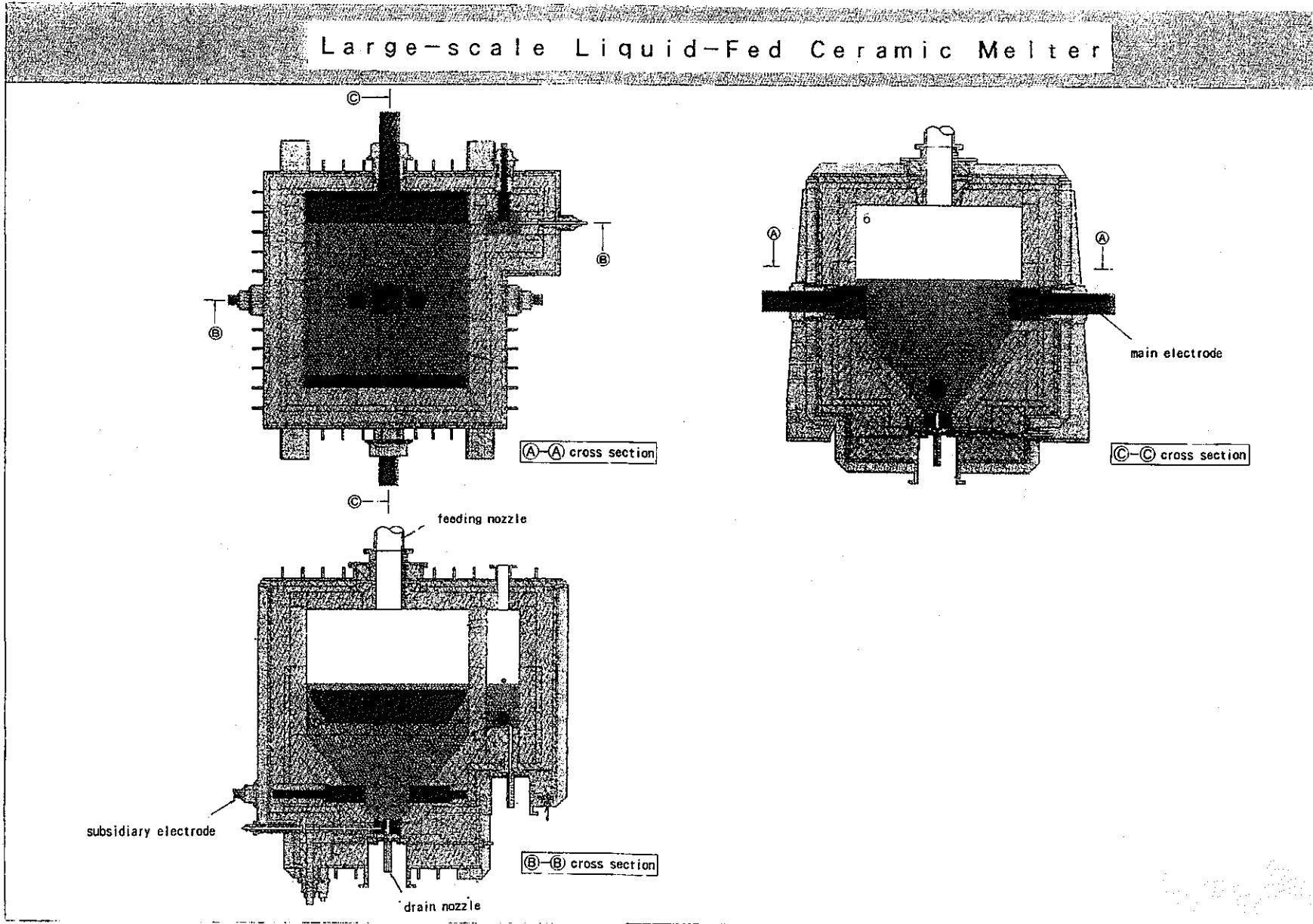
CONCLUSIONS

- Evaluated operational method controlling bottom glass temperature be most reliable for TVF
 - in normal operation
 - in idling operation
- Should keep melter bottom at low temperature to avoid accumulation of noble metals and to facilitate discharge
- Evaluated Rh would not have influence on discharge of other noble metals in this operation method

Specification of large-scale melter

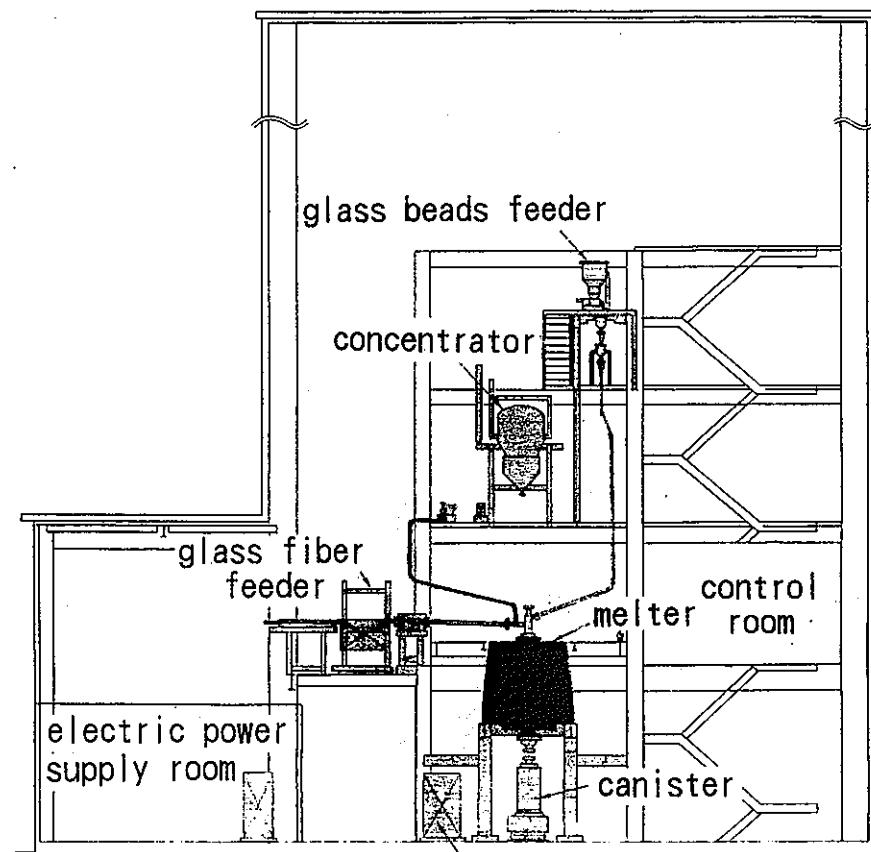
- (1) Type : liquid-fed ceramic melter
- (2) External dimension : W2.34m×L2.74m×H2.66m
- (3) Melting cavity
- ① internal dimension : 1.46m × 1.51m
 - ② melting surface area : 2.2 m²
 - ③ electrodes : MA690
(equivalent to INCONEL 690/Ni-Cr alloy)
main electrodes : one pair
subsidiary electrodes : one pair
 - ④ floor : sloped floor (49.6° / 53.3°)
- (4) Glass discharge : bottom drain freeze valve
- (5) Heating-up : resistance heater (SiC, 2rods)
, temporary installation

Large-scale Liquid-Fed Ceramic Melter

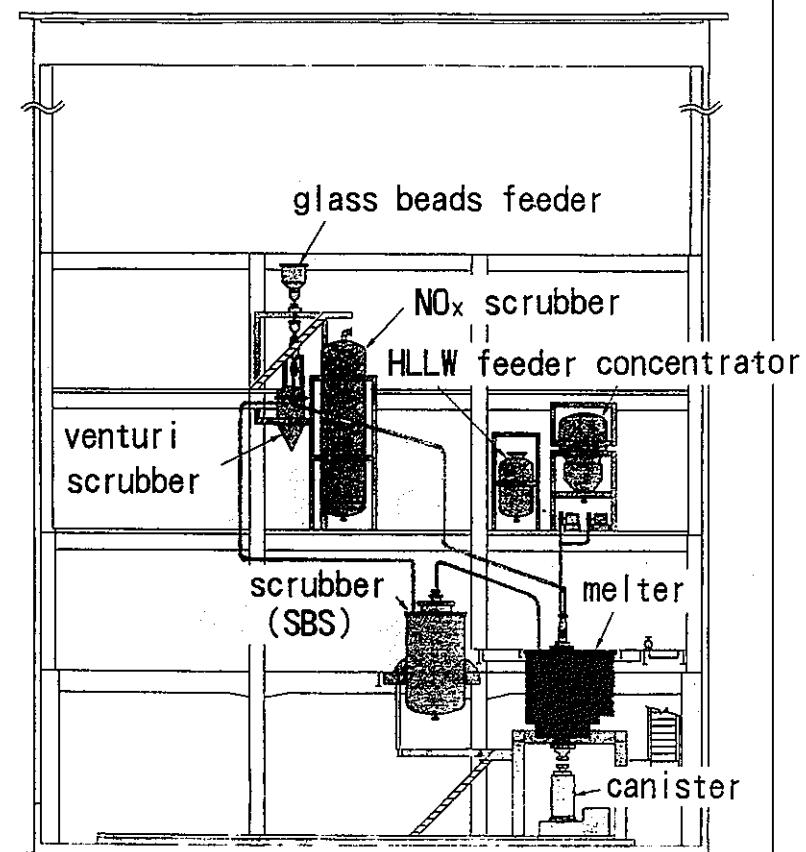


Large-Scale Vitrification test facility (Vertical cross section)

- 210 -

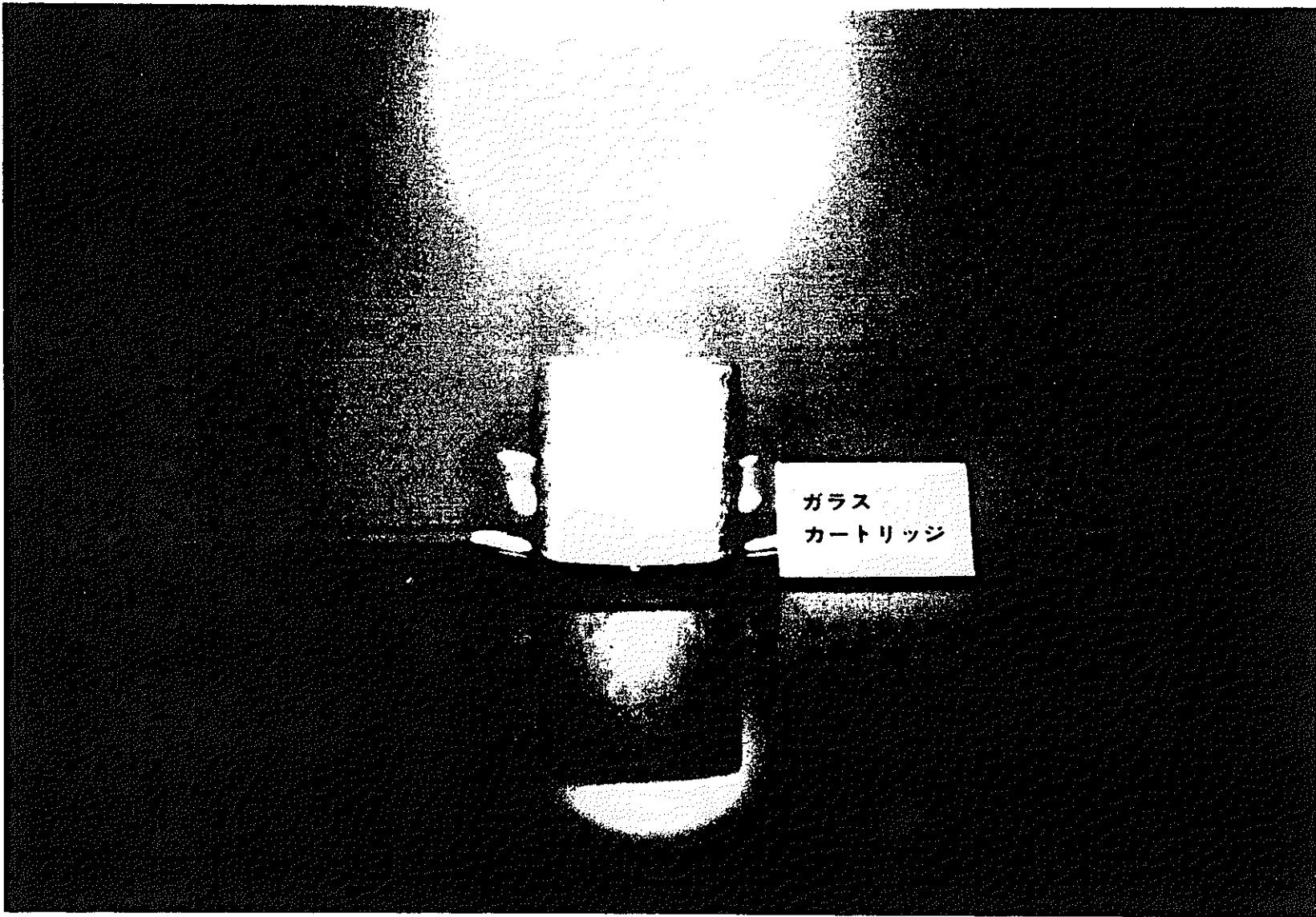


E-W cross section



N-S cross section

PNC PN8600 93-003



PNC PN8600 93-003



Specification of HLLW

Calculation code	O R I G E N - 2		
Reactor	P W R		
Burn-up	4 5 0 0 0	MWd / t U	
Specific power	3 8	MW / t U	
Cooling time	4 years after discharge from reactor		
Initial enrichment	U - 2 3 5	4.5 %	

Target composition of vitrified products
with noble metals

Oxides		(w t %)			
Glass Additives		SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	Al ₂ O ₃
	S i O ₂	4	6.	7	2
	B ₂ O ₃	1	4.	2	2
	N a ₂ O	6.	6.	2	5
	A l ₂ O ₃	5.	5.	0	4
	L i ₂ O	3.	3.	0	1
	C aO	3.	3.	0	1
	Z nO	3.	3.	0	1
	Total	8	1.	2	6
W a s t e	N a ₂ O	3.	7	5	5
	P e ₂ O ₅	0.	1	7	7
	F e ₂ O ₃	1.	5	5	5
	C r ₂ O ₃	0.	2	5	5
	M g ₂ O	0.	2	5	0
	C a ₂ O	0.	1	6	9
	S r ₂ O	0.	2	4	4
	M n ₂ O ₃	0.	1	6	1
	C r ₂ O ₃	0.	1	2	1
	R u ₂ O ₅	0.	1	5	7
	Total	0.	8	1	7
	A g ₂ O	0.	5	0	1
	C d ₂ O	0.	0	0	3
	S n ₂ O ₃	0.	0	0	3
	T e ₂ O ₂	0.	0	0	2
	R. E.	6.	2	5	
	Total	1	8.	7	5

Replacements : R b → K, T c → M n, R h → P d
 G d, Y, S b, L a, C e, P r, N d, S m, E u, Actinides → Rare earth mixture

Target composition of vitrified products
without noble metals

Oxides		(w t %)			
Glass Additives		4	6	7	2
S	i O ₂	1	4	2	2
B	₂ O ₃	6	6	2	5
N	a ₂ O	5	5	0	4
A	l ₂ O	3	3	0	1
L	i ₂ O	3	3	0	1
C	n ₂ O	3	3	0	1
N	a n O	3	3	0	1
Total		8	1	2	6
<hr/>					
W a s t e	N a ₂ O	3	7	5	
	P ₂ O ₅	0	1	7	
	F e ₂ O ₃	2	4	2	
	C r ₂ O ₃	0	0	6	
	K ₂ O	0	0	3	
	C s ₂ O	0	0	6	
	S r ₂ O ₃	0	0	2	
	M o ₂ O ₃	1	6	4	
	M n ₂ O ₃	0	1	5	
	R u ₂ O ₃	1	2	1	
<hr/>					
R e p l a c e m e n t s	A g ₂ O	0	0	3	
	C d ₂ O	0	0	3	
	S n ₂ O ₃	0	0	2	
	T e ₂ O ₃	0	1	5	
	R . E .	6	2	6	
<hr/>					
Total		1	8	7	4

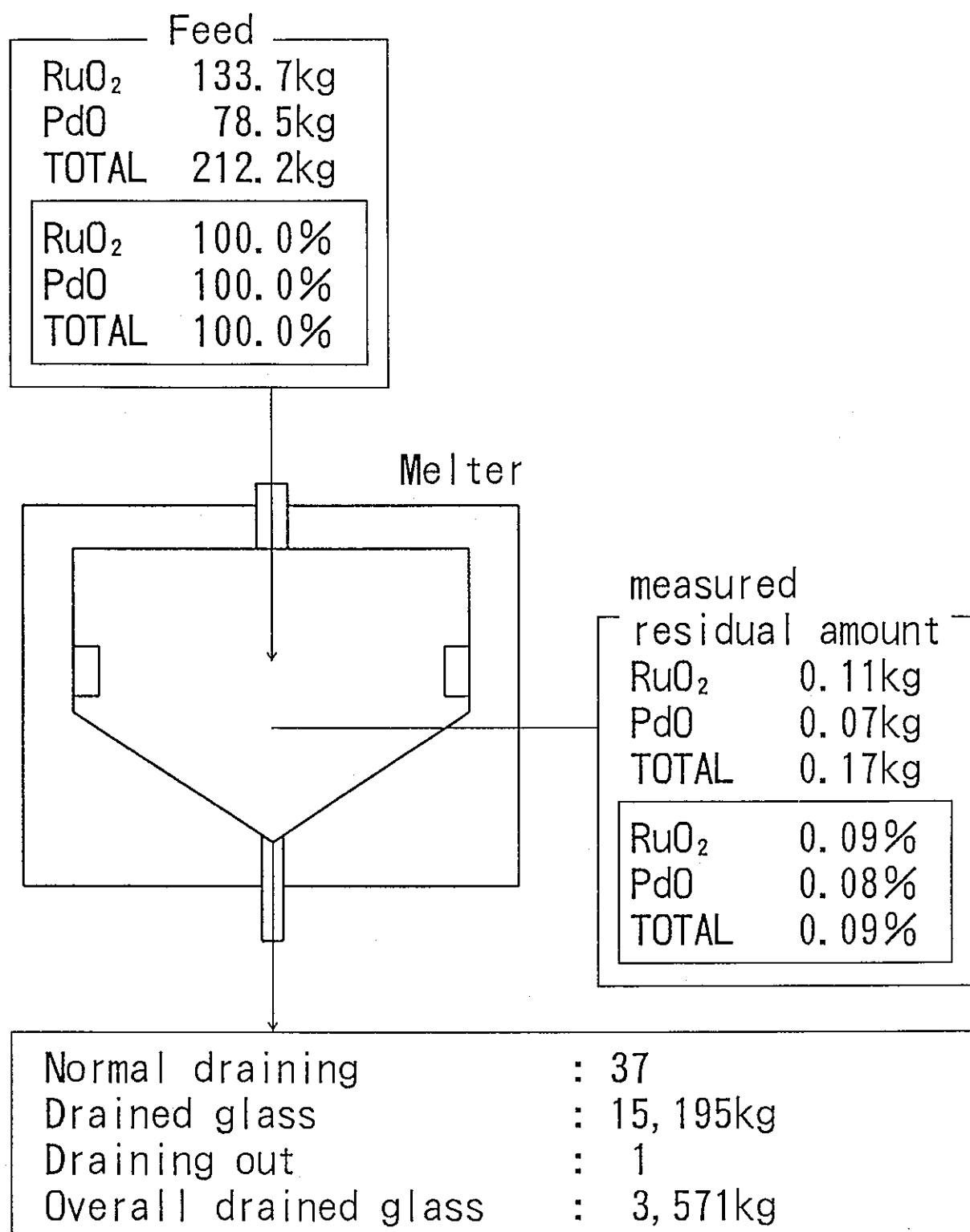
Replacements : R_u→F_e, P_d→N_i, R_b→K, T_c→Mn, R_h→C_o
 G_d, Y, S_b, L_a, C_e, P_r, N_d, S_m, E_u, Actinides →Rare earth mixture

Operating experience of large-scale melter (1/2)

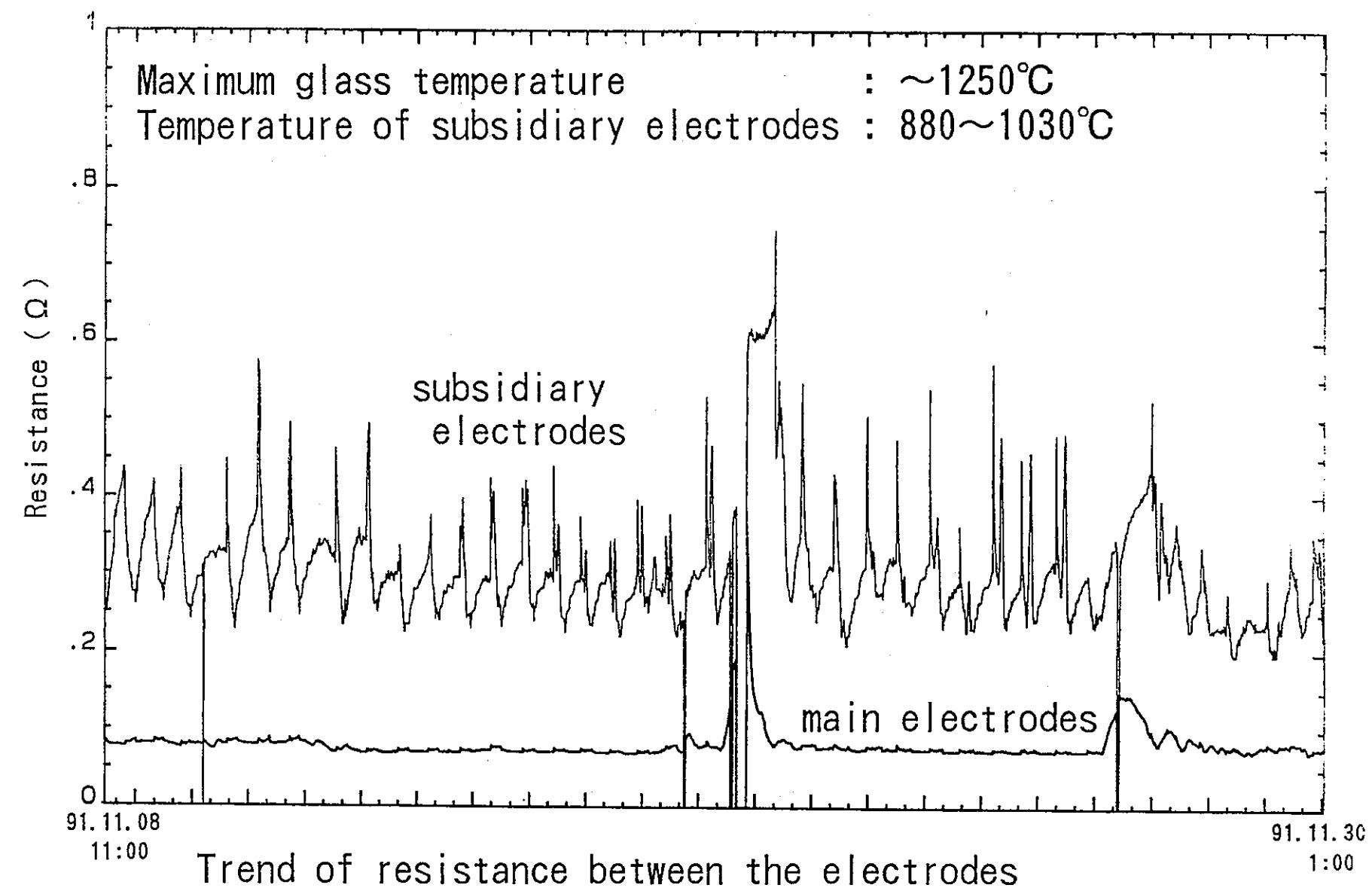
Items	Lowly simulated waste feed test	Highly simulated waste feed test	Total
(1) Batch number	37 batch	37 batch	74 batch
(2) Waste feeding time	381 hrs	454 hrs	835 hrs
(3) Feeding rate of liquid waste	56 ℥ /h	—	—
(4) Glass production rate	44 kg/h	—	—
(5) Cumulative amount of fed waste	21.2 m ³	19.7 m ³	40.9 m ³

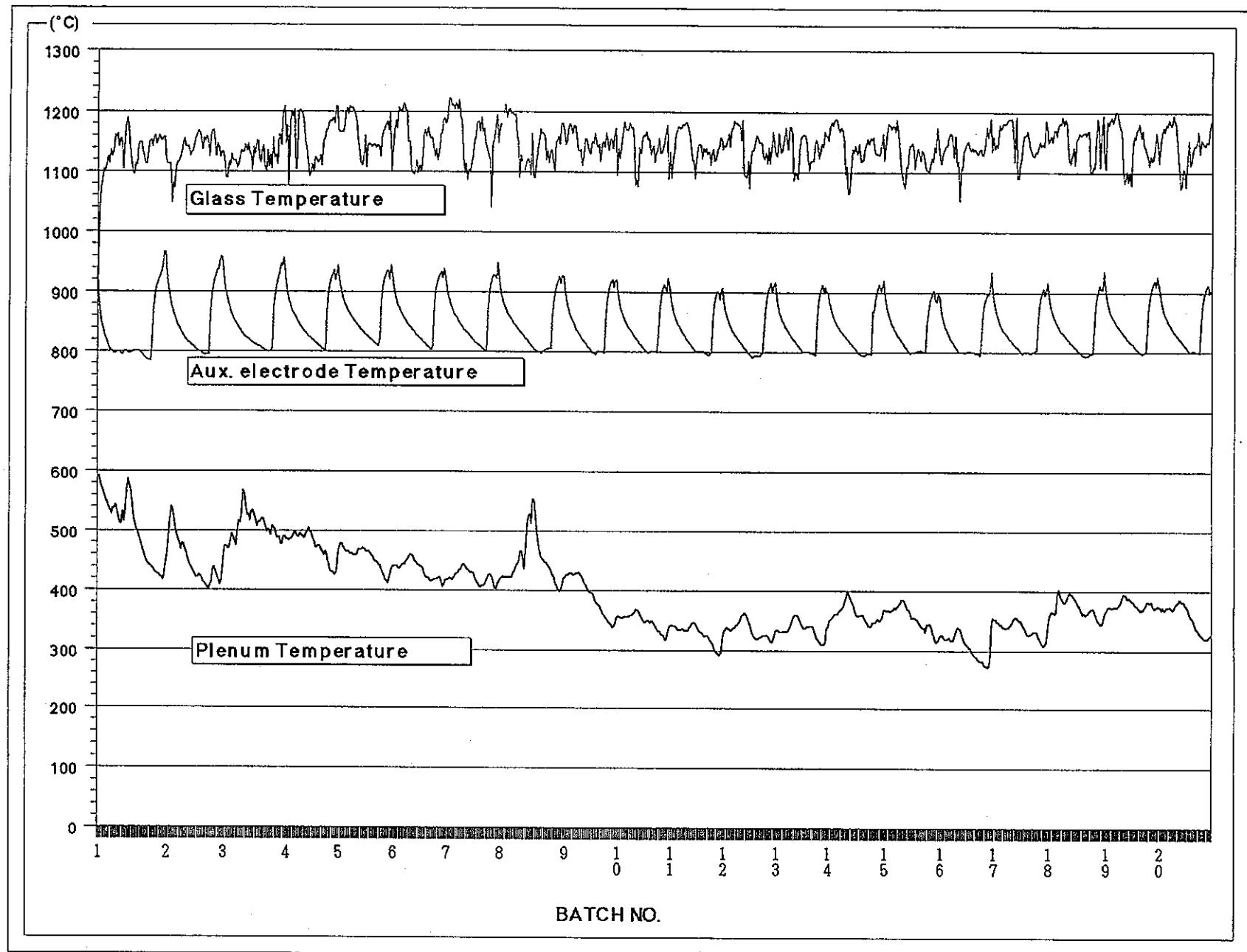
Operating experience of large-scale melter (2/2)

Items	Lowly simulated waste feed test	Highly simulated waste feed test	Total
(6) Cumulative weight of bead glass additives	7001 kg	5381 kg	12382 kg
(7) Cumulative weight of fiber glass additives	5045 kg	6957 kg	12003 kg
(8) Cumulative weight of glass products	15099 kg	15210 kg	30309 kg
(9) Number of discharge	37	37	74
(10) Cumulative weight of noble metals fed	—	212.2 kg	212.2 kg
RuO ₂	—	133.7 kg	133.7 kg
PdO	—	78.5 kg	78.5 kg



Residual noble metal elements in the melting cavity after operation with noble metal elaments





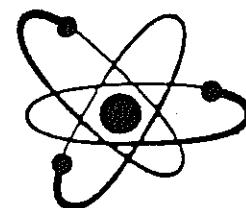
Glass Product Quality Control for Tokai Vitrification Facility

Prepared for

The 11th Annual KfK-PNC Meeting on
High-Level Waste Management

November 23-25, 1992

Power Reactor and Nuclear Fuel
Development Corporation

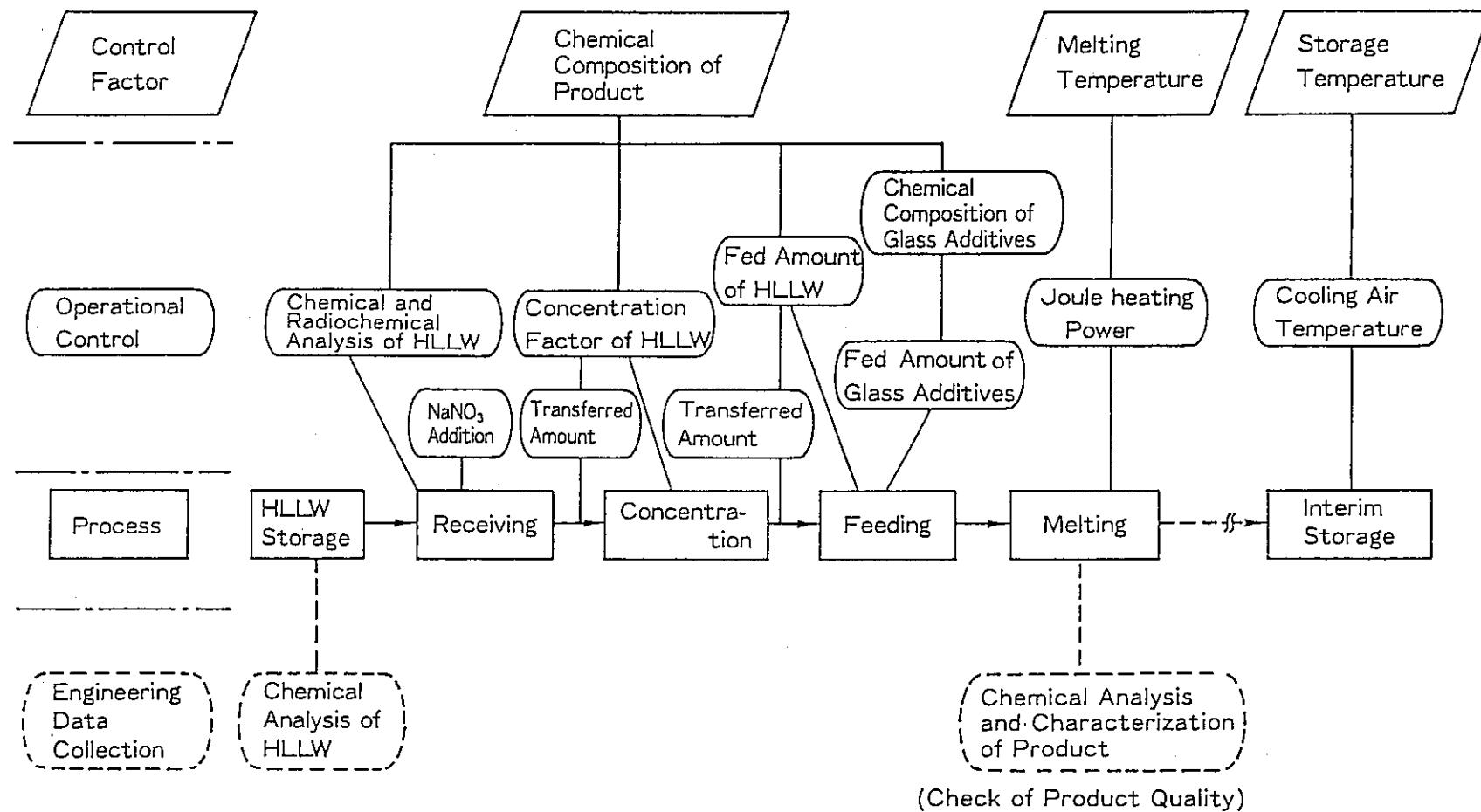


Glass Product Quality Control Status

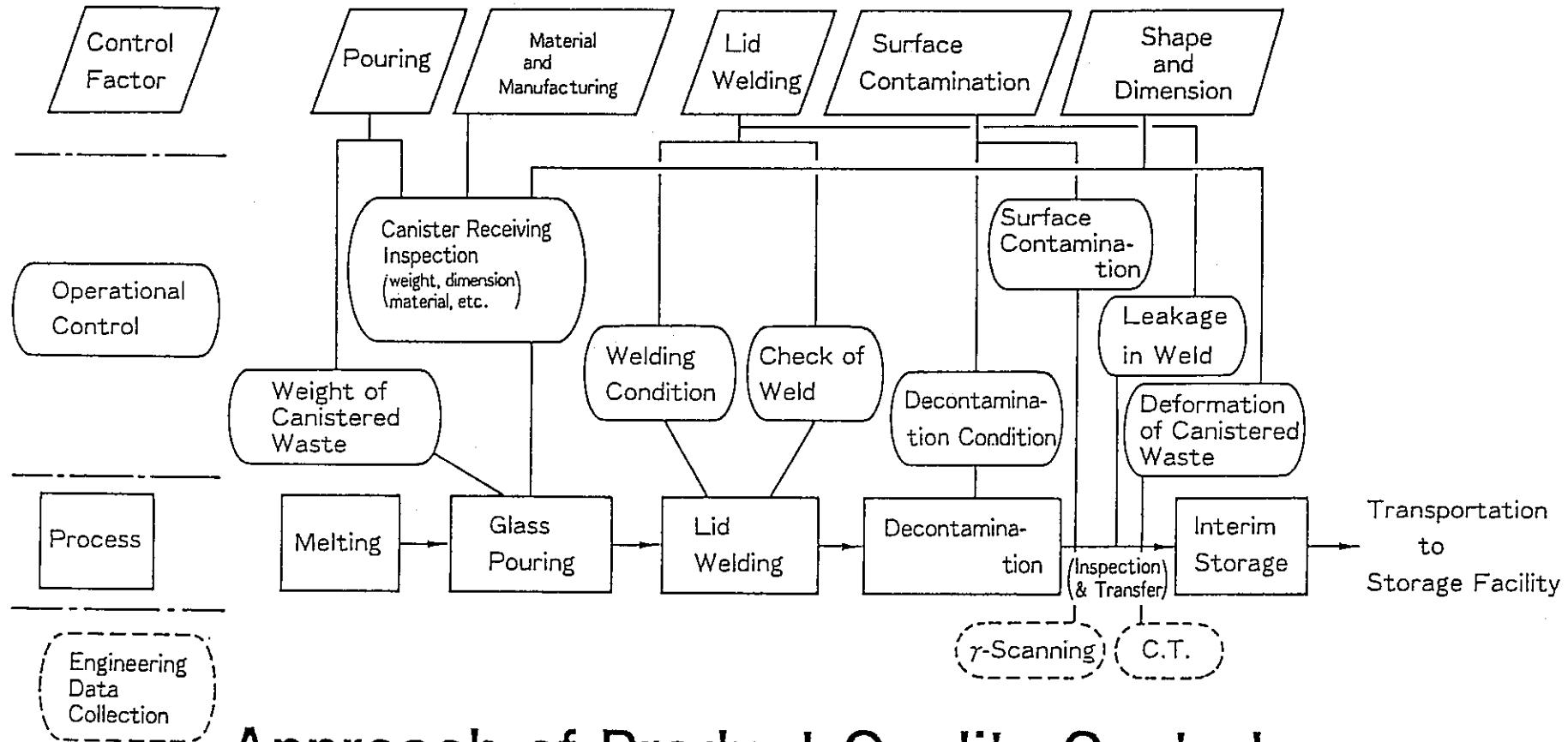
- Quality control for operation, handling, transport and storage is discussed.
- Quality control approach for acceptance to disposal site will be studied.
- Quality is controlled by operating data of process.
- Glass product is sampled and characterized for quality check.

Functions and Quality required to Canistered Waste Form

Function	Waste Component	Quality
Containment	<ul style="list-style-type: none">● Vitrified Waste● Canister	<ul style="list-style-type: none">● Chemical Durability● Seal
Handling	<ul style="list-style-type: none">● Canistered Waste	<ul style="list-style-type: none">● Low Surface Contamination● Shape and Dimension● Weight



Approach of Product Quality Control (Chemical Durability)



Approach of Product Quality Control (Seal, Contamination, Shape and Weight)

- Quality Control to assure Chemical Durability of Glass Product

- No Criteria of Glass Product to Repository
- Process Control to assure Chemical Durability

HLLW Feed Amount

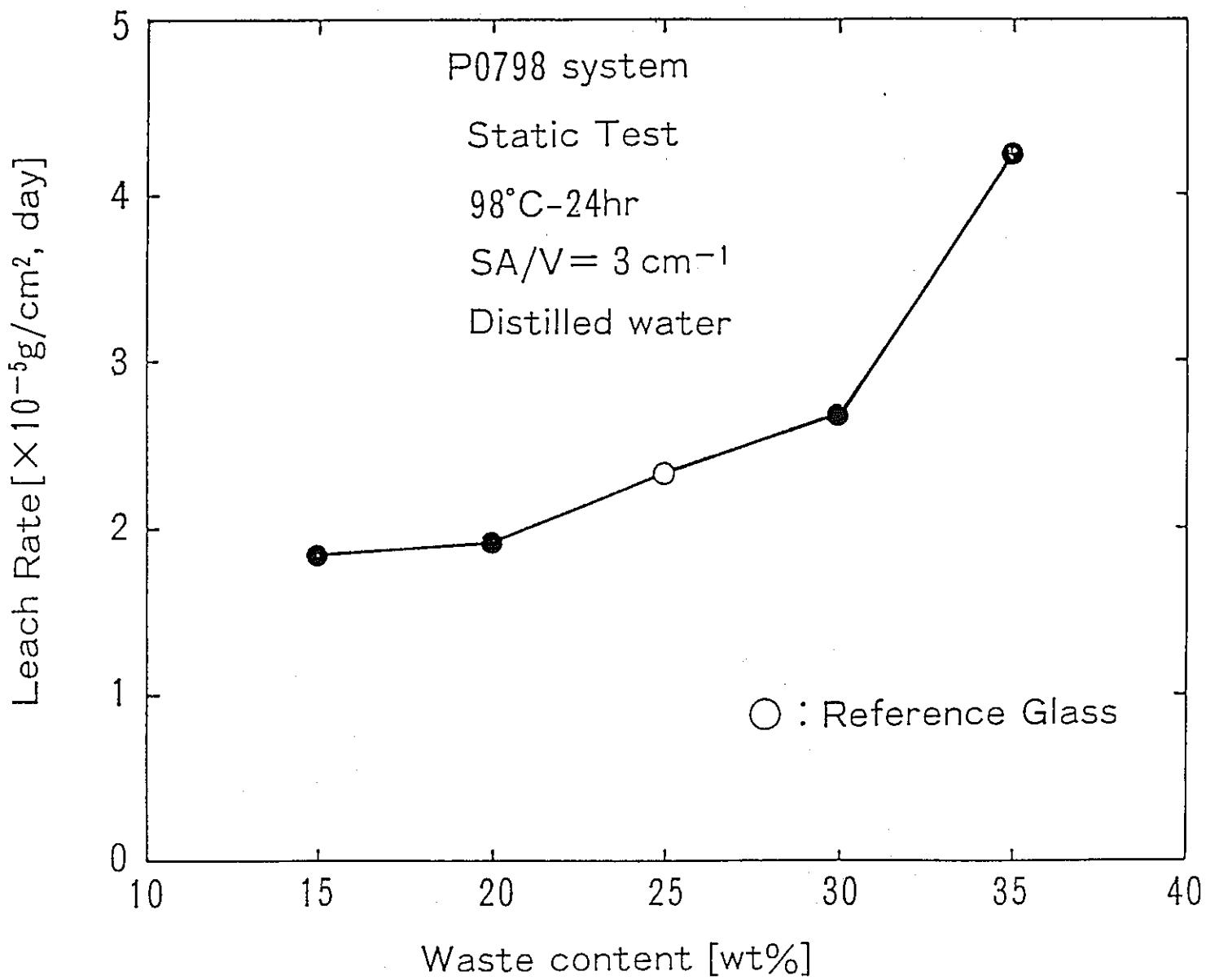
Waste Oxide Concentration in HLLW

Na_2O Concentration in HLLW

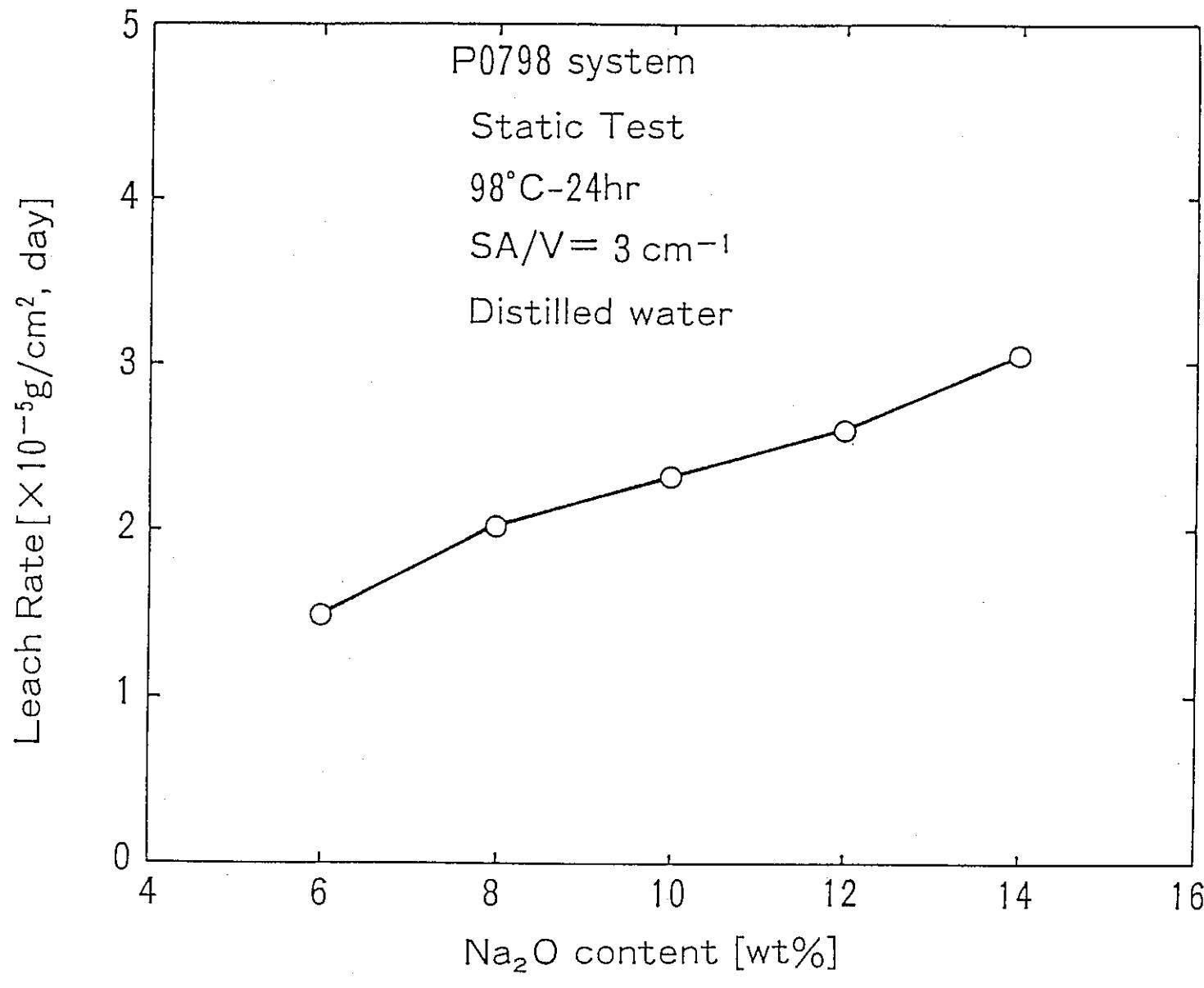


Waste Oxide Content in Glass Product: $25\%^{+5\%}_{-15\%}$
 Na_2O Content in Glass Product: $10\%^{\pm 2\%}$

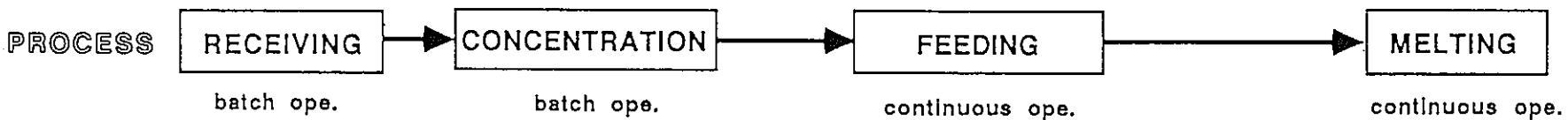
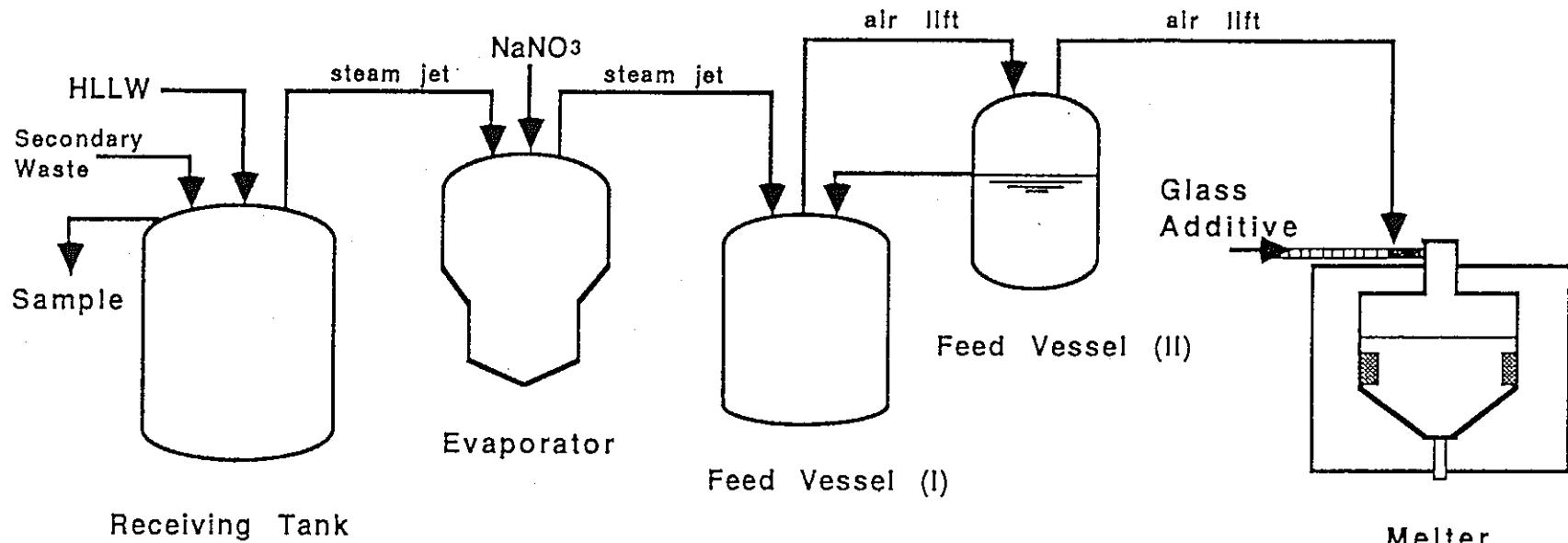
- Correlation of Leach Rate with WO% & $\text{Na}_2\text{O}\%$



Effect of Waste Content on Leach Rate

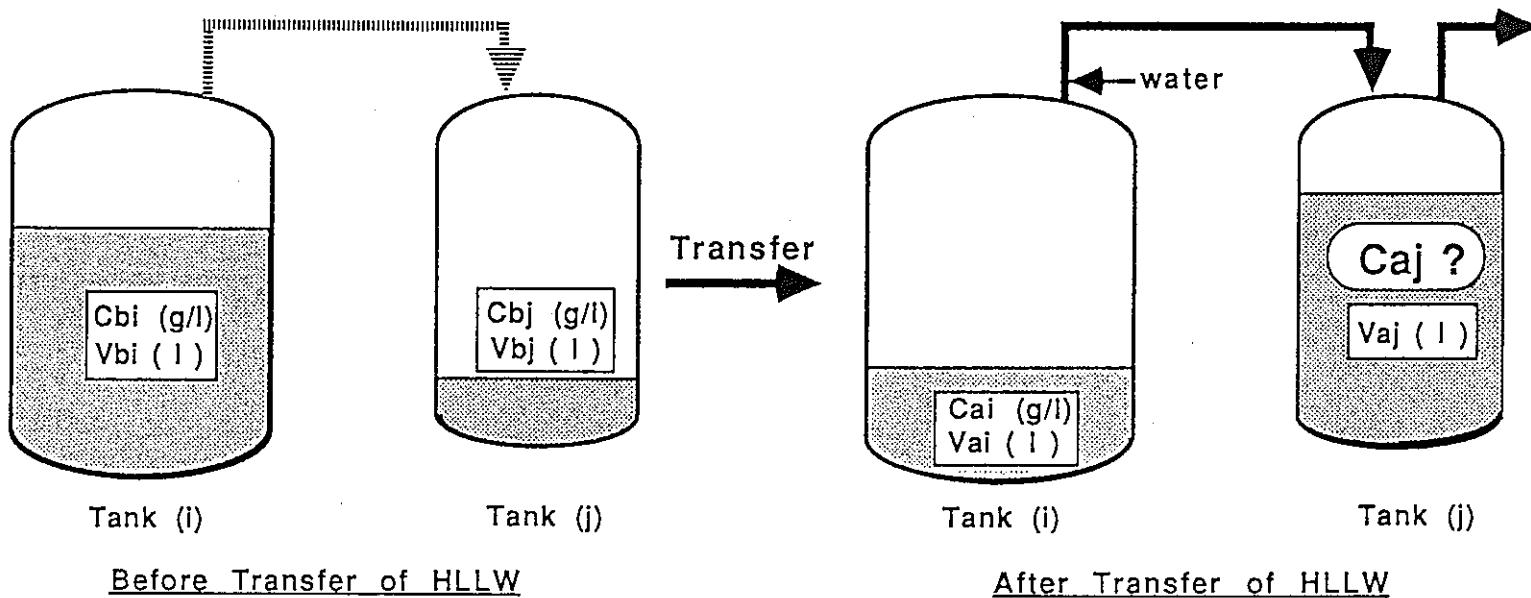


Effect of Na₂O Content on Leach Rate



PROCESS CONTROL	• Analyze Waste Oxide, Na content (kg/l)	• Calculate waste oxide content(kg/l) • Adjust Na content by adding NaNO ₃	• Control the concentration ratio	• Calculate total feed(I) and feed rate(l/h) by calculated W.O content • Calculate the glass feed rate(sec/fiber cartridge) • Control the feed rates	• Control joule-heating power
	• Start with control by this analysis data				

Process Control for the Product Quality Control



- 230 -

Amount
of Waste
Oxide(kg)

$$W_{bi} = C_{bi}V_{bi} \times 10^{-3}$$

$$W_{bj} = C_{bj}V_{bj} \times 10^{-3}$$

$$W_{ai} = C_{ai}V_{ai} \times 10^{-3}$$

$$W_{aj} = C_{aj}V_{aj} \times 10^{-3}$$

Amount of
transferred
Waste
Oxide(kg)

$$\begin{aligned} W_{b-a} &= W_{bi} - W_{ai} \\ &= C_{bi}(V_{bi}-V_{ai}) \times 10^{-3} \\ &\quad (C_{bi}=C_{ai}) \end{aligned}$$

Waste Oxide
content of
HLLW in
Tank (j) (kg/l)

$$\begin{aligned} C_{aj} &= (W_{b-a} + W_{bj}) / V_{aj} \\ &= C_{bi}(V_{bi}-V_{ai})/V_{aj} + C_{bj}V_{bj}/V_{aj} \end{aligned}$$

Process Control by Calculation of Waste Oxide Content

- Maximum variation of waste oxide content in vitrified glass by process error

$$WO = C V / (G + C V)$$

WO: Waste oxide content in vitrified glass (%)

G : Glass fed to melter (kg)

C : Waste oxide concentration in HLLW (kg/l)

V : HLLW fed to melter (l)

$$\Delta WO = \left| \frac{\partial WO}{\partial G} \Delta G \right| + \left| \frac{\partial WO}{\partial C} \Delta C \right| + \left| \frac{\partial WO}{\partial V} \Delta V \right|$$

$$\left| \frac{\Delta WO}{WO} \right| = 0.75 \left(\left| \frac{\Delta G}{G} \right| + \left| \frac{\Delta C}{C} \right| + \left| \frac{\Delta V}{V} \right| \right)$$

$$= 19.5\% < 20\%$$

Process errors

$$\left| \frac{\Delta G}{G} \right| = 1(\%) \quad \left| \frac{\Delta C}{C} \right| = 10(\%) \quad \left| \frac{\Delta V}{V} \right| = 15(\%)$$

Even in maximum process error, $25\% \pm 5\%$ can be achieved

•Results of process control through the melter operation

(1) Waste Oxide Content

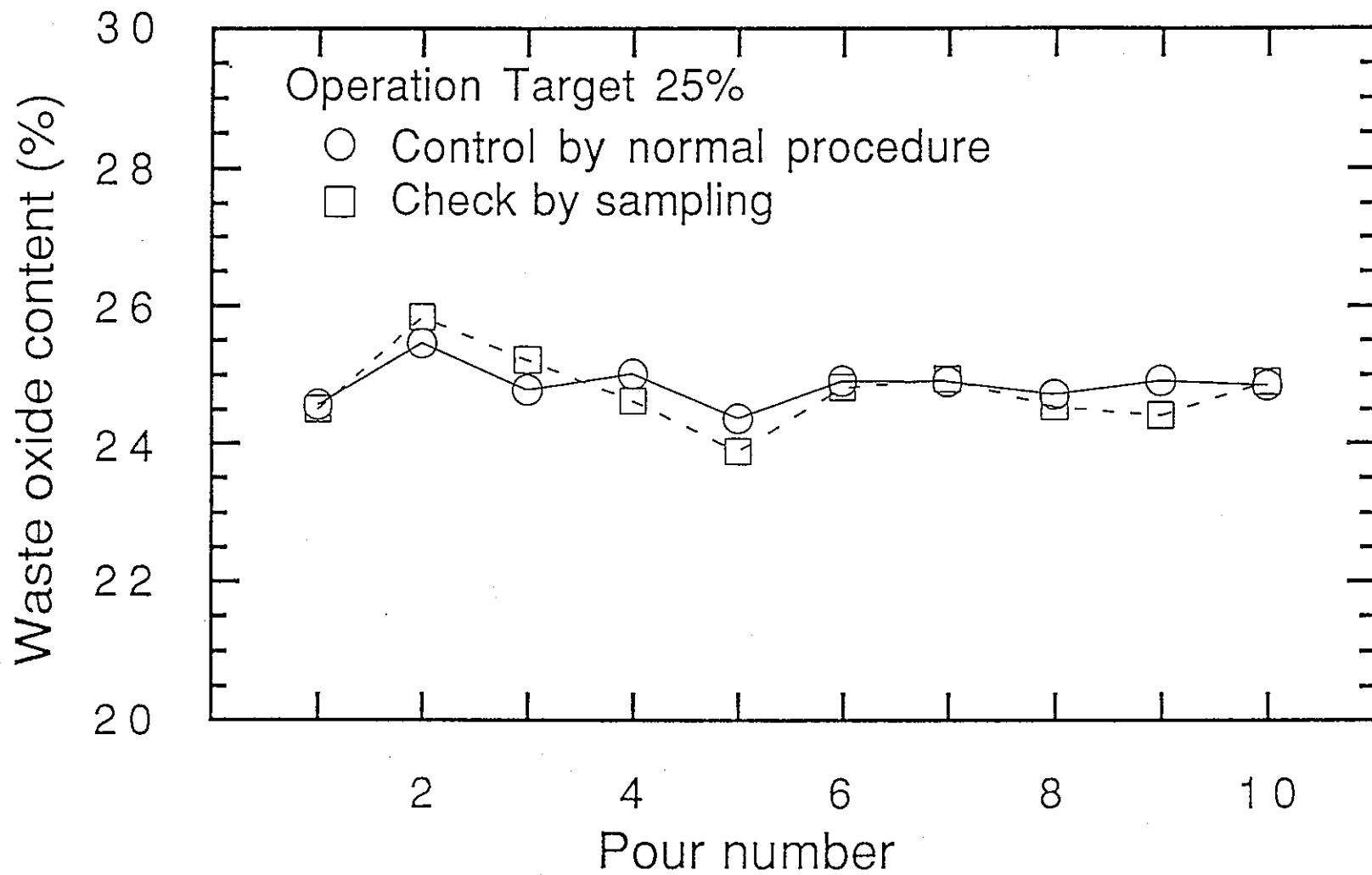
(Check by sampling
at just before the melter)

Average	:	24.86%	:	24.77%
S. D	:	0.29%	:	0.52%
Range	:	24.37%-25.47%	:	23.89%-25.84%
Confidence(99%)	:	$24.57\% < \mu < 25.15\%$:	$24.25\% < \mu < 25.29\%$

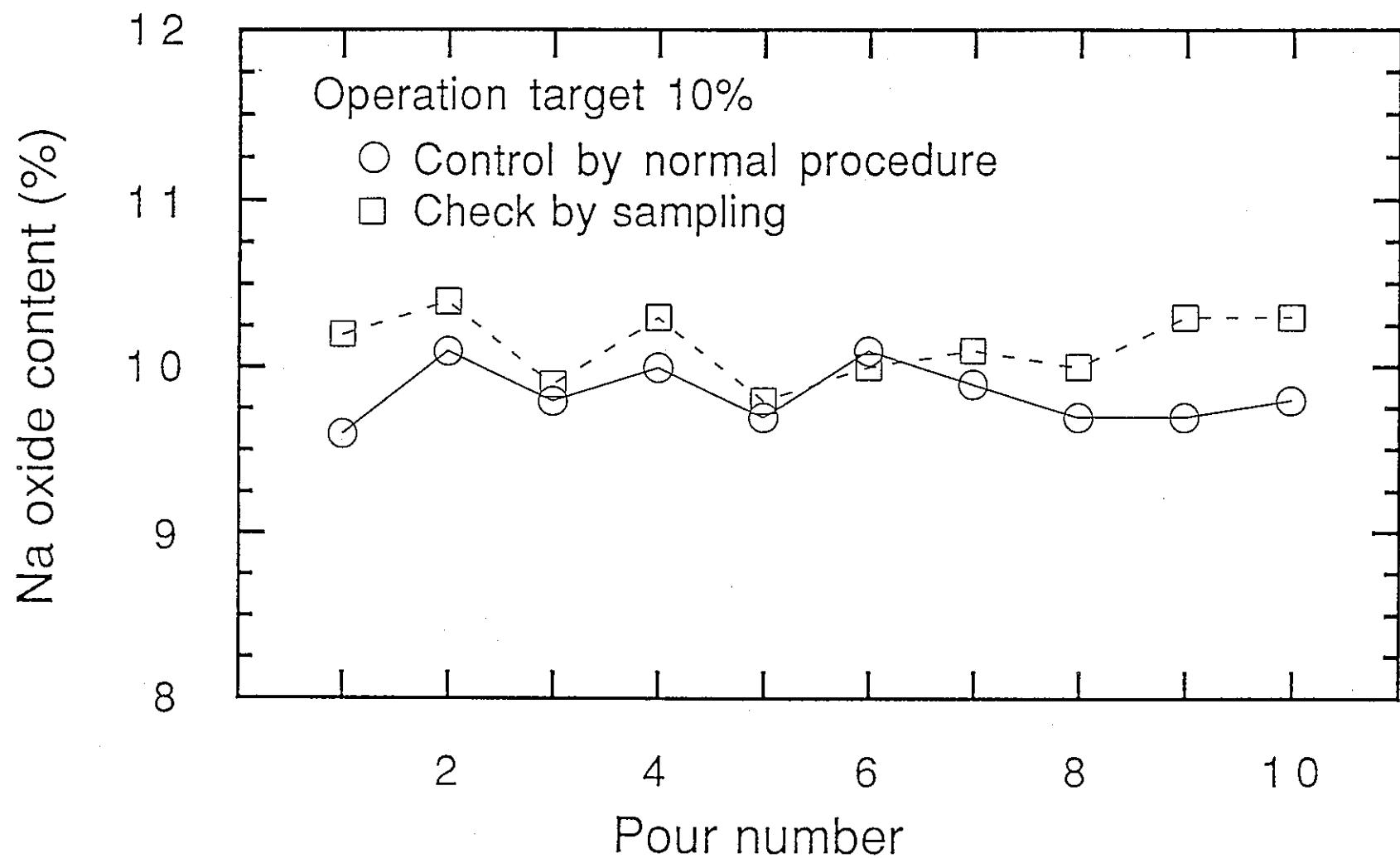
(2) Na₂O Content

Average	:	9.84%	:	10.13%
S. D	:	0.18%	:	0.20%
Range	:	9.6%-10.1%	:	9.8%-10.4%
Confidence(99%)	:	$9.66\% < \mu < 10.02\%$:	$9.93\% < \mu < 10.33\%$

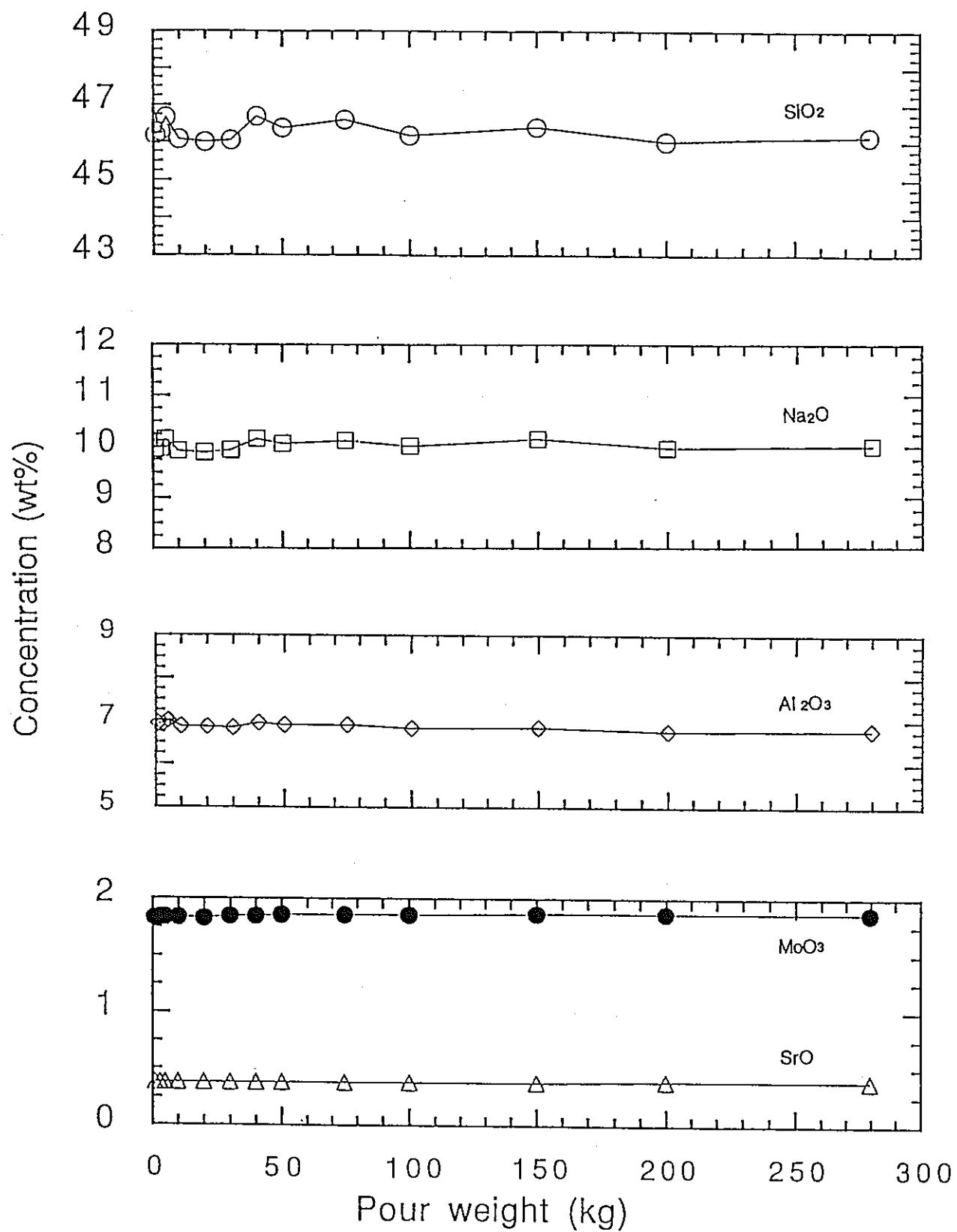
25% \pm 1%, 10% \pm 0.5% can be achieved with 99% confidence



Variation in Waste Oxide Content during the Operation



Variation in Na Oxide Content during the Operation



Variation of Element Concentration during the Operation

- Result of Leach Rate by Process Control

Leach Rate: Static Test

SA/V=300⁻¹

98°C-1day

Distilled water

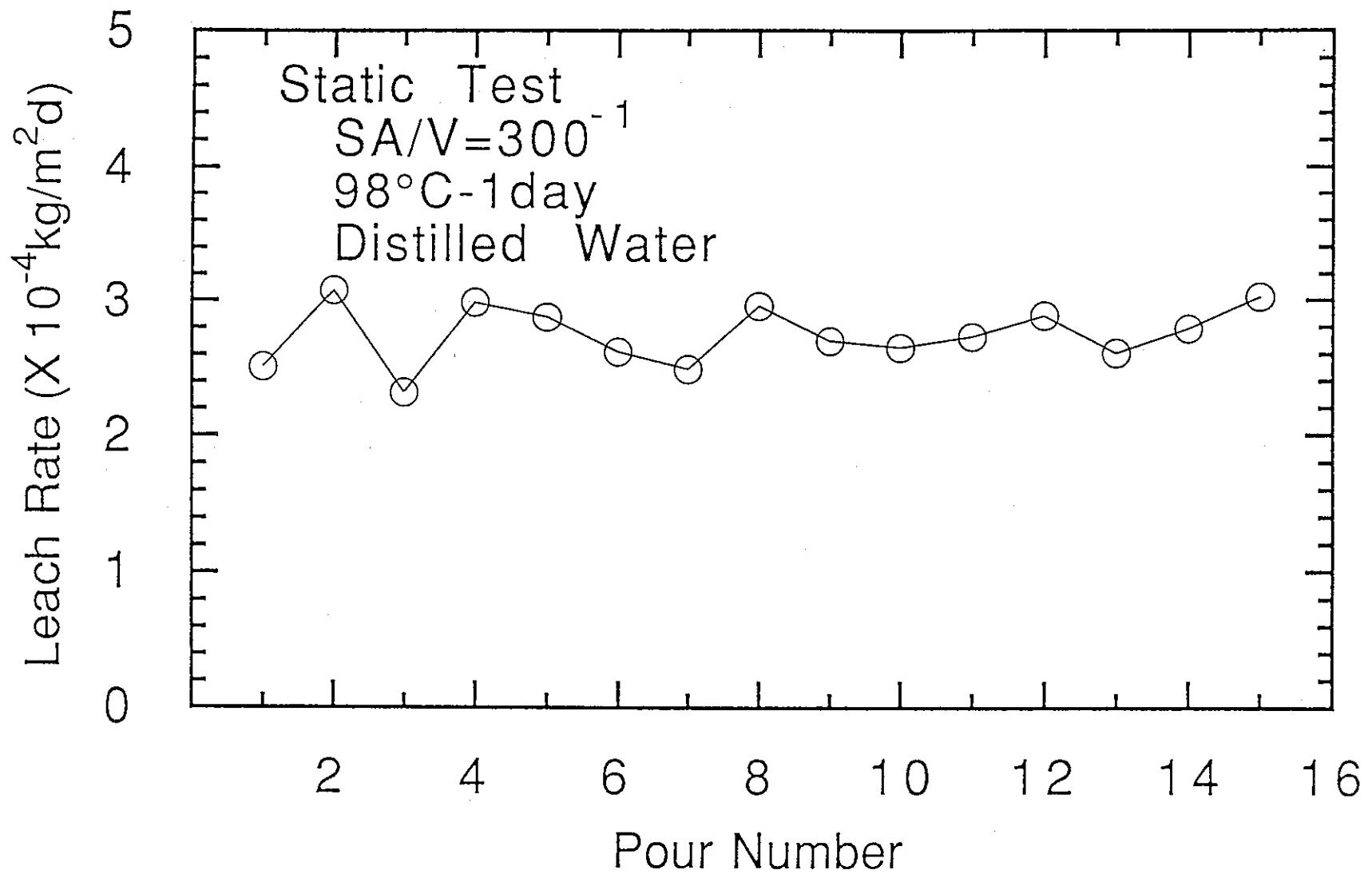
n : 45

Average : 2.78 ($\times 10^{-4}$ kg/m² d)

S. D : 0.24 ($\times 10^{-4}$ kg/m² d)

Confidence : $2.58 < \mu < 2.96$ ($\times 10^{-4}$ kg/m² d)
(99%)

Leach Rate can be less than 5.00×10^{-4} kg/m² d

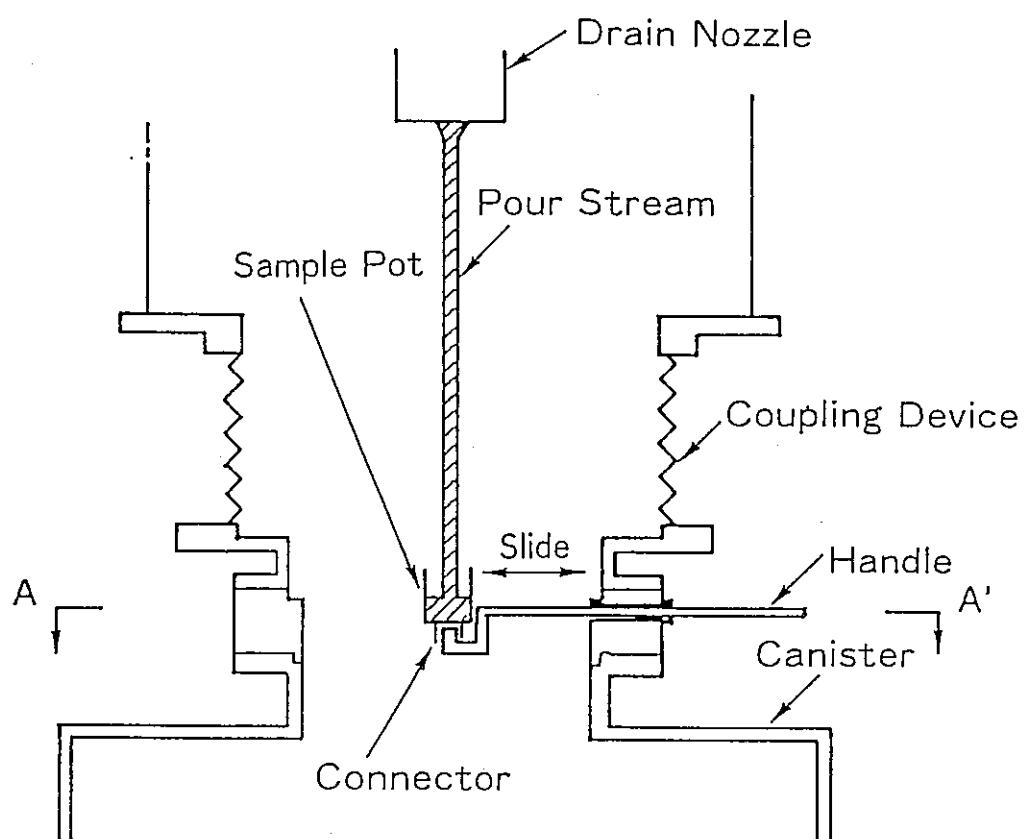
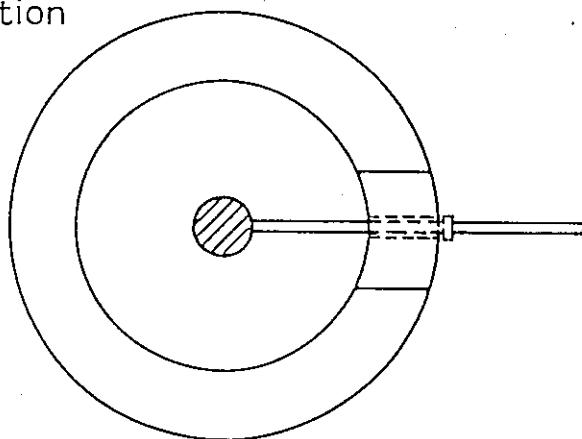


Variation in Leach Rate of each Pouring at 150kg

Glass Product Sampling

- Check of Product Quality
- Sampling : ~1/2 months
- Analysis of Chemical Composition in Vitrification Plant
- Characterization in CPF
 - Chemical Composition
 - Density , Total γ activity , Heat Generation
 - Differential Thermal Analysis, Leach Rate
 - Microstructure (Optical Microscope, EPMA,
X-ray Diffractometer)

A-A' Cross Section



Concept of Glass Sampler — Removable Pot Method —

Summary

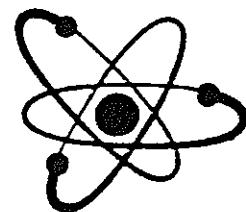
- Glass product quality is controlled by controlling the feed process of HLLW.
- Chemical durability is assured by controlling the waste oxide content and Na oxide content in vitrified glass.
- These oxide contents can be controlled with good controlability compared with a guaranteed range.
- Accuracy of process control for glass product quality control will be checked more in cold operation of TVF.

Characterization of Glass Containing Noble Metal Element

Prepared for

The 11th Annual KfK-PNC Meeting on
High-Level Waste Management
November 23-25, 1992

Power Reactor and Nuclear Fuel
Development Corporation



CONTENTS

I. Characterization of Glass Containing Noble Metal Elements

1. Effects of Noble Metal Elements on Glass Properties
2. Needle-like RuO₂ Crystal Growth

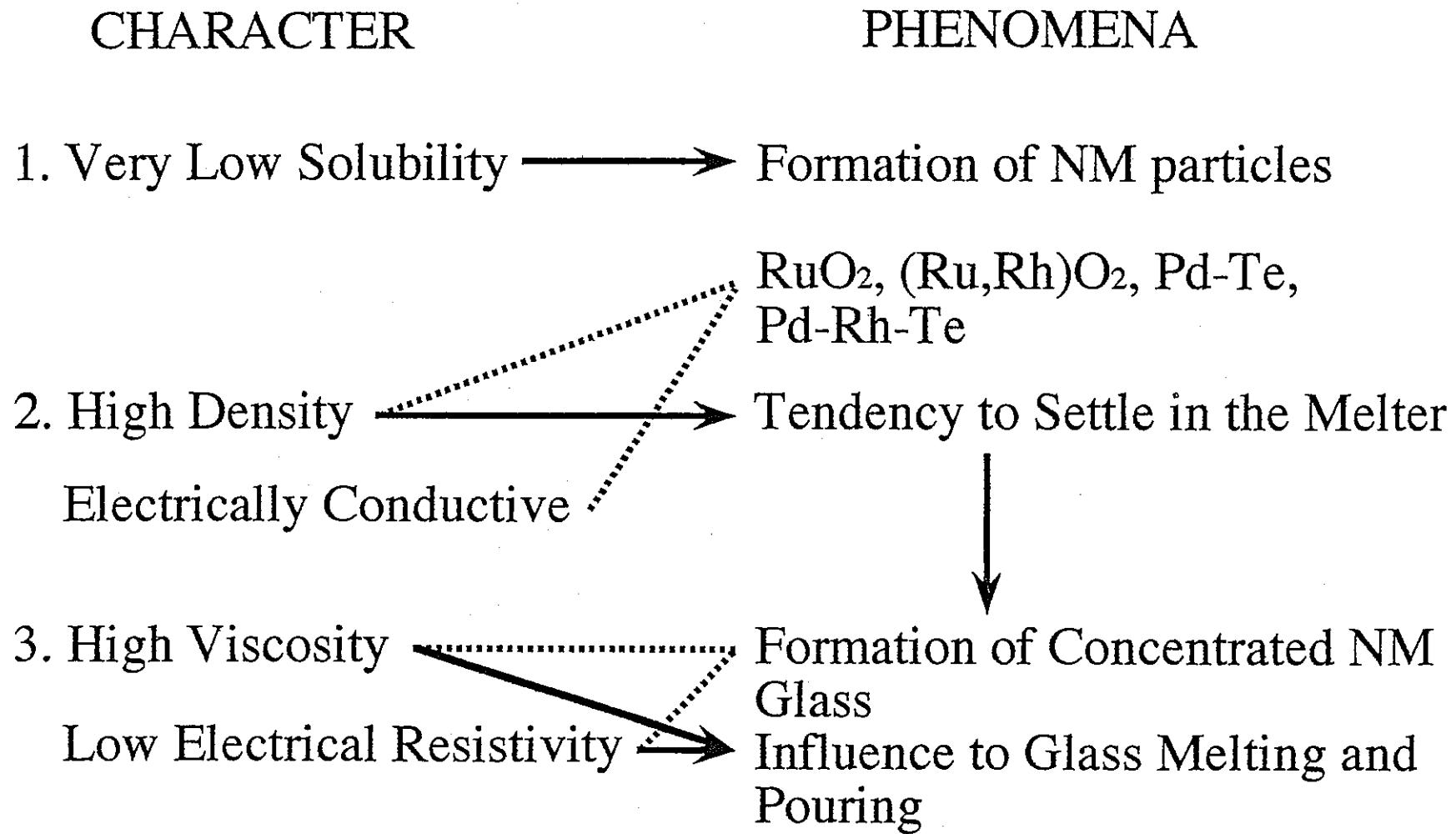
II. R&D on High Waste Loading Glass and Pretreatment Process

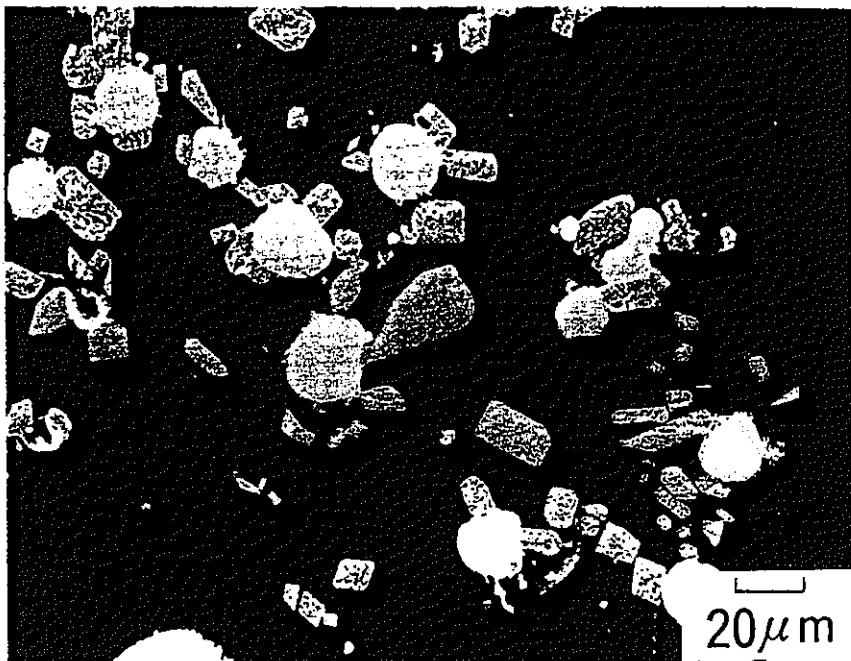
1. Characterization of High Waste Loading Glass
2. Research on HLLW Pretreatment Process

1. Effects of Noble Metal Elements on Glass Properties

- State of Noble Metal Elements
- Viscosity
- Electrical Resistivity
- Thermal Stability

Typical Character of Noble Metal Elements (NM) in the Molten Glass

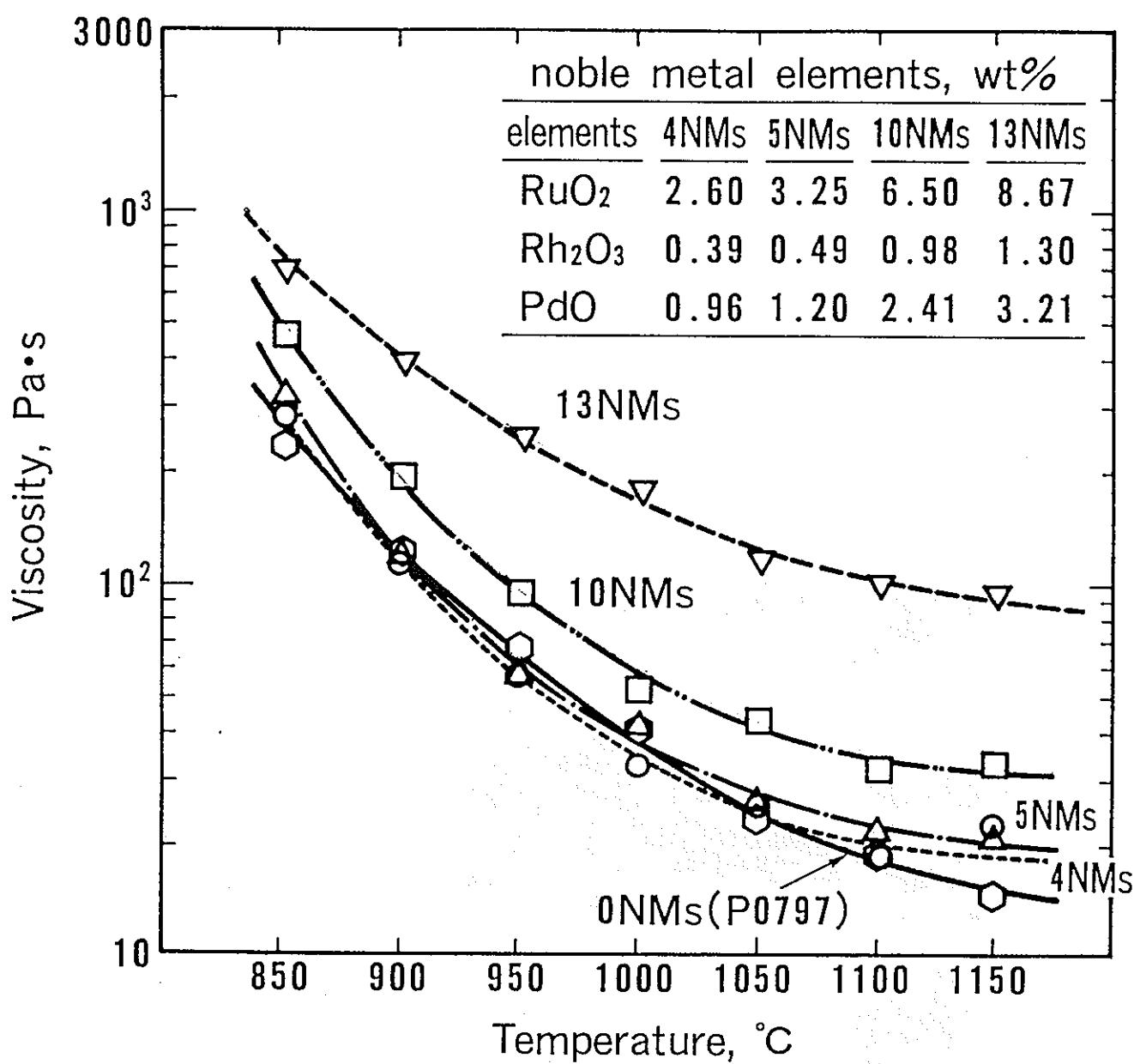


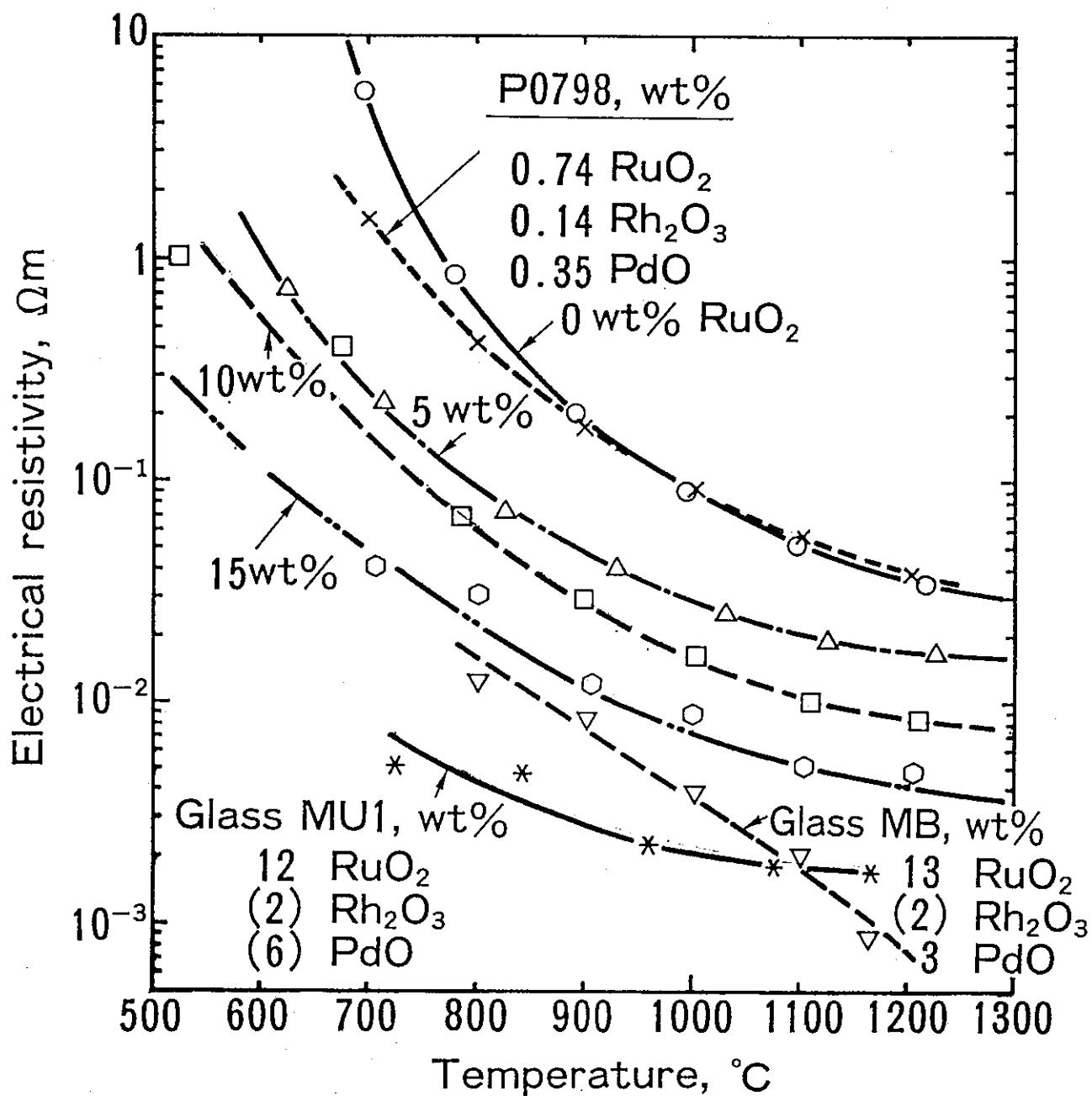


RuO_2 , $(\text{Ru},\text{Rh})\text{O}_2$

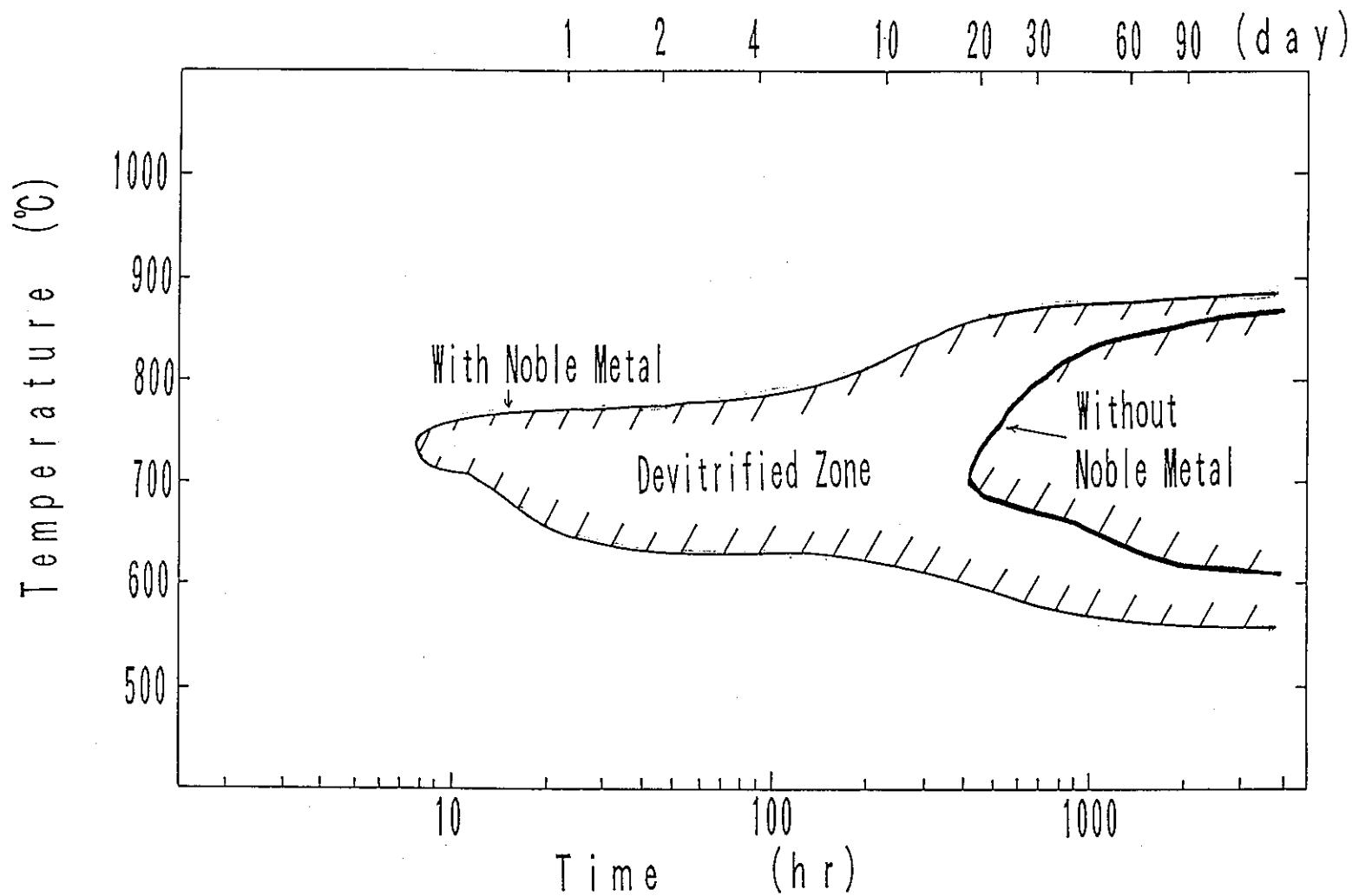
Pd-Te , Pd-Rh-Te

Secondary Electron Image of 13NMs-Glass
(Sample used for Viscosity Measurement)





Electrical resistivity of P0699 with variation in noble metals concentration
(Concentrations in parentheses for glasses MU1 and MB were estimated values.)



TTT Diagram of Standard Waste Glass
With and Without Noble Metal

2. Needle-like RuO₂ Crystal Growth

- Effect of Ru Source
- Effect of Na₂O Content
- Effect of Melting Temperature

a. Glass Additive : Borosilicate Glass Fiber

Component	(wt%)
SiO ₂	62.3
B ₂ O ₃	19.0
Al ₂ O ₃	6.7
Li ₂ O	4.0
CaO	4.0
ZnO	4.0

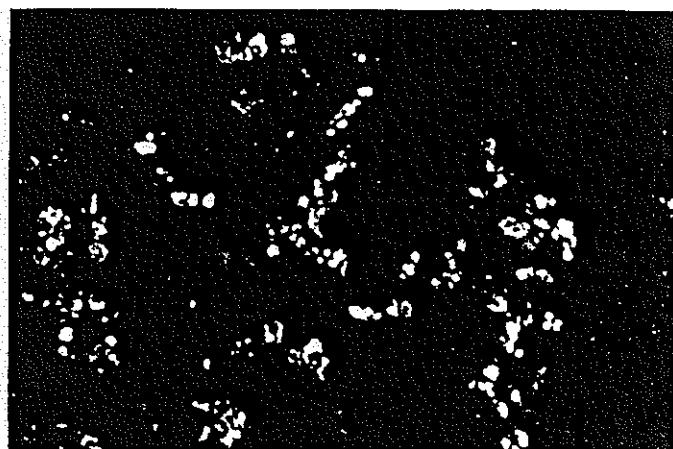
- 250 -

b. Ru, Na Additive / Melting Condition: 2hrs in Air

Ru Source : RuO ₂ , RuCl ₃ , Ru(NO ₃) _x	
Na : NaNO ₃	
Component	(wt%)
RuO ₂	1
Na ₂ O	5, 6, 8, 10, 15
Melting Temp. (°C)	1000, 1050, 1100, 1150, 1200

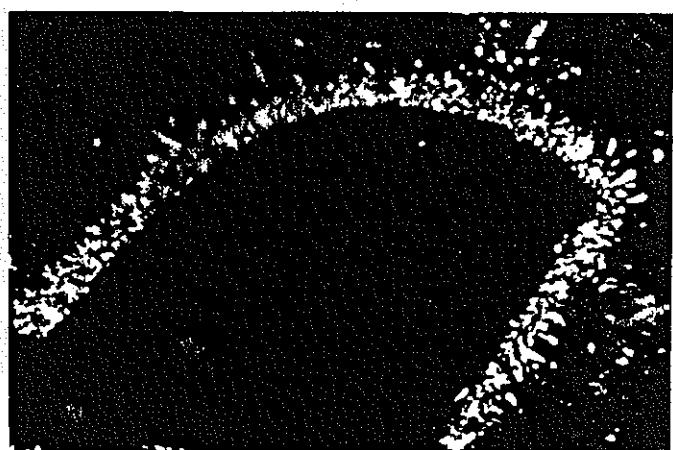
Effect of Ru Source on Crystal Length

a. RuO_2



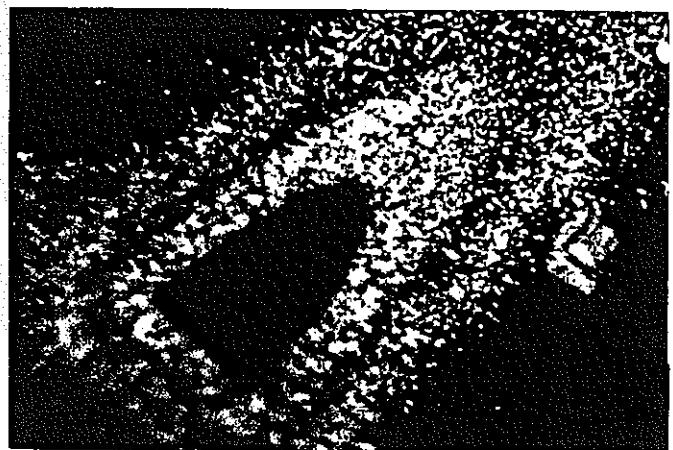
10 μm

b. RuCl_3



10 μm

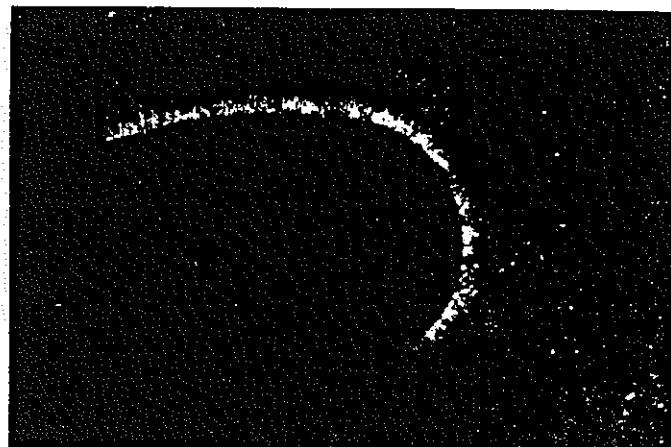
c. $\text{Ru}(\text{NO}_3)_x$



10 μm

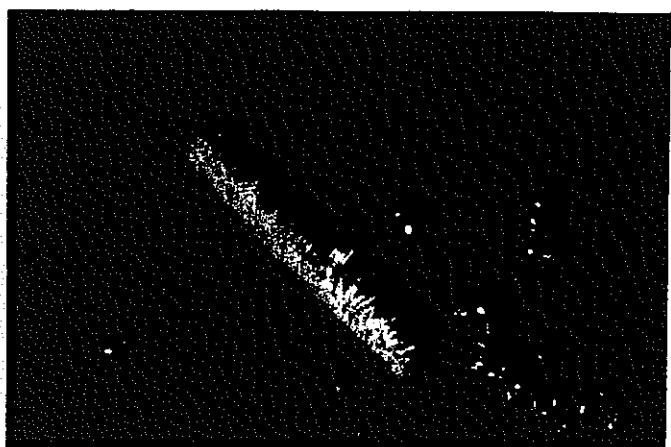
Effect of Na₂O Content on Crystal Length

a. Na₂O : 6wt%



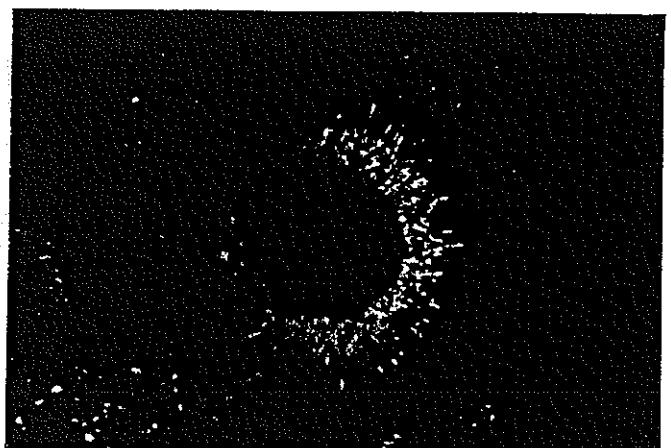
10 μ m

b. Na₂O : 10wt%

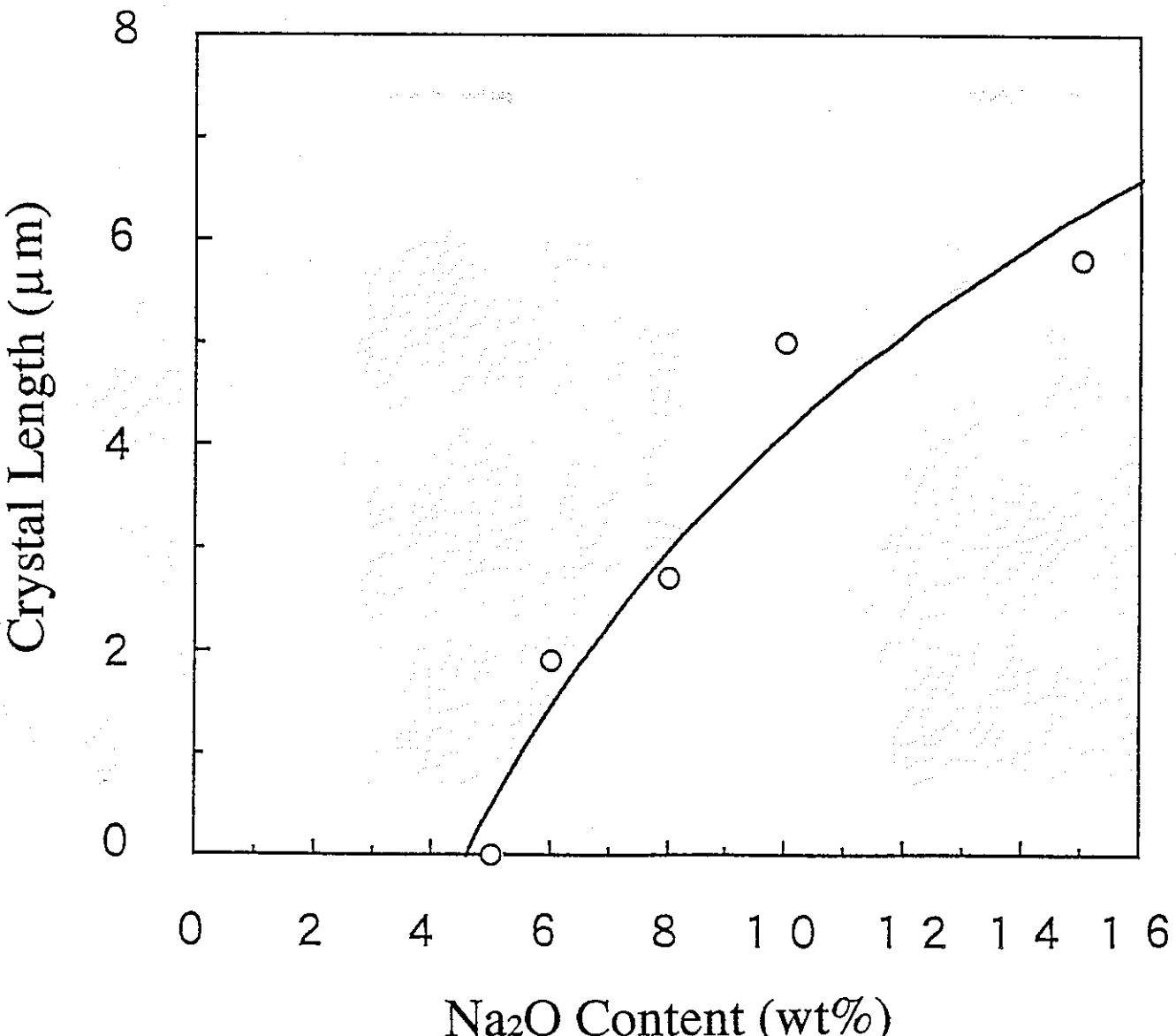


10 μ m

c. Na₂O : 15wt%



10 μ m



Effect of Na_2O Content on Crystal Length

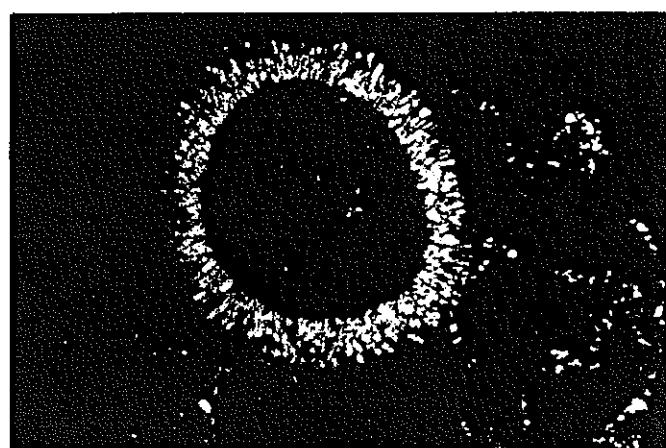
Effect of Melting Temperature on Crystal Length

a. 1100 °C



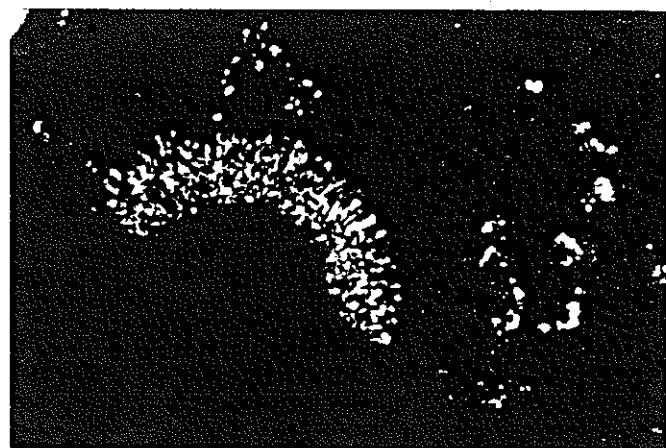
10 μm

b. 1150 °C

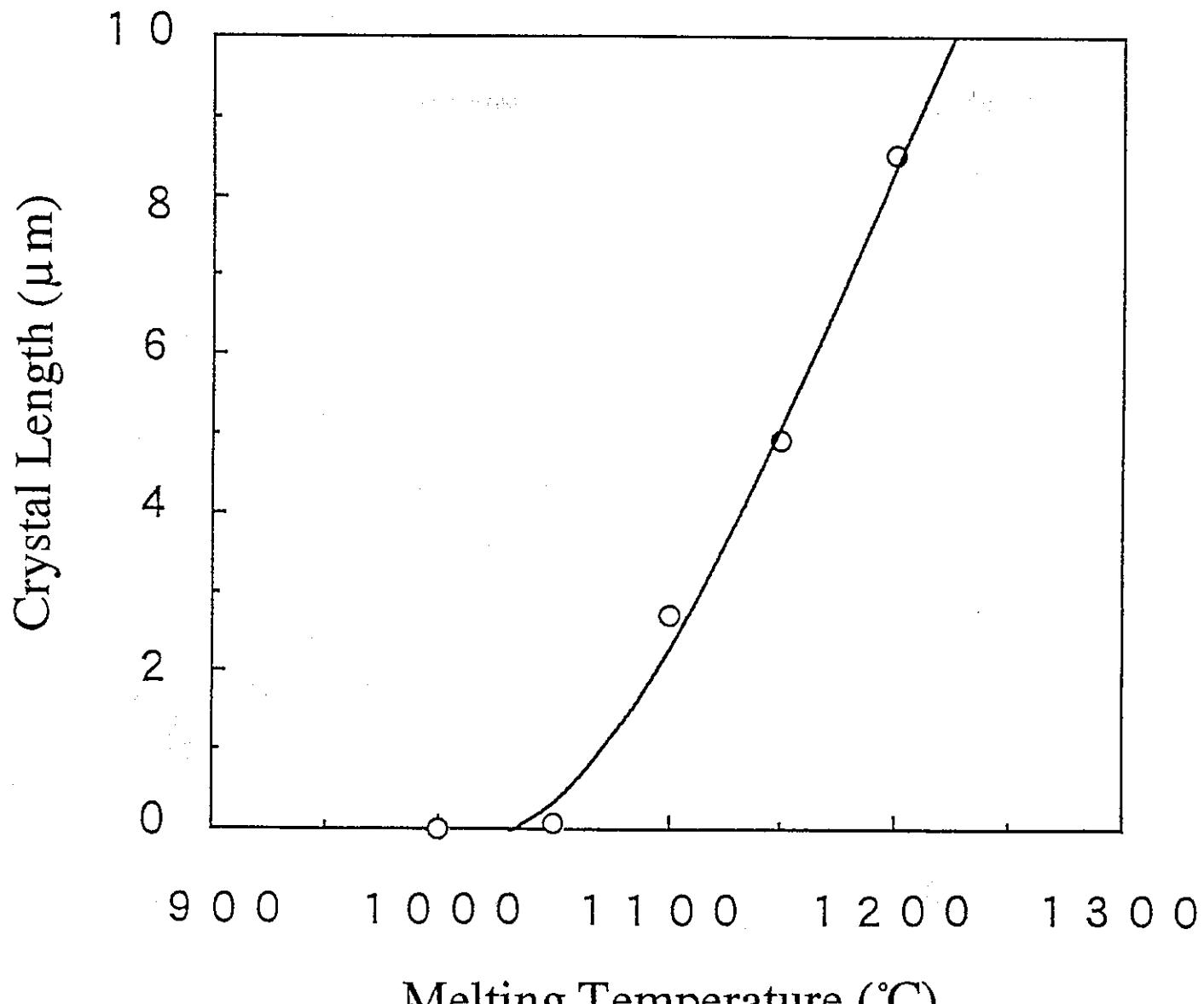


10 μm

c. 1200 °C

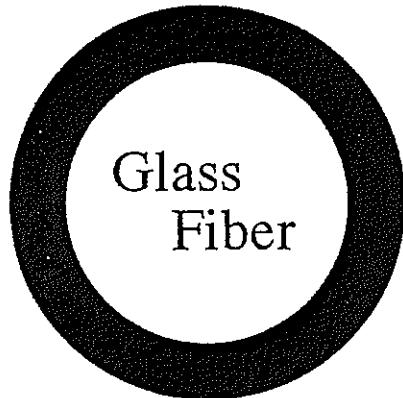


10 μm

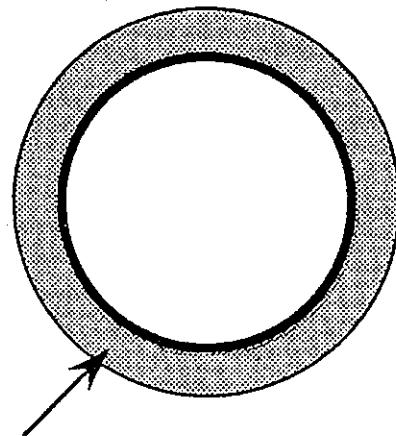
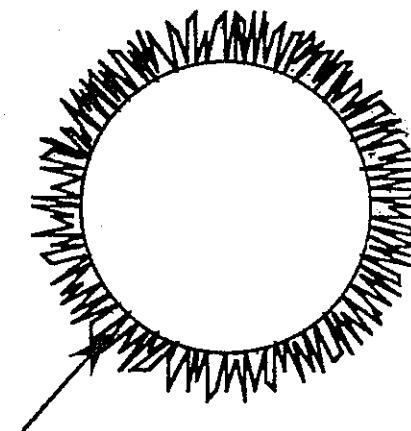


Effect of Melting Temperature on Crystal Length

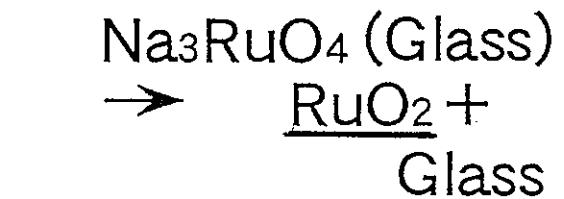
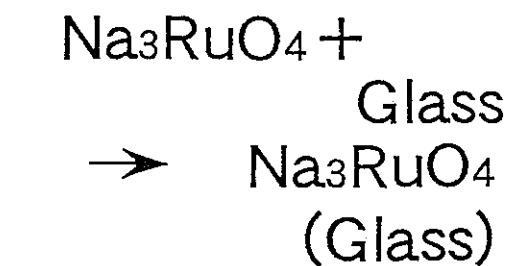
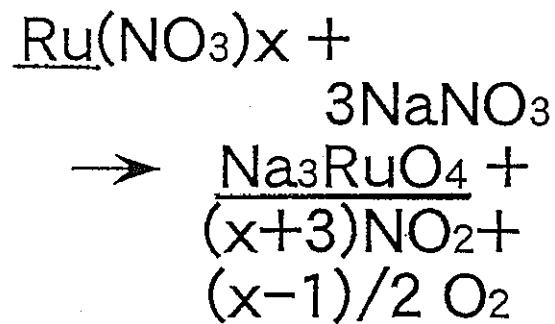
(1) Denitration



(2) Melting

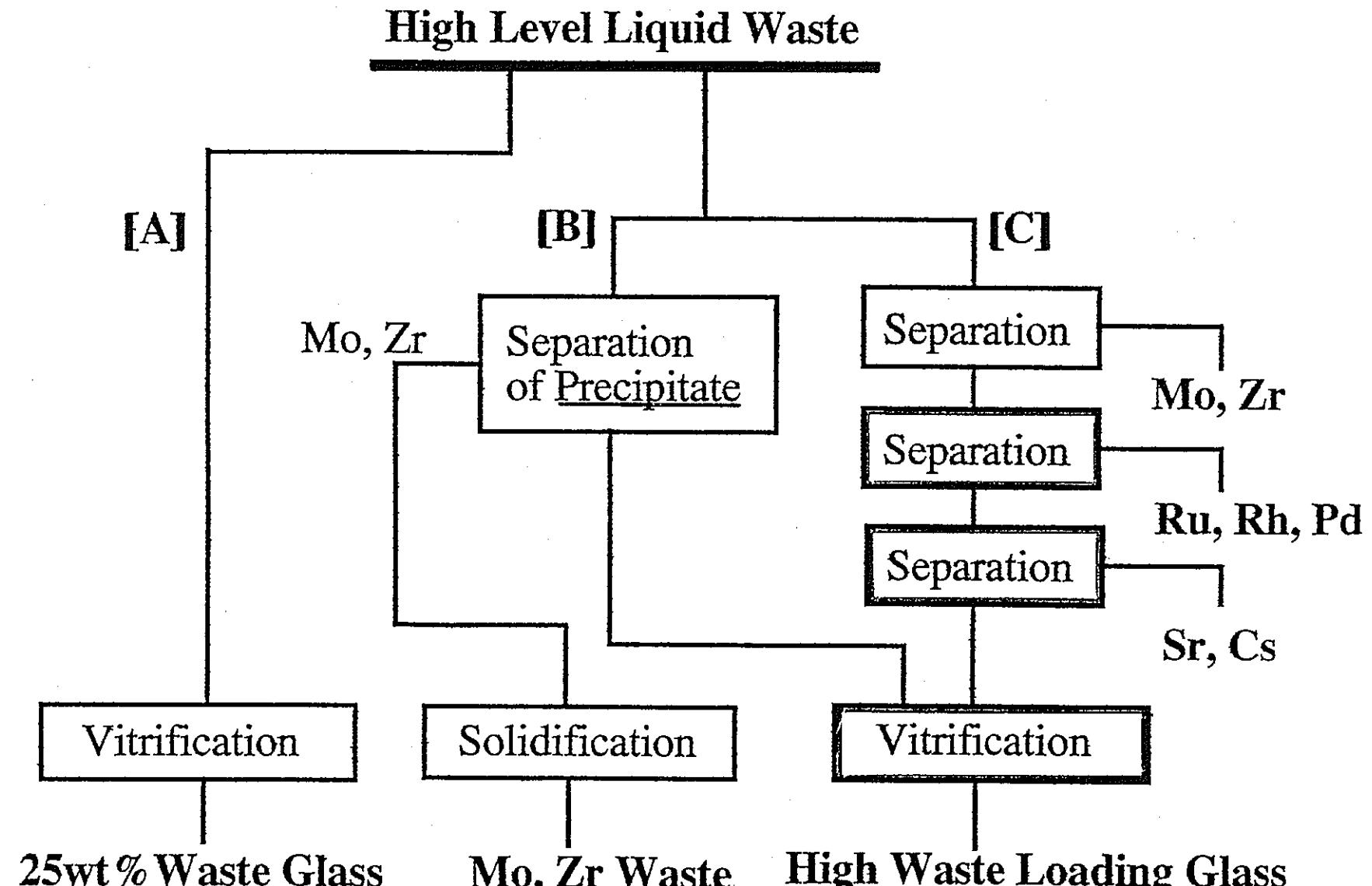
(3) Deposition of
Needle-like Crystal

- 256 -

Mechanism of Needle-like RuO₂ Crystal Formation

II. R&D on High Waste Loading Glass and Pretreatment Process

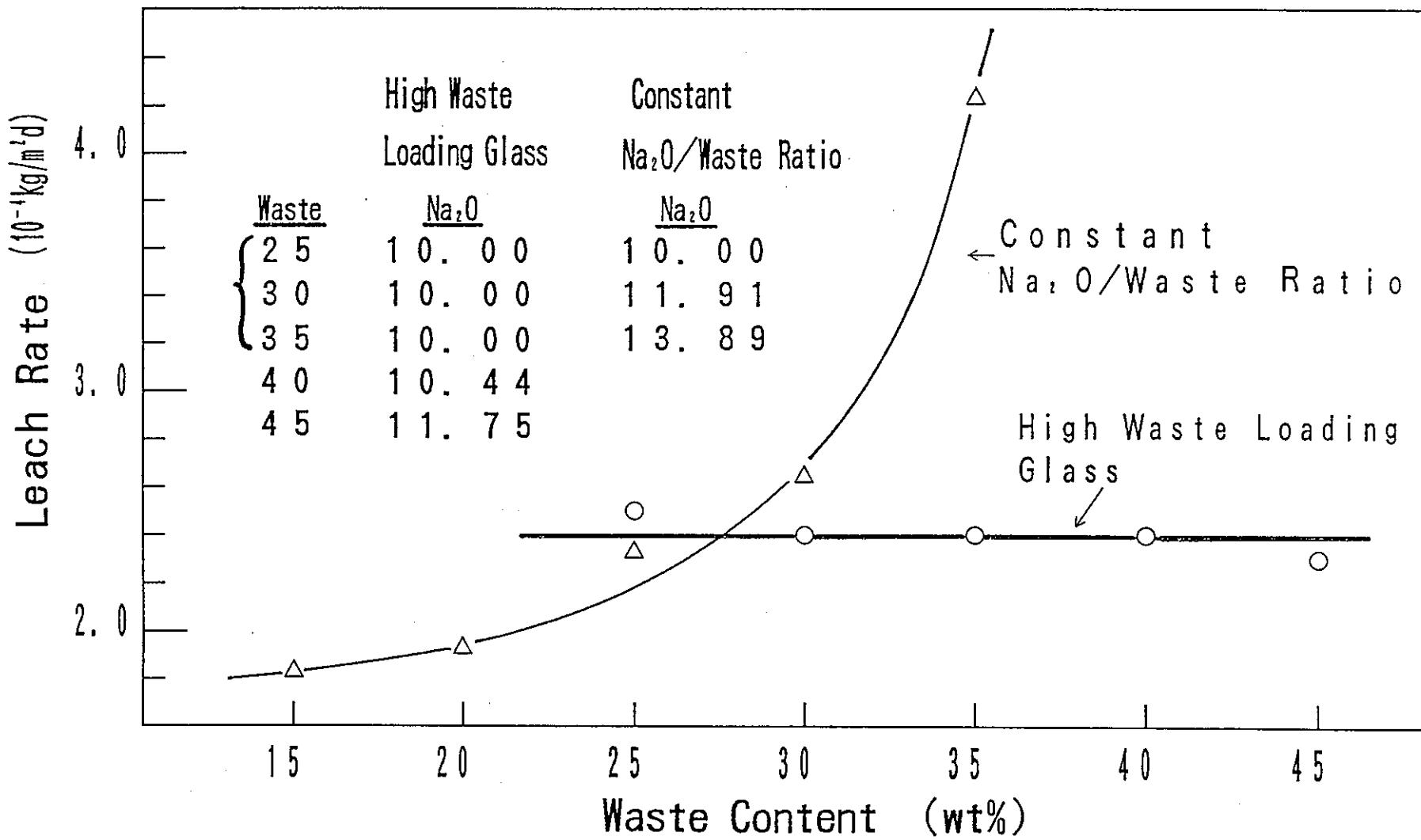
1. Characterization of High Waste Loading Glass
2. Research on HLLW Pretreatment Process



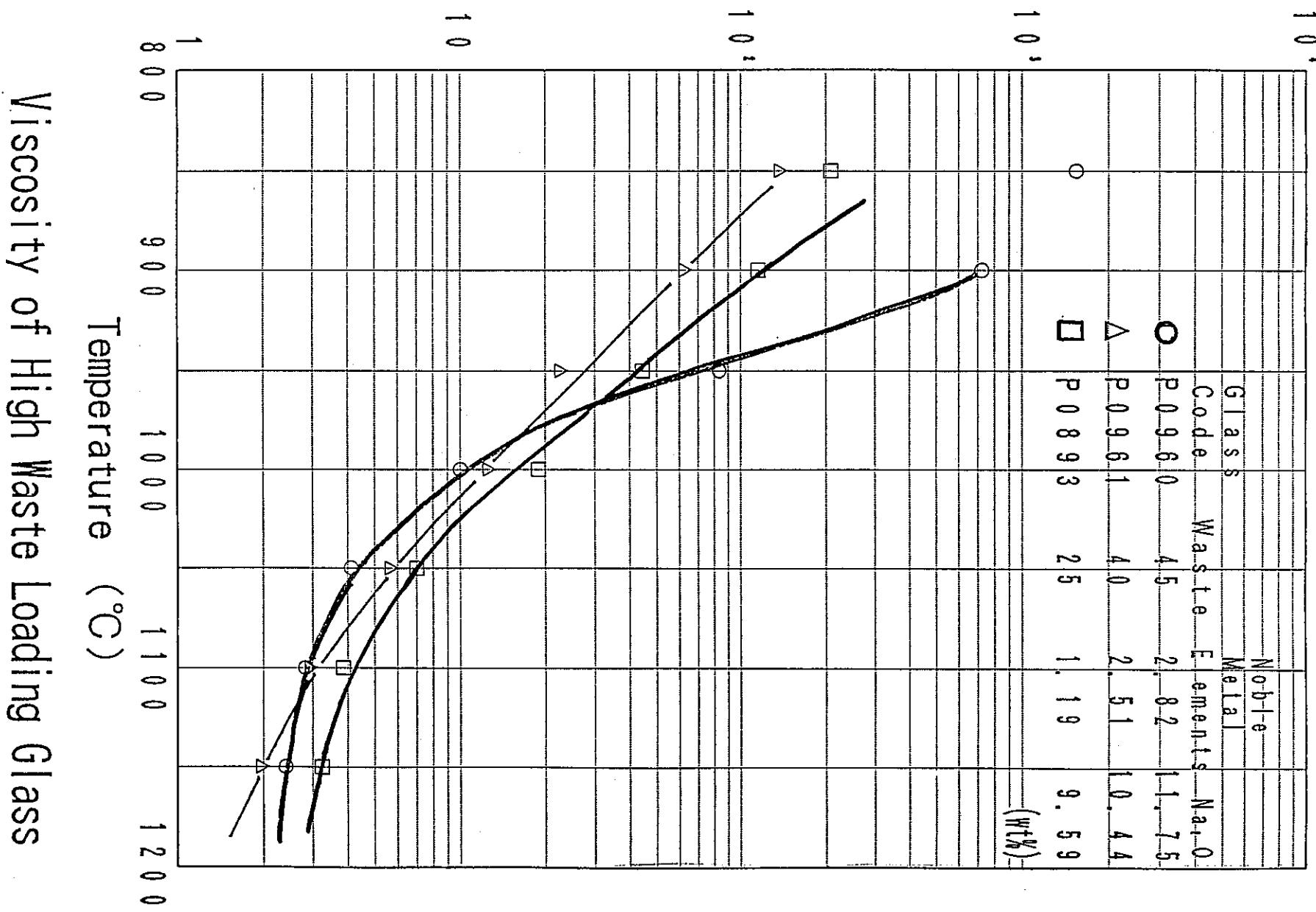
Conceptual HLLW Process Flow Sheet

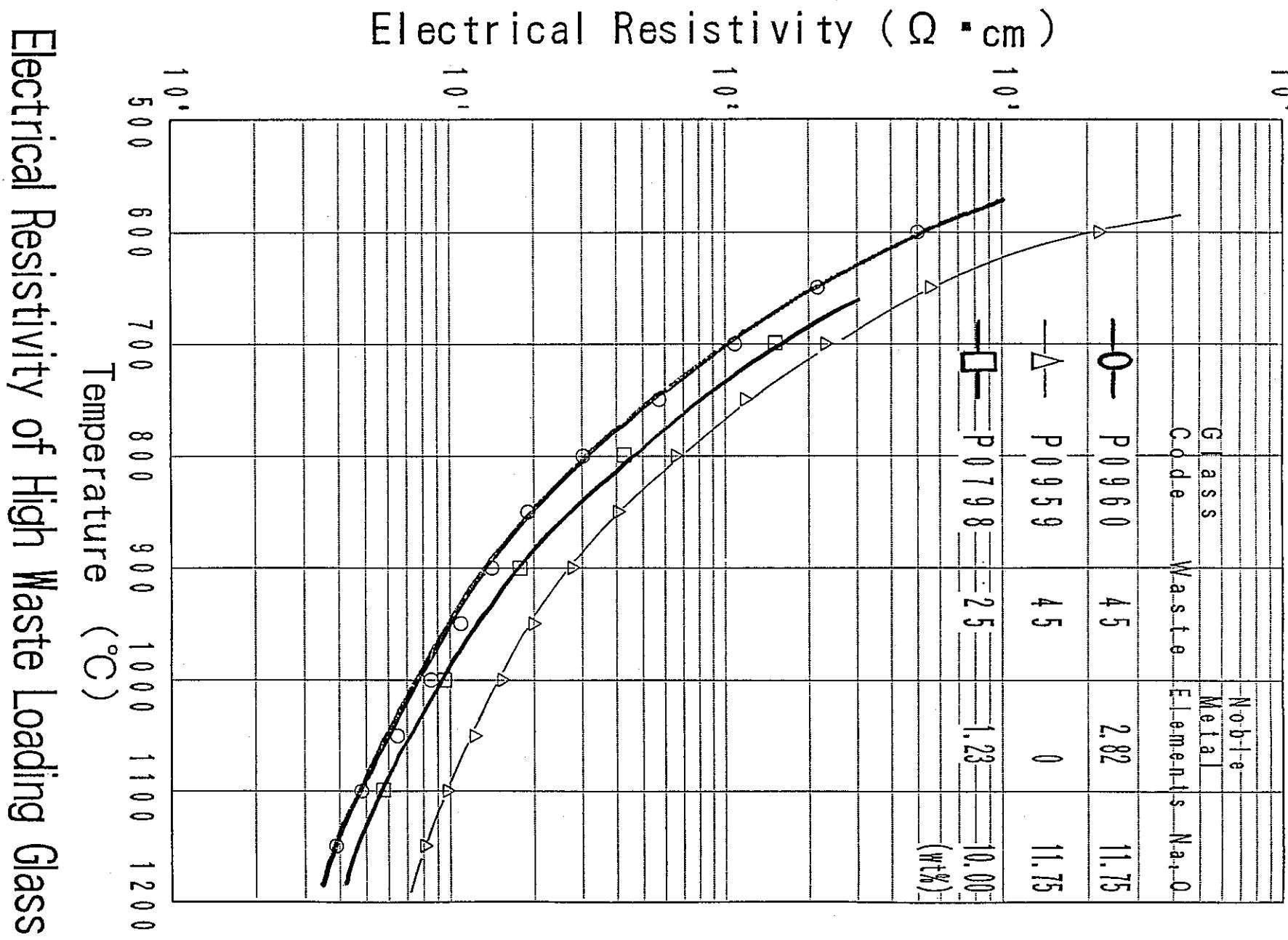
1. Characterization of High Waste Loading Glass

- Chemical Durability
- Viscosity
- Electrical Resistivity
- Yellow Phase Formation



Effect of Waste Content, Na_2O on Leach Rate





Yellow Phase Formation

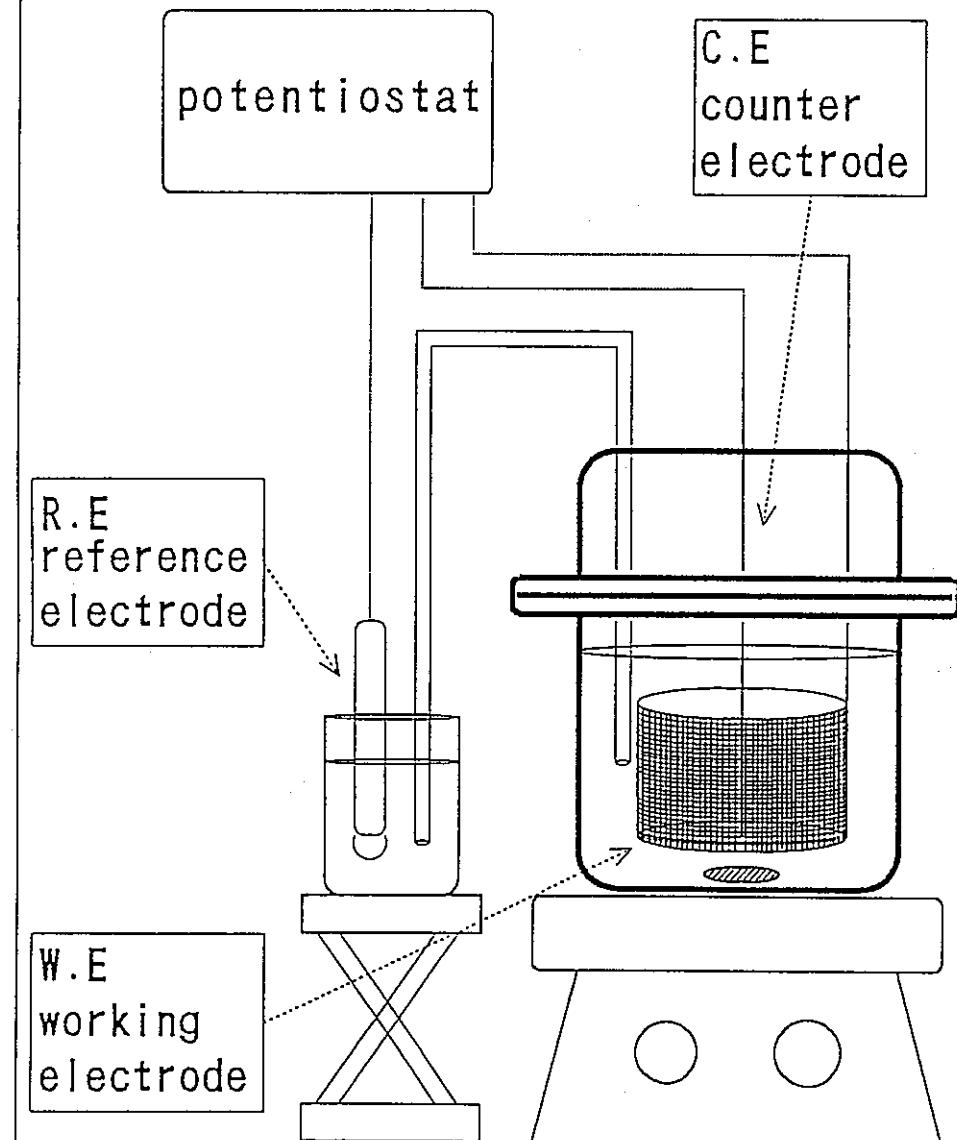
High Waste Loading Glass : 40wt.%

○ : No Yellow Phase
Y : Yellow Phase

MoO_3	Temp.	1000°C	1050°C	1100°C	1150°C	1200°C	1250°C	1300°C
1.44wt%		○	○	○	○	○	○	○
2.0 wt%		Y	Y	○	○	○	○	○
2.5 wt%		Y	○	Y	Y	○	○	○
3.0 wt%		Y	Y	Y	Y	Y	Y	○

2. Research on HLLW Pretreatment Process

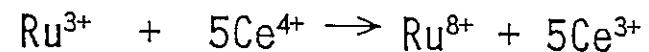
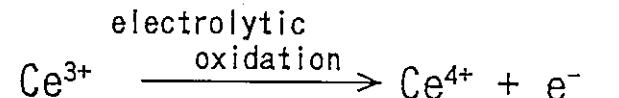
- Separation of Ru, Pd by Electrochemical Method
- Separation of Cs, Sr by Denitration Method



Electrolytic Condition

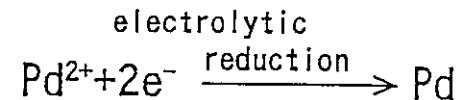
Ru

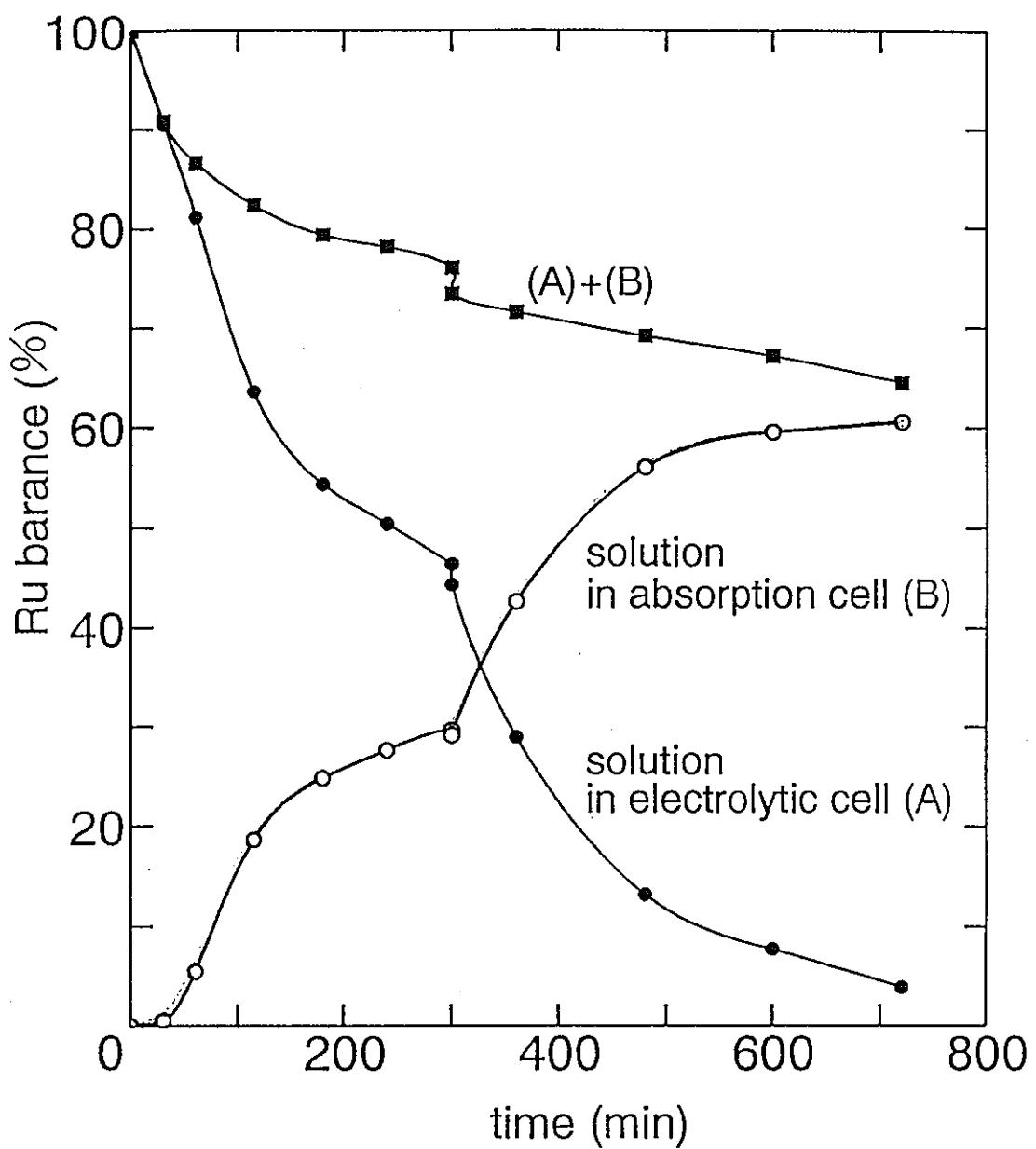
R.E	(SSE)	
W.E	anode	1.8V
C.E	cathode	

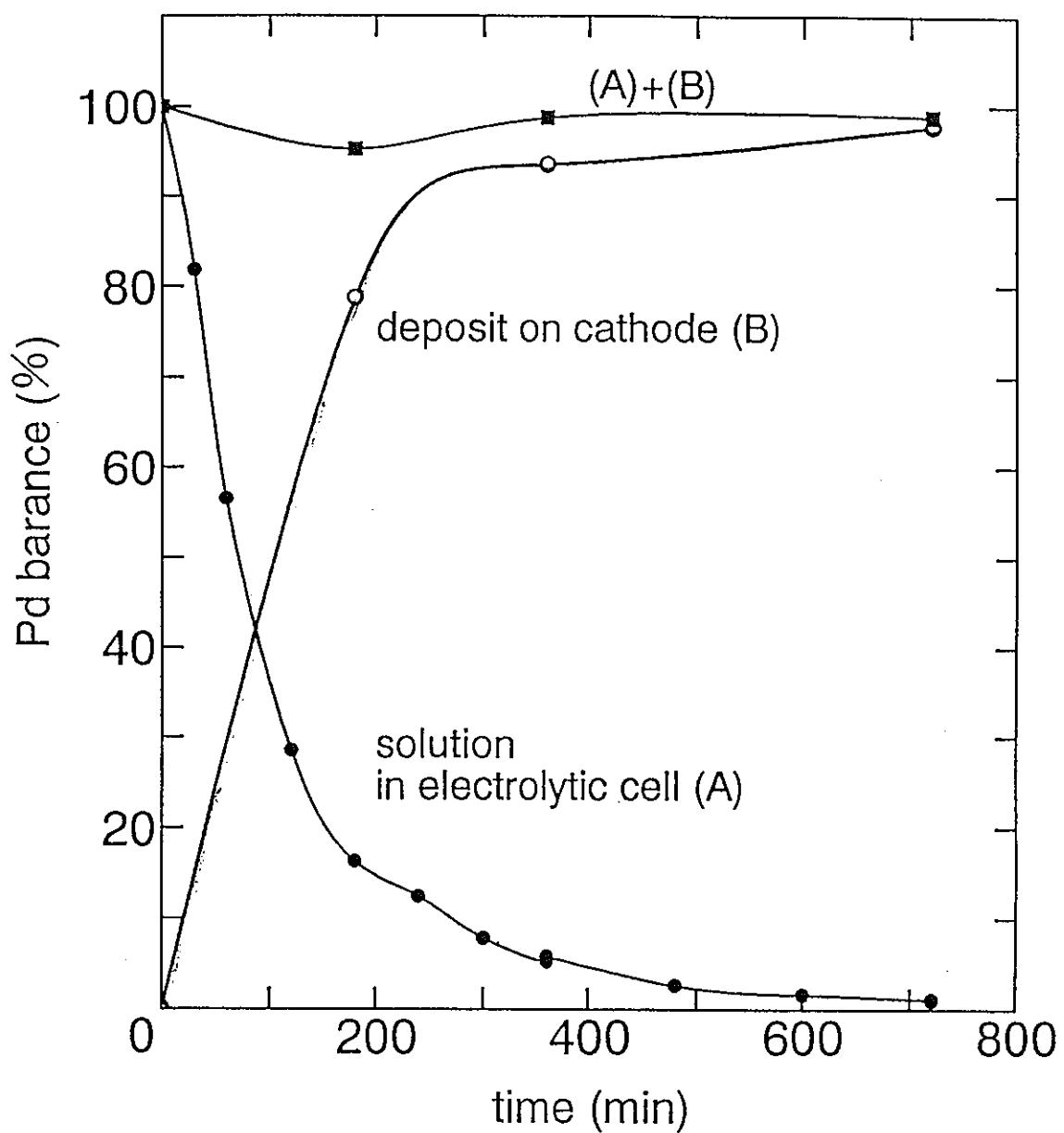


Pd

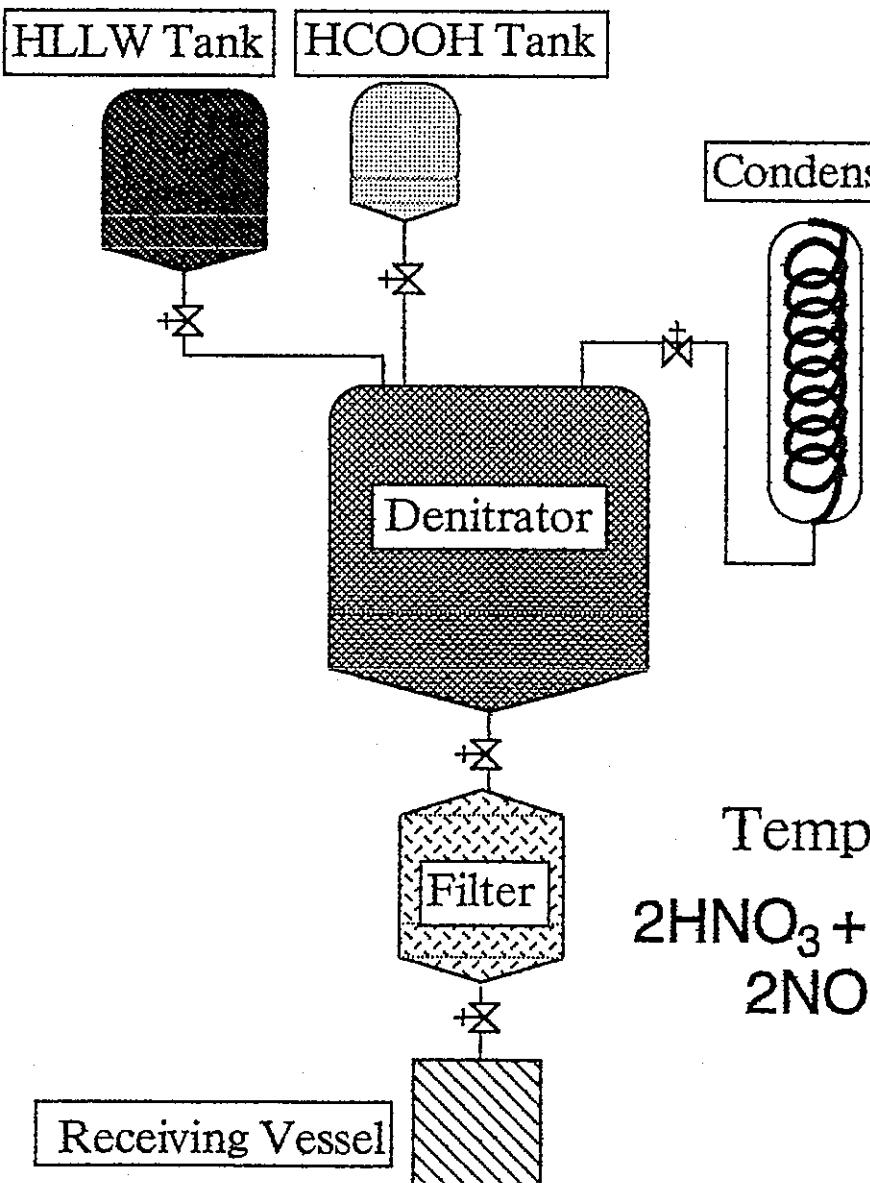
R.E	(SSE)	
W.E	cathode	0V
C.E	anode	



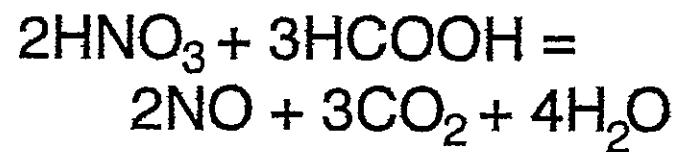




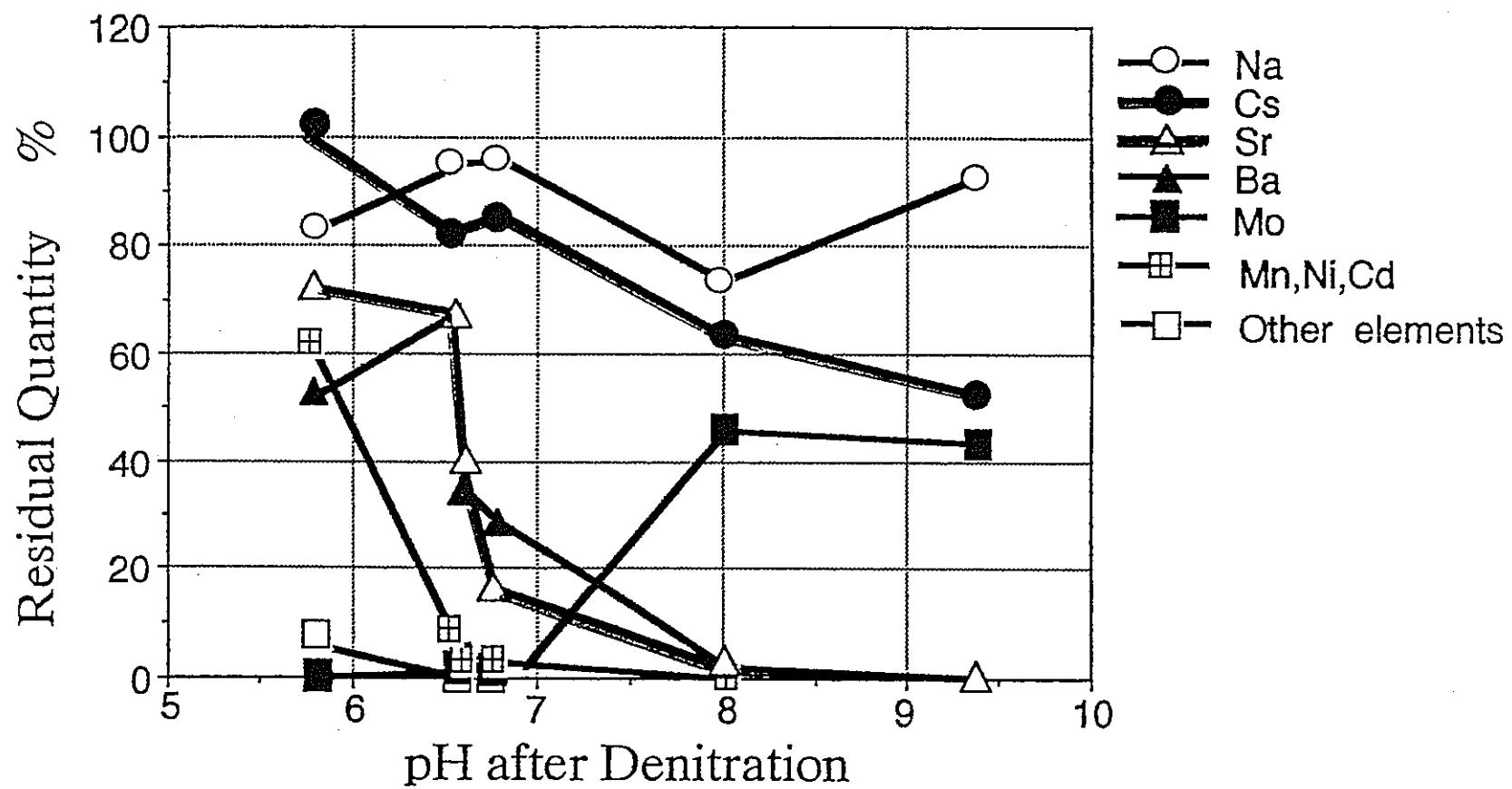
Removal of Pd from SW-11E
by electrolytic reduction



Temp. 95°C



Denitration Apparatus



Elemental Residual Quantity after Denitration