

アクティブ試験第5ステップ における運転実績に対する調査状況



平成21年7月23日
日本原燃株式会社

前回の小委員会での報告事項及び今回の報告事項

前回のサイクル安全小委員会(第18回 平成20年9月26日)での報告事項

1. アクティブ試験に向けた準備
2. 流下停止※時の状況
3. 流下停止事象の原因究明
4. 流下停止事象に対する推定原因及び対策

※流下停止事象については、平成20年7月11日及び平成20年9月12日に経過報告を、平成20年10月8日に最終報告を提出した。

今回のサイクル安全小委員会での報告事項

1. アクティブ試験第5ステップにおける「高レベル廃液ガラス固化設備の安定運転条件検討結果報告」(平成20年6月11日報告)に基づく運転条件
2. アクティブ試験第5ステップの運転実績
3. 不溶解残渣廃液処理時の流下性低下等に係る原因究明

アクティブ試験第5ステップにおける運転実績に対する調査の実施フロー

1. アクティブ試験第5ステップにおける「高レベル廃液ガラス固化設備の安定運転条件検討結果報告」（平成20年6月11日報告）等に基づく運転条件

- ・「安定した運転状態の維持」及び「長期に運転状態を維持」に対する対策
- ・「流下停止に係る法令報告」の反映事項



2. アクティブ試験第5ステップの運転実績

- ・ガラス温度、気相温度などの推移
- ・白金族堆積の判断指標の推移
- ・流下性の判断指標の推移



3. 不溶解残渣廃液処理時の流下性低下等に係る原因究明

- ・白金族堆積の判断指標の低下
- ・流下性の判断指標の低下

1. アクティブ試験第5ステップにおける「高レベル廃液ガラス固化設備の安定運転条件検討結果報告」（平成20年6月11日報告）等に基づく運転条件（「安定した運転状態の維持」及び「長期に運転状態を維持」に対する対策）

「安定した運転状態の維持」に対する対策

- | | |
|--------------|--|
| ①廃棄物濃度の上昇 | : 調整液の添加により、第4ステップの時よりも廃棄物濃度を上昇させた。 |
| ②硫黄等の微量成分の低減 | : 調整液の添加により、第4ステップの時よりも硫黄等の微量成分の量を低減させた。 |
| ③廃液供給速度の上昇 | : 安定的な仮焼層の形成を目的として、第4ステップの時よりも廃液供給速度を上昇させた。 |
| ④電力投入条件の設定 | : 立ち上げ時の電力調整を熱バランス計算にて設定するとともに、温度変動などを監視し、熱バランス計算を実施し、必要に応じて電力調整を実施した。電力調整に際しては、過度な電力調整しないよう調整方法を運転マニュアルに定め、それに基づいて運転した。 |

「長期に運転状態を維持」に対する対策

- | | |
|----------------|---|
| ⑤回復運転への移行判断フロー | : 白金族元素の沈降・堆積兆候を早めに把握するための指標を決めた回復運転への移行判断フローを作成した。 |
| ⑥回復運転フロー | : 白金族元素の沈降・堆積状況を十分改善するために回復運転フローを作成した。 |



・「安定した運転状態の維持」に対する対策の妥当性の確認として、以下の高レベル廃液を用いて、運転データを取得

◇22バッチ目(AT-2-A026)まで: 不溶解残渣廃液を混合しない廃液

◇23バッチ目(AT-2-A027)以降: 不溶解残渣廃液を混合した廃液



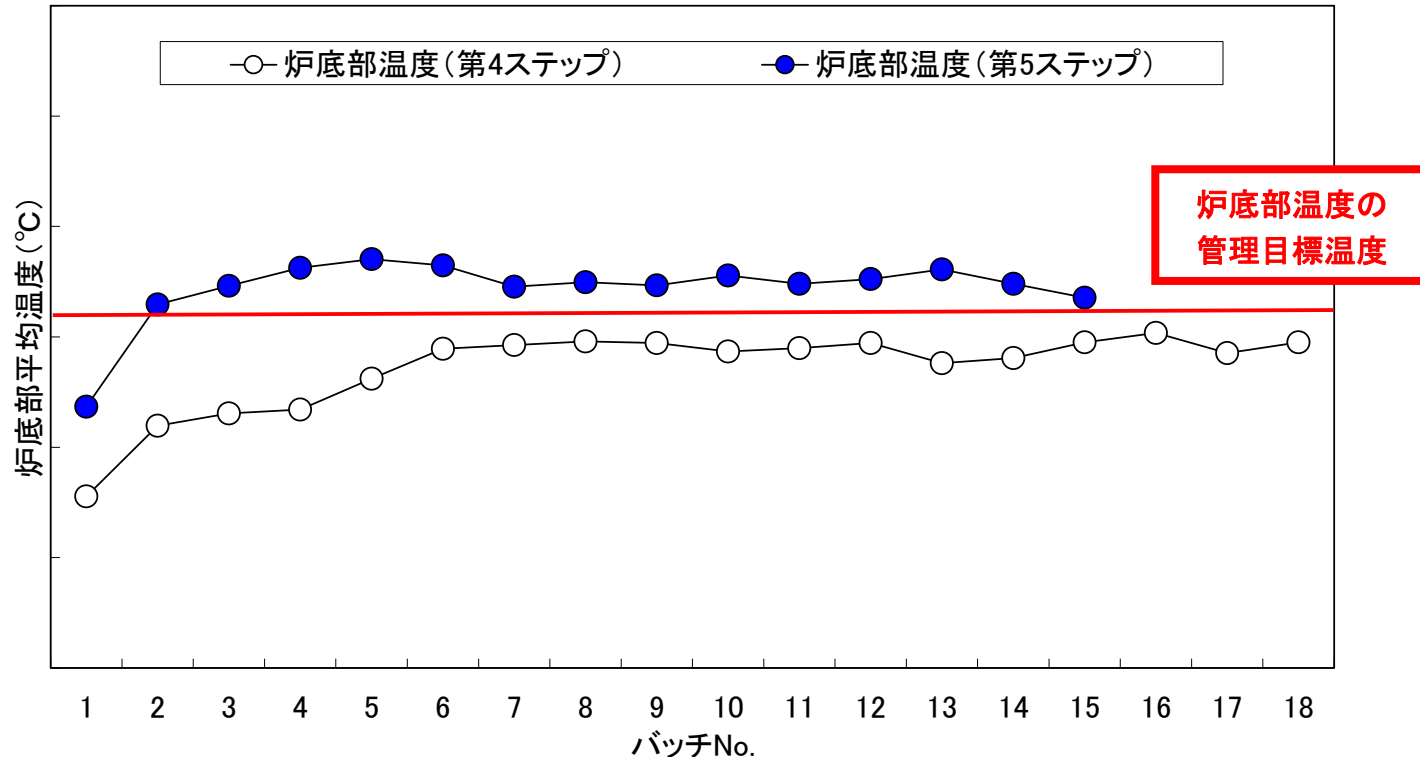
①～⑥の対策により、不溶解残渣廃液を混合しない廃液での運転では「安定した運転状態の維持」、「長期に運転状態を維持」ができた。しかし、不溶解残渣廃液を混合した廃液の運転では、急激に流下性などが低下し、回復運転による回復もできなかった。

1. アクティブ試験第5ステップにおける「高レベル廃液ガラス固化設備の安定運転条件検討結果報告」（平成20年6月11日報告）等に基づく運転条件（「流下停止に係る法令報告（平成20年10月8日）」の反映事項）

「流下停止に係る法令報告」の原因究明・対策の一環として実施した「流下ノズル健全性及び流下性確認試験」より、以下の流下条件を設定した。

- ①全段加熱時の流下ノズル温度を管理するとともに、それに伴う高周波加熱電力および加熱時間を調整した。
- ②全段加熱時の底部電極温度

※但し、廃液供給運転時のこれまでの運転実績と今回の試験結果を考慮し、適宜設定するものとした。



①、②の対策により、偏流防止ができたが、第5ステップでは炉底温度を全体的に高く管理しているため、炉底部温度の管理目標値より、20～30℃程度高く推移した。

アクティブ試験第5ステップにおける運転実績に対する調査の実施フロー

1. アクティブ試験第5ステップにおける「高レベル廃液ガラス固化設備の安定運転条件検討結果報告」（平成20年6月11日報告）等に基づく運転条件

- ・「安定した運転状態の維持」及び「長期に運転状態を維持」に対する対策
- ・「流下停止に係る法令報告」の反映事項



2. アクティブ試験第5ステップの運転実績

- ・ガラス温度、気相温度などの推移
- ・白金族堆積の判断指標の推移
- ・流下性の判断指標の推移



3. 不溶解残渣廃液処理時の流下性低下等に係る原因究明

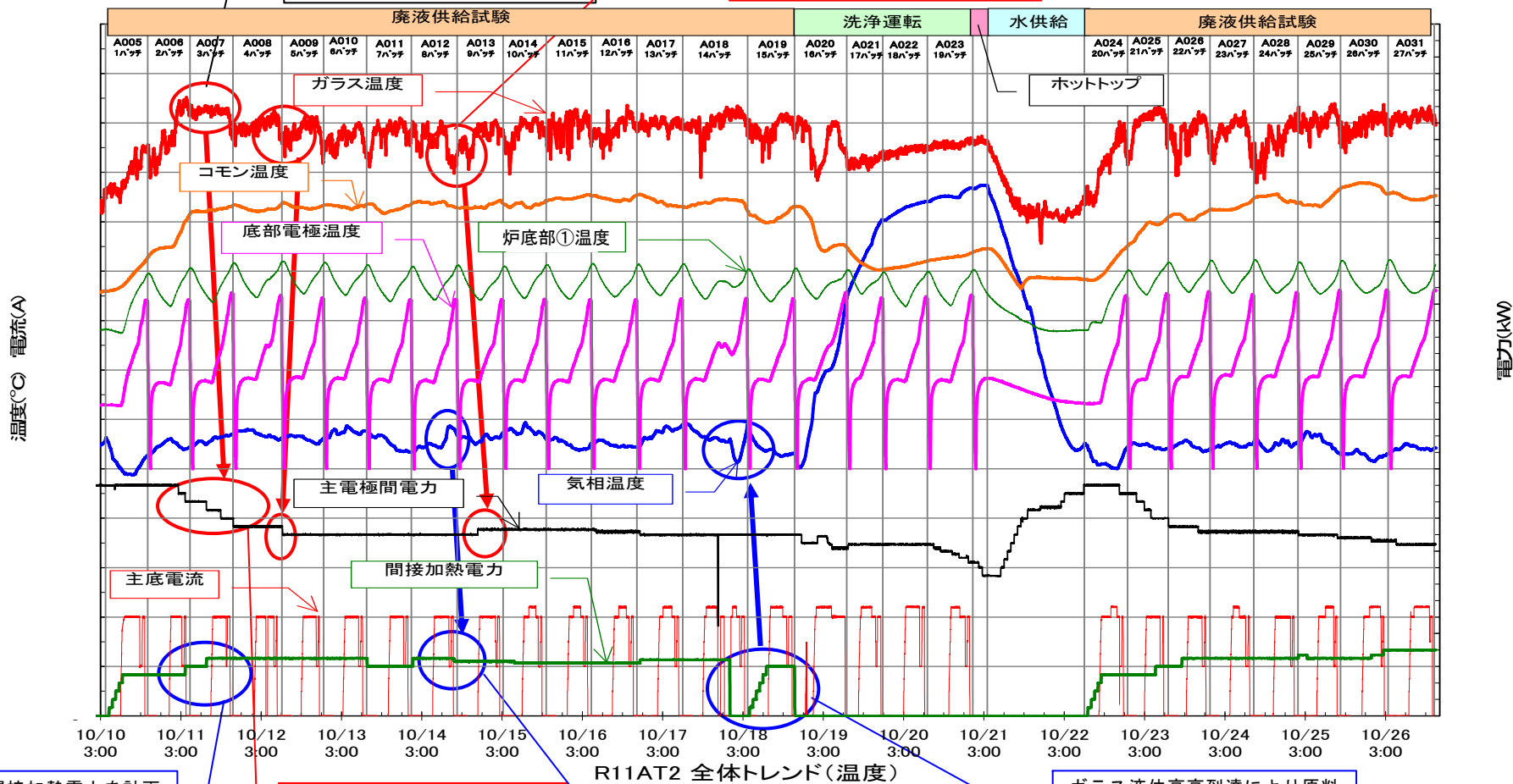
- ・白金族堆積の判断指標の低下
- ・流下性の判断指標の低下

2. 運転実績 (全体トレンド)

ガラス温度が継続して上昇したため、熱バランス計算に基づき主電極間電力を低下させた

ガラス温度が低めであったため、熱バランス計算に基づき主電極間電力を増加させた

ホットトップ：廃液、ガラス原料、水を供給しないで、炉上部を高温で保持している状態



ガラス温度が上昇傾向のため、熱バランス計算に基づき主電極間電力を低下させた

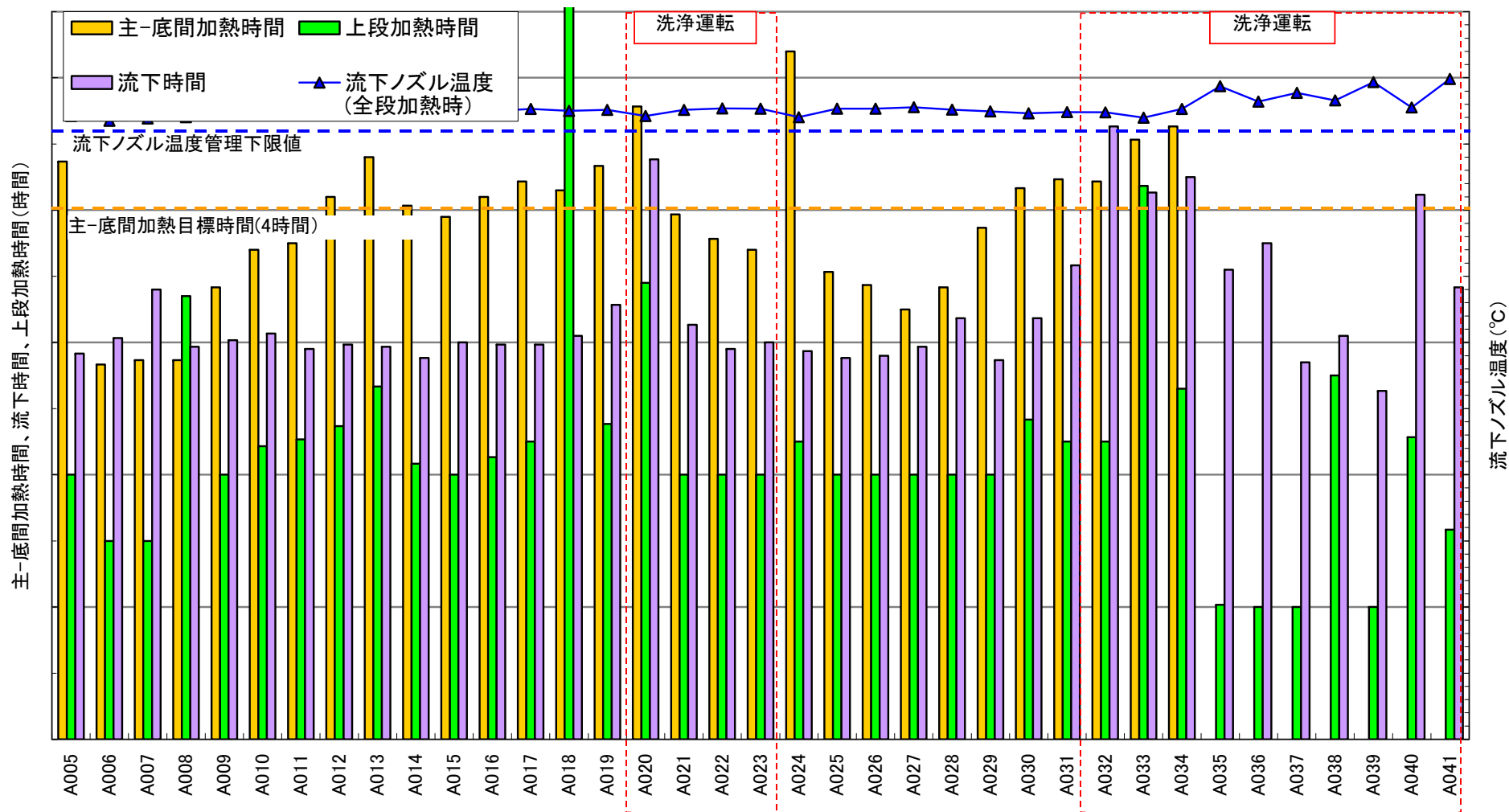
気相温度が上昇傾向のため、熱バランス計算に基づき間接加熱電力を低下させた

ガラス液位高高到達により原料供給が停止したため、水供給を実施し、間接加熱を停止した

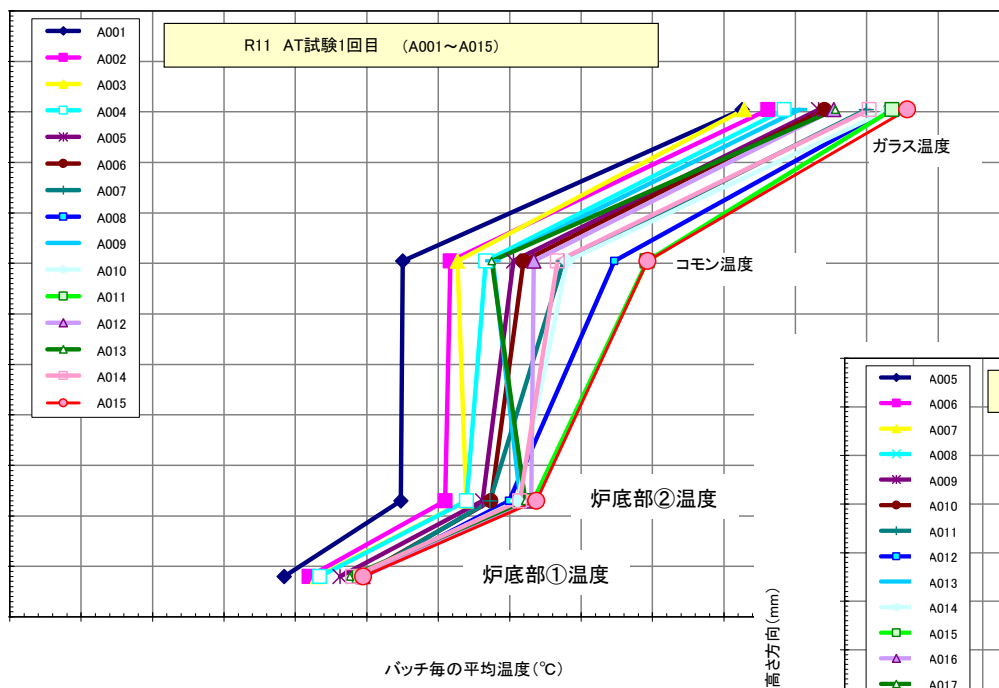
間接加熱電力を計画通りに増加させた

2. 運転実績

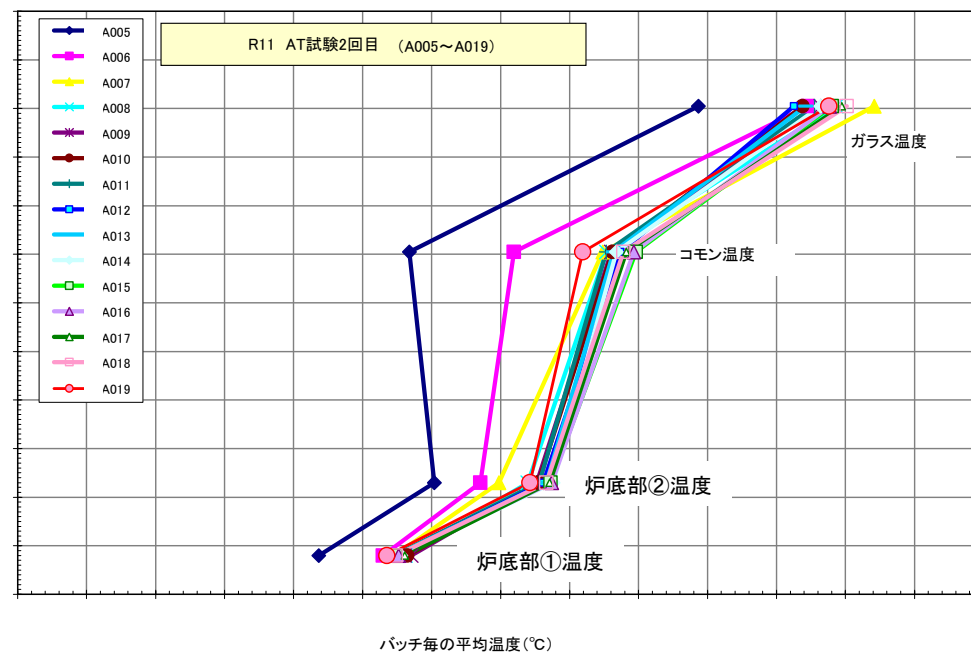
(流下ノズル温度、上段加熱時間、主-底間加熱時間及び流下時間の推移)



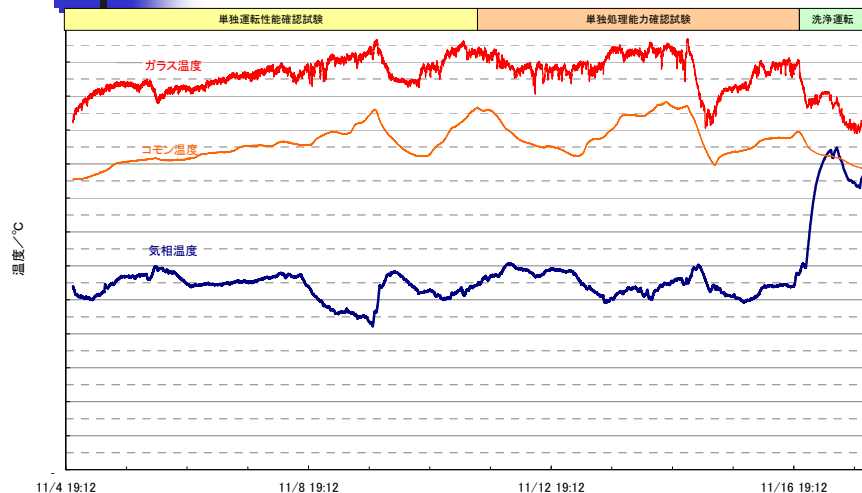
2. 運転実績 (垂直炉内温度の推移)



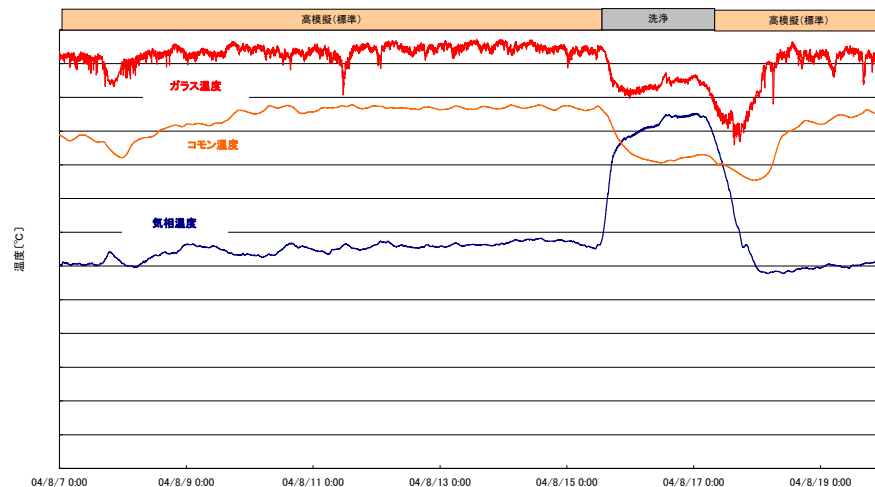
- ・第5ステップでは、炉内温度分布が安定しており、廃液供給3バッチでほぼ安定している。
- ・第4ステップに比べると、炉底部温度①及び炉底部温度②を高く管理



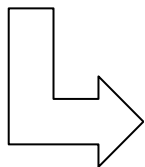
2. 運転実績 (第4ステップ及びモックアップ試験との比較)



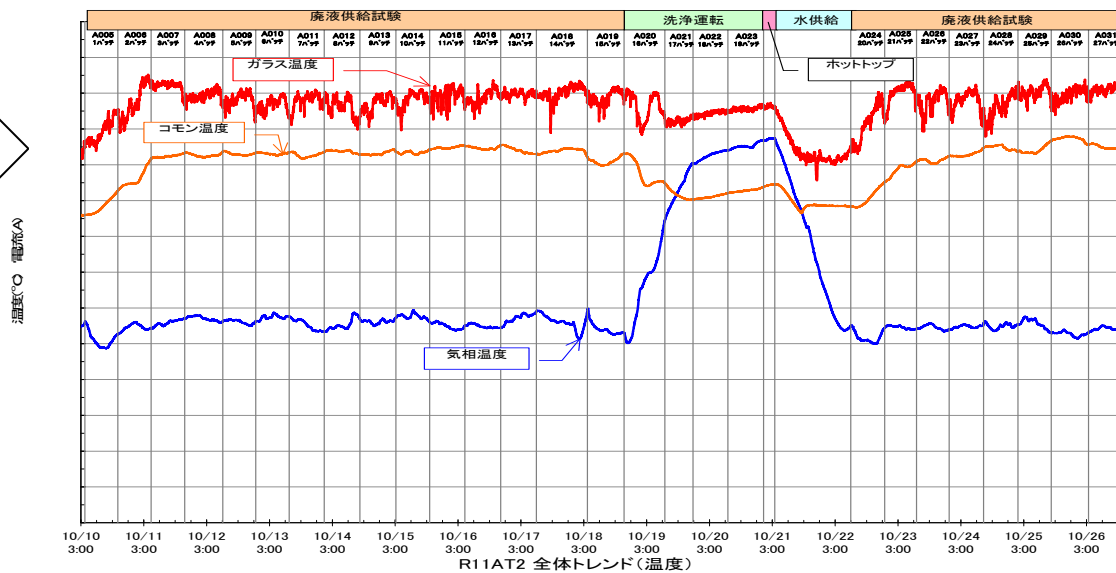
ガラス温度、気相温度等の推移 (第4ステップ)



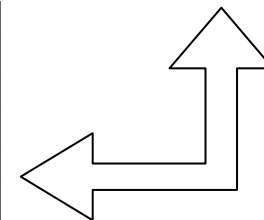
ガラス温度、気相温度等の推移 (モックアップ試験)



廃液調整等の対策により安定した運転状態の維持が確認できた。

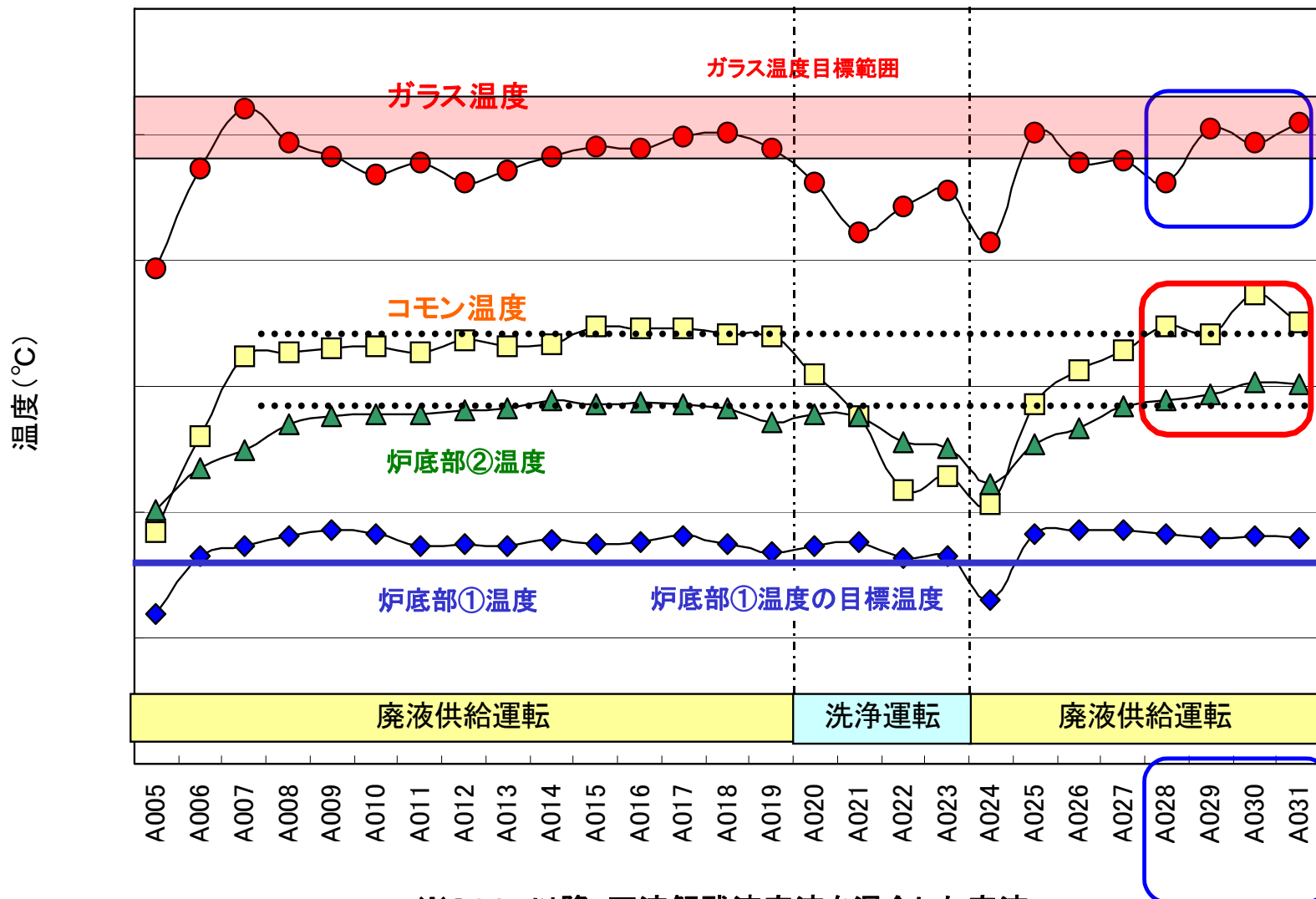


ガラス温度、気相温度等の推移 (第5ステップ)



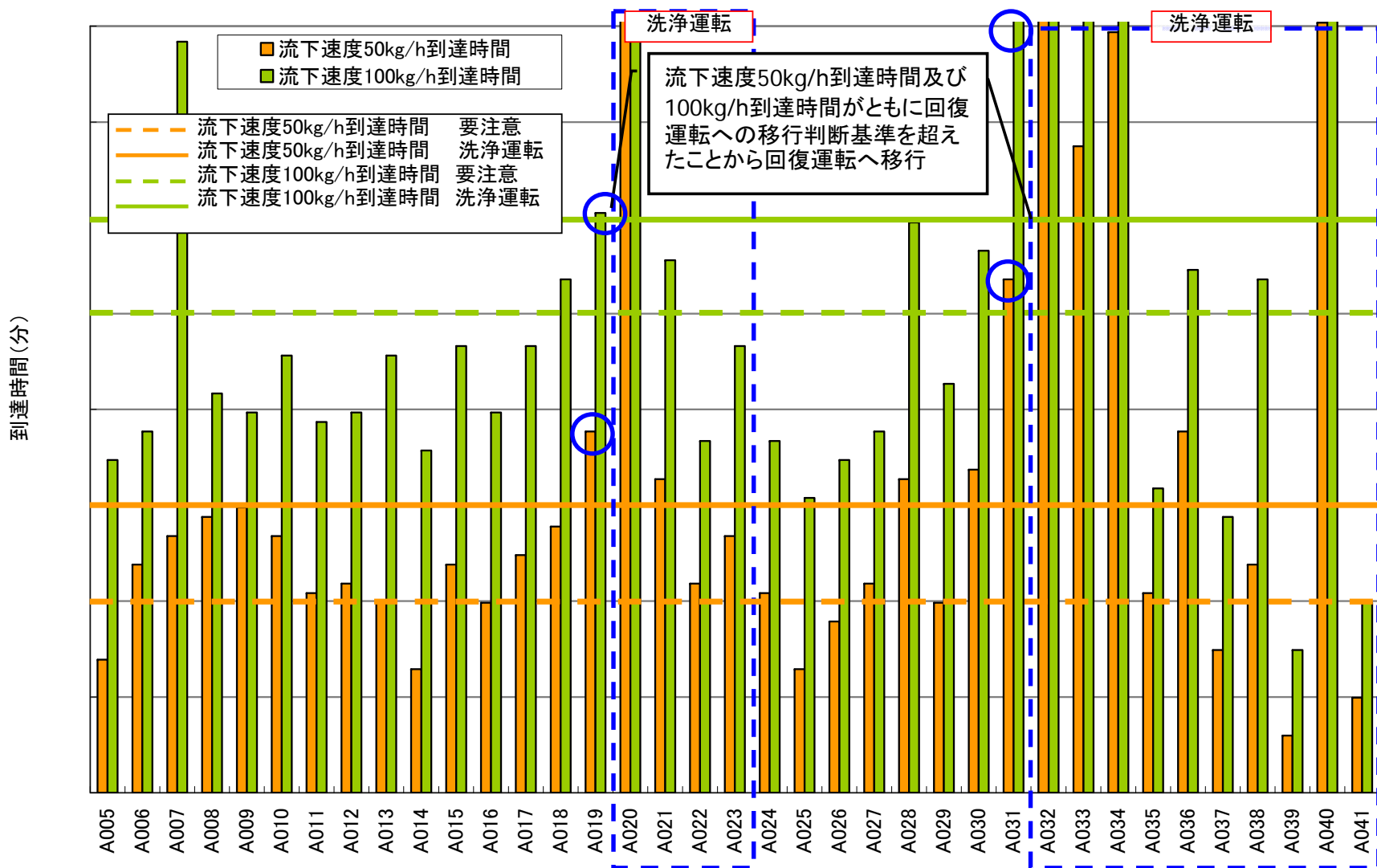
モックアップ試験と同等の運転データが得られた

2. 運転実績 (炉内ガラス温度)



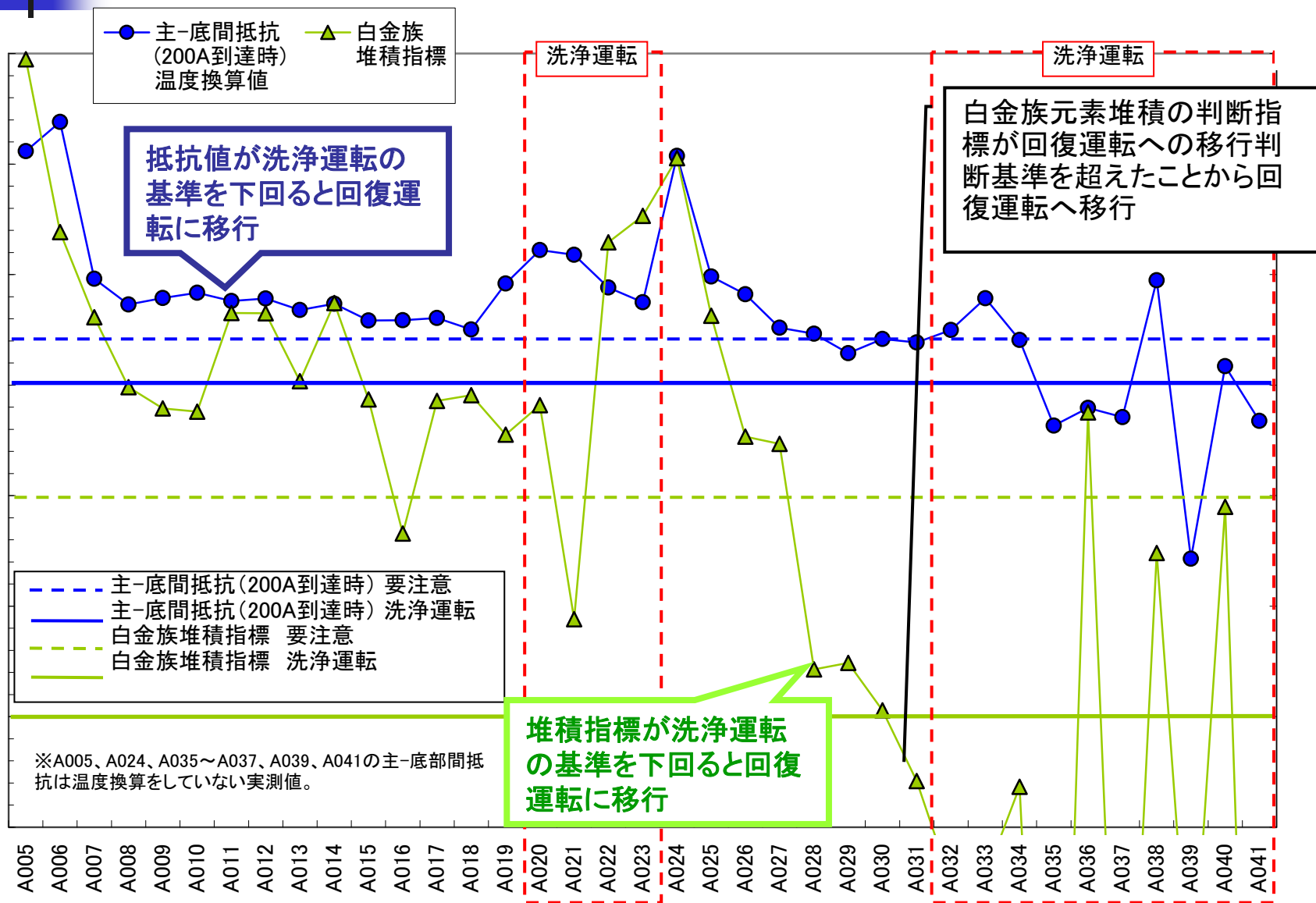
※A027以降: 不溶解残渣廃液を混合した廃液

2. 運転実績 (流下性低下の判断指標の推移)



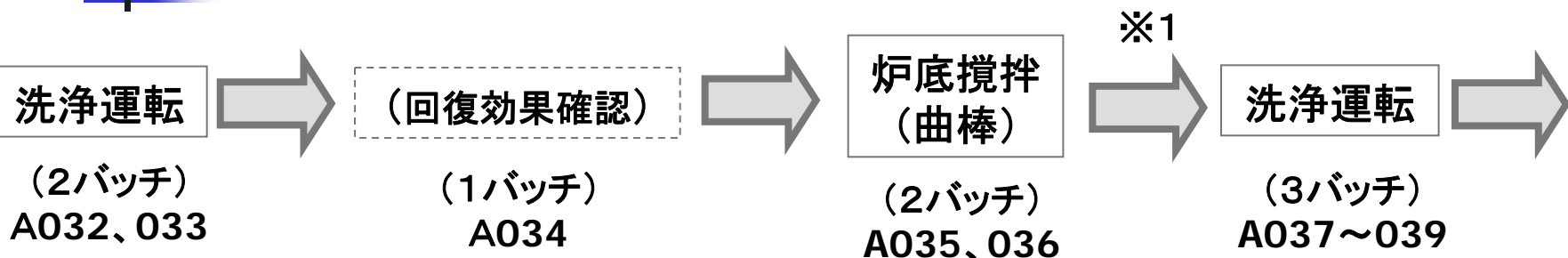
2. 運転実績 (白金族元素堆積の判断指標の推移)

主-底間抵抗(Ω)

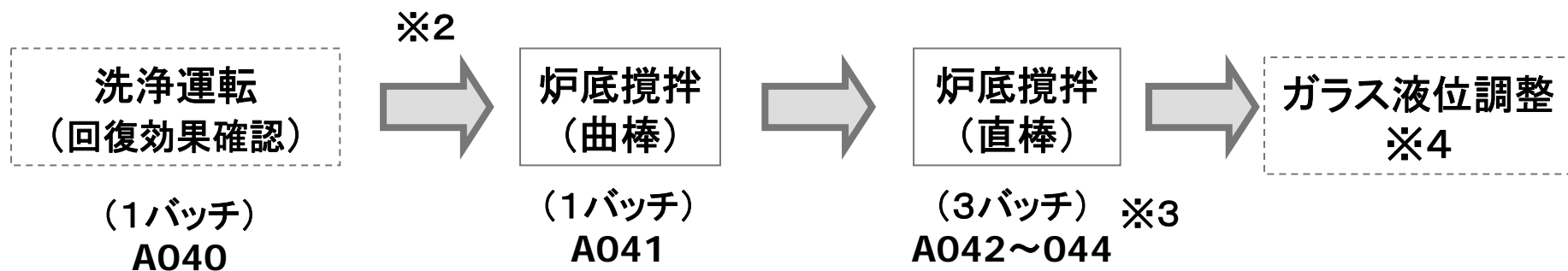


白金族元素堆積指標(一)

28バッチ目 (A032) 以降の回復運転について



※1 炉底攪拌時に使用する負圧維持用オリフィスの開不調発生により炉底攪拌(直棒)から洗淨運転に変更



※2 負圧維持用オリフィスを交換し、炉底攪拌に移行(長期保持)

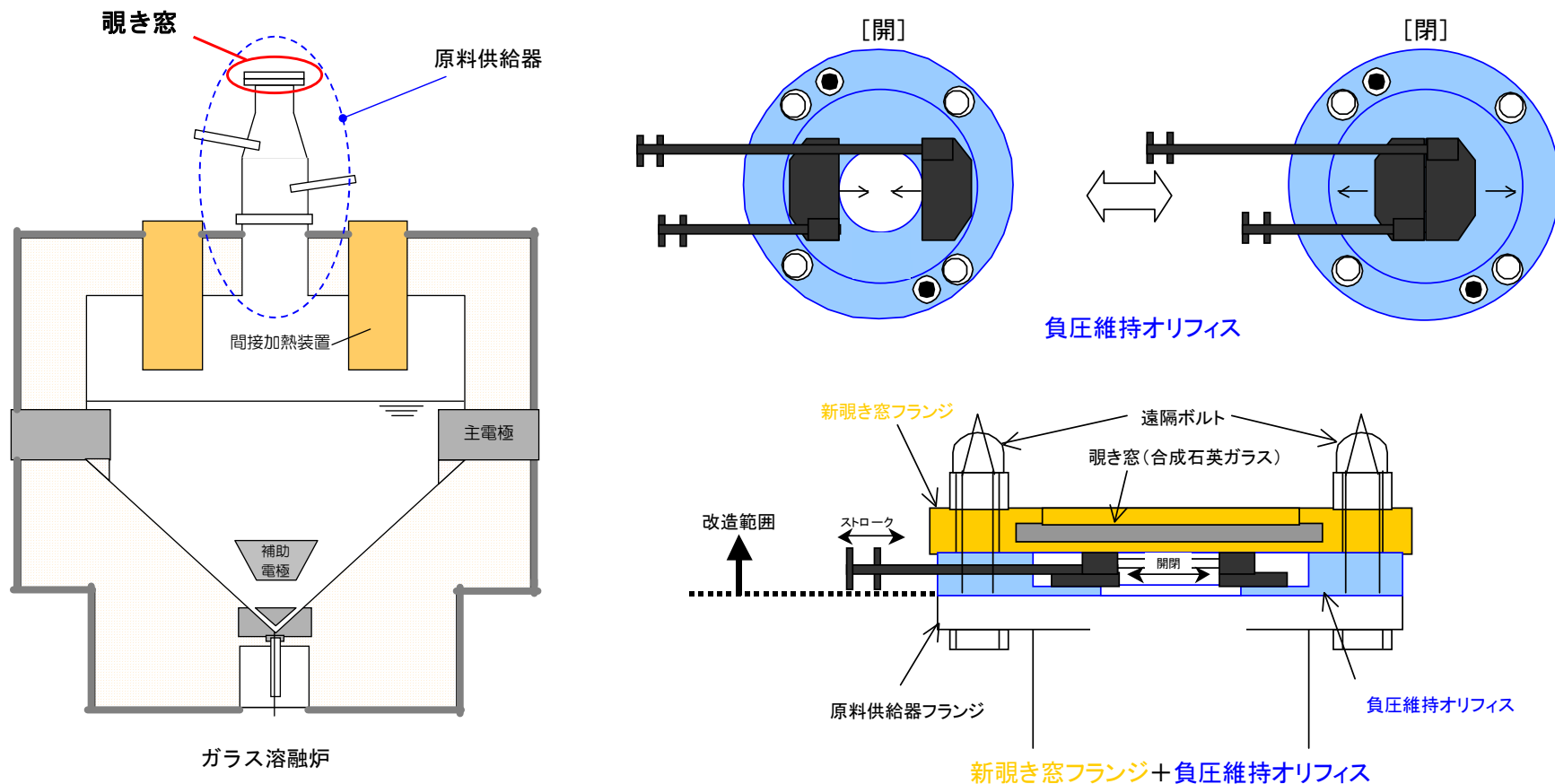
※3 A044で直棒の曲がり発生

※4 ガラス液位調整後、観察を行い、攪拌棒の曲がり及び天井レンガの損傷を確認

負圧維持用オリフィスの開不調について

○2回目の曲棒攪拌を実施後、模擬ビーズを供給するため、曲がり棒を撤去し、負圧維持オリフィス及び覗き窓を復旧した。その際、オリフィス操作時に引っかかりがあることを確認した。

○模擬ビーズ供給後、直棒設置前に負圧維持オリフィスが開閉を事前確認したところ、オリフィスが全開しないことが分かった。



アクティブ試験第5ステップにおける運転実績に対する調査の実施フロー

1. アクティブ試験第5ステップの運転条件

- ・「安定した運転状態の維持」及び「長期に運転状態を維持」に対する対策
- ・「流下停止に係る法令報告」の反映事項

2. アクティブ試験第5ステップの運転実績

- ・ガラス温度、気相温度などの推移
- ・白金族堆積の判断指標の推移
- ・流下性の判断指標の推移

3. 不溶解残渣廃液処理時の流下性低下等に係る原因究明

- ・白金族堆積の判断指標の低下
- ・流下性の判断指標の低下



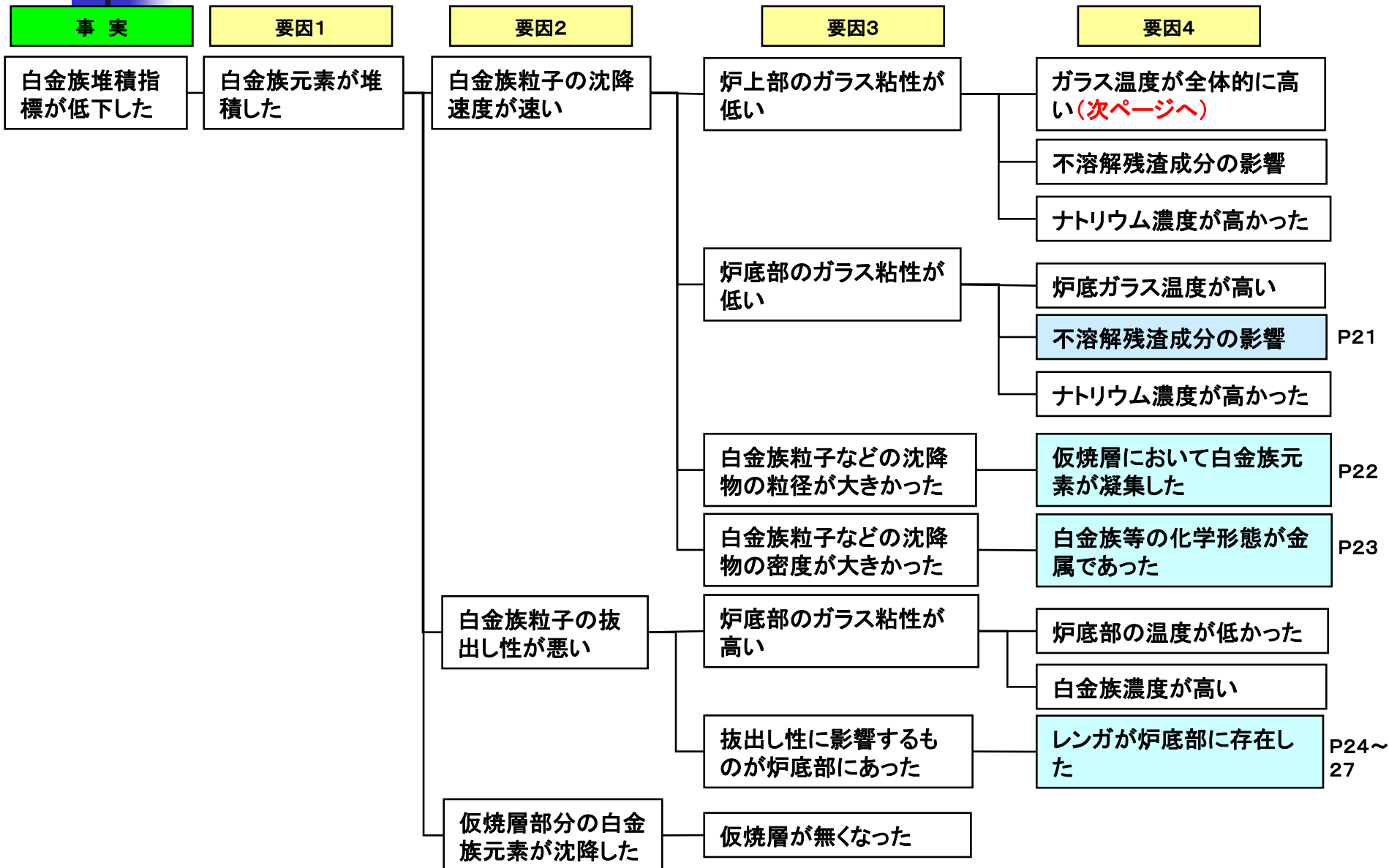
3. 不溶解残渣廃液処理時の流下性低下等に係る原因究明 (要因分析)

◇不溶解残渣廃液を含む廃液供給後の以下の事象に対する原因究明及び対策を検討する。

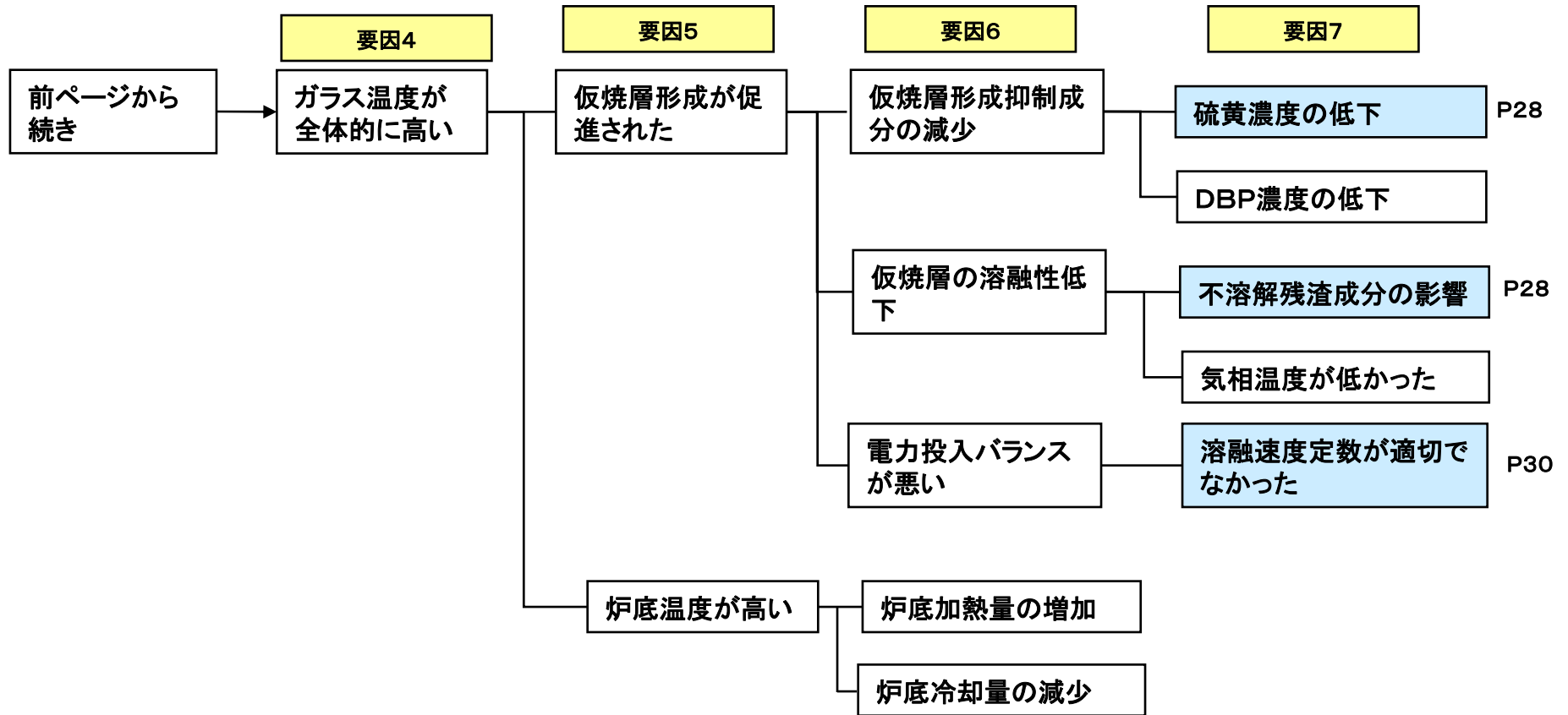
1. 白金族堆積の判断指標の低下
2. 流下性の判断指標の低下

◇要因分析としては、上記の現象を発生させる要因を洗い出し、各々に対してアクティブ試験での運転データ（ガラス温度、抵抗値等）、廃液の分析結果等による評価を行い要因の絞込みを行うこととし、不溶解残渣の影響やレンガの影響などのこれまでのデータ等では評価が困難な項目については、新たに解析や実験を行うことで影響評価を行い、要因の絞込みを行うこととした。

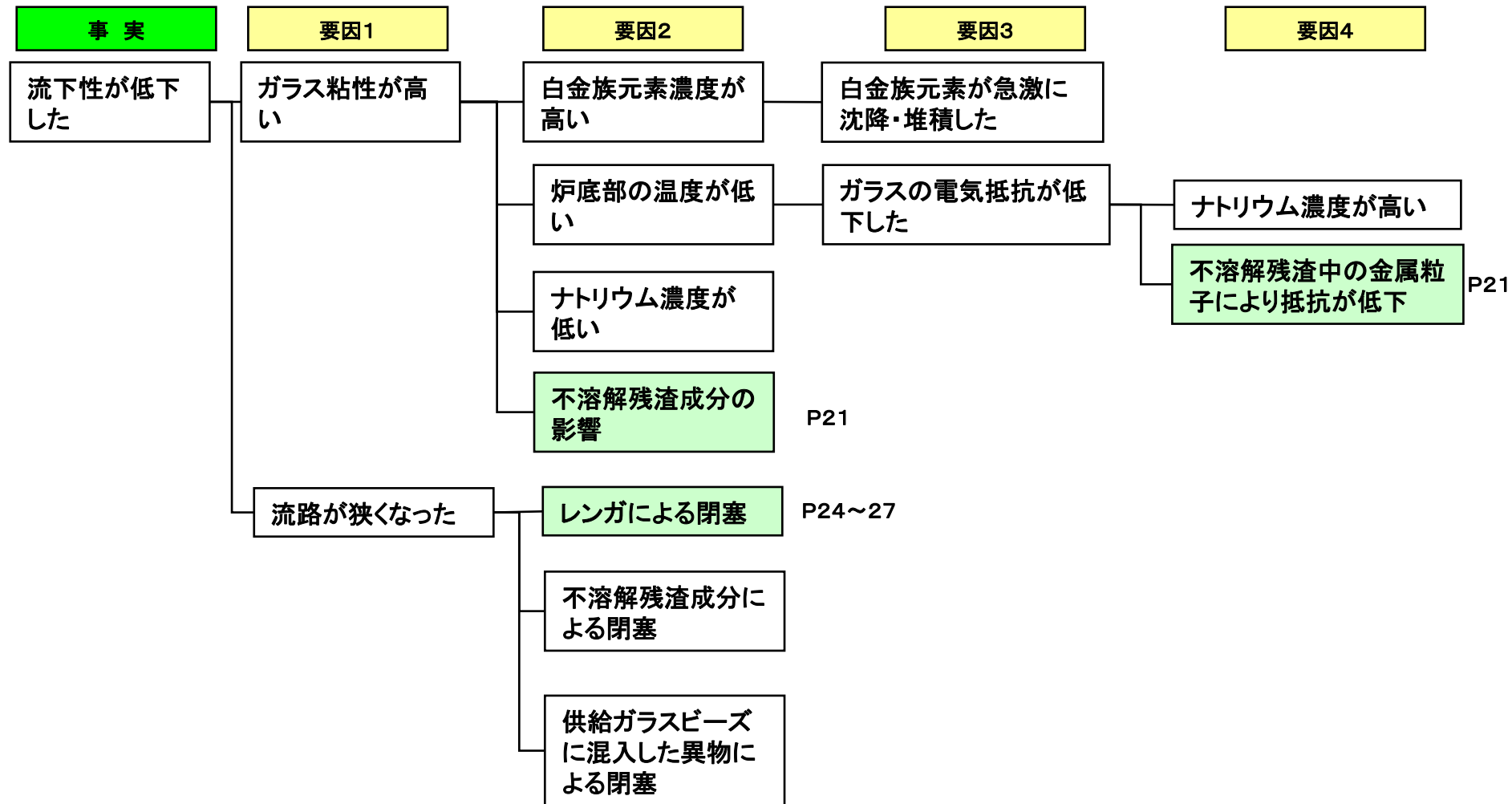
3. 不溶解残渣廃液処理時の流下性低下等に係る原因究明 (要因分析(白金族堆積指標が低下した))



3. 不溶解残渣廃液処理時の流下性低下等に係る原因究明 (要因分析(白金族堆積指標が低下した))



3. 不溶解残渣廃液処理時の流下性低下等に係る原因究明 (要因分析(流下性が低下した))



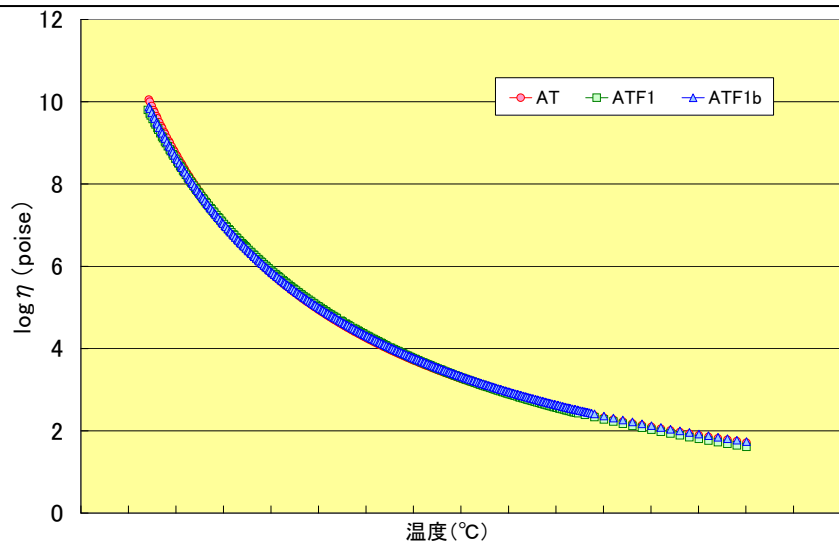
3. 不溶解残渣廃液処理時の流下性低下等に係る原因究明 (「白金族堆積指標が低下した」という事実に対し洗い出された要因の調査状況)

「炉底部のガラス粘性が低い」「ガラス粘性が高い」に対する不溶解残渣成分の影響評価として、白金族元素を酸化物および金属（不溶解残渣成分を模擬）として添加した場合のガラス物性への影響調査を行った

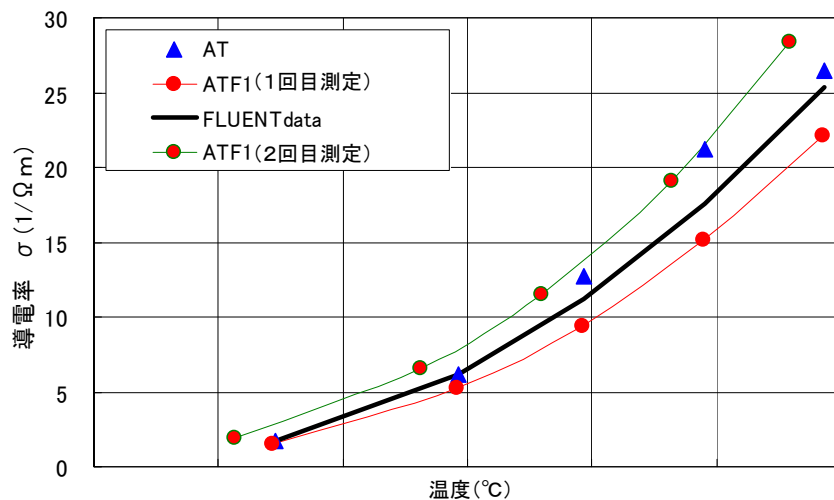


- ・ Ruを金属（不溶解残渣成分を模擬）もしくは酸化物で添加した2種類の模擬廃液を用いて、ガラスサンプルを調製した（高温で熔融した）結果、金属のRuも酸化物に転換されていた。
- ・ 2つのガラスサンプルに対し高温粘度、導電率の測定を行った結果、高温粘度、導電率は、不溶解残渣成分を模擬するためにRu金属を20%程度添加したサンプルとRuを酸化物として添加したサンプル（従来白金族元素の形態と考えていたもの）とで変化がないことを確認した。

AT：アクティブ試験模擬廃液（Ru酸化物） ATF1：模擬Ru金属20%含有（金属粒子径小） ATF1b：模擬Ru金属20%含有（金属粒子径大） FLUENTdata：熔融炉解析の抵抗データ



高温粘度の比較



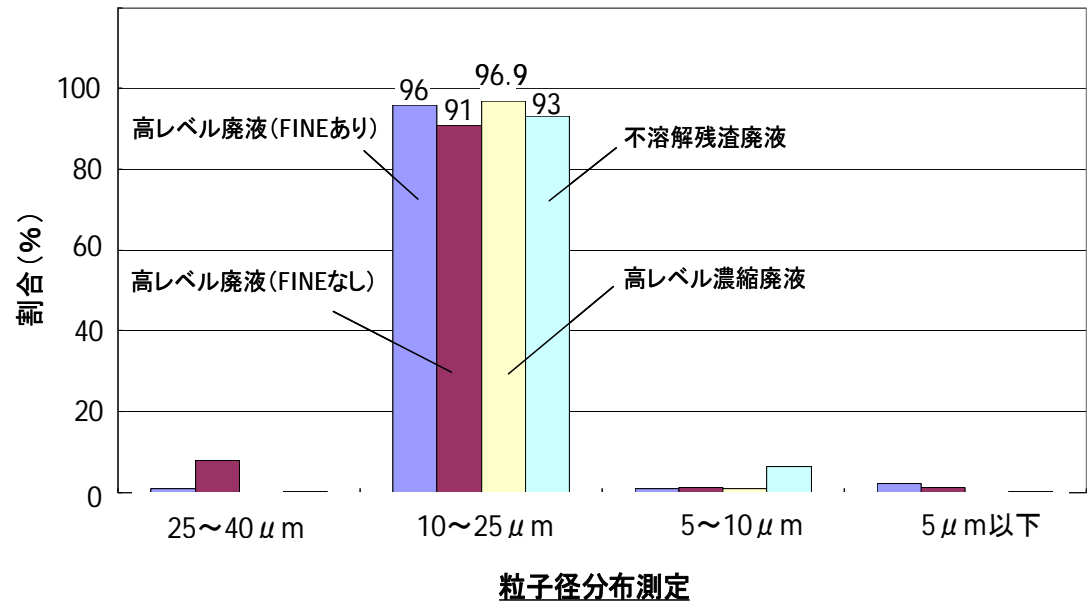
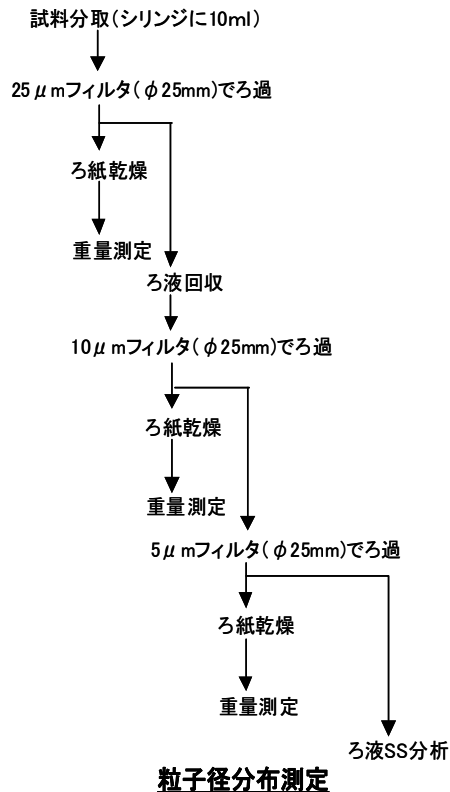
導電率の比較

3. 不溶解残渣廃液処理時の流下性低下等に係る原因究明 (「白金族堆積指標が低下した」という事実に対し洗い出された要因の調査状況)

「白金族粒子などの沈降物の粒径が大きかった」のに対する調査として、不溶解成分の粒子径分布の調査を行った。



廃液中の不溶解成分としては、他の廃液と粒子径分布は同等であった。また、小型溶融炉試験において粒子が凝集して大きくなるという現象は見られなかった。



3. 不溶解残渣廃液処理時の流下性低下等に係る原因究明 （「白金族堆積指標が低下した」という事実に対し洗い出された要因の調査状況）

「白金族等の化学形態が金属であった」のに対する調査として、不溶解残渣成分の組成分析等を行った。

- 高レベル濃縮廃液及び不溶解残渣廃液の不溶解成分の組成分析を行った。
- 高レベル濃縮廃液中の不溶解成分はZrとMoが約85%程度を占めており、白金族元素は8%程度と低い。
- 一方、不溶解残渣廃液中の不溶解成分はZrとMoが約32%程度であり、白金族元素が約60%程度を占めており、白金族元素の割合が高い。

- 国内外で調査された金属六方晶もしくは難溶性金属の化学組成と当社の不溶解残渣廃液中の不溶解成分は良く一致しており、粒子径分布、沈降試験結果から総合的に判断すると不溶解成分は金属であると推測した。

金属とした場合にどのような影響があるのか？

白金族元素が金属である場合の影響調査を行った。

- 白金族元素を金属もしくは酸化物で添加した2種類の高模擬廃液を用いて、600℃から1000℃まで100℃おきに溶融試験を行い、溶融後サンプルの断面観察等による確認を行ったところ、1000℃以上で加熱すると金属粒子は酸化物に転換されるとの結果が得られた。
- 安定した仮焼層が形成されれば、金属が酸化物に転換されると推定⇒これまでの白金族元素に対する考えと同じ

3. 不溶解残渣廃液処理時の流下性低下等に係る原因究明 (「白金族堆積指標が低下した」、「流下性が低下した」という事実に対し洗い出された要因の調査状況)

「レンガが炉底部に存在した」、「レンガによる閉塞」に対する評価として、レンガの落下時期を推定するための調査を行うこととした。



【調査項目等】

項 目		実施内容
(1)	流下画像の調査	流下状態監視映像における流下ガラス中の異物等のデータを整理する。
(2)	運転データの調査	運転パラメータ（温度データ、電極間抵抗データ、流下性データ等）の異常な変化を整理する

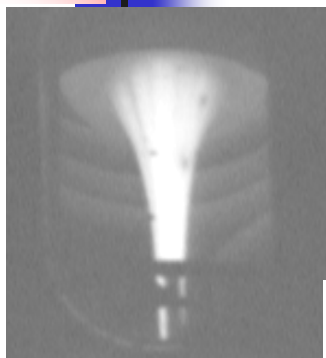
3. 不溶解残渣廃液処理時の流下性低下等に係る原因究明

(「白金族堆積指標が低下した」、「流下性が低下した」という事実に対し洗い出された要因の調査状況)

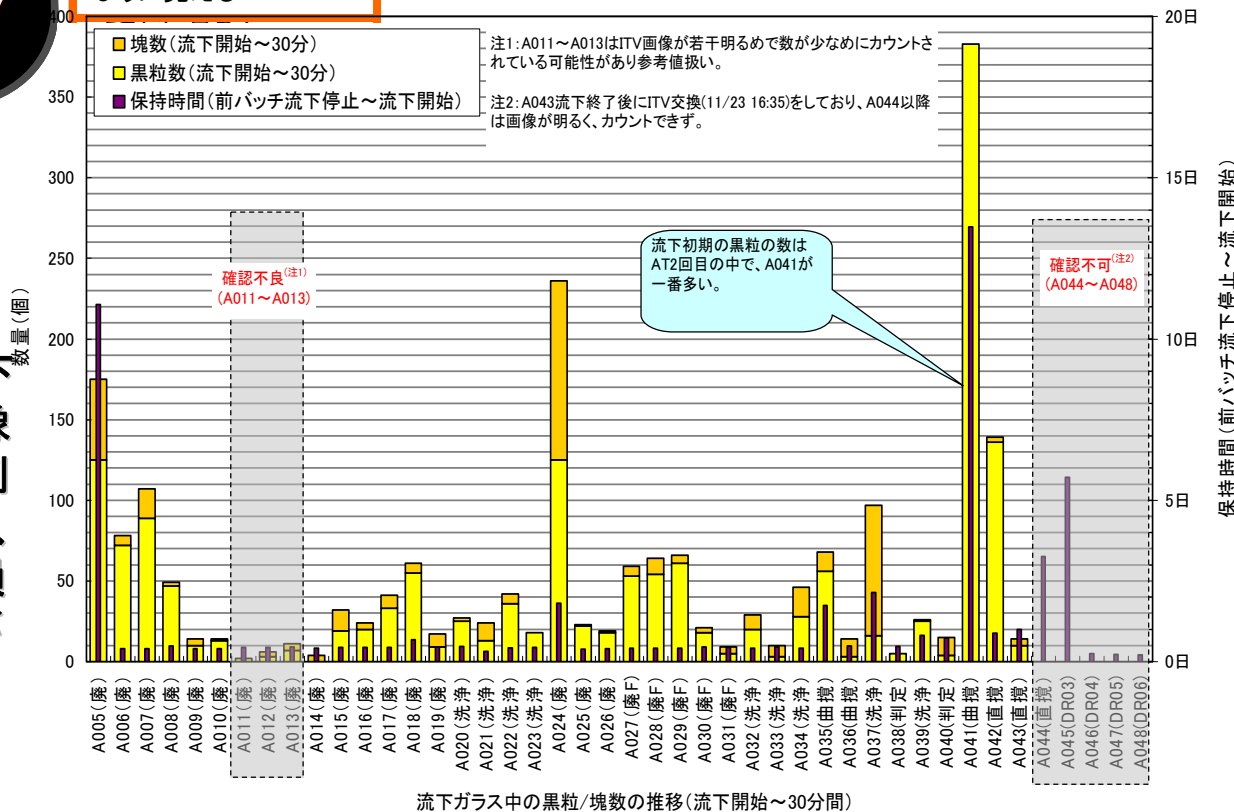
運転データの調査として、通常運転において取得しているデータのうち、天井レンガが落下した場合に影響が現れると考えられる炉底部に関連するデータについて第5ステップの運転における変化の有無を確認することとした。(下表は、調査項目の例と観察されている事実を記載)

項目	状態変化が見られる可能性	観察事象	観察 バッチ
流下画像中の異物等 (P 26)	白金族元素の炉底部への堆積やレンガの落下などにより、流下ガラス中に異物のようなものが確認される可能性がある。	・ 流下ガラス中に見られる黒い粒子や塊状の流れが流下初期の30分計測ではA005, A024, A041, A042が多かった。	A005 A024 A041 A042
補助電極－底部電極間抵抗のA/Bバランス (P 27)	導電率の小さいものが、炉底部に沈降した場合、抵抗値に変化を与える可能性がある。	・ A028バッチにおいて、それまでと異なり、補助A－底部間の抵抗が補助B－底部間の抵抗を上回った。 ・ A041の保持中に補助電極－底部電極間抵抗のA/Bバランスが逆転した。	A028 A041
炉底部温度の変化	白金族元素の炉底部への堆積やレンガの落下などにより電流パスが変化して加熱部位が変化することで温度が変化する可能性がある。	・ A024の冒頭に炉底部温度上昇があった。 ・ A041では温度低下があった。	A024 A041

3. 不溶解残渣廃液処理時の流下性低下等に係る原因究明 (「白金族堆積指標が低下した」、「流下性が低下した」という事実に対し洗い出された要因の調査状況)

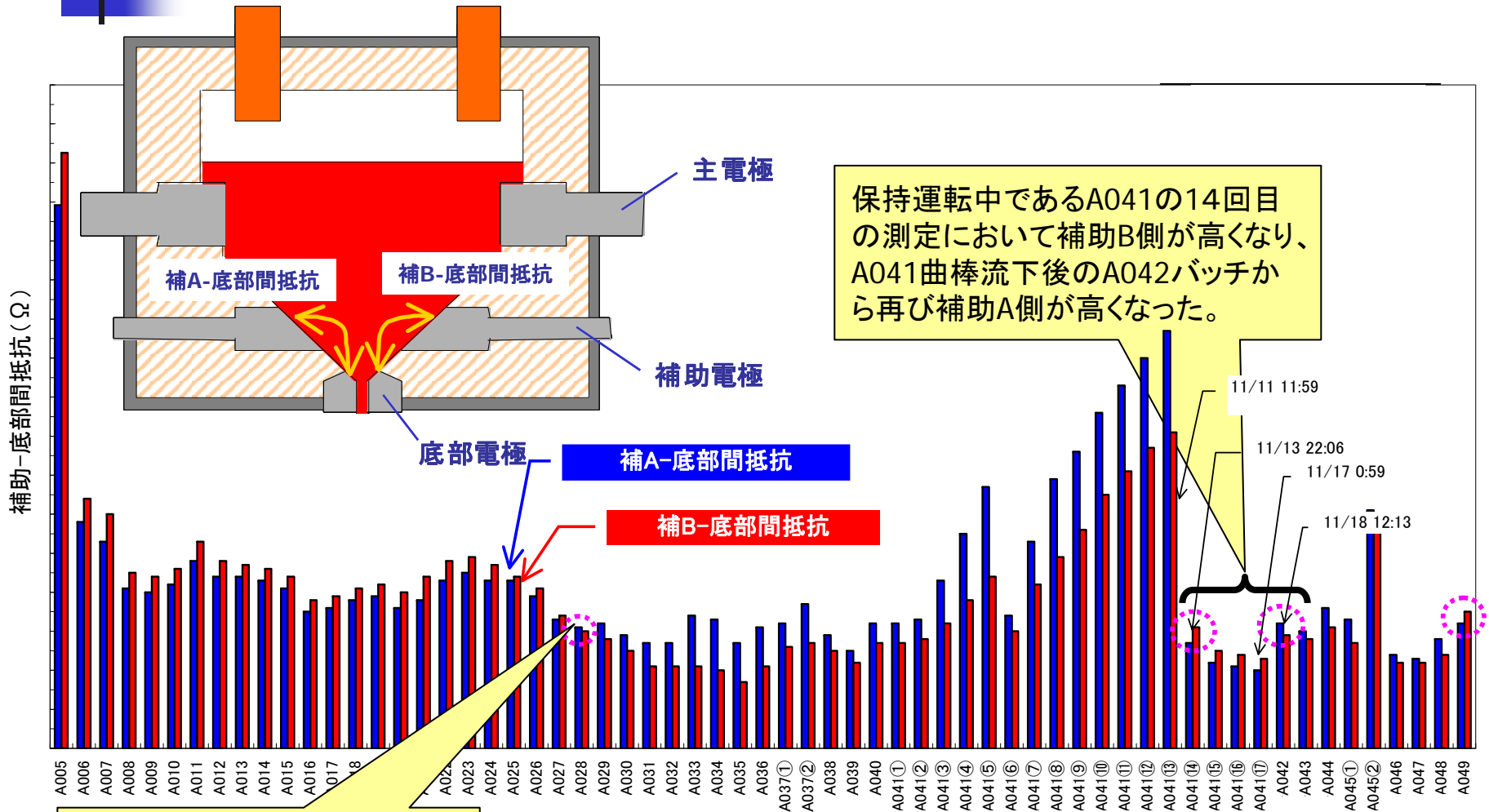


異物混入による流下状態確認試験(るつぼ試験)では、ガラスにレンガ小片と金属粒子を混ぜて流下状態を確認した結果、流下の映像からレンガ小片と金属粒子の区別が困難であることがわかっており、右図のデータだけではレンガの損傷時期との関係を説明することが難しい。



流下ガラス中の黒粒/塊数の推移 (流下開始～30分間)

3. 不溶解残渣廃液処理時の流下性低下等に係る原因究明 (「白金族堆積指標が低下した」、「流下性が低下した」という事実に対し洗い出された要因の調査状況)



保持運転中であるA041の14回目の測定において補助B側が高くなり、A041曲棒流下後のA042バッチから再び補助A側が高くなった。

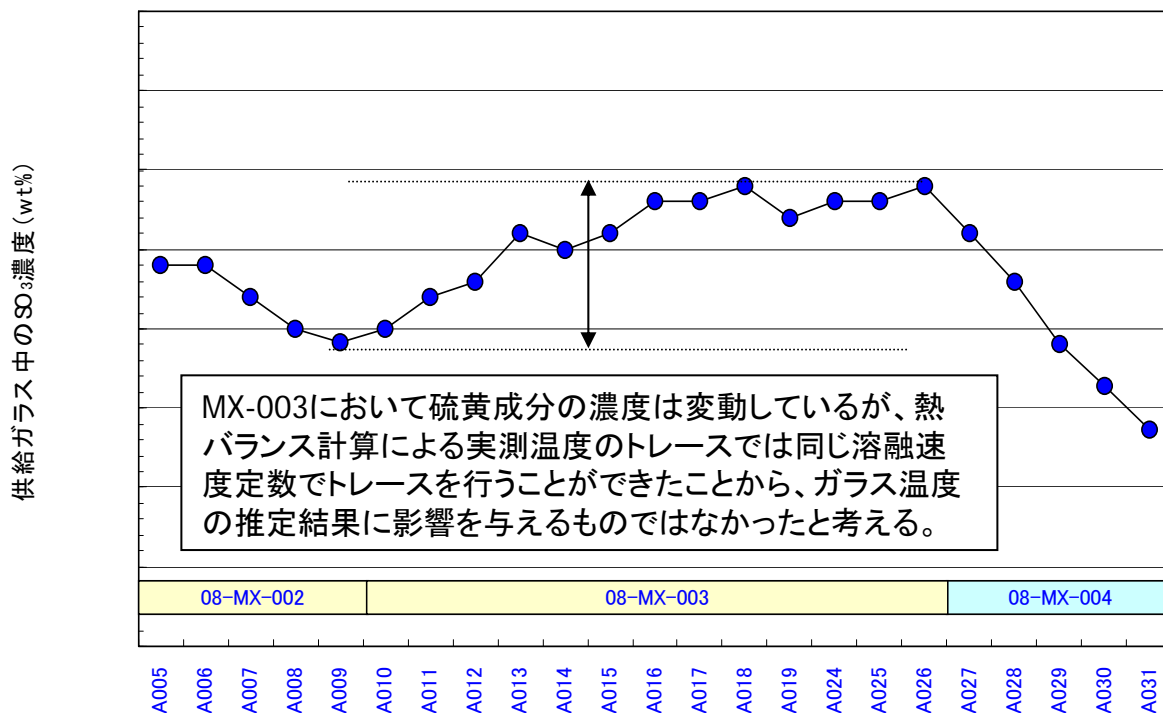
A028バッチにおいて、それまでと異なり、補助A-底部間の抵抗が補助B-底部間の抵抗を上回った。

3. 不溶解残渣廃液処理時の流下性低下等に係る原因究明 (「白金族堆積指標が低下した」という事実に対し洗い出された要因の調査状況)

「仮焼層形成抑制成分の減少」の中の硫黄成分の低下に対する調査として、第5ステップにおける硫黄濃度の推移を確認した。



混合バッチMX-004（不溶解残渣廃液あり）から、供給ガラス中の硫黄成分は減少しているが、MX-003（不溶解残渣廃液なし）の変動幅と比較しても大きな変動ではないことから、熱バランス計算によるガラス温度の推定結果に影響を与えるものではないと推定。



08-MX-000 :
 混合槽における廃液混合バッチ番号。
 昨年10月から実施したアクティブ試験第5ステップでは08-MX-002~004の混合バッチを用いており、08-MX-004に不溶解残渣廃液が混合されている。

3. 不溶解残渣廃液処理時の流下性低下等に係る原因究明 (「白金族堆積指標が低下した」という事実に対し洗い出された要因の調査状況)

不溶解残渣成分の仮焼層形成に対する影響を評価するため小型溶融炉において不溶解残渣成分を模擬した廃液を用いて調査を行った。

小型溶融炉試験において白金族元素を酸化物として添加した高模擬廃液と白金族元素のうちルテニウムを金属として添加した廃液とで仮焼層の形成に違いが生じるかを確認した。

白金族元素のうちルテニウムを金属として添加した廃液の方が高模擬廃液より仮焼層が形成されやすく、その結果ガラス温度が僅かに上昇した。

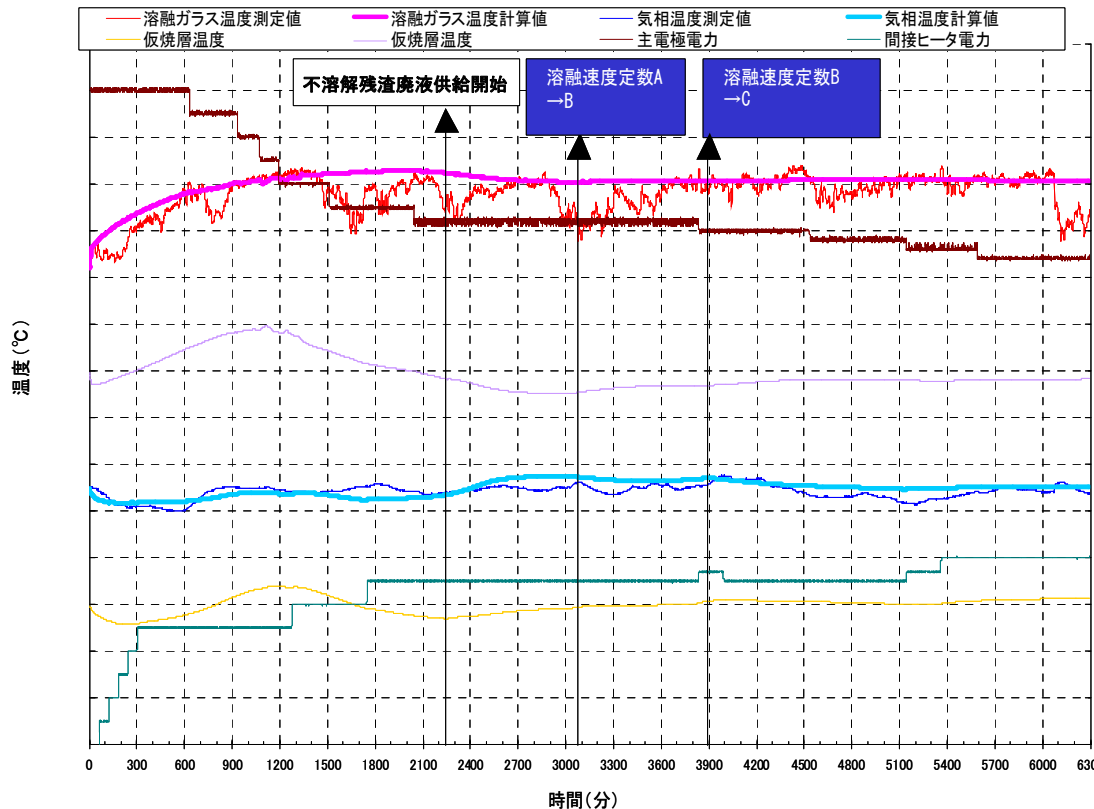
さらに、小型溶融炉で確認された実測温度(ガラス温度)について熱バランス計算によるトレースを行った。

不溶解残渣成分を含んだ廃液の場合、ガラス温度の実測値との相関を良くするためには、溶融速度定数を小さくする必要があることがわかった。即ち、現象論的には、仮焼層の溶融性が低下したものと推定される。

3. 不溶解残渣廃液処理時の流下性低下等に係る原因究明 (「白金族堆積指標が低下した」という事実に対し洗い出された要因の調査状況)

「溶融速度定数が適切でなかった」という要因に対して第5ステップにおける運転データを熱バランス計算によりトレースすることで溶融速度定数の評価を行った。

A028以降、バッチを追うごとに溶融速度定数を低下させると実測値を良くトレースできることがわかった。



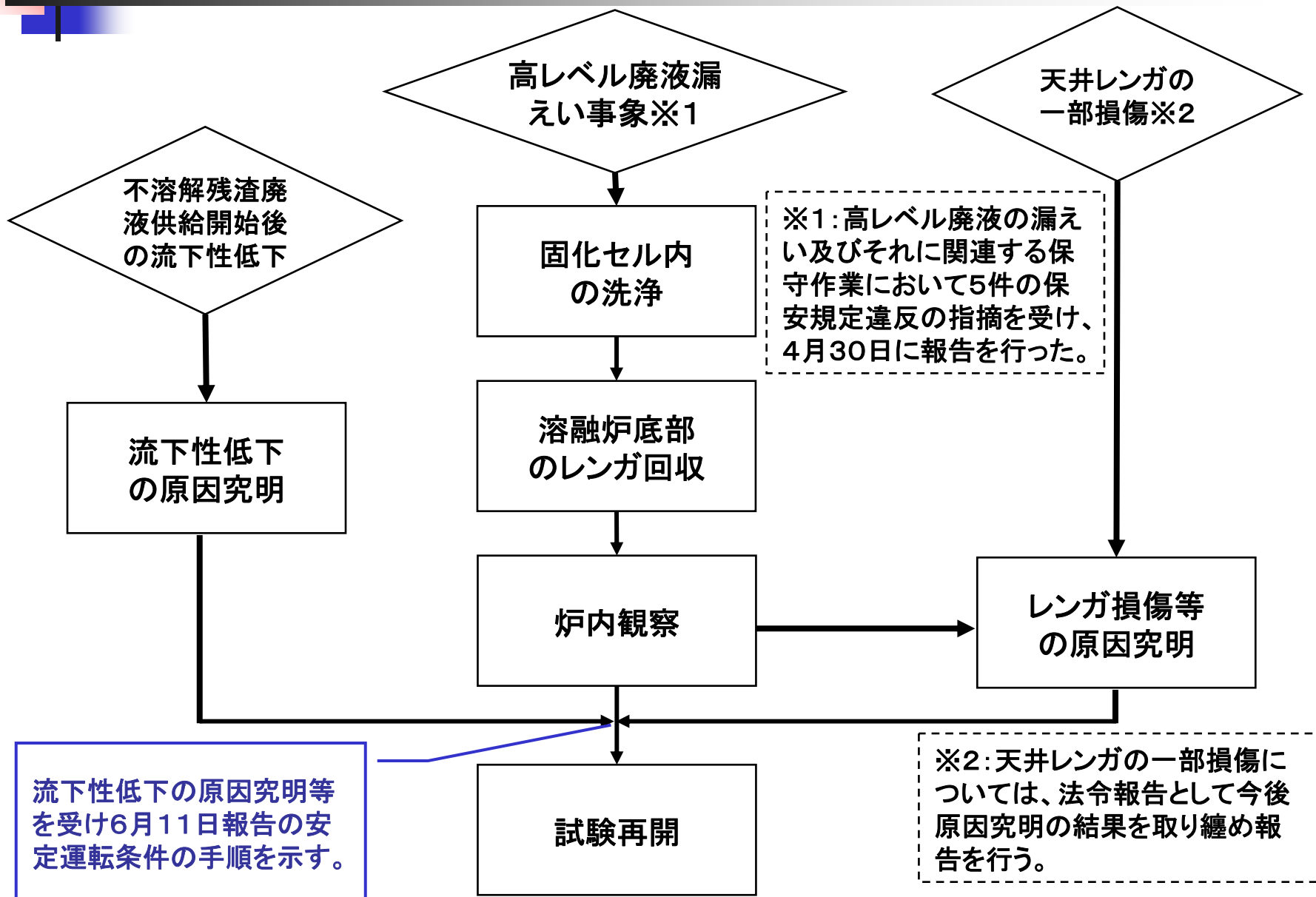
溶融速度定数
 $A > B > C$



今後の対応

- 流下性低下等に係る原因究明で得られた結果を取り纏め、実機における今後の運転方法に対する評価を行うとともに、第5ステップ全体の運転データをもとに、安定運転を実施するための2008年6月11日報告に示した運転方法の更なる改善の必要性についても併せて評価を行う。

今後の対応



「安定した運転状態の維持」及び「長期に運転状態を維持」の改善検討

「安定した運転状態の維持」に対する対策

- | | |
|--------------|--|
| ①廃棄物濃度の上昇 | : 調整液の添加により、第4ステップの時よりも廃棄物濃度を上昇させた。 |
| ②硫黄等の微量成分の低減 | : 調整液の添加により、第4ステップの時よりも硫黄等の微量成分の量を低減させた。 |
| ③廃液供給速度の上昇 | : 安定的な仮焼層の形成を目的として、第4ステップの時よりも廃液供給速度を上昇させた。 |
| ④電力投入条件の設定 | : 立ち上げ時の電力調整を熱バランス計算にて設定するとともに、温度変動などを監視し、熱バランス計算を実施し、必要に応じて電力調整を実施した。電力調整に際しては、過度な電力調整しないよう調整方法を運転マニュアルに定め、それに基づいて運転した。 |

- ・ガラス温度管理方法の検討
- ・電力調整タイミングの見直し など

「長期に運転状態を維持」に対する対策

- | | |
|----------------|---|
| ⑤回復運転への移行判断フロー | : 白金族元素の沈降・堆積兆候を早めに把握するための指標を決めた回復運転への移行判断フローを作成した。 |
| ⑥回復運転フロー | : 白金族元素の沈降・堆積状況を十分改善するために回復運転フローを作成した。 |

- ・回復運転への移行判断フローの改善
- ・模擬廃液を用いた洗浄運転の検討 など