

熔融时间对模拟高放玻璃熔体中 Ru 析出物空间分布的影响

徐立言^{1,2}, 牛晨晨^{1,2}, 徐 凯^{1,2}, 胡开文¹, 贾子强¹, 陈爱清³

(1. 武汉理工大学硅酸盐建筑材料国家重点实验室, 武汉 430070;

2. 中国核电工程有限公司, 武汉理工大学玻璃固化技术联合实验室, 北京 100840;

3. 三峡大学分析测试中心, 湖北 宜昌 443002)

摘 要: 陶瓷电熔炉技术是工业化应用最为广泛的高放废液玻璃固化处理技术, 然而在其玻璃固化过程中低溶解度、高导电率的铂系金属(Ru、Rh 及 Pd)沉积问题是限制其发展的问题之一。本工作将 1% (质量分数) RuO₂ 与模拟简化高放玻璃粉末在 1 200 °C 熔融制得铂系金属掺杂玻璃固化体样品, 利用 XRD 与 SEM 表征 Ru 析出物的物相及微观形貌, 并利用 XRM 分析 Ru 析出物在玻璃熔体中的分布特征及尺寸变化规律。结果表明 Ru 主要以 RuO₂ 的物相析出, 并伴随有少量 Ru 单质; 样品中析出物颗粒体积分数随熔融时间延长而增加, 而析出物团聚体平均尺寸随熔融时间呈现先增大后较小的趋势; 此外, 析出物在样品中的空间分布呈底层多、表层少的规律, 底层析出物颗粒体积分数随熔融时间延长而增加, 且其沉降速率随熔融时间延长而减小。

关键词: 高放废液; 玻璃固化; 铂系金属; 空间分布; 沉积

中图分类号: TQ171 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)09-3019-08

网络出版时间: 2024-08-21



在双碳战略背景下, 清洁、高效的核能将会在中国能源结构中占据重要作用, 但核燃料闭式循环过程中不可避免地产生高放废液(HLLW), 这些高放废液具有极强的生物毒性与放射性, 通常需经玻璃固化后进行深地质处置^[1-3]。然而, 高能耗动力堆乏燃料后处理产生的高放废液通常含有 10% (质量分数) 以上的铂系金属(Ru、Rh、Pd)^[4], 这些铂系金属化学性质稳定、密度大、在硼硅酸盐玻璃中的溶解度极低(<0.05 %, 质量分数)^[5-6], 熔炉长期运行过程中, 铂系金属会沉积在熔炉底部, 增大炉底玻璃熔体粘度及电导率, 极易引起出料口堵塞或电极损坏等故障^[7-8]。因此, 铂系金属在玻璃固化过程中的沉积问题一直是高放废液处理领域的难点。

Ru 是高放废液铂系金属中占比最高的元素, 通常达 50% (质量分数或摩尔分数) 以上, 因此也是影响玻璃固化工艺最显著的铂系金属元素。当 Ru 在玻璃中含量超过其溶解度时, 通常在玻璃熔体中以 RuO₂ 形式析出, 由于其密度较大(7.05 g·cm⁻³)^[7], 熔

炉长期连续运行过程中, 会沉降积累在熔池底部, 形成富含 RuO₂ 的“污泥”, 从而影响玻璃熔体性能。例如, Simonnet 等^[9-10]通过四电极法研究不同形态及含量 RuO₂ 对硼硅酸盐玻璃熔体电导率的影响, 发现玻璃熔体电导率由电子导电和离子导电共同作用, 当针状 RuO₂ 浓度超过 1% (质量分数) 时, 玻璃熔体电导率显著增加。Puig 等^[8]和 Hanotin 等^[11]通过应力流变仪研究不同 RuO₂ 含量硼硅酸盐玻璃熔体黏度, 发现当 RuO₂ 浓度超过 1% (体积分数) 时, 玻璃熔体中形成互相交错的三维结构, 使熔体粘度显著增加。

以上研究均揭示了不同形态及含量 RuO₂ 对玻璃熔体性能的影响规律, 为预测高放废液玻璃固化过程中炉底玻璃熔体性能提供了一定理论依据。但高放废液玻璃固化过程中, 铂系金属析出物一般随熔炉运行时间的延长, 通过系列动态运动过程, 不断团聚、沉降、累积在熔炉底部, 改变玻璃熔体性能, 从而影响熔炉的正常运行。而当前针对铂系金

收稿日期: 2024-02-29。 修订日期: 2024-03-29。

基金项目: 国家自然科学基金(U2241290)。

第一作者: 徐立言(1999—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 徐 凯(1982—), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2024-02-29. Revised date: 2024-03-29.

First author: XU Liyan (1999—), male, Master candidate.

E-mail: 2636843456@qq.com

Correspondent author: XU Kai (1982—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: kaixu@whut.edu.cn

属颗粒随时间变化在玻璃熔体中的空间分布及动态变化过程研究较少。因此, 本工作重点开展 RuO_2 颗粒在模拟高放玻璃熔体中随时间变化的空间分布及尺寸演变规律研究, 为建立高放废液玻璃固化过程中可靠的铂系金属沉积行为数理模型提供数据信息。

1 实验

1.1 样品制备

参考法国 R7T7 高放玻璃化学组成^[12], 设计模拟高放废物玻璃化学组成为 $50.00\% \text{SiO}_2 - 18.89\% \text{B}_2\text{O}_3 - 2.79\% \text{Li}_2\text{O} - 5.00\% \text{CaO} - 13.30\% \text{Na}_2\text{O} - 6.68\% \text{Al}_2\text{O}_3 - 3.34\% \text{ZrO}_2$ (质量分数), 熔制温度为 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 。所用药品均为分析纯化学试剂(国药集团化学试剂有限公司), 其中 B_2O_3 、 Li_2O 、 CaO 和 Na_2O 分别以 H_3BO_3 、 Li_2CO_3 、 CaCO_3 和 Na_2CO_3 的形式引入, 其余组分以氧化物的形式引入。称取 50.00 g 配合料充分混合后置于刚玉坩埚, 移入 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 的马弗炉中熔融 1 h , 随后将玻璃液倾倒在铜板上, 在空气气氛下冷却至室温, 制成模拟废物玻璃。

将模拟废物玻璃粉碎为粒径小于 $70\ \mu\text{m}$ 的粉末, 向模拟废物玻璃粉末中添加 1.00% (质量分数) 的 RuO_2 试剂(上海阿拉丁生化科技股份有限公司,

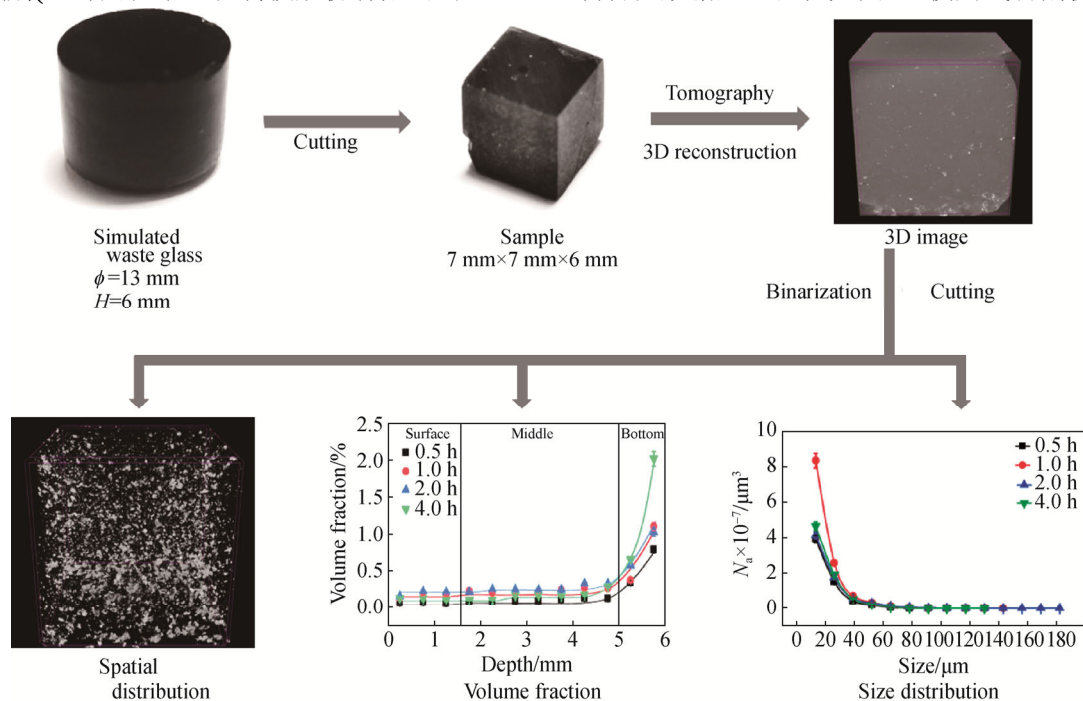
99.9%)并混合均匀。取 3.00 g 混合料置于刚玉坩埚 ($\phi=10\text{ mm}$, $h=28\text{ mm}$), 加盖以阻止 Ru 在玻璃熔制过程中的挥发^[13], 在 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 熔融保温不同时间 (0.5 、 1.0 、 2.0 h 和 4.0 h)后, 取出并于空气中冷却凝固, 迅速将样品置于约 $500\ ^\circ\text{C}$ 的退火炉中保温 2 h 以消除样品内应力。

1.2 测试表征

经破碎、研磨后得到直径为 $50\ \mu\text{m}$ 的粉末, 利用 X 射线衍射分析仪(XRD, D8 Advance, 德国布鲁克公司)表征不同熔融时间下样品的物相信息。仪器运行过程中, 采用 $\text{Cu K}\alpha$ 靶材辐射样品, 额定电压 40 kV , 额定电流 40 mA , 入射波长 $\lambda=1.5418\ \text{\AA}$, 在 2θ 为 $20^\circ\sim 50^\circ$ 范围内以 $4^\circ/\text{min}$ 的扫描速度进行测试。

利用扫描电子显微镜(SEM, ULTRAPLUS, 德国蔡司公司)对玻璃固化体剖面中 Ru 析出物的微观形貌进行表征, 确定析出物在固化体中的分布状态。仪器运行过程中, 使用二次电子成像, 加速电压为 15 kV 。同时, 利用能量色散 X 射线能谱仪(EDS, X-Max 50, 英国牛津仪器公司)对玻璃固化体剖面中 Ru 析出物进行元素分析, 确定析出物的物相。

利用高分辨率 X 射线显微断层扫描仪(XRM, SKYSCAN1272, 德国布鲁克公司)分析玻璃固化体内 Ru 析出物的分布特征与尺寸演变规律。XRM 样品制备及数据处理流程见图 1。使用线切割机(STX-



N_a is the number density of the aggregate in the samples.

图 1 XRM 样品制备及数据处理流程

Fig. 1 Flowchart of sample preparation for XRM test and data analysis

202A, 沈阳科晶自动化设备有限公司)将玻璃固化体($\phi=10\text{ mm}$, $h=6\text{ mm}$)切割为 $7\text{ mm}\times 7\text{ mm}\times 6\text{ mm}$ 的块体, 取样区域位于坩埚内玻璃固化体的中心区域。使用 X 射线扫描待测样品, 获得断层图片, 使用 NRecon 软件对断层图片重构, 生成三维图像; 根据 Ru 析出物与熔体($\sim 2.5\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)密度差异, 通过 CTvox 软件对三维图像二值化处理, 建立 Ru 析出物在玻璃熔体沉积分布三维立体图; 利用图像分析计算软件 CTAAn 对三维图像进行计算, 获得 Ru 析出物体积分数及尺寸信息。仪器运行过程中, 源电压 70 kV , 源电流 $66\text{ }\mu\text{A}$, 旋转步长 $0.2\text{ }(^{\circ})/\text{s}$, 使用 360° 旋转, 分辨率为 $6.5\text{ }\mu\text{m}$ 。

2 结果与讨论

2.1 Ru 析出物物相及形貌分析

图 2 为不同熔融时间下样品 XRD 谱, 均呈现具有非晶特性的“馒头峰”, 不同熔融时间下各样品均出现 RuO_2 (PDF 06-0663) 衍射峰, 同时含有少量 Ru 单质 (PDF 43-1027) 衍射峰。

图 3a 为熔融 2 h 后样品 SEM 照片, 具有“暗”(A)“明”(B) 2 种析出物, 且都以团聚体形式出现, 其中团聚体 A 数量多、直径大, 局部放大图显示其由 $0.1\sim 1.0\text{ }\mu\text{m}$ 的颗粒聚集形成, 而团聚体 B 数量少、尺寸小, 局部放大图显示其由 $1\text{ }\mu\text{m}$ 左右的颗粒聚集形成。团聚体 A 与团聚体 B 的 EDS 元素分析显示团聚体 A 中 Ru 与 O 的原子摩尔比接近 1:2, 而团聚体 B 中 Ru 的原子摩尔比接近 90% (表 1)。结合 XRD 谱结果分析, 团聚体 A 主要由 RuO_2 颗粒组成, 团聚体 B 主要由 Ru 单质颗粒组成。图 3b 为不同熔融时间下 RuO_2 颗粒在团聚体中的分布, 为描述团聚体内颗粒排列的密集程度, 通过计算 RuO_2 颗粒在团聚体内的分布密度 D , 获得 RuO_2 颗粒在团聚体内的分布密度随熔融时间(t)的变化 (图 3c), RuO_2 颗粒在团聚体内的分布密度 D 的计算公式为:

$$D = \frac{S_p}{S_a} \quad (1)$$

式中: S_p 为 SEM 照片中 RuO_2 颗粒的面积(m^2); S_a 为 SEM 照片的面积(m^2)。当 $t < 2\text{ h}$ 时, RuO_2 颗粒在团聚体内的分布密度几乎不变($\sim 27\%$); 当熔融时间在 $2\sim 4\text{ h}$ 时, RuO_2 颗粒排列更加紧密, RuO_2 颗粒在团聚体内的分布密度急剧升高, 达到 45%。结果表明, 随着熔融时间的增加, RuO_2 颗粒发生粗化, 团聚体内颗粒排列更加紧凑。

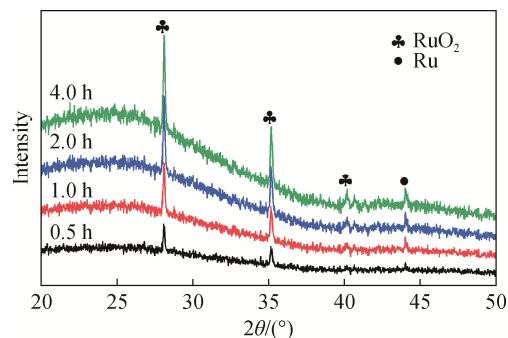
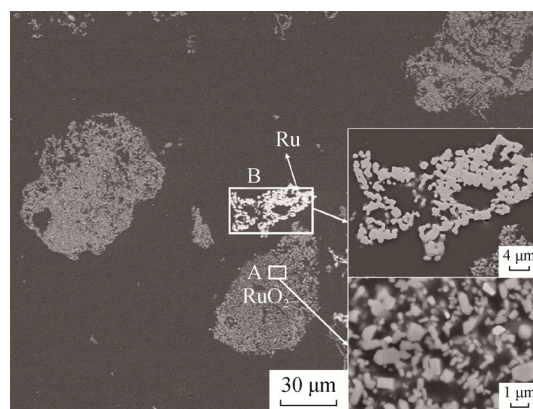
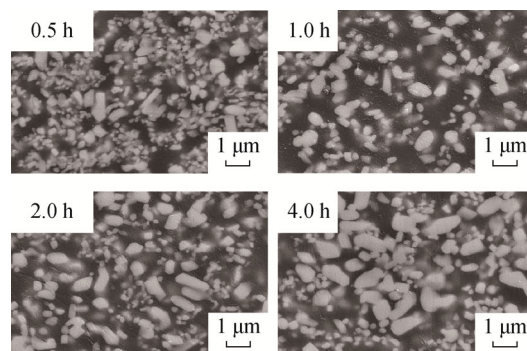


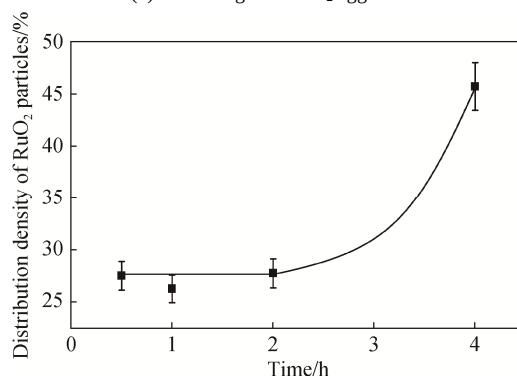
图 2 不同熔融时间下模拟高放玻璃的 XRD 谱
Fig. 2 XRD patterns of simulated waste glasses melted at $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ for different durations



(a) Micromorphology of precipitates



(b) SEM images of RuO_2 agglomerates



(c) Distribution density of RuO_2 particles in agglomerates

图 3 熔融 2 h 后析出物微观形貌及不同熔融时间下 RuO_2 颗粒在团聚体内的分布密度

Fig. 3 Micromorphology of precipitates in glasses melted for 2 h and distribution density of RuO_2 particles in agglomerates for different durations

表 1 熔融 2 h 后析出物团聚体 A 和 B 的 EDS 元素分布
Table 1 Distribution of elements in agglomerates A and B melted for 2 h

Element	A	B
O	63.07	14.66
Na	2.81	0.00
Al	1.05	0.00
Si	4.56	0.00
Ca	0.44	0.00
Ru	28.07	85.34

x is mole fraction.

2.2 Ru 析出物含量及团聚体尺寸变化

图 4 为经 XRM 重构并进行图像二值化处理后不同熔融时间下 Ru 析出物团聚体空间分布。由于 Ru 析出物与玻璃熔体密度存在显著差异,其对 X 射线吸收强度不同,通过计算 X 射线强度衰减系数在样品剖面的二维分布矩阵,并将其转变为图像画面的灰度分布,其中玻璃熔体灰度值为 0~150, Ru 析出物灰度值为 150~255,对 Ru 析出物的三维重建可以清晰地观察到析出物团聚体(白色区域)在玻璃熔体中的空间分布。

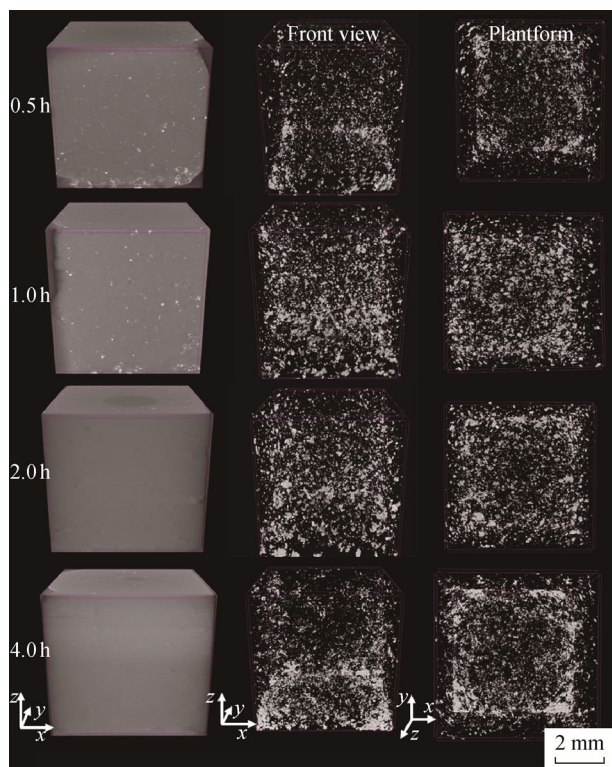


图 4 不同熔融时间下 Ru 析出物团聚体在模拟高放玻璃中的空间分布图

Fig. 4 Spatial distribution of Ru precipitate agglomerates in simulated waste glasses melted for different durations

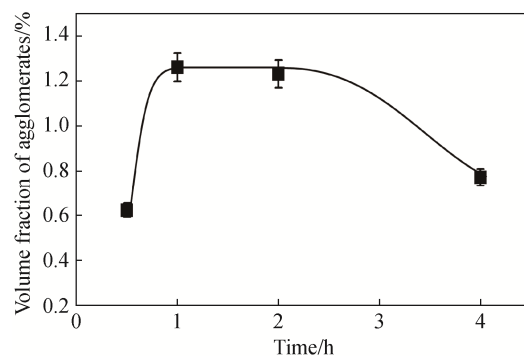
图 5a 为经计算获得的析出物团聚体体积分数

(φ_a)随 t 变化关系。 t 较短时(小于 1 h),玻璃熔体中析出物团聚体体积分数随 t 延长迅速增大;当 t 保持在 1~2 h 时,团聚体体积分数基本保持不变(体积分数约为 1.2%);但随着 t 的进一步延长(2 h < t < 4 h),Ru 析出物团聚体体积分数又迅速降低。

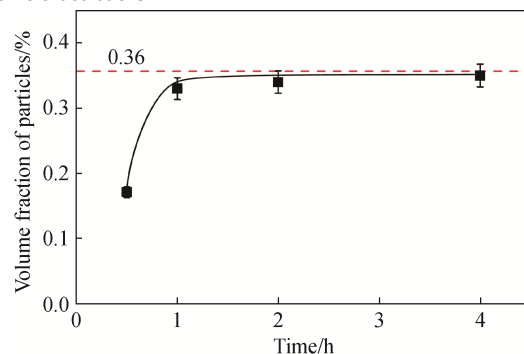
由图 3c 可知,当 2 h < t < 4 h 时,玻璃熔体中析出物颗粒在团聚体内的分布密度急剧增加,因此使用式(2)计算得到修正的 Ru 析出物颗粒体积分数(φ),

$$\varphi = D \times \varphi_a \quad (2)$$

即 Ru 析出物颗粒体积分数随 t 变化关系(图 5b)。当 t < 1 h 时,玻璃熔体中析出物颗粒体积分数迅速增大;当 t > 1 h 后,析出物颗粒体积分数增长明显减弱,最终趋于 Ru 的理论添加量(0.36%,体积分数),即 Ru 已全部析出。



(a) Volume fraction of agglomerates in simulated waste glasses melted for different durations



(b) Volume fraction of particles in simulated waste glasses melted for different durations

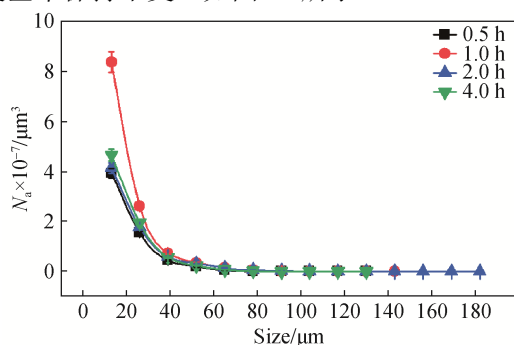
图 5 不同熔融时间下模拟高放玻璃中 Ru 析出物团聚体及析出物颗粒体积分数

Fig. 5 Volume fraction of Ru precipitate agglomerates and particles in simulated waste glasses melted for different durations

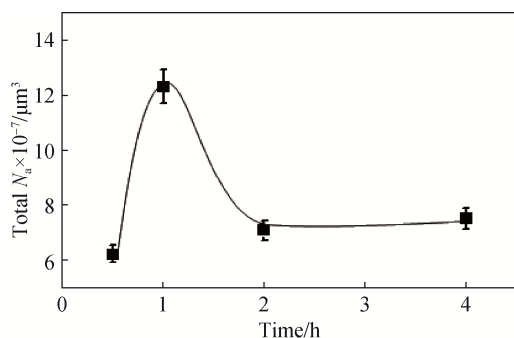
此外,为排除样品体积干扰,本工作使用数密度表示样品经 XRM 测试得到的单位体积内团聚体数量变化。图 6a 为不同粒径团聚体的数密度(N_a)分布,其计算公式为:

$$N_a = \frac{N_i}{V} \quad (3)$$

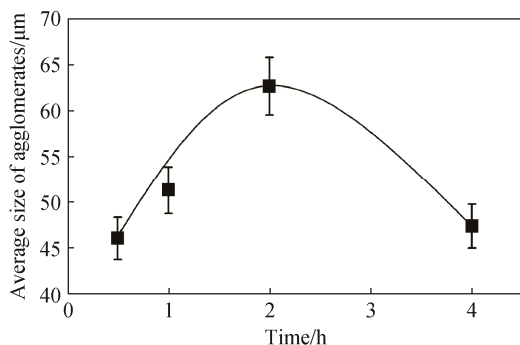
式中: N_i 为每种粒径下团聚体数量; V 为样品的体积(m^3)。熔融时间小于 1 h 时, 析出物团聚体总的数密度随 t 增加而增多, 特别是尺寸约为 20 μm 的团聚体数密度增长迅速; 当 t 保持在 1~2 h 时, 析出物团聚体总的数密度随时间降低, 熔体中出现更大尺寸团聚体(>130 μm); 但当 $t > 2$ h 后, 团聚体总的数密度基本保持不变, 如图 6b 所示。



(a) Number density of agglomerates in simulated waste glasses melted for different durations



(b) Total number density of agglomerates in simulated waste glasses melted for different durations



(c) Average size of agglomerates in simulated waste glasses melted for different durations

图 6 在不同熔融时间下模拟高放玻璃中析出物团聚体数密度分布及平均尺寸

Fig. 6 Number density and average size of agglomerates in simulated waste glasses melted for different durations

图 6c 为玻璃熔体中 Ru 析出物团聚体平均尺寸随熔融时间的变化关系。当 $t < 2$ h 时, 团聚体尺寸

随熔融时间增加而增长, 从 0.5 h 的约 45 μm 增长到 2.0 h 的约 60 μm , 此时如图 5b 所示, Ru 已基本全部析出。随熔融时间的进一步延长($t > 2$ h), 由于团聚体内析出物颗粒分布密度的增加(图 3c), 其平均尺寸也随之减小。

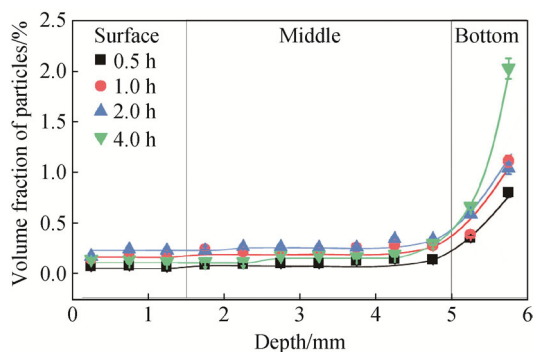
综上所述, $t < 1$ h 时玻璃熔体中未被 X 射线检测到的小尺寸(< 6.5 μm)Ru 析出物颗粒团聚成能被 X 射线所检测到的较大尺寸团聚体(~20 μm), 使得团聚体总的数密度增多, 析出物团聚体体积分数增长较为迅速; 当 t 保持在 1~2 h 时, 较大尺寸析出物团聚体进一步团聚生长, 玻璃熔体中出现大尺寸团聚体(>130 μm), 因而团聚体总的数密度降低, 其平均尺寸明显增长, 此时团聚体体积分数基本保持不变; 但随着 t 的进一步延长($2 \text{ h} < t < 4 \text{ h}$), 团聚体内析出物颗粒分布密度增加, 其平均尺寸减小, 此时团聚体总的数密度保持不变, 因此析出物团聚体的体积分数降低。但经过团聚体内析出物颗粒分布密度修正后, 当 $t < 1$ h 时, Ru 析出物颗粒体积分数随 t 延长而增加, 当 $t > 1$ h 后, 析出物颗粒体积分数增长明显减弱, $t = 4$ h 时, 其体积分数约为 0.35%, 与理论值 0.36% 接近。

2.3 Ru 析出物空间分布变化

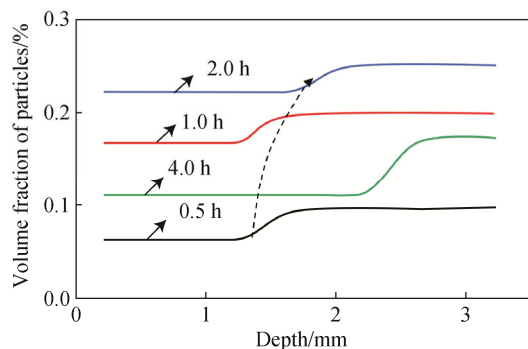
将 XRM 重构后的三维图像等分成 12 层, 利用 CTAn 图像计算软件计算不同熔融时间下各层中 Ru 析出物团聚体体积分数, 并利用图 3c 中析出物颗粒在团聚体内的分布密度对其进行修正, 获得 Ru 析出物颗粒体积分数, 并以样品深度(距玻璃熔体表面距离)为 X 轴, 绘制二者关系曲线, 如图 7 所示。依据析出物颗粒体积分数随样品深度变化关系(图 7), 样品可分为 3 个区域, 包括表层(0~1.5 mm)、中间层(1.5~5.0 mm)及底层(5~6 mm)。 t 相同时, 底层析出物颗粒体积分数均远大于中间层及表层, 而中间层析出物颗粒体积分数又大于表层(图 7a)。此外, 随熔融时间的延长, 中间层与表层界限向更深层偏移(图 7b), 表明析出物在重力及粘滞阻力共同作用下持续向底部沉降。

利用 CTAn 计算软件计算底层析出物颗粒体积分数, 并绘制其与熔融时间关系曲线(图 8)。 t 为 0 h 时析出物颗粒均匀分散于基础玻璃粉末中, 未与基础玻璃反应并沉降, 其颗粒体积分数为理论添加值(0.36%, 体积分数)。底层析出物颗粒体积分数随熔融时间延长而增加, 熔融 4 h 后, 底层析出物颗粒体积分数已达约 1.1%, 表明 50% 的析出物已沉降在坩埚底层。利用一级反应动力学方程(其中常数项为

2.16, 表示析出物全部沉降于坩埚底层时底层析出物颗粒体积分数)对图 8 中的测试点进行拟合, 获得底层析出物颗粒体积分数随 t 变化关系, 由拟合曲线可知析出物颗粒沉降速率随时间延长而减小, 当 t 延长至约 15 h 时, 沉降速率约为 0, 90% 以上的析出物已沉降在坩埚底层。



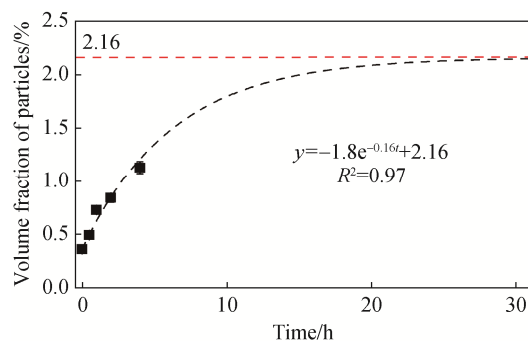
(a) Volume fraction of precipitate particles within a depth of 0–6 mm



(b) Volume fraction of precipitate particles within a depth of 0–3 mm

图 7 不同熔融时间下模拟高放玻璃中析出物颗粒体积分数随深度变化关系

Fig. 7 Volume fraction of particles at different depths in simulated waste glasses melted for different durations



R stands for good fit; y represents the fraction of volume occupied by the bottom aggregate.

图 8 不同熔融时间下模拟高放玻璃中底层 Ru 析出物颗粒体积分数

Fig. 8 Volume fraction of particles in bottom in simulated waste glasses melted for different durations

析出物团聚体在样品表层、中层及底层的平均

尺寸随 t 变化关系见图 9。团聚体在各层中的平均尺寸随 t 变化关系与图 6b 趋势一致, 都随时间延长先增大($t < 2$ h)后减小($t > 2$ h)。而 t 相同时, 各层中的团聚体平均尺寸变化基本呈现底层最大, 中间层次之, 表层最小的规律, 表明较大尺寸团聚体沉降速率较快, 优先沉降在底层。而表层及中间层中较小团聚体由于沉降速率较慢, 导致底层析出物颗粒体积分数增加速度随时间延长而下降(图 8)。

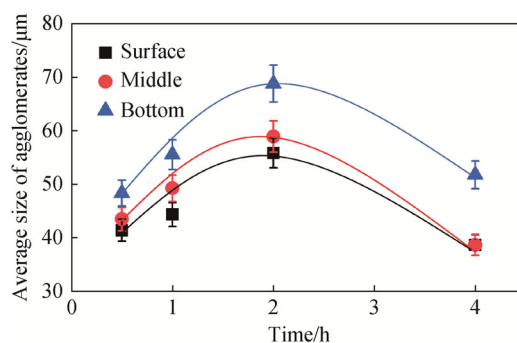


图 9 不同熔融时间下模拟高放玻璃中不同区域析出物团聚体平均尺寸

Fig. 9 Average size of agglomerates in different regions of simulated waste glasses melted for different durations

3 结论

1) 模拟高放玻璃中, Ru 主要以 RuO_2 晶体形式析出, 并伴有少量单质 Ru; Ru 析出物颗粒(0.1~1.0 μm)在玻璃熔体中团聚形成微米级团聚体。

2) 当熔融时间小于 1 h 时, 玻璃熔体中 Ru 析出物颗粒体积分数快速增加, 而 1 h 后, 体积分数增加明显减弱, 与 RuO_2 理论添加量(0.36%, 体积分数)接近; 析出物团聚体平均尺寸随 t 延长呈先增加(团聚增长)后减小(致密化)趋势。

3) Ru 析出物在样品中空间分布呈底层多、表层少的规律, 且底层析出物颗粒体积分数随 t 延长而增加; Ru 析出物团聚体平均尺寸在空间分布中亦呈现底层大、表层小的规律, 表层较小的团聚体由于沉降速率较慢, 从而导致析出物颗粒体积分数增加速度随时间延长而放缓。

参考文献:

- [1] 贾子强, 方广, 牛晨晨, 等. 玻璃材料对我国碳中和目标实现的贡献浅析[J]. 硅酸盐通报, 2022, 41(2): 367–375.
JIA Ziqiang, FANG Guang, NIU Chenchen, et al. Bull Chin Ceram Soc, 2022, 41(2): 367–375.
- [2] 徐冬青, 李路瑶, 贾子强, 等. 高放废液玻璃固化中配合料的玻璃化过程与建模[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(8): 2009–2016.
XU Dongqing, LI Luyao, JIA Ziqiang, et al. J Chin Ceram Soc, 2023, 51(8): 2009–2016.

- [3] 徐凯. 核废料玻璃固化国际研究进展[J]. 中国材料进展, 2016, 35(7): 481–488.
XU Kai. Mater China, 2016, 35(7): 481–488.
- [4] KODAMA T, SHIBATA Y, TAKAHASHI N, et al. Experiments on the leak path factor of ruthenium volatilized from high-level liquid waste tanks in a reprocessing plant in case of the boiling and drying accident[J]. J Nucl Sci Technol, 2014: 1–5.
- [5] BORISOV A, DANYUSHEVSKY L. The effect of silica contents on Pd, Pt and Rh solubilities in silicate melts: An experimental study[J]. Ejm, 2011, 23(3): 355–367.
- [6] KAMAT H, ARIAS-SERRANO B I, YAREMCHENKO A, et al. Ruthenium solubility and its impact on the crystallization behavior and electrical conductivity of MoO₃-containing borosilicate-based model high-level nuclear waste glasses[J]. J Non Cryst Solids, 2020, 549: 120356.
- [7] GRÜNEWALD W, ROTH G, TOBIE W, et al. The role of the platinum group elements ruthenium, rhodium and palladium in the vitrification of radioactive high level liquid waste using joule heated ceramic lined waste glass melters[J]. Glass Technol-Part A, 2008, 49(6): 266–278.
- [8] PUIG J, HANOTIN C, NEYRET M, et al. High temperature rheological study of borosilicate glasses containing platinum group metal particles by means of a mixer-type rheometer[J]. J Nucl Mater, 2016, 469: 112–119.
- [9] SIMONNET C. Mixed ionic and electronic conductivity of oxides from molten state to glassy state: Application to RuO₂-glass composites[J]. Solid State Ion, 2004, 175(1–4): 695–698.
- [10] SIMONNET C, GRANDJEAN A. Mixed ionic and electronic conductivity of RuO₂-glass composites from molten state to glassy state[J]. J Non Cryst Solids, 2005, 351(19–20): 1611–1618.
- [11] HANOTIN C, PUIG J, NEYRET M, et al. Platinum group metal particles aggregation in nuclear glass melts under the effect of temperature[J]. J Nucl Mater, 2016, 477: 102–109.
- [12] PEUGET S, CACHIA J N, JÉGOU C, et al. Irradiation stability of R7T7-type borosilicate glass[J]. J Nucl Mater, 2006, 354(1–3): 1–13.
- [13] YAMASHITA M, YAMANAKA H, SASAGE K I. Dissolution and separation of ruthenium in borosilicate glass[J]. J Am Ceram Soc, 2004, 87(5): 967–969.

Study on the Influence of Melting Time on the Spatial Distribution of Ru Precipitates in Simulated High-Level Waste Glass Melts

XU Liyan^{1,2}, NIU Chenchen^{1,2}, XU Kai^{1,2}, HU Kaiwen¹, JIA Ziqiang¹, CHEN Aiqing³

(1. State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;

2. CNPE-WHUT Joint Laboratory of Nuclear Waste Vitrification Technology, Beijing 100840, China;

3. Analysis and Testing Center, China Three Gorges University, Yichang 443002, Hubei, China)

Extended Abstract

Introduction Platinum group metals (PGM), including ruthenium (Ru), rhodium (Rh), and palladium (Pd) are enriched in high-level liquid waste (HLLW) during the reprocessing of spent nuclear fuels. Vitrification is currently the only practical technology to immobilize HLLW. However, the high density and low solubility of PGM in glass cause them to settle down during vitrification process, resulting in the increased viscosity and conductivity of the glass melt at the bottom of the melter. This would potentially lead to concerned issues such as blockages in the discharge port and damage of electrodes. Therefore, understanding the deposition of PGM during vitrification is quite crucial in the management of HLLW. However, few research focused on the deposition process and the spatial distribution of PGM particles in glass melts. Thus, this work took Ru as the representative of PGM and investigated spatial distribution of Ru precipitates in glass melts.

Methods A simplified simulated waste glass with the composition of 50.00%SiO₂–18.89%B₂O₃–2.79%Li₂O–5.00%CaO–13.30%Na₂O–6.68%Al₂O₃–3.34%ZrO₂ (mass fraction) was formulated. Batches were thoroughly mixed and placed in corundum crucibles, and then melted at 1200 °C for 1 h in a muffle furnace. The molten glass was quenched in air and then crushed to obtain the glass frits with the size smaller than 70 μm. Subsequently, glass frits and additional 1.00%RuO₂ (mass fraction) were then fully mixed. 3 g of mixtures was placed in a corundum crucible with a lid to prevent Ru volatilization, and remelted at 1200 °C for 0.5 h, 1 h, 2 h and 4 h, respectively, and then annealed at 500 °C for 2 h to release the thermal stress.

XRD was used to analyze the precipitated crystalline phases of the Ru-containing glasses. SEM–EDS was utilized to examine the morphology of Ru precipitates in glass samples and determine the distribution density of Ru precipitates particles in agglomerates. The glass samples were then cut into blocks with the size of 7 mm × 7 mm × 6 mm, and XRM was applied to detect the content of Ru precipitates, as well as changes in the size and quantity of agglomerates.

Result and discussion XRD analysis suggested that RuO₂ and Ru precipitated from the glasses in different melting durations. SEM showed both RuO₂ and Ru formed the agglomerates, but RuO₂ agglomerates exhibited higher content and the larger sizes compared to Ru agglomerates. Through calculating the distribution density of RuO₂ particles in the agglomerates, it was determined that RuO₂ particles in the agglomerates coarsened and the RuO₂ agglomerates became more compact as the melting time increased.

Results from SEM and XRM indicate that RuO₂ particles aggregated into a larger size (~20 μm) in the short-time stage ($t < 1$ h), and the content of precipitated RuO₂ and Ru increased rapidly and reached to its added level. In the middle-time stage ($1 \text{ h} < t < 2 \text{ h}$), the coalescence of the agglomerates occurred and aggregated to a much larger size (>130 μm). Consequently, the number density of

agglomerates decreased, whereas the volume fraction of agglomerates remained relatively stable. In the long-time stage ($2\text{ h} < t < 4\text{ h}$), the agglomerates turn to the denser one. This led to the increase of particles distribution density and the decrease of agglomerates size. At this stage, the number density of agglomerates remained even.

The three-dimensional images reconstructed from XRM were segmented into 12 layers from top to bottom. The analysis focused on the content of Ru precipitates in each layer of glasses melted for different durations. The samples were categorized into three regions: the surface layer (0~1.5 mm), middle layer (1.5~5 mm), and bottom layer (5~6 mm). The content of precipitated particles in the bottom layer were notably larger compared to those in the middle and surface layers, when the melting time was the same. Furthermore, the content of precipitated particles in the bottom layer increased with prolonged melting time, and approximately 50% of the precipitates settled down in the crucible bottom after 4 h melting. The rate of precipitates deposition decreased as the melting time increased.

Conclusion Ruthenium primarily precipitates as the form of RuO_2 particles in the simulated waste glass. As the melting time is prolonged, the Ru precipitates undergo various processes, including formation of agglomerates, coalescence between agglomerates, and densification of agglomerates. The content of precipitates in the bottom layer was larger than those in the middle and surface layers. The volume fraction of precipitates in the bottom layer increases with extended melting time, and the rate of deposition of precipitates decreases as melting time increases.

Keywords high-level liquid waste; vitrification; platinum group metals; spatial distribution; deposition