发明名称
包括 RuO₂ 的铍硅酸盐玻璃及处理放射性废
液的方法

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) SiO₂: 42~49 ; b) BeO: 15~20 ; c) Na₂O: 11~14 ; d) Al₄O₂: 5~10 ; e) RuO₂: 3~6.5 ; f) 至少一种稀土氧化物，优选为，La₂O₃、
Nd₂O₃、Gd₂O₃、Pr₂O₃、Ce₂O₃: 3~6.5 ; g) 至少一种锕系元素氧化物，例如 UO₂、ThO₂、Am₂O₃、PuO₂、CmO₂、
NpO₂: 3~6.5 ; h) HF₀₂: 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 Fe2O3 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) SiO2: 42-49  
b) BeO: 15-20  
c) Na2O: 11-14  
d) Al2O3: 5-10  
e) RuO2: 3-6.5  
f) 至少一种稀土氧化物，优选为，La2O3、Nd2O3、Gd2O3、Pr2O3、CeO2: 3-6.5  
g) 至少一种锕系元素氧化物，例如 UO2、ThO2、Am2O3、PuO2、CmO2、NpO2: 3-6.5  
h) HfO2: 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) SiO2+Al2O3 < 60%  
(2) 71% < SiO2+BeO+Na2O < 85.5%  
(3) BeO/Na2O > 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，RuO2 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 Ru02 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，易于水，使用范围有限，机械强度低。采用水泥处理的费用适中、使用简单、机械强度好，稳定性持久。但是水泥固化有两个显著的缺点：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。但是由于玻璃是非稳定材料，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，密装置性不好。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：

a) SiO_{2} : 42-49
b) BeO : 15-20
c) Na_{2}O : 11-14
d) Al_{2}O_{3} : 5-10

e) RuO_{2} : 3-6.5

f) 至少一种稀土氧化物，优选为，La_{2}O_{3}、Nd_{2}O_{3}、Gd_{2}O_{3}、Pr_{2}O_{3}、CeO_{2} : 3-6.5；
g) 至少一种镧系元素氧化物，例如 UO_{2}、ThO_{2}、Am_{2}O_{3}、PuO_{2}、CmO_{2}、NpO_{2} : 3-6.5；
h) HfO_{2} : 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述不等式：

[0015] (1) SiO_{2} + Al_{2}O_{3} < 60\%
[0016] (2) 71\% < SiO_{2} + BeO + Na_{2}O < 85.5\%
[0017] (3) BeO / Na_{2}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_{2}O_{3} 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，将选择性添加有预烧助剂的所述废液预烧，从而获得预烧产物，然后将玻璃化助剂添加到所述预烧产物
中，在水冷坩埚中将所述燃烧产物和所述玻璃化助剂熔化，得到玻璃料，然后将所述玻璃料冷却，由此获得上述热硅酸盐玻璃。

[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 
SiO₂, Na₂O, Al₂O₃, 保证玻璃的常规性能，其次，在此基础上，本发明的玻璃具有 BeO, Be 元素很好的 
断开玻璃中 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 HfO₂ 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。现有技术中的硼硅酸盐玻璃适合密封高放射性废液不 
同，本发明的硼硅酸盐玻璃始在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，克服了湿法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 
通过下文所述的熔烧、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热硅酸盐。

[0023] 本发明的硅酸盐玻璃包括质量百分比表示的以下成分：

a) SiO₂ : 42-49
b) BeO : 15-20
c) Na₂O : 11-14
d) Al₂O₃ : 5-10
e) 至少一种过渡元素的氧化物，优选 Fe₂O₃, Cr₂O₃, MnO₂, TcO₂, RuO₂ : 3-6.5；
f) 至少一种稀土氧化物，优选为 La₂O₃, Nd₂O₃, Gd₂O₃, Pr₂O₃, CeO₂ : 3-6.5；
g) 至少一种锕系元素氧化物，例如 UO₂, ThO₂, Am₂O₃, PuO₂, CmO₂, NpO₂ : 3-6.5；
h) HfO₂ : 5-8；

[0024] 并且，所述玻璃的组成成分的重量百分比进一步地满足下不等式：

(1) SiO₂ + Al₂O₃ ≤ 60%
(2) 71% < SiO₂ + BeO + Na₂O < 85.5%
(3) BeO/Na₂O > 1.3。

[0025] 实施例 1：

[0026] 本发明的硅酸盐玻璃包括质量百分比表示的以下成分：

a) SiO₂ : 45
b) BeO : 16
c) Na₂O : 11
d) Al₂O₃ : 5
e) RuO₂ : 4；
f) 至少一种稀土氧化物，优选为 La₂O₃, Nd₂O₃, Gd₂O₃, Pr₂O₃, CeO₂ : 6；
g) 至少一种锕系元素氧化物，例如 UO₂, ThO₂, Am₂O₃, PuO₂, CmO₂, NpO₂ : 5；
h) HfO₂ : 8。

[0027] 实施例 2

[0028] 本发明的硅酸盐玻璃包括质量百分比表示的以下成分：

a) SiO₂ : 48
b) BeO : 20
c) Na₂O : 15
d) Al₂O₃ : 5
e) RuO₂ : 4；
f) 至少一种稀土氧化物，优选为 La₂O₃, Nd₂O₃, Gd₂O₃, Pr₂O₃, CeO₂ : 7；
g) 至少一种锕系元素氧化物，例如 UO₂, ThO₂, Am₂O₃, PuO₂, CmO₂, NpO₂ : 5；
h) HfO₂ : 10。
[0048]  a) SiO₂: 46
[0049]  b) BeO: 16
[0050]  c) Na₂O: 11
[0051]  d) Al₂O₃: 5
[0052]  e) 至少一种过渡元素的氧化物，优选 Fe₂O₃, Cr₂O₃, MnO₂, TiO₂, RuO₂: 4；
[0053]  f) La₂O₃: 6；
[0054]  g) 至少一种镧系元素氧化物，例如 UO₂, ThO₂, Am₂O₃, PuO₂, Cm₂O₃, Np₂O₅: 5；
[0055]  h) HfO₂: 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) SiO₂: 45
[0059]  b) BeO: 19
[0060]  c) Na₂O: 11
[0061]  d) Al₂O₃: 5
[0062]  e) 至少一种过渡元素的氧化物，优选 Fe₂O₃, Cr₂O₃, MnO₂, TiO₂, RuO₂: 3.5；
[0063]  f) 至少一种稀土氧化物，优选为，La₂O₃, Nd₂O₃, Gd₂O₃, Pr₂O₃, Ce₂O₃: 3.5；
[0064]  g) UO₂: 6；
[0065]  h) HfO₂: 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，将选择性添加的熔烧助剂的所述废液熔烧，从而获得熔烧产物，然后将玻璃化助剂添加到所述熔烧产物中，在水冷坩埚中将所述熔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] 其中所述熔烧助剂选自硝酸铝、硝酸铁、硝酸钡、稀土硝酸盐、或它们的混合物。其中所述玻璃化助剂选自硝酸铝和硝酸铁的混合物。所述熔烧产物和所述玻璃化助剂的熔化在 1,200°C 到 1,300°C、优选 1,250°C 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 SiO₂、Na₂O、Al₂O₃, 保证玻璃的常规性能，在此基础上，本发明的玻璃具有 BeO, 铍相比于硼可以更好的抵销玻璃中 Na 元素对其化学腐蚀性带来的不利影响，且不会产生共生效应，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 HfO₂ 可以增强其机械强度；另外，由于具有过渡元素氧化物、稀土氧化物和镧系元素氧化物，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。