



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102265353 B

(45) 授权公告日 2014. 11. 12

(21) 申请号 200980152167. 7

(22) 申请日 2009. 12. 23

(30) 优先权数据

0859134 2008. 12. 30 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 06. 22

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2009/067899 2009. 12. 23

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/076286 FR 2010. 07. 08

(73) 专利权人 阿雷瓦核废料回收公司

地址 法国巴黎

(72) 发明人 A·勒杜 J-F·奥勒贝克

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 苗征 于辉

(51) Int. Cl.

G21F 9/14 (2006. 01)

G21F 9/30 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 3008904 , 1961. 11. 14,

US 4514329 , 1985. 04. 30,

CN 101218182 A, 2008. 07. 09,

W0 2008/040773 A1, 2008. 04. 10,

US 3272756 , 1966. 09. 13,

US 3943062 , 1976. 03. 09,

US 4164479 , 1979. 08. 14,

审查员 纵浩

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

通过煅烧和玻璃化处理含氮水性液体流出物的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种处理含有金属或类金属的硝酸盐的含氮水性液体流出物的方法,其包括煅烧流出物的步骤,以便将金属或类金属的硝酸盐转化为所述金属或类金属的氧化物,选自金属或类金属的硝酸盐中的至少一种化合物和流出物中的其他化合物在煅烧时产生粘性氧化物,并且在所述煅烧步骤之前向流出物中加入稀释辅助剂,所述稀释辅助剂在煅烧时产生非粘性氧化物,在所述方法中,所述稀释剂包含硝酸铝和至少一种选自硝酸铁和稀土金属硝酸盐的其他硝酸盐。

1. 处理含有金属或类金属的硝酸盐的含氮水性液体流出物的方法,其包括在加热的旋转管中进行的煅烧流出物的步骤,以便将金属或类金属的硝酸盐转化为所述金属或类金属的氧化物,在煅烧时,选自金属或类金属的硝酸盐中的至少一种化合物和流出物中的其他化合物产生粘性氧化物,并且在煅烧步骤之前向所述流出物中加入稀释辅助剂,所述稀释辅助剂在煅烧时产生非粘性氧化物,在所述方法中,所述稀释辅助剂包含硝酸铝和至少一种选自硝酸铁和稀土金属硝酸盐的其他硝酸盐。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述稀释辅助剂包含硝酸铝和至少一种选自硝酸铁、硝酸镧、硝酸铈、硝酸镨和硝酸钕的其他硝酸盐。

3. 根据前述权利要求的任一项所述的方法,其中在煅烧时生成粘性氧化物的所述至少一种化合物选自硝酸钠、磷钼酸、硝酸硼,以及它们的混合物。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中基于以氧化物表示的流出物中含有的盐的总质量,以氧化物表示,在煅烧时生成粘性氧化物的化合物的含量大于 35 质量%。

5. 根据权利要求 3 所述的方法,其中基于以氧化物表示的流出物中含有的盐的总质量,所述流出物含有的以氧化物 Na_2O 表示的硝酸钠的量大于 30 质量%。

6. 根据权利要求 5 所述的方法,其中基于以氧化物表示的流出物中含有的盐的总质量,所述流出物含有的以氧化物 Na_2O 表示的硝酸钠的量大于 50 质量%。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中所述煅烧步骤在加热的旋转管中进行,可以使煅烧产物达到约 400°C 的温度。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中在所述煅烧步骤后,进行玻璃化步骤,所述玻璃化步骤包括熔化在煅烧步骤中产生的煅烧产物和玻璃粉,形成密封性玻璃体。

通过煅烧和玻璃化处理含氮水性液体流出物的方法

[0001] 本发明涉及处理含有含氮水性液体流出物的方法,所述含氮水性液体流出物主要含有硝酸钠,并具有金属或类金属的硝酸盐,所述方法包括在煅烧步骤后通常对在所述煅烧步骤中获得的煅烧产物玻璃化的步骤。

[0002] 本发明的技术领域可泛泛地限定为液体流出物的煅烧领域,更具体地,本发明的技术领域可以限定为以玻璃化为目的的放射性液体流出物的煅烧领域。

[0003] 玻璃化放射性液体流出物的法国方法包括两个步骤。第一步是煅烧流出物的步骤,在所述步骤中发生干燥,然后对部分硝酸盐进行脱硝,第二步是玻璃化步骤,将煅烧步骤中生成的煅烧产物熔融为密封、保存、隔离性玻璃体。

[0004] 煅烧步骤通常在由电烘炉加热至 400°C 的旋转管中进行。固态的煅烧产物通过位于旋转管内部的活芯棒 (loose bar) 磨碎。

[0005] 在某些溶液的煅烧过程中,特别是对于富含硝酸钠的溶液,换言之,对于含氮介质中具有高钠含量的溶液,可观察到煅烧产物粘附在旋转管的壁上,从而会导致煅烧炉的管完全堵塞。

[0006] 对该问题的解决方法包括在流出物中加入已知的非粘性硝酸铝,从而在煅烧的同时防止煅烧炉的堵塞。

[0007] 但是,加入所述流出物中的硝酸铝增加了产生的玻璃体的量。确实,在玻璃体中氧化铝的存在升高了其制备温度,并导致废料、流出物在玻璃体内的负载水平受到限制,从而不会降低该玻璃体的密封、封闭的性质。

[0008] 因此,玻璃体中铝的含量不应太高,以 Al_2O_3 表示,其通常限定为约 15 质量%。

[0009] 此外,添加的硝酸铝的量很难达到最佳值,因此,对每种新的流出物,为了避免管堵塞,需要进行多次测试,以确定在加热的旋转管中进行煅烧的条件。特别地,不得不调整煅烧炉的加热和煅烧辅助剂的用量,该煅烧辅助剂与稀释辅助剂不同,通常是糖。

[0010] 因此,考虑到以上所述,需要一种方法,用于通过煅烧处理含有化合物的含氮水性流出物,所述化合物例如是金属或类金属的硝酸盐和其他化合物,其能在煅烧过程中形成粘性氧化物,从而可以避免煅烧管壁上粘附煅烧产物以及所述煅烧管的堵塞,同时,限制了煅烧产物玻璃化的过程中产生的具有密封性的、封闭性的玻璃体量的增加。

[0011] 更特别地,需要一种方法,用于利用稀释辅助剂处理在煅烧期间、煅烧时可能引起粘附的流出物,同时避免在煅烧设备的壁上粘附煅烧产物,以及煅烧设备的堵塞,至少在一个方面和采用硝酸铝一样有效,不会像硝酸铝一样增加生成的玻璃体量,也不会限制玻璃体中废料的负载量。

[0012] 这里特别需要一种方法,用于处理含有化合物的流出物,这些化合物例如是金属或类金属的硝酸盐和其他化合物,其能够在其煅烧过程中、在煅烧时产生粘性氧化物,特别是含有大量硝酸钠的溶液,其能够避免煅烧管道的堵塞,并降低对玻璃成型配方的要求、限制,这些要求、限制是由于在煅烧辅助剂中以硝酸铝形式出现的铝的存在。

[0013] 本发明的目的是提供一种处理含有金属或类金属的硝酸盐的含氮水性流出物的方法,该方法包括煅烧流出物的步骤,目的是将金属或类金属硝酸盐转化为它们的氧化物,

即满足上述需求的氧化物。

[0014] 本发明的目的是进一步提供这样一种方法,其没有现有技术方法的不足、限制、缺陷和劣势,并且解决了现有技术方法特别是使用硝酸铝作为稀释辅助剂方法中存在的问题。

[0015] 根据本发明的用于处理含有金属或类金属的硝酸盐的含氮水性流出物的方法实现了所述目的和进一步的其它目的,所述方法包括煅烧流出物的步骤,目的是将金属或类金属的硝酸盐转化成所述金属或类金属的氧化物,在煅烧过程中、煅烧时,选自金属或类金属的硝酸盐的至少一种化合物和流出物的其他化合物产生粘性氧化物,并且在煅烧步骤之前,将煅烧过程中、煅烧时产生非粘性氧化物的稀释辅助剂加入流出物中,该方法中稀释辅助剂包含硝酸铝和至少一种选自硝酸铁和稀土硝酸盐中的硝酸盐。

[0016] 优选地,所述稀释辅助剂由硝酸铝和至少一种选自硝酸铁和稀土硝酸盐中的其他硝酸盐组成。

[0017] 根据发明中的方法的根本特征在于在煅烧过程中、煅烧时应用、使用特定的稀释辅助剂,除硝酸铝之外,该稀释辅助剂包含至少一种选自硝酸铁和稀土硝酸盐中的特定的硝酸盐。

[0018] 在煅烧该流出物之前,在添加到含氮水性流出物的稀释辅助剂中使用硝酸铁或稀土金属硝酸盐迄今从未被提及或提出。

[0019] 本发明人出人意料地发现,与硝酸铝的性质相似,硝酸铁和稀土硝酸盐具有限制煅烧产物粘附的性质,但是那些衍生自上述特殊的硝酸盐的氧化物,又称为《非粘性》氧化物,也可在随后的玻璃化步骤中熔融到最终生成的玻璃体中。

[0020] 因此,使用包含选自硝酸铁和稀土金属硝酸盐的硝酸盐的稀释辅助剂代替部分硝酸铝,可以避免在产生强粘性氧化物的流出物(如具有高钠含量的溶液)的煅烧过程中、煅烧时煅烧设备的管的堵塞,同时,使得在煅烧后进行的玻璃化过程中产生的密封性、封闭性玻璃体的量的增加最小化。

[0021] 可以说明,出人意料地,硝酸铁和稀土硝酸盐都具有硝酸铝的优异性质,具有限制煅烧产物粘附的能力,因此用于避免堵塞煅烧管道,还具有减少生成的玻璃体量以及增加加入玻璃体中废料的负载量的优势。

[0022] 根据本发明所述的稀释辅助剂包含至少一种选自硝酸铁和稀土硝酸盐中的特殊硝酸盐替代部分硝酸铝,由于铝的存在量降低或甚至为零,相对于只含硝酸铝的稀释辅助剂来说,采用该稀释辅助剂,对玻璃生产配方的要求、限制明显地减少了。

[0023] 稀土硝酸盐通常选自硝酸镧、硝酸铈、硝酸镨和硝酸钕;因此,稀释辅助剂可优选包含硝酸铝和至少另一种选自硝酸铁、硝酸镧、硝酸铈、硝酸镨和硝酸钕的硝酸盐。

[0024] 更优选地,稀释辅助剂由硝酸铝和至少另一种选自硝酸铁、硝酸镧、硝酸铈、硝酸镨和硝酸钕的硝酸盐组成。

[0025] 根据本发明所述的优选的稀释辅助剂由硝酸铝和硝酸铁组成。

[0026] 根据本发明所述的另一种优选的稀释辅助剂由硝酸铝、硝酸镧、硝酸钕、硝酸铈和硝酸镨组成。

[0027] 硝酸铝、硝酸铁和稀土硝酸盐各自的量不受其阻止煅烧产物在管内粘附的有效率的限制,因此,可以根据它们对随后的玻璃化步骤中制备的密封性、封闭性玻璃体的特征的

影响进行调节。

[0028] 添加到液体流出物中的稀释辅助剂的量取决于流出物中的以氧化物形式表示的粘性化合物（硝酸盐和 / 或其他化合物）的量，也取决于流出物中含有的同样以氧化物形式表示的硝酸盐的总质量（或者可能地，更具体地是盐的总质量）。

[0029] 通常，所述流出物主要由含有大量硝酸钠的金属和类金属的硝酸盐混合物组成，也可以含有不足量的硝酸铝、硝酸铁和稀土硝酸盐，以避免煅烧步骤过程中、煅烧时发生管道堵塞。

[0030] 所述流出物也可以含有不是硝酸盐的《粘性》或《非粘性》化合物，通常为盐，如被称为《粘性》化合物的磷钼酸。

[0031] 根据本发明中的方法由于采用了上述特定的稀释辅助剂，无论流出物的性质，以及其中含有的硝酸盐和粘性硝酸盐的性质，都可以使各种流出物的煅烧过程不发生堵塞。

[0032] 根据本发明所述方法处理的流出物含有至少一种化合物，如金属或类金属的硝酸盐，在煅烧过程中、煅烧时产生所谓的《粘性》氧化物，如硝酸钠，和 / 或另一化合物（不是硝酸盐），在煅烧过程中产生所谓的《粘性》氧化物。

[0033] 在本发明的说明书中，采用了术语《粘性化合物》、《粘性氧化物》或其他《粘性硝酸盐》。

[0034] 《粘性化合物》、《粘性硝酸盐》或《粘性氧化物》是指已知的粘附在煅烧设备，《煅烧炉》的壁上，并引起这些煅烧炉堵塞现象的化合物、氧化物、硝酸盐。

[0035] 术语《粘性化合物》、《粘性氧化物》、《粘性硝酸盐》是目前在本技术领域使用的术语，它们都有明确的含义，为本领域技术人员所熟知，不会产生歧义。

[0036] 因此，在煅烧时、煅烧过程中产生粘性氧化物的化合物如硝酸盐和 / 或其他化合物，可选自硝酸钠、磷钼酸、硝酸硼及其混合物。

[0037] 基于流出物中含有的包括硝酸盐的同样以氧化物表示的所有盐的质量，流出物中以氧化物表示的例如在煅烧期间产生《粘性》氧化物的所述硝酸盐和其他化合物的量通常大于 35 质量%。

[0038] 实际上本发明所述的方法特别为煅烧含有高含量的称为《粘性化合物》的硝酸盐和其它化合物的流出物提供了可能，即以氧化物表示质量分数大于 35 质量%。

[0039] 在一个特别有利的方面，本发明所述的方法可以煅烧含有高钠含量的溶液，含有高钠含量的溶液粘性非常大。

[0040] 对于高含量的钠，更具体地是硝酸钠，通常意味着基于以氧化物表示的流出物中含有的包括硝酸盐的所有盐类的质量，流出物中以氧化钠 Na_2O 表示的硝酸钠的含量大于 30 质量%，优选大于 50 质量%。

[0041] 煅烧步骤的条件为本技术领域的技术人员熟知，可根据待处理的流出物的性质容易地调整。

[0042] 除了避免任何堵塞的明显情形，通过使用根据本发明的特定煅烧辅助剂，不会能从根本上改变所述煅烧的条件。

[0043] 煅烧的条件通常如下：煅烧产物的温度达到约 400℃，管的旋转速度为 10 到 40rpm，添加的煅烧辅助剂例如是糖类。

[0044] 所述煅烧步骤通常在加热的旋转管中进行，如通过电炉加热的带有几个独立加热

区域的旋转管。一些加热区域专门用于蒸发,其它的区域用于煅烧。

[0045] 煅烧区域可以使煅烧产物被加热到温度约 400℃。

[0046] 管的旋转速度,煅烧辅助剂的添加和活芯棒的存在可以使固体煅烧产物分离,以便在玻璃化单元中,煅烧产物可以在有利条件下进行反应。

[0047] 本发明所述的处理方法通常包括,在煅烧步骤之后,对在煅烧步骤中得到的煅烧产物进行玻璃化的步骤。为了获得具有密封性、封闭性的玻璃体,所述玻璃化步骤由煅烧产物和玻璃粉(预成形玻璃体)之间的反应组成。

[0048] 换言之,在煅烧步骤后,实施玻璃化步骤,玻璃化步骤包括熔化由煅烧步骤产生的煅烧产物和玻璃粉制成密封性玻璃体。

[0049] 如上所述,使用特定的铁和稀土金属硝酸盐的稀释辅助剂可以使对玻璃体的配方的限制、要求放松。特别地,当使用根据本发明公开的稀释辅助剂代替仅由硝酸铝组成的稀释辅助剂而获得煅烧产物时,可以将较高比例的流出物混合到玻璃体中。

[0050] 换句话说,减少了因硝酸铝造成的对玻璃体中流出物混入量的限制,混入量明显增加,例如基于玻璃体的总质量,氧化物从占 13 质量%变为氧化物占 18 质量%。

[0051] 此外,在稀释辅助剂仅由硝酸铝组成的情况中,提供的铝往往使煅烧产物硬化,并且具有引起玻璃化炉中煅烧产物和玻璃粉之间反应活性降低的作用。

[0052] 相反地,加入铁使煅烧产物更加易碎因此更容易玻璃化。

[0053] 玻璃化包括煅烧产物和玻璃粉之间的熔融反应,以便形成密封性、封闭性玻璃体。

[0054] 玻璃化可以在两种类型的炉中进行:间接感应炉,其包括利用四个感应器加热装有玻璃粉/煅烧产物混合物的金属桶、罐;以及直接感应炉,其包括利用感应器加热玻璃体,借助冷却结构(冷坩埚)使其通过一部分电磁场并进入玻璃粉/煅烧产物混合物持续流入的区域。

[0055] 下面参考下述实施例描述本发明,下述实施例作为示例,而没有限制性。

[0056] 实施例 1(比较例):

[0057] 在本实施例中,描述含有高含量硝酸钠的流出物的煅烧。

[0058] 所述流出物(废料)的组成由表 1 给出,所述组成以氧化物的质量%表示,所述氧化物相应于流出物中含有的盐,所述盐主要为硝酸盐。

[0059] 氧化物的百分数基于相应于流出物中含有的盐的氧化物的总质量。

[0060] 下表 1 中描述的流出物尤其具有高含量的钠,因此粘度很大。

[0061] 向该流出物中加入现有技术的辅助剂(辅助剂 1),所述辅助剂由 100 质量%的以氧化物 Al_2O_3 表示的硝酸铝组成。

[0062] 煅烧的条件如下所示:

[0063] 具有四个独立加热区域的煅烧炉,煅烧产物达到的温度是约 400℃,含有活芯棒的旋转管的旋转速度为 20rpm,在具有稀释辅助剂的流出物的混合物中,煅烧辅助剂的量是 40g/L。

[0064] 实施例 2:

[0065] 在本实施例中,对与实施例 1 和表 1 中所描述的相同流出物进行煅烧。

[0066] 向该流出物添加根据本发明的辅助剂(辅助剂 2),其组成为以氧化物 Al_2O_3 表示的硝酸铝 75 质量%,以氧化物 Fe_2O_3 表示的硝酸铁 25 质量%。

[0067] 煅烧条件与实施例 1 的条件相同。

[0068] 表 1

	化合物	废料 (质量%)	辅助剂 1 (质量%)	辅助剂 2 (质量%)
[0069]	Al ₂ O ₃		100.00	75.00
	BaO	2.98		
	Na ₂ O	56.43		
	Cr ₂ O ₃	0.56		
	NiO	0.48		
	Fe ₂ O ₃	1.63		25.00
	MnO ₂	1.61		
	La ₂ O ₃	0.44		
	Nd ₂ O ₃	3.45		
	Ce ₂ O ₃	6.24		
	ZrO ₂	8.23		
	MoO ₃	5.71		
	P ₂ O ₅	3.49		
	RuO ₂	1.00		
	B ₂ O ₃	6.13		
	SO ₃	1.61		
		100.00		

[0070] 实施例 3 (比较例) :

[0071] 在本实施例中,对比较实施例 1 中获得的煅烧产物进行玻璃化。

[0072] 该煅烧产物是使用仅由硝酸铝组成的辅助剂 (《辅助剂 No. 1》) 制备的。

[0073] 由煅烧产物和玻璃粉制成的玻璃使得结合入玻璃体中的初始废料的最大量达到 11.6%, 通过以下公式 $((100-51, 27) * (13-1) / (51.27-1))$ 计算, 所述玻璃粉中含有 1 质量%的氧化铝, 玻璃粉在玻璃中所占的比例是 77.43%。

[0074] 实施例 4 :

[0075] 在本实施例中,根据本发明,对实施例 2 获得的煅烧产物继续进行玻璃化。

[0076] 该煅烧产物是利用辅助剂 (《辅助剂 No. 2》) 制备的, 所述辅助剂由 75 质量%的铝盐和 25 质量%的铁盐组成。

[0077] 可以确定,起始废料 (据此是在混合前) 的最大结合水平限制在比较实施例 3 中玻璃体的 11.6 质量%, 而在实施例 4 中, 最大结合水平是 15.6%。

[0078] 此外,通过辅助剂 No. 1 提供的大量铝往往使煅烧产物硬化, 并造成玻璃化炉中煅烧产物和玻璃粉间的反应活性轻微降低。

[0079] 相反,依据本发明的辅助剂 No. 2 中提供的铁使煅烧产物更易碎, 因此更容易玻璃化。

[0080] 实施例 5 :

[0081] 本实施例中,描述了表 2 所示的由 100%硝酸钠组成的流出物的煅烧。

[0082] 在第一试验中,现有技术中的以氧化物 Al₂O₃ 表示的 100 质量%的硝酸铝组成的辅助剂 (辅助剂 1) 加入所述流出物。

[0083] 在第二试验中,使用根据本发明的辅助剂(辅助剂 3)进行硝酸钠的煅烧,所述辅助剂中的部分硝酸铝由硝酸镧、硝酸铈、硝酸钕和硝酸镨的混合物代替。

[0084] 对以上两种情况,在具有稀释辅助剂的混合物中,以氧化物的总质量表示的硝酸钠的量为 30 质量%。

[0085] 煅烧条件如下所示:

[0086] 具有两个独立加热区域的煅烧炉,煅烧产物温度达到约 350℃,含有活芯棒的旋转管的旋转速度是 35rpm,含有稀释辅助剂的流出物混合物中,煅烧辅助剂的用量是 20g/L。

[0087] 表 2

	流出物 (%)	辅助剂 1 (%)	辅助剂 3 (%)
Na ₂ O	100		
Al ₂ O ₃		100	38.05
La ₂ O ₃			8.65
Nd ₂ O ₃			28.56
Ce ₂ O ₃			16.78
Pr ₂ O ₃			7.95