



# (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103111242 B

(45)授权公告日 2017.09.29

(21)申请号 201210102878.7

(22)申请日 2012.03.30

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 103111242 A

(43)申请公布日 2013.05.22

(30)优先权数据  
13/297,548 2011.11.16 US

(73)专利权人 P&T环球解决方案有限责任公司  
地址 美国犹他州

(72)发明人 J·B·马森

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100  
代理人 沙永生

(51)Int.Cl.

B01J 8/24(2006.01)

B01J 8/22(2006.01)

G21F 9/06(2006.01)

G21F 9/30(2006.01)

(56)对比文件

US 7011800 B1,2006.03.14,

JP 昭61-64319 A,1986.04.02,

DE 2458743 A1,1975.07.10,

US 2005/0276737 A1,2005.12.15,

WO 01/45832 A2,2001.06.28,

审查员 杨轶嘉

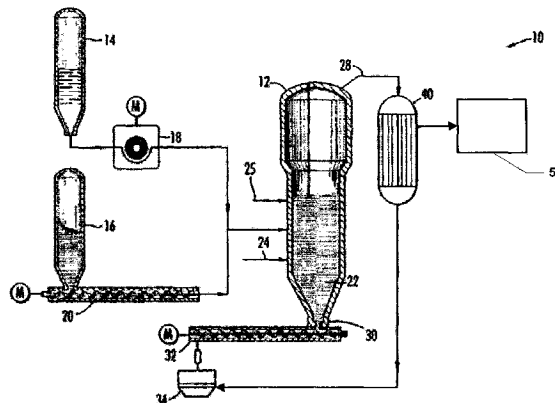
权利要求书1页 说明书8页 附图2页

## (54)发明名称

在高温脱硝过程中使挥发性放射性核素稳定化的方法和系统

## (57)摘要

本发明提供了一种用于从输入的废物体中消除NO<sub>x</sub>的方法,所述废物体包括含有挥发性元素的废物体。所述方法包括将输入的废物体、还原性添加剂、流化气和矿化添加剂加入流化床反应器中。该反应器包括多个部分,至少一个部分在还原性条件下进行操作。流化床在高于800℃的温度下进行操作。



1. 一种用于除去氮氧化物的方法,其包括以下步骤:

提供包含氮氧化物的液体、浆液、淤浆或固体废物材料;

提供包含反应床的流化床反应容器,所述反应床包括下部、中部和上部;

将流化床反应容器加热到高于800°C的操作温度;和

向流化床反应容器反应床中加入含过热水蒸气的流化气、含碳材料、矿化添加剂和废物材料,其中所述流化气以一定速度注射,该速度能搅动废物材料并将细小固体淘析出反应床,其中矿化添加剂选自下组:黏土、沸石、硅胶、氧化硅、硅酸盐、磷酸盐化合物、钙的化合物、镁的化合物、钛的化合物、铁的化合物和铝的化合物;和

在强还原性条件下至少操作反应床的下部,所述条件足以将挥发性元素矿化成不溶于水的材料,实现最终废物体中挥发性元素的低浸出,并将废物材料中所有的氮氧化物还原为氮气,其中所述强还原性条件与将废物材料中所有的氮氧化物转化为氮气所需的水平相比还原性更强,含碳材料的量与仅将氮氧化物还原为氮气所需的量高得多,含碳材料的量足以产生挥发性元素浸出低的最终废物体。

2. 如权利要求1所述的方法,所述方法还包括将氧气与过热水蒸气一起共同注射到反应床下部中的步骤,注射量使得反应床下部在整体上为还原性的条件下进行操作。

3. 如权利要求1所述的方法,所述方法还包括将氧气注射到反应床上部中的步骤,注射量使得反应床上部在整体上为还原性的条件下进行操作。

4. 如权利要求1所述的方法,所述方法还包括将氧气注射到反应床上部中的步骤,注射量使得反应床上部在呈氧化性的条件下进行操作。

5. 如权利要求1所述的方法,所述方法还包括将氧气注射到反应床中部中的步骤,注射量使得反应床中部在整体上为还原性的条件下进行操作。

6. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,废物材料包含硫、氯化物、氟化物或碘化物。

7. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述反应床由惰性珠粒组成。

8. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述流化气包含以下一种或多种:氢气、甲烷、二氧化碳、一氧化碳、烃蒸气、氮气和氨气。

9. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述矿化添加剂是黏土。

10. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,最高操作温度等于由所述方法制得的废物体的最低熔化温度。

11. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,先将所述矿化添加剂与输入的废物混合,再将废物注射到反应容器反应床中。

12. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述含碳材料包括木炭或煤炭。

13. 如权利要求12所述的方法,其特征在于,所述木炭或煤炭的量大于将废物中的氮氧化物全部转化为氮气所需的量。

## 在高温脱硝过程中使挥发性放射性核素稳定化的方法和系统

### 技术领域

[0001] 本发明一般涉及从废产物、化合物和废水中除去 $\text{NO}_x$ 化合物的一步法,得到的废物体(waste form)具有适当的耐浸出性,同时限制该一步法过程中挥发性元素的释放。更具体来说,本发明涉及在高温下利用流化床接触器从爆炸性、有害性和/或放射性材料中除去 $\text{NO}_x$ 化合物的一步法,该方法提供的最终废物体具有适当的耐浸出性。

### 背景技术

[0002] 在许多废产物和化合物中通常都有氮氧化物。氮氧化物(以下称为“ $\text{NO}_x$ ”)包括以下化合物:硝酸、硝酸铝、硝酸钠、硝酸铵、硝酸钾、亚硝酸盐等。

[0003] 除去 $\text{NO}_x$ 的常规手段包括用于固态和气态硝酸盐化合物的干接触还原法以及用于气态 $\text{NO}_x$ 的湿吸收法。干接触还原法可以是催化法或非催化法,可具有选择性或不具有选择性。选择性还原法的特征是,在氧存在下选择性地还原气态氮氧化物并随后将其除去。用于气态 $\text{NO}_x$ 的一种常见的选择性还原剂是氨。但是,氨在高温下发生氧化,形成不需要的氧化氮。而且,过量的氨本身就是一种污染物。其他的选择性还原法采用铈之类的催化剂。催化剂还原的问题在于,微粒、亚硫酸气体和其他毒物的存在降低了催化剂的有效性和使用寿命,从而增加了成本。

[0004] 非选择性还原法一般包括向包含 $\text{NO}_x$ 的气态材料中添加还原剂,通过燃烧消耗全部游离氧并通过剩余的还原剂将 $\text{NO}_x$ 还原成氮。这些方法中通常使用催化剂。适用于这些方法的还原剂和催化剂既稀少又昂贵。

[0005] 湿吸收法通常需要庞大而昂贵的设备如吸收塔。湿吸收法的一个例子是通过水或碱溶液吸收氮氧化物。湿吸收法的另一个缺点是,当废气流中的 $\text{NO}_x$ 浓度大于5000ppm时,这些方法不是经济有效的。

[0006] 在核工业中,每年产生大量废物,这些废物分为:放射性污染的盐饼、离子交换介质、淤浆和溶剂。这些放射性废物包含氮氧化物,或者,在处理这些废物时伴生氮氧化物。特别是,用硝酸对核燃料进行再处理将产生高放射性的硝酸和硝酸钠废副产物。

[0007] 对于固体或浆液 $\text{NO}_x$ 废物和化合物,已经尝试了多种方法来破坏 $\text{NO}_x$ 。已经采用了回转式煅烧炉和流化床处理器,典型的产率结果是,固态硝酸盐转化成气态 $\text{NO}_x$ 和氮的转化率小于90%。气态 $\text{NO}_x$ 一般超过10000ppm,需要附加上述除去大量气态 $\text{NO}_x$ 的方法。另外,在处理器中发生严重的团聚现象,而且在处理器中存在硝酸盐和还原剂的可燃烧或爆炸性混合物。

[0008] 现有技术的废物处理方法的另一个相关问题涉及含硫化合物。在玻璃化熔炉中存在这种硫化合物会导致熔融硫盐在熔融无机残余物(玻璃)顶上累积成液池(pool);这种液池会给熔炉设备造成高腐蚀率。这种液池还会具有高导电性,导致熔炉中的加热电极短路。另外,若有大量水接触熔融硫盐液池,则可能形成潜在的爆炸性条件。

[0009] 而且,在无机残余物中存在重金属会使最终废产物有害,从而要求在处置之前对残余物进行额外的处理,或者使处置成本提高。而且,无机残余物可能包含可溶性组分,可

能在处理之后形成水溶液；这些溶液在处置后会导致环境污染。

[0010] 对于从废物流和化合物中除去氮氧化物，没有上述现有技术方法的局限和缺点的方法将是非常受期待的。

### 发明内容

[0011] 根据本发明的主要方面，简单地说，本发明是一种在800℃和高于800℃的温度下采用单个水蒸气重整容器将氮氧化物直接转化成氮的方法和设备。将硝酸盐化合物或废物与由水蒸气和任选的氧气组成的流化气一起输入该单个容器中。该单个容器包含由高密度介质制成的惰性介质床，所述介质是例如直径最大为3000微米的无定形氧化铝珠粒。流化气以较高速度注射，最高为800英尺/秒。

[0012] 在本发明的一个方面中，提供了一种除去氮氧化物的方法。该方法包括以下步骤（并非以特定顺序进行）：(1) 提供包含氮氧化物的液体、浆液、淤浆或固体废物材料；(2) 提供包含反应床的流化床反应容器，所述反应床包括下部、中部和上部；(3) 将流化床反应容器加热到高于800℃的操作温度；(3) 将流化气、还原剂、矿化添加剂和废物材料加入流化床反应容器反应床中，以一定速度注射流化气，搅动废物材料，将细小固体淘析(elutriate)出反应床；和(4) 在强还原性条件下至少对反应床的下部进行操作，该条件足以实现元素从最终废物体的低浸出，并破坏废物材料中基本上全部的氮氧化物。

[0013] 在本发明的另一个方面中，上述方法还包括将氧气和过热水蒸气一起共同注射到反应床下部中的步骤，使得反应床的下部在比强还原性条件更具氧化性但整体上仍保持还原性的条件下操作。

[0014] 在本发明的另一个方面中，上述方法还包括将氧气注射到反应床上部中的步骤，使得反应床的上部在更具氧化性但整体上仍保持还原性的条件下操作。

[0015] 在本发明的另一个方面中，上述方法还包括将氧气注射到反应床上部中的步骤，使得反应床的上部在完全呈氧化性的条件下操作。

[0016] 在本发明的另一个方面中，上述方法还包括将氧气注射到反应床中部中的步骤，使得反应床的中部在更具氧化性但整体上仍保持还原性的条件下操作。

[0017] 在本发明的另一个方面中，当上述方法的废物材料中包含硫、氯化物、氟化物或碘化物时，矿物添加剂选自黏土、沸石、硅胶、氧化硅、硅酸盐、磷酸盐化合物、钙的化合物、镁的化合物、钛的化合物、铁的化合物和铝的化合物。

[0018] 在本发明的另一个方面中，上述方法中的反应床包含惰性珠粒。

[0019] 在本发明的另一个方面中，上述方法中的还原性条件足以破坏废物材料中基本上全部的氮氧化物。

[0020] 在本发明的另一个方面中，上述方法中的流化气包含以下的一种或多种：水蒸气、氧气、氢气、甲烷、二氧化碳、一氧化碳、烃蒸气、氮气和氨气。

[0021] 在本发明的另一个方面中，上述方法中的矿化添加剂选自下组：黏土、沸石、硅胶、氧化硅、硅酸盐、磷酸盐化合物、钙的化合物、镁的化合物、钛的化合物、铁的化合物和铝的化合物。

[0022] 在本发明的另一个方面中，上述方法中的最高操作温度等于由该方法得到的废物体的最低熔化温度。

[0023] 在本发明的另一个方面中,上述方法还包括将至少一种共同反应物注射到反应容器反应床中的步骤,用以促进氮氧化物的还原。

[0024] 在本发明的另一个方面中,上述方法中的共同反应物选自下组:固态含碳材料、可溶性含碳材料、气态含碳化合物、氢气、氨气和金属化合物。

[0025] 在本发明的另一个方面中,上述方法中的金属化合物选自下组:铁的化合物、镍的化合物、铜的化合物和钴的化合物。

[0026] 在本发明的另一个方面中,上述方法还包括将至少一种添加剂注射到反应容器反应床中的步骤,用以形成熔点较高的碱金属化合物和碱土金属化合物。

[0027] 在本发明的另一个方面中,上述方法中的添加剂在将废物注射到反应容器反应床中之前与输入废物混合。

### 附图说明

[0028] 在附图中,图1是根据本发明的优选实施方式从废物流或化合物中除去NO<sub>x</sub>的系统的示意图。图2提供了一种示例性的方法。

### 具体实施方式

[0029] 本发明是一种设备和方法,用于从含硝酸盐的化合物和废产物进料中除去NO<sub>x</sub>,同时产生具有适当的浸出性质的最终废产物,并进一步限制工艺过程中挥发性元素的释放的。将特别就放射性废物描述本发明的设备和方法,但是可以按照以下方法,利用所述系统的各组件对任何含氮氧化物的废物或产物流进行处理。

[0030] 本发明方法基于使用水蒸气进行流化的单个流化床反应器容器,该反应器容器可以在强还原性条件下操作,或者在强还原性条件与氧化性条件组合的情况下操作。可以使用其他流化气或添加剂来改变反应器中的氧化性或还原性条件。典型的其他流化气包括:氢气、氧气和/或空气(这时优选更具氧化性或完全呈氧化性的条件)、甲烷、其他有机蒸气、二氧化碳、一氧化碳、氨等。可以加入其他添加剂,例如木炭、含碳材料、糖、过氧化氢等,从而进一步改变流化床中的还原性或氧化性条件。可以根据本发明进行处理的废物不仅包括来自离子交换树脂分解的含NO<sub>x</sub>的废物流,还包括来自核再处理、炸药和高能物质(energetics)、肥料和气态尾气流等的含NO<sub>x</sub>的废物流。

[0031] 参见图1,图中显示了根据本发明的系统,一般用附图标记10表示。系统10包括单个反应器容器12。将废物进料输入反应器容器12中,该废物进料可以由液态浆液和淤浆14和/或固体16组成。对于液态浆液和淤浆14,可以采用气压泵、蠕动泵或螺杆泵(progressive cavity) 18将可泵送的流体递送到反应器容器12。对于固体16,可以采用螺旋输送机20将固态废物流递送到反应器容器12中。

[0032] 在反应器容器12中,在流化床中使用惰性或反应性介质22。介质22优选为可用作散热器的惰性材料,例如氧化硅、烧结的黏土样材料或氧化铝珠粒,最优选是直径至少为100微米且优选为250-600 1000微米的无定形氧化铝珠粒,但是也可使用直径最大为5000微米的珠粒。这种尺寸的珠粒无法轻易地淘析出容器,因此最大程度地减少了携带。无定形氧化铝或烧结黏土的另一个优点是,不会像使用普通石英砂那样形成共晶盐/玻璃,这种共晶盐/玻璃会形成有害的团聚物,从而影响反应容器效率。无定形氧化铝和烧结黏土的强度

和硬度也是特别高的,能够承受流化床摩擦和冲击产生的磨损。

[0033] 为了使废物进料中存在的水蒸发并用作热源,向反应器容器12加入木炭、煤炭、糖和/或其他含碳材料,可以任选地使用其他还原剂或催化剂,例如铁或镍的草酸盐、氧化物或硝酸盐。可以改变反应床材料,使得其中包括这些材料或其他金属,以进一步改善脱硝过程。例如,向反应床介质加入2-5%的氧化铁能将 $\text{NO}_x$ 还原提高两倍以上,并用于将重金属如Cr和Ni结合到水不溶性尖晶石中。经由入口24将流化介质(气体)引入反应容器12中。水蒸气比燃烧气更优选作为流化介质,因为水蒸气的反应性更强,能通过含碳材料的水蒸气重整产生高还原性的CO和 $\text{H}_2$ 。可以将气态 $\text{NO}_x$ 化合物与流化气一起通过入口24共同注射。

[0034] 含碳物质和/或其他还原气与氮氧化物和/或氧气输入物的反应产生的热量使得反应容器能在还原氮氧化物所需的温度下操作。这种内部生热方法在流化床中提供了自热温度控制。例如,本发明方法通过矿化将硫酸盐如 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 转化成非挥发性的硫化合物如黝方石或硫酸钙。通过矿化硫,最大程度地减少了腐蚀性硫气体如 $\text{H}_2\text{S}$ 的存在,将系统腐蚀降低至可以接受的水平。将含卤素(Cl、F和I)气体类似地矿化成非挥发性的矿物化合物,如方钠石和氯化钙、氟化钙等。

[0035] 流化介质可以是惰性气体,但优选是重整气,可含有氧。最优选该介质是过热水蒸气。流化速度可以约为0.5英尺/秒或大于0.5英尺/秒,具体取决于床介质,优选为0.8-1.5英尺/秒(FPS),具体取决于床介质的尺寸。设计了流化气分配器,以提供高于寻常的气/孔速度。典型的气体分配器速度为100-200FPS,但是气体速度可以为20-800FPS。

[0036] 高流化气喷射速度有几项优点。垂直取向的床中的高速流化气射流能提供对介质的喷射冲击,从而有助于打碎较软的易碎进料并瓦解团聚物。而且,介质珠粒因为在流化气分配器周围的高冲击区域中发生磨损而进行自我清洁。

[0037] 反应器容器12优选以淘析模式操作。因此,钠盐和其他低熔点共晶盐仅以低浓度存在(小于2%),能被快速携带出流化床。介质珠粒通过磨损而自我清洁。未转化的硝酸盐或钠化合物的低剩余量最大程度地减少了潜在的团聚。或者,流化床可以由累积的粒状矿物产物固体组成,因而没有使用单独的床介质。

[0038] 如以上所讨论,反应器容器12可采用四种方法中的一种方法进行的操作,在第一种方法中,介质床的下部在更具氧化性的条件下进行操作。要实现这种条件,将氧气与水蒸气混合,并经由入口24引入反应器容器12中,可以任选地使混合气体过热。反应器容器12中的压力优选约为13-15psia。反应器容器12优选在高于800°C操作。介质床的深度优选约为3-8英尺,是扩展的。反应器容器12中的介质床的中部在强还原性的条件下进行操作,通过经由入口25加入富氧空气或者与氮气混合的空气或氧气,使介质床的上部在更具氧化性的条件下进行操作。通过调节输入到床的氧气的含量,以及/或者通过使流化气过热(按需提供辅助能量,尤其是在启动时),保持反应器容器12中的温度。当 $\text{NO}_x$ 被还原成氮气时,氮气、水蒸气和其他合成气经由端口28离开反应器容器12。小尺寸的重整残余物(包括夹杂的微粒)也经由端口28离开。较重的固体经由端口30离开,通过螺旋输送机32运送到产物收集器34。螺旋输送机32优选是气冷的。从收集器34开始,将固体送至稳定化工艺或者送去处置或储存,这些都未示出。

[0039] 氮气、水蒸气、其他合成气和细小微粒通过过滤器40。将过滤器40中收集的所有非气态残余物或微粒都送至产物收集器34。然后通过常规方式在未指明的尾气处理系统50中

对来自过滤器40的过滤气进行处理。

[0040] 在上述方法1的情况下,工艺处理得到NO<sub>x</sub>含量很低的最终气态流出物,并且没有CO和H<sub>2</sub>输出。该系统一般需要添加较低的辅助能量。该系统不需要在尾气处理系统中除去NO<sub>x</sub>,因为离开反应器12的NO<sub>x</sub>含量通常小于25ppm。也不需要尾气处理系统中加入热氧化剂。

[0041] 或者,在本发明的第二种方法中,反应器容器12中的介质床的下部在更具氧化性的条件下进行操作,如以上所讨论,介质床的中部和上部在强还原性的条件下进行操作。与方法1相比,方法2得到的离开反应器12的NO<sub>x</sub>含量更低,但是反应器12输出物中的CO和H<sub>2</sub>以及其他痕量挥发性有机物的含量增加。反应器12中一般需要额外的辅助能量,尾气处理系统需要热氧化剂。

[0042] 在方法3中,反应器容器12仅在强还原性的条件下进行操作。方法3得到的NO<sub>x</sub>含量降低,CO和H<sub>2</sub>含量增加,需要的自热能量增加,尾气处理系统中使用热氧化剂。

[0043] 在方法4中,仅反应器容器12介质床的上部在更具氧化性或完全呈氧化性的条件下进行操作。方法4得到的NO<sub>x</sub>含量降低,没有CO和H<sub>2</sub>输出,辅助能量增加。在这种方法的实施中不需要尾气处理系统热氧化剂。

[0044] 值得注意的是,也可以通过与其他废物进料一起直接引入反应容器12来处理气态NO<sub>x</sub>。例如,来自玻璃化熔炉或热脱硝工艺的高NO<sub>x</sub>尾气可以同时用作废物流和流化气;但是需要共同注射水蒸气来保持通过反应床的全部气流中包含大于20%的水蒸气,提供均匀的流化气速度。

[0045] 通过测试已经证明,向流化床加入金属有助于NO<sub>x</sub>还原并将重金属稳定化成无害的金属尖晶石。并不总是需要金属添加剂,但是加入金属添加剂能最大程度地提高NO<sub>x</sub>转化成氮气的转化率。可以使用的典型金属包括铜、钴、铁或镍的草酸盐或硝酸盐,将它们以小于0.5%的浓度与废物进料一起共同注射。对于将重金属矿化成尖晶石,可以将铁基添加剂作为微粒、或者作为废物进料中的细小微粒、或者作为可溶性离子加入反应床。

[0046] 对于优选的实施方式,向流化床加入直径最大为0.75英寸的木炭、煤炭或含碳固体是很独特的。大颗粒碳能使碳的剩余量保持恒定,这对于之前用于促进硝酸盐还原的典型细糖、有机固体或液体或者液体化学物质而言是不可能的。较大的碳固体的存在以及加入甲酸、糖等形式的可溶性碳能实现极好的硝酸盐还原。流化床中碳化合物的存在将通过水蒸气重整在床中产生高度还原性的CO和H<sub>2</sub>。

[0047] 另外,可以加入某些添加剂如铝金属和磷酸盐或氧化物,从而与碱土金属元素一起形成高熔点的盐。例如,与具有较低熔点的钠共晶盐相比,磷酸钠是高熔点的钠盐。这些组合的元素有助于最大程度地减少流化床中团聚物的形成。能与碱金属组合的其它添加剂包括氧化硅、硅胶、黏土、含钙材料、含镁材料和含钛材料。

[0048] 在本发明的方法中,通过加入矿化添加剂如钙、镁、黏土、氧化硅等,可以将含硫和卤素的废物与氟化物、氯化物或碘化物矿化成非挥发性的矿物。

[0049] 此外,本发明的方法可以使用添加剂来调节得到的无机残余物的可溶性。如以上所讨论,残余物中的可溶性组分会形成水溶液,导致在处置后污染环境。在本发明的方法中,这种调节残余物的可溶性的一个例子是向含钠废物中加入硝酸铝或氢氧化铝;按照正确的比例,这种添加剂生成不溶于水的钠铝氧化物。这种矿化添加剂优选是黏土,它能将碱

金属转化成高度不溶于水的碱金属铝硅酸盐。通过使用黏土,能将其他情况下为挥发性的硫、氯、氟、碘转化成高熔点的不溶于水的矿物,如方钠石矿、黝方石等。通过这些可溶性和挥发性的组分转化成不溶性的非挥发性的矿化衍生物,本发明的方法避免了还原含氮氧化物的废物流时经常遇到的相关问题。

[0050] 上述实施方式并不限于600-800°C的操作温度,其他工艺可能因为存在挥发性放射性元素以及其他挥发性化学元素和化合物而受此限制。例如,在普通的热处理工艺中,放射性铈(Tc)和铯(Cs)通常是高挥发性的。但是,通过加入黏土和其他矿化添加剂如碱金属氢氧化物(氢氧化钠等)或者当存在碱金属硝酸盐时,Tc和Cs能被矿化成高熔点、非挥发性的方钠石矿。本领域普通技术人员将能预期,可能存在于某些放射性废物中的铈和铯之类的元素将在800°C以上的温度挥发。例如,在放射性废物的玻璃化过程(在高于800°C的温度下发生)中发生这种挥发现象,表明在本发明的方法中将发生同样的挥发现象。

[0051] 这就需要在较高温度下进行上述工艺,从而对流化床反应容器中的某些废物组分进行完全氧化,提供加强的NO<sub>x</sub>还原和工艺生产率。当上述实施方式在高于800°C的温度下操作时,本发明遭遇了出乎意料的结果。具体来说,当输入的废物材料在流化床反应容器中矿化时,没有发生预期的挥发现象。将输入的废物作为液态浆液、淤浆或固体废物与矿化添加剂如黏土、沸石、硅胶、氧化硅、硅酸盐、磷酸盐化合物、钙的化合物、镁的化合物、钛的化合物、铁的化合物和铝的化合物一起加入流化床反应器时,输入的废物在反应器中转化成矿化形式。这种矿化的最终废物在剩下的处理过程中保留了挥发性元素。可用于矿化输入的废物体的其他矿化添加剂包括硅酸钠、铝酸钠、钠、氢氧化物、碳酸钠、钙的化合物、磷酸盐、镁的化合物、硅酸镁/铁、硅酸磷酸钠镁/铁,以及其他物质,例如钠被钾或其他碱金属替代的化合物。矿化的废物体的熔点通常高于1100°C,该温度代表操作温度的上限。

[0052] 在高于800°C的温度下操作时,某些添加剂如木炭或煤炭的量相较于在600-800°C的温度下操作时的用量有所增加,使得反应器在更具还原性的环境中运行。这种调节使得由该工艺得到的废物体的耐浸出性增强。例如,某些元素如铈会改变氧化态,使得它们在较高温度(高于800°C)下产生的最终废物体的溶解性大于通过低于800°C温度的工艺产生的最终废物体的溶解性。最终废物体的性能目标通常是最大程度地减小某些元素的浸出率,包括放射性核素,从而保护周围环境。因此,反应器中还原性条件的水平提高,产生具有更好的浸出性质的废物体。这种还原性增强的条件不会使这些元素在较高温度下的挥发性增大。本领域的普通技术人员将会理解,“更具还原性的条件”表示与转化废物中存在的NO<sub>x</sub>所需的水平相比还原性更强。当然,可以(或需要)按照情况要求,根据输入的废物材料和得到的废物体的所需性质调节还原性气氛的水平。所以,对于不同的输入废物和所需的最终废物体的性质,还原性环境可能不会使所有的挥发性NO<sub>x</sub>被破坏。为了降低流化床在还原性较小(即更具氧化性)的条件下操作的必要性,优选将操作温度限制在小于950°C,从而减少在高于800°C操作的工艺中可能热生成的NO<sub>x</sub>。

[0053] 图2显示示例性的方法200。参见图2,在步骤210,将包括反应床的流化床反应容器加热到高于800°C的操作温度,该反应床包括下部、中部和上部。步骤212在图2中表示为虚线框,代表将废物材料和反应物加入流化床反应容器的步骤。步骤212可以分成步骤215、220和225,基本上同时进行。在步骤215,将还原剂、矿化添加剂和输入的废物材料加入流化床反应容器反应床的中部。还原剂、矿化添加剂、输入的含NO<sub>x</sub>和挥发性元素的废物可以在

加入流化床反应容器之前先混合在一起。或者,矿化添加剂和输入的废物可以先混合,再将混合物注射到流化床反应器中,而还原剂单独地、基本上在加入矿化添加剂和输入废物的混合物的相同时刻加入。基本上与步骤215在相同时刻,在步骤220,以一定速度将流化气如过热的水蒸气注射到流化床反应容器中,该速度能搅动输入的废物材料并将细小固体淘析出反应床。将流化气注射到流化床的底部。加入还原剂使得至少反应床的中部在强还原性的条件下进行操作,这种条件足以实现最终废物体中元素的低浸出。

[0054] 基本上与步骤215和220在相同时刻,在步骤225,可以任选地将氧气和过热的水蒸气注射到反应床的任何部分或全部三个部分中。加入到反应床的下部时,氧气与流化气一起加入。或者(或额外地),可以将氧气和空气一起加入到流化床的中部,使废物输入物雾化。同样,可以另选(或额外)地将氧气和其他稀释气如氮气一起加入到流化床的上部。加入流化床的氧气使自热热量产生并保持床中的温度。可以对输入该过程的氧气量进行调节,从而将床中的氧化还原条件控制在从强还原性条件(无氧气加入)到普通还原性条件(比“强还原性条件”更具氧化性但仍保持还原性的条件,无游离氧但有较少量的还原气)再到完全氧化性条件(反应器中存在过量氧)的范围。在步骤230产生最终废物体。

[0055] 对于本文所述的不同实施方式,可能的输入废物、还原剂、矿化添加剂、流化气如上所述。

#### [0056] 实施例

[0057] 进行一系列实验室规模的测试,以不同的操作条件产生最终废物体,从而确定操作条件对最终废物体的性质的影响。不同的操作条件包括:床的操作温度、煤炭比例(在床中用来产生还原性条件所用的煤炭量与输入的废物材料的量之比)和黏土比例(进行碱金属矿化所需的矿化添加剂的量与输入的废物材料的量之比)。还原性条件的水平是加氧量和还原性添加剂量的函数,在这种情况下,加入的还原性添加剂是煤炭。较高的煤炭比例或加入速度产生较强的还原性条件。在各次测试结束时,收集最终废物体产物,在水中浸出测试,以确定废物体产物中钠(Na)和铈(Re)保留的水平。采用钠水平衡量废物体产物固体的总体耐浸出性,采用铈水平衡量该固体中潜在的挥发性铈的耐浸出性,这是对床中的还原性条件或氧化还原性条件的水平的衡量。通过这种方式,钠和铈作为其他非挥发性和挥发性元素的浸出性以及床中氧化还原性条件的指标。下表中列出了关键性测试的浸出测试数据。

#### [0058]

样品	输入的废物体代用品	床温(°C)	煤炭比例	黏土比例	Re 浸出结果	Na 浸出结果
					%	%
FB-1B 床	标准黏土, 标准煤	750	2.73	1.3	24.68%	11.63%
FB-1B 过滤器	标准黏土, 标准煤	750	2.73	1.3	-	-
FB-15 床	标准黏土, 标准煤	850	2.2	1.3	37.43%	35.06%
FB-15 过滤器	标准黏土, 标准煤	850	2.2	1.3	63.24%	53.73%
FB-16 床	标准黏土, 高煤	850	4.5	1.3	26.81%	23.61%
FB-16 过滤器	标准黏土, 高煤	850	4.5	1.3	55.21%	17.75%

[0059] 可以从表格中看到一些趋势。测试数据显示,高温下产生的废物体产物的可浸出性较高(FB-1B与FB-15比较)。数据还显示,较高的煤炭比例下产生的废物体产物的耐浸出性较高(FB-15与FB-16比较)。即使在高温下,若适当提高煤炭比例,也能产生耐浸出的矿物产物,如FB-16,这是与680-725°C操作温度的情况相反的出乎意料的结果,之前的测试都在

680-725℃操作温度下进行。

[0060] 这些操作特性表明,在反应器操作的过程中,应当严密监视和控制煤炭比例,控制煤炭比例不是为了控制NO<sub>x</sub>还原,而是实现挥发性元素的低浸出。令人吃惊的是,当煤炭比例增大到比仅仅用来将NO<sub>x</sub>还原成N<sub>2</sub>的水平高得多的水平时,能在操作温度高于800℃的情况下保持低的铈浸出率。

[0061] 对于从废物进料中除去NO<sub>x</sub>领域的普通技术人员而言,显而易见的是,可以在不偏离由所附权利要求书所限定的本发明的精神和范围的情况下,对上述优选实施方式进行多种修改和替换。

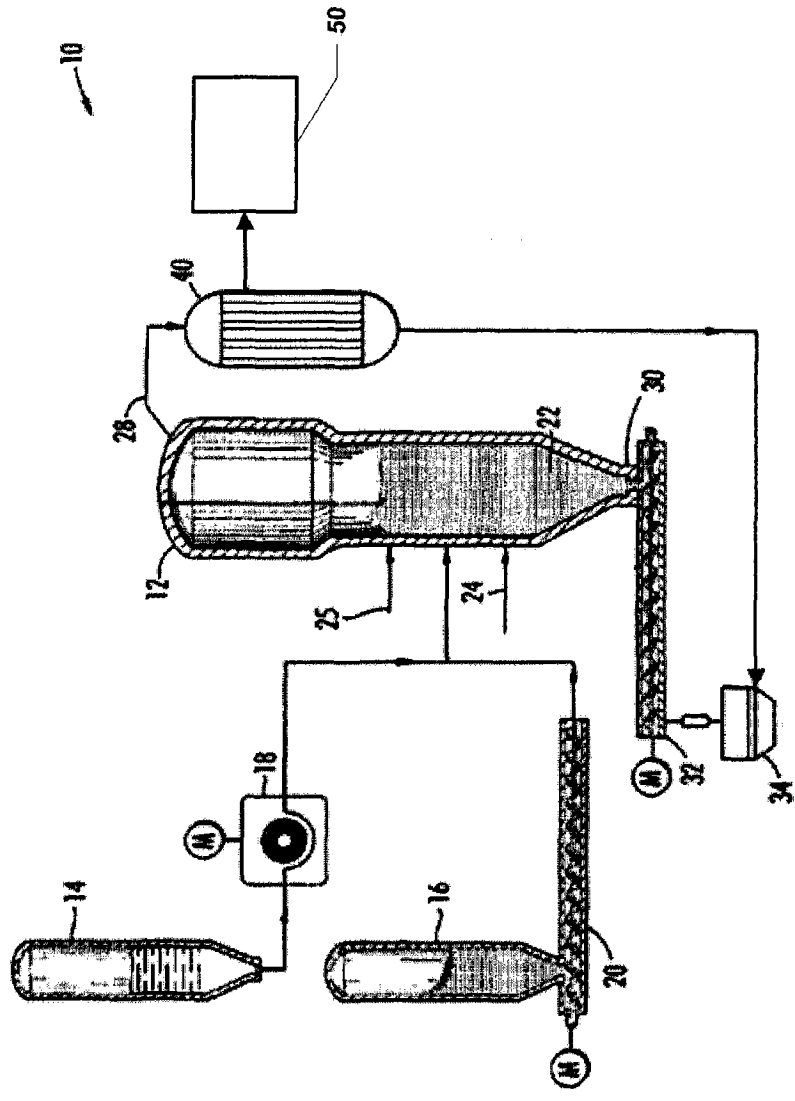


图1

200

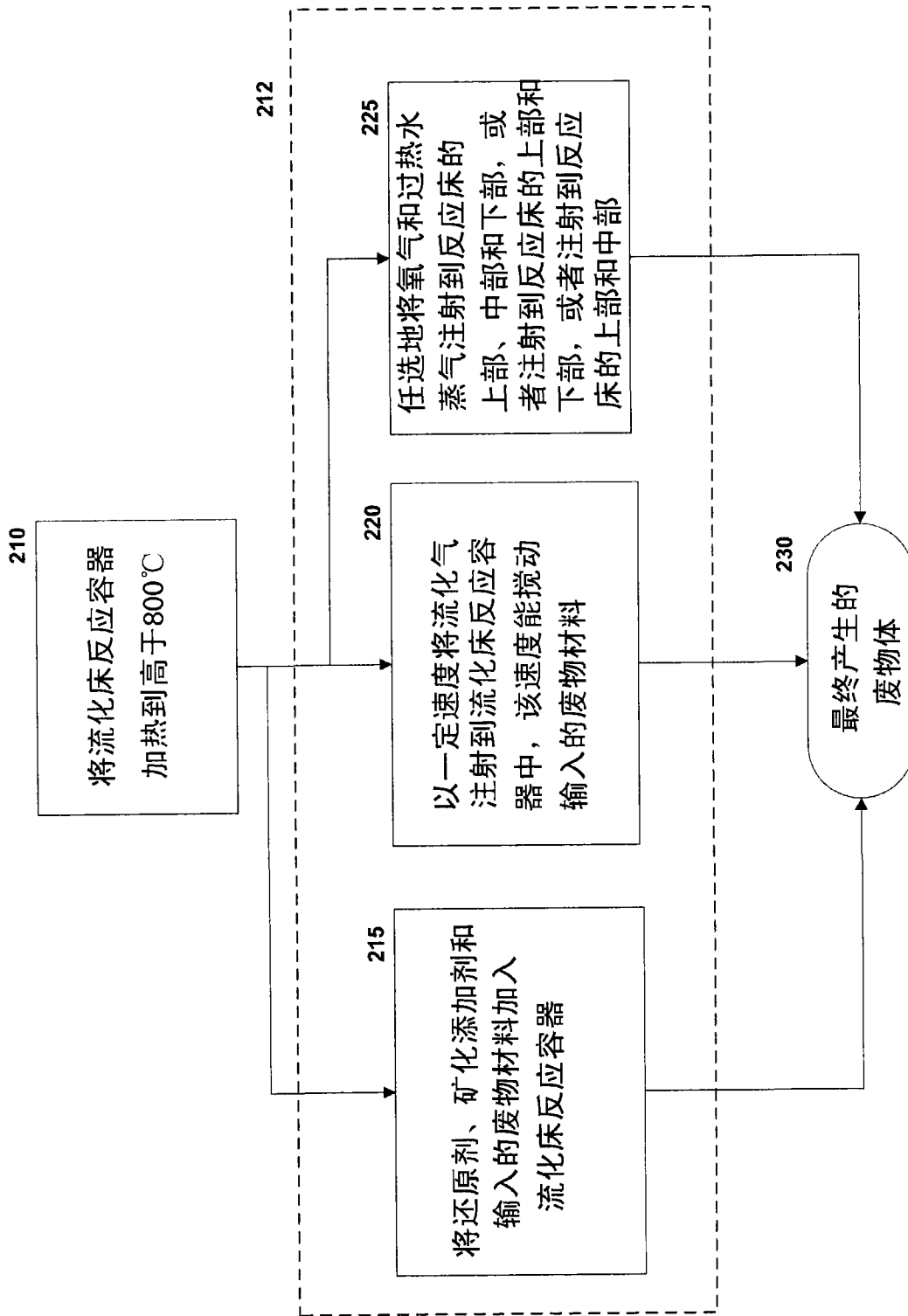


图2