



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103641305 A

(43) 申请公布日 2014. 03. 19

---

(21) 申请号 201310514592. 4

(22) 申请日 2013. 10. 26

(71) 申请人 溧阳市浙大产学研服务中心有限公司

地址 213300 江苏省常州市溧阳市溧城镇东  
门大街 67 号

(72) 发明人 梅欣

(74) 专利代理机构 南京天翼专利代理有限责任  
公司 32112

代理人 黄明哲

(51) Int. Cl.

C03C 3/095(2006. 01)

G21F 9/16(2006. 01)

G21F 9/22(2006. 01)

---

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

包括 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的铍硅酸盐玻璃及处理放射性废  
液的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种铍硅酸盐玻璃，包括质量  
百分比表示的以下成分：a) SiO<sub>2</sub>:42-49；b) BeO :  
15-20；c) Na<sub>2</sub>O :11-14；d) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:5-10；e) Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:  
3-6. 5；f) 至少一种稀土氧化物，优选为，La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、  
Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>:3-6. 5；g) 至少一种锕  
系元素氧化物，例如 UO<sub>2</sub>、ThO<sub>2</sub>、Am<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、PuO<sub>2</sub>、CmO<sub>2</sub>、  
NpO<sub>2</sub>:3-6. 5；h) HfO<sub>2</sub>:5-8。该玻璃对辐射具有极高  
的稳定性、极好的机械强度、极高的抗化学腐蚀能  
力，该玻璃可以在体积缩小的情况下很好的密封、  
保存、隔离废液。

1. 一种包括 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的铍硅酸盐玻璃, 其特征在于, 包括质量百分比表示的以下成分 :

- a) SiO<sub>2</sub> : 42-49
- b) BeO : 15-20
- c) Na<sub>2</sub>O : 11-14
- d) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 5-10
- e) Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 3-6. 5 ;
- f) 至少一种稀土氧化物, 优选为, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub> : 3-6. 5 ;
- g) 至少一种锕系元素氧化物, 例如 UO<sub>2</sub>、ThO<sub>2</sub>、Am<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、PuO<sub>2</sub>、CmO<sub>2</sub>、NpO<sub>2</sub> : 3-6. 5 ;
- h) HfO<sub>2</sub> : 5-8 ;

并且, 所述玻璃的组成成分的重量百分比进一步地满足下列不等式 :

- (1) SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < 60%
- (2) 71% < SiO<sub>2</sub>+BeO+Na<sub>2</sub>O < 85. 5%
- (3) BeO/Na<sub>2</sub>O > 1. 3。

2. 如权利要求 1 所述的玻璃, 其特征在于, BeO 的含量为 16 ~ 19%。

3. 如权利要求 1 所述的玻璃, 其特征在于, BeO 的含量为 19%。

4. 如权利要求 1 所述的玻璃, 其特征在于, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量为 4 ~ 6%。

5. 一种处理中等放射性的放射性废液的方法, 其中, 将选择性添加有焙烧助剂的所述废液焙烧, 从而获得焙烧产物, 然后将玻璃化助剂添加到所述焙烧产物中, 在水冷坩埚中将所述焙烧产物和所述玻璃化助剂熔化, 得到玻璃熔料, 然后将所述玻璃熔料冷却, 由此获得上述任一项权利要求所述的铍硅酸盐玻璃。

## 包括 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的铍硅酸盐玻璃及处理放射性废液的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于核反应堆装置中密封、保存、隔离放射性废液的铍硅酸盐玻璃。

### 背景技术

[0002] 在核反应堆等核燃料再生设备中会产生中等放射性的放射性废水，目前主要通过沥青化或水泥固化来处理。但是，采用沥青处理有几个主要缺点：稳定性降低，易着火，使用范围有限，机械强度低。采用水泥处理的费用适中、运用简单、机械强度好，稳定性持久。但是水泥固化有二个显著的缺点：包覆后废料体积加倍；影响所获得材料的预期寿命。

[0003] 另外，现在人们也在研究采用玻璃密封放射性废液，由于其具有无定形状态，因此相比常用的沥青和水泥具有明显优点。但是由于玻璃是亚稳态材料，由于钠等碱性元素的存在，导致玻璃对化学侵蚀的敏感性较强，造成玻璃基体改变，密封稳定性不好。为了部分抵消钠的有害作用，在石英玻璃中加入硼，从而提供称作“硼硅酸盐玻璃”的玻璃。但是，硼硅酸盐玻璃的稳定性、机械强度以及抗腐蚀能力仍不能满足人们密封中等放射性废液的需要。

### 发明内容

[0004] 本发明公开了一种铍硅酸盐玻璃，其对辐射具有极高的稳定性、极好的机械强度、极高的抗化学腐蚀能力，该玻璃可以在体积缩小的情况下很好的密封、保存、隔离废液。

[0005] 本发明的铍硅酸盐玻璃包括质量百分比表示的以下成分：

[0006] a) SiO<sub>2</sub> :42-49

[0007] b) BeO :15-20

[0008] c) Na<sub>2</sub>O :11-14

[0009] d) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> :5-10

[0010] e) Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> :3-6. 5；

[0011] f) 至少一种稀土氧化物，优选为，La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub> :3-6. 5；

[0012] g) 至少一种锕系元素氧化物，例如 UO<sub>2</sub>、ThO<sub>2</sub>、Am<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、PuO<sub>2</sub>、CmO<sub>2</sub>、NpO<sub>2</sub> :3-6. 5；

[0013] h) HfO<sub>2</sub> :5-8；

[0014] 并且，所述玻璃的组成成分的重量百分比进一步地满足下列不等式：

[0015] (1) SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < 60%

[0016] (2) 71% < SiO<sub>2</sub>+BeO+Na<sub>2</sub>O < 85. 5%

[0017] (3) BeO/Na<sub>2</sub>O > 1. 3。

[0018] 在优选实施例中，所述玻璃中 BeO 的含量为 16 ~ 19%；更优选 19%。

[0019] 在优选实施例中 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量为 4 ~ 6%。

[0020] 本发明还公开了一种处理中等放射性的放射性废液的方法，其中，将选择性添加有焙烧助剂的所述废液焙烧，从而获得焙烧产物，然后将玻璃化助剂添加到所述焙烧产物

中，在水冷坩埚中将所述焙烧产物和所述玻璃化助剂熔化，得到玻璃熔料，然后将所述玻璃熔料冷却，由此获得上述铍硅酸盐玻璃。

[0021] 本发明的玻璃具有特殊组成的成分及范围，首先具有常规硅酸盐玻璃均包括的  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，保证玻璃的常规性能，在此基础上，本发明的玻璃具有  $\text{BeO}$ ， $\text{Be}$  元素很好的抵消了玻璃中  $\text{Na}$  元素对其化学腐蚀性带来的不利影响，极大地增强了玻璃的稳定性和耐腐蚀能力，这是现有技术中尚未发现的，包括  $\text{HfO}_2$  很大程度的增强了机械强度，也是现有技术中尚未有人采用的；另外，由于具有过渡元素氧化物、稀土氧化物和锕系元素氧化物，有利的增强了其稳定性和抗腐蚀能力。与现有技术中的硼硅酸盐玻璃适合密封高放射性废液不同，本发明的铍硅酸盐玻璃始于密封中等放射性的放射性废液。采用本发明的玻璃密封中等放射性废料，克服了沥青处理或水泥胶结有关的缺陷。另外，本发明的玻璃可以容易地通过下文所述的焙烧、水冷坩埚玻璃化类型的方法获得。

## 具体实施方式

[0022] 下面结合具体实施方式详细描述本发明的铍硅酸盐。

[0023] 本发明的铍硅酸盐玻璃包括质量百分比表示的以下成分：

[0024] a)  $\text{SiO}_2$  :42-49

[0025] b)  $\text{BeO}$  :15-20

[0026] c)  $\text{Na}_2\text{O}$  :11-14

[0027] d)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  :5-10

[0028] e) 至少一种过渡元素的氧化物，优选  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{TcO}_2$ 、 $\text{RuO}_2$  :3-6. 5；

[0029] f) 至少一种稀土氧化物，优选为， $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Pr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$  :3-6. 5；

[0030] g) 至少一种锕系元素氧化物，例如  $\text{UO}_2$ 、 $\text{ThO}_2$ 、 $\text{Am}_2\text{O}_3$ 、 $\text{PuO}_2$ 、 $\text{CmO}_2$ 、 $\text{NpO}_2$  :3-6. 5；

[0031] h)  $\text{HfO}_2$  :5-8；

[0032] 并且，所述玻璃的组成成分的重量百分比进一步地满足下列不等式：

[0033] (1)  $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3 < 60\%$

[0034] (2)  $71\% < \text{SiO}_2+\text{BeO}+\text{Na}_2\text{O} < 85. 5\%$

[0035] (3)  $\text{BeO}/\text{Na}_2\text{O} > 1. 3$ 。

[0036] 实施例 1：

[0037] 本发明的铍硅酸盐玻璃包括质量百分比表示的以下成分：

[0038] a)  $\text{SiO}_2$  :45

[0039] b)  $\text{BeO}$  :16

[0040] c)  $\text{Na}_2\text{O}$  :11

[0041] d)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  :5

[0042] e)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  :4；

[0043] f) 至少一种稀土氧化物，优选为， $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Pr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$  :6；

[0044] g) 至少一种锕系元素氧化物，例如  $\text{UO}_2$ 、 $\text{ThO}_2$ 、 $\text{Am}_2\text{O}_3$ 、 $\text{PuO}_2$ 、 $\text{CmO}_2$ 、 $\text{NpO}_2$  :5；

[0045] h)  $\text{HfO}_2$  :8。

[0046] 实施例 2

[0047] 本发明的铍硅酸盐玻璃包括质量百分比表示的以下成分：

- [0048] a) SiO<sub>2</sub> :46
- [0049] b) BeO :16
- [0050] c) Na<sub>2</sub>O :11
- [0051] d) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> :5

[0052] e) 至少一种过渡元素的氧化物, 优选 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO<sub>2</sub>、TcO<sub>2</sub>、RuO<sub>2</sub> :4 ;

[0053] f) La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> :6 ;

[0054] g) 至少一种锕系元素氧化物, 例如 UO<sub>2</sub>、ThO<sub>2</sub>、Am<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、PuO<sub>2</sub>、CmO<sub>2</sub>、NpO<sub>2</sub> :5 ;

[0055] h) HfO<sub>2</sub> :7。

#### [0056] 实施例 3

[0057] 本发明的铍硅酸盐玻璃包括质量百分比表示的以下成分 :

[0058] a) SiO<sub>2</sub> :45

[0059] b) BeO :19

[0060] c) Na<sub>2</sub>O :11

[0061] d) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> :5

[0062] e) 至少一种过渡元素的氧化物, 优选 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO<sub>2</sub>、TcO<sub>2</sub>、RuO<sub>2</sub> :3. 5 ;

[0063] f) 至少一种稀土氧化物, 优选为, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub> :3. 5 ;

[0064] g) UO<sub>2</sub> :6 ;

[0065] h) HfO<sub>2</sub> :7。

[0066] 本发明还公开了一种处理中等放射性的放射性废液的方法, 其中, 将选择性添加有焙烧助剂的所述废液焙烧, 从而获得焙烧产物, 然后将玻璃化助剂添加到所述焙烧产物中, 在水冷坩埚中将所述焙烧产物和所述玻璃化助剂熔化, 得到玻璃熔料, 然后将所述玻璃熔料冷却, 由此获得上述铍硅酸盐玻璃。

[0067] 其中所述焙烧助剂选自硝酸铝、硝酸铁、硝酸锆、稀土硝酸盐、或它们的混合物。其中所述焙烧助剂是硝酸铝和硝酸铁的混合物。所述焙烧产物和所述玻璃化助剂的熔化在 1, 200℃ 到 1, 300℃、优选 1, 250℃ 的温度下进行。

[0068] 本发明的玻璃首先具有常规硅酸盐玻璃均包括的 SiO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>O、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 保证玻璃的常规性能, 在此基础上, 本发明的玻璃具有 BeO, 铍相比硼可以更好的抵消玻璃中 Na 元素对其化学腐蚀性带来的不利影响, 且不会产生寄生效应, 极大地增强了玻璃的稳定性和耐腐蚀能力, 这是现有技术中尚未发现的。玻璃中包括的 HfO<sub>2</sub> 可以增强其机械 强度; 另外, 由于具有过渡元素氧化物、稀土氧化物和锕系元素氧化物, 增强了其稳定性和抗腐蚀能力。

[0069] 从以上对本发明的描述可明显得知, 本发明可以以许多形态来进行变化。而这些变化将不能被认为超过了本发明的技术思想和范围。并且, 对于本领域技术人员而言, 这些显而易见的变型方式都包括在本发明保护的范围之内。