



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년07월01일
(11) 등록번호 10-1635368
(24) 등록일자 2016년06월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G21F 9/14 (2006.01) G21F 9/30 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-7015079
(22) 출원일자(국제) 2009년12월23일
심사청구일자 2014년12월23일
(85) 번역문제출일자 2011년06월30일
(65) 공개번호 10-2011-0107805
(43) 공개일자 2011년10월04일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2009/067900
(87) 국제공개번호 WO 2010/076287
국제공개일자 2010년07월08일
(30) 우선권주장
0859138 2008년12월30일 프랑스(FR)
(56) 선행기술조사문헌
JP53109100 A*
US03008904 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
아레바 엔씨
프랑스 에프-92400 쿠르베부와 플라스 장 밀리에
1 투르 아레바
(72) 발명자
르두 알랭
프랑스 바그놀 쉬르 세즈 에프-30200 임패스 보프
레 3
홀레베크 장-프랑스와
프랑스 빌뇌브 레 자비농 에프-30400 에비뉴 폴
라부 32
(74) 대리인
윤동열

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 윤연숙

(54) 발명의 명칭 소성화 및 유리화에 의하여 질산 수용액 배출물을 처리하는 방법

(57) 요약

본 발명은 금속 또는 메탈로이드의 질산염을 포함하는 질산 수용액 배출물을 처리하는 방법에 관한 것으로서, 금속 또는 메탈로이드의 질산염을 상기 금속 또는 메탈로이드의 산화물로 전환시키기 위하여 배출물을 소성하는 단계를 포함하고, 소성시 점착성 산화물로 되는 금속 또는 메탈로이드의 질산염 및 배출물의 다른 화합물로부터 선택되는 적어도 하나의 화합물, 및 소성시 비점착성 산화물로 되는 적어도 하나의 금속 또는 메탈로이드의 질산염을 포함하는 희석 보조제가, 배출물 및 희석 보조제의 혼합물을 제공하기 위하여 소성 단계 전에 배출물에 첨가된다.

명세서

청구범위

청구항 1

금속 또는 메탈로이드의 질산염을 포함하는 질소 수용액 배출물을 처리하는 방법으로서, 상기 금속 또는 메탈로이드의 질산염을 상기 금속 또는 메탈로이드의 산화물로 전환시키기 위하여 상기 배출물을 소성하는 단계를 포함하고, 상기 금속 또는 메탈로이드의 질산염 및 상기 배출물의 다른 화합물로부터 선택되는 하나 이상의 화합물이 소성시 점착성 화합물로 되며, 소성시 비점착성 산화물로 되는 금속 또는 메탈로이드의 하나 이상의 질산염을 포함하는 회석 보조제가, 배출물 및 회석 보조제의 혼합물을 제공하기 위하여 상기 소성 단계 이전에 배출물에 첨가되고, 여기서 상기 혼합물은 다음의 2가지 부등식 (1) 및 (2)를 만족시키는 방법.

$$(1) \frac{\text{산화물 Na}_2\text{O로 표현되는, 혼합물 중 질산나트륨의 질량}}{\text{산화물로 표현되는, 혼합물 중 모든 화합물의 질량}} \leq 0.3$$

$$(2) \frac{\text{산화물로 표현되는, 소성시 점착성의 산화물로 되는 혼합물 중 모든 화합물의 질량}}{\text{산화물로 표현되는, 혼합물 중 모든 화합물의 질량}} \leq 0.35$$

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 회석 보조제는 질산알루미늄, 및 선택적으로 질산철 및 회토류 질산염으로부터 선택되는 하나 이상의 다른 질산염을 포함하는, 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 회석 보조제는 질산알루미늄, 및 선택적으로 질산철, 질산란탄, 질산세륨, 질산프라세오디뮴 및 질산네오디뮴으로부터 선택되는 하나 이상의 다른 질산염을 포함하는, 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 소성시 점착성 산화물이 되는 상기 하나 이상의 화합물은 질산나트륨, 인몰리브덴산, 질산붕소 및 이의 혼합물로부터 선택되는, 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 산화물로 표현되는, 배출물에 포함된 염의 전체 질량을 기준으로, 산화물로 표현되는 소성시 점착성 산화물로 되는 질산염 및 다른 화합물의 함량은 35질량%를 초과하는, 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 배출물은, 산화물로 표현되는 배출물에 포함된 염의 전체 질량을 기준으로, 30질량%를 초과하는 산화나트륨 Na₂O로 표현되는 질산나트륨 함량을 갖는, 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 소성 단계는 오븐의 배출구에서 소성물의 온도가 400℃로 되는 온도에서 실행되는, 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 소성은 가열된 회전 튜브에서 실행되는, 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 소성 단계 후, 상기 소성 단계로부터의 소성물과 유리 프리트의 용융으로부터 밀폐된 봉쇄 유리를 정교화(elaboration)하는 것으로 이루어지는 유리화 단계가 실시되는, 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 금속 또는 메탈로이드의 질산염을 포함하는 질산 수용액 배출물을 처리하는 방법에 관한 것이며, 상기 방법은 일반적으로 소성 단계, 그 후 상기 소성 단계 동안 획득된 소성물의 유리화를 위한 단계를 포함한다.

배경 기술

[0002] 질산 수용액 배출물은 대부분 질산나트륨을 포함할 수 있다.

[0003] 본 발명의 기술 분야는 일반적으로 액체 배출물의 소성화의 기술 분야로 한정될 수 있으며, 보다 특히 본 발명의 기술 분야는 방사성 액체 배출물의 유리화를 위한 방사성 액체 배출물의 소성화의 기술 분야로 한정될 수 있다.

[0004] 프랑스의 방사성 액체 배출물의 유리화를 위한 방법은 2 단계를 포함한다. 제1 단계는 질산염의 일부를 건조하고 그 후 탈질산이 일어나는 동안 배출물의 소성화를 위한 단계이고, 제2 단계는 밀폐 유리(confinement glass) 내에서 소성 단계 동안 생성된 소성물의 분해에 의한 유리화 단계이다.

[0005] 소성 단계는 일반적으로 전기 오븐으로 가열된 회전 튜브에서 실행된다. 고체 소성물은 회전 튜브 내부에 위치한 헐거운 바(loose bar)로 밀링된다.

[0006] 특정 용액, 특히 질산나트륨이 풍부한 용액, 다시 말해서 질산 매질 내 나트륨의 함량이 높은 용액의 소성화 동안, 회전 튜브의 벽에 소성로의 튜브를 완전히 막히게 할 수 있는 소성물의 부착이 관찰될 수 있다.

발명의 내용

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0007] 해결책은 소성로의 막힘을 피하면서 배출물을 소성할 수 있도록, 질산알루미늄과 같은 희석 보조제(dilution adjuvant)로 지칭되는 비점착성인 것으로 여겨지는 화합물을 배출물에 첨가하는 것으로 이루어진다.

[0008] 그러나, 첨가되는 소성 보조제, 예를 들어 질산알루미늄의 양은 최적화하기 어렵다. 따라서, 각각의 새로운 배출물에 대하여, 튜브의 막힘을 피하는 가능성을 제공하는, 가열된 회전 튜브에서 작동하는 소성 조건을 결정하기 위하여 여러 가지 테스트가 필요하다. 특히, 소성 오븐의 가열, 및 희석 보조제와 달리, 일반적으로 당(sugar)인 소성 보조제의 양은 조정되어야 한다.

[0009] 또한, 질산알루미늄의 경우, 배출물에 질산알루미늄의 첨가는 생산되는 유리의 양을 증가시킨다. 사실, 유리 내의 알루미늄의 존재는 합성 온도(elaboration temperature)를 증가시키고, 이러한 유리의 밀폐되고 봉쇄된 특성을 저하시키지 않기 위하여 폐기물, 즉 유리 내의 배출물 하중(load) 수준을 제한시키게 된다.

[0010] 그러므로 유리 내의 알루미늄 함량은 너무 높아서는 안되고 일반적으로 Al_2O_3 로 표현될 때 약 15질량%로 제한된다.

[0011] 따라서 상기 내용을 고려하여, 소성화 동안 점착성 산화물을 형성할 수 있는, 금속 또는 메탈로이드의 질산염과 같은 화합물 및 다른 화합물을 포함하는 질산 수성 배출물을 소성화하여 처리하는 방법에 대한 수요가 존재하며, 여기에서 소성 튜브의 벽에 소성물의 부착을 피할 수 있는 작동 조건은 제한된 수의 소성 테스트로 간단하게 결정될 수 있다.

[0012] 보다 구체적으로, 소성화 전에 배출물에 첨가되는 희석 보조제의 양이 감소된 수의 테스트로 간단하고 믿을 수 있는 방식으로 결정될 수 있어 배출물에 첨가되는 희석 보조제의 양의 최적화 및 최소치로의 감소를 가능하게 하는 방법에 대한 수요가 존재한다.

[0013] 소성화로 질산 수성 배출물을 처리하는 이러한 방법은 물론 처리되는 배출물 및 적용되는 희석 보조제와 관계없이 믿을 수 있고 재현가능한 방식으로 적용될 수 있어야 한다.

[0014] 추가적으로, 또한 이러한 방법은 소성물의 유리화 동안에 생성되는 밀폐된 봉쇄 유리의 양에서의 증가를 더 제한하는 것이 바람직할 것이다.

[0015] 본 발명의 목표는 금속 또는 메탈로이드 질산염을 포함하는 질산 수용액 배출물을 처리하는 방법을 제공하는 것이며, 이러한 방법은 금속 및 메탈로이드의 질산염을 그것의 산화물, 즉 상기 언급된 수요를 충족시키는 산화물

로 전환시키기 위하여 배출물의 소성화를 위한 단계를 포함한다.

[0016] 본 발명의 목표는 추가적으로, 특히 상기 방법의 작동 파라미터의 결정 및 배출물에 첨가되는 희석 보조제의 양의 최적화와 관련하여, 종래 기술에서의 방법의 결점, 한계, 결함 및 단점을 가지지 않고 종래 기술의 방법의 문제점을 해결하는 방법을 제공하는 것이다.

[0017] 이러한 목표, 및 추가적인 목표는 본 발명에 따라서 금속 또는 메탈로이드의 질산염을 포함하는 질산 수용액 배출물을 처리하는 방법으로 이루어지며, 상기 방법은 금속 또는 메탈로이드의 질산염을 상기 금속 또는 메탈로이드의 산화물로 전환시키기 위하여 배출물을 소성하는 단계를 포함하고, 소성시 점착성 산화물로 되는 금속 또는 메탈로이드의 질산염 및 배출물의 다른 화합물로부터 선택되는 적어도 하나의 화합물, 및 소성시 비점착성 산화물로 되는 적어도 하나의 금속 또는 메탈로이드의 질산염을 포함하는 희석 보조제가, 배출물 및 희석 보조제의 혼합물을 제공하기 위하여 소성 단계 전에 배출물에 첨가되고, 상기 혼합물은 하기 2개의 부등식 (1) 및 (2)를 만족한다:

[0018] (1)
$$\frac{\text{산화물 Na}_2\text{O로 표현되는, 혼합물 중 질산나트륨의 질량}}{\text{산화물로 표현되는, 혼합물 중 모든 화합물의 질량}} \leq 0.3$$

(2)
$$\frac{\text{산화물로 표현되는, 소성시 점착성의 산화물로 되는 혼합물 중 모든 화합물의 질량}}{\text{산화물로 표현되는, 혼합물 중 모든 화합물의 질량}} \leq 0.35$$

부등식 (1) 및 (2) 중 하나 또는 둘 다의 분모에서, 산화물로 표현되는, 혼합물 중 모든 화합물의 질량은, 선택적으로 산화물로 표현되는, 질산염을 포함한, 혼합물 중 모든 염의 질량으로 간소화되고 대체될 수 있다. 분모는 추가적으로 부등식 (1) 및 (2) 둘 다에서 산화물로 표현되는, 혼합물 중 질산염의 질량으로 간소화되고 대체될 수 있다.

[0019] 삭제

[0020] 삭제

[0021] 또한, 점착성 화합물은 일반적으로 점착성 질산염 및 다른 점착성 화합물, 또는 다른 점착성 화합물만을 포함할 수 있으므로, 등식 (2)의 분자에서, 산화물로 표현되는, 소성시 점착성 산화물로 되는 혼합물 중 모든 화합물의 질량은 산화물로 표현되는, 소성시 점착성 산화물로 되는 혼합물 중 질산염 및 다른 화합물의 질량으로 간소화되고 대체될 수 있다.

[0022] 부등식 (2)에서, 분자는 추가적으로 소성시 산화물로 표현되는, 점착성 산화물로 되는 혼합물 중 질산염의 질량으로 간소화되고 대체될 수 있다.

[0023] 따라서 부등식 (1) 및 (2) 둘 다에서 가장 간소화된 형태는 다음과 같다:

[0024] (1')
$$\frac{\text{산화물 Na}_2\text{O로 표현되는, 혼합물 중 질산나트륨의 질량}}{\text{산화물로 표현되는, 혼합물 중 모든 질산염의 질량}} \leq 0.3$$

[0025] (2')
$$\frac{\text{산화물로 표현되는, 소성시 점착성의 산화물로 되는 혼합물 중 모든 질산염의 질량}}{\text{산화물로 표현되는, 혼합물 중 모든 질산염의 질량}} \leq 0.35$$

[0026] 이러한 부등식 (1) 및 (2) 또는 (1') 및 (2') 모두 특히 희석 보조제와 관계없이, 일반적으로 적용된다.

[0027] 본 발명에 따른 방법에서, 소성시 소위 비점착성 산화물로 되는 금속 또는 메탈로이드의 질산염으로부터 선택되는 희석 보조제의 첨가 여부는, 근본적으로 상기 언급된 부등식 (1) 및 (2) 둘 다에 의해 결정된다. 놀랍게도, 본 발명에 따르면, 희석 보조제의 제공으로 두 개의 부등식을 만족할 경우, 소성 장치의 벽에 생기는 임의의 부착물 또는 소성 장치의 막힘없이 배출물의 소성화가 가능하게 됨이 확인되었다.

[0028] 상기 부등식에 기초하여, 희석 보조제의 첨가에 대한 이러한 매우 간단한 기준의 간단한 적용은 신뢰성있게 소성로의 막힘 현상을 확실히 피할 수 있는 가능성을 제공한다.

- [0029] 하나의 소성 테스트로, 이러한 배출물에 관계없이, 가열 및 일반적으로 당인 소성 보조제의 함량에 단순 적용함으로써 소성물, 특히 이의 입자 크기에 대한 특징을 최적화하는 것이 가능하다.
- [0030] 그러므로 본 발명에 따르면, 회석 보조제의 제공을 결정하기 위하여 매우 간단한 질량 기준을 규정하는 것이 가능하였고, 연역적으로 소성화 전에 임의의 막힘을 피할 수 있도록 배출물에 첨가되는 보조제의 양을 최소화하는 것이 가능하였다.
- [0031] 이러한 간단하고 믿을 수 있는 기준은, 일반적으로 대부분 질산나트륨을 포함하여 처리되는 배출물 및 여기에 포함되는 다른 점착성 및 비점착성 화합물의 성질에 관계없이 일반적으로 적용된다. 또한 이러한 기준은 회석 보조제로서 배출물에 첨가되는 화합물, 즉 질산염의 성질 및 수에 관계없이 적용된다.
- [0032] 회석 보조제는 질산알루미늄 및 선택적으로 적어도 하나의 다른 금속 또는 메탈로이드 질산염을 포함하고, 이러한 질산염(들)은 소성시 적어도 하나의 비점착성 산화물이 된다.
- [0033] 이러한 적어도 하나의 다른 금속 또는 메탈로이드 질산염은 일반적으로 질산철 및 희토류 질산염으로부터 선택된다.
- [0034] 이러한 배출물의 소성화 이전에 질산 수용액 배출물에 첨가되는 회석 보조제에서 질산철 또는 희토류 질산염의 사용은 지금까지 전혀 언급되거나 제기되지 않았었다.
- [0035] 상기 언급된 회석 보조제의 질산염 중에서, 놀랍게도 질산철 및 희토류 질산염이, 질산알루미늄의 특성과 가깝게 소성물의 부착을 제한하는 특성을 가지고, 이러한 특정 질산염에서 생긴 산화물, 소위 "비점착성" 산화물은 또한 이후의 유리화 단계 동안 생성되는 최종 유리에서 용해될 수 있음을 발견하였다.
- [0036] 일반적으로 소성화 다음의 유리화 단계 동안에 생성되는 밀폐된 봉쇄 유리의 양의 증가를 최소화하면서, 바람직하게 질산알루미늄의 일부에 대하여 대체물로서 질산철 및 희토류 질산염으로부터 선택된 질산염을 포함하는 회석 보조제의 적용, 즉 사용은 나트륨 함량이 높은 용액과 같은 매우 점착성인 산화물을 생성하는 배출물의 소성시 소성 장치의 튜브를 막는 것을 피할 수 있는 가능성을 제공한다.
- [0037] 놀랍게도 질산철 및 희토류 질산염 모두, 폐기물의 하중 수준이 증가될 수 있게 하고 따라서 생산되는 유리의 양을 제한하면서, 소성물의 부착을 제한하여 소성 튜브의 막힘을 피할 수 있는 능력에 대한 질산알루미늄의 우수한 특성을 가지고 있다고 진술될 수 있다.
- [0038] 질산철 및 희토류 질산염으로부터 선택되는 특정 질산염을 포함하는 본 발명에 따른 바람직한 회석 보조제로 유리를 만드는 제형에 가해지는 제약, 요구사항은 더 적은 알루미늄의 제공으로 인하여 질산알루미늄만으로 이루어지는 회석 보조제에 대하여 상당히 감소된다.
- [0039] 따라서 질산철 및 희토류 질산염은 유리화 동안 본 발명의 방법에 따른 상기 정의된 기준 (1) 및 (2)의 적용 때문에 놀라운 효과 및 이점에 추가될 추가적인 이점을 제공한다.
- [0040] 희토류 질산염은 질산란탄, 질산세륨, 질산프라세오디뮴, 질산네오디뮴이다.
- [0041] 따라서 회석 보조제는 질산알루미늄 및 선택적으로 질산철, 질산란탄, 질산세륨, 질산프라세오디뮴 및 질산네오디뮴으로부터 선택된 적어도 하나의 다른 질산염을 포함할 수 있다.
- [0042] 각각의 질산염의 각각의 양은 튜브 내 소성물의 부착을 방지하기 위한 효율성의 관점에서 자유롭고, 따라서 이후의 유리화 단계에서 제조되는 밀폐된 봉쇄 유리의 특성에 대한 영향에 따라서 조정될 수 있다.
- [0043] 액체 배출물에 첨가되는 회석 보조제의 양은 부등식 (1) 및 (2) 둘다를 적용함으로써 결정된다.
- [0044] 배출물은 일반적으로 대부분 질산나트륨 및 질산염(회석 보조제에 포함된 질산염을 포함함)과 같은 다른 구성성분을 포함하는 질산 용액이다.
- [0045] 또한 배출물은 소위 "점착성" 화합물인 인몰리브덴산과 같이 일반적으로 염으로서 존재하는, 질산염이 아닌 "점착성" 또는 "비점착성" 화합물을 포함할 수 있다.
- [0046] 본 발명에 따른 방법은 모든 종류의 배출물의 성질, 및 여기에 포함되는 것으로 발견된 질산염 및 점착성 질산염의 성질에 관계없이, 모든 종류의 배출물을 막힘없이 소성화가 가능하게 한다.
- [0047] 본 발명에 따른 방법으로 처리된 액체 배출물은 소성시에 소위 "점착성" 산화물로 되는 금속 또는 메탈로이드 질산염과 같은 적어도 하나의 화합물, 및/또는 소성시에 소위 "점착성" 산화물로 되는 질산염이 아닌 적어도 하

나의 다른 화합물을 포함한다.

- [0048] 본 명세서에서, 용어 "점착성 화합물", "점착성 산화물" 또는 "점착성 질산염"이 사용된다.
- [0049] "점착성 화합물", "점착성 질산염" 또는 "점착성 산화물"은 소성 장치 "소성로"의 벽에 부착하여 이러한 소성로를 막는 현상을 유도하는 것으로 알려진 화합물, 산화물, 질산염을 의미한다.
- [0050] 용어 "점착성 화합물", "점착성 산화물", "점착성 질산염"은 본 기술 분야에서 현재 사용되는 용어이고, 의미가 잘 확립되어 있으며, 당업자에게 알려져 있고, 당업자에게 어떠한 애매모호함이 없는 것이다.
- [0051] 따라서, 소성시 점착성 산화물(들)로 되는 질산염(들) 및/또는 다른 화합물(들)과 같은 화합물(들)은 질산나트륨, 인몰리브덴산 또는 추가적으로 질산붕소 또는 이의 혼합물일 수 있다.
- [0052] 산화물로 표현되는 배출물에 포함된 질산염의 전체 질량을 기준으로, 산화물로 표현되는 배출물에서 "점착성" 질산염(들) 및/또는 다른 "점착성" 화합물과 같은 이러한 화합물(들)의 함량은 일반적으로 산화물로 표현되는 질산나트륨에 대하여 35질량% 초과, 또는 30질량% 초과이다.
- [0053] 산화물로 표현되는 배출물에 포함된 질산염의 전체 질량에 대신하여, 선택적으로, 보다 구체적으로, 산화물로 표현되는 배출물에 포함된 염(질산염을 포함함)의 전체 질량을 사용하는 것이 가능하다.
- [0054] 특히 본 발명에 따른 방법은 질산염 및 다른 소위 "점착성" 화합물과 같은 화합물을 고함량으로, 즉 "점착성" 질산염의 전체에 대하여 35질량% 초과, 또는 질산나트륨에 대하여 30질량% 초과로 포함하는 배출물의 소성화를 가능하게 한다.
- [0055] 특히 유리한 방법에서, 본 발명에 따른 방법은 나트륨이 함량이 높아 매우 점착성인 용액의 소성화를 가능하게 한다.
- [0056] 나트륨, 보다 구체적으로는 질산나트륨의 "고함량"은 일반적으로 배출물이 산화물로 표현되는 배출물에 포함된 질산염의 전체 질량을 기준으로(또는 선택적으로, 보다 구체적으로 염의 전체 질량을 기준으로) 산화나트륨으로 표현되는 질산나트륨을 30질량% 초과, 보다 바람직하게는 50질량% 초과로 포함하는 것을 의미한다.
- [0057] 상기 언급된 부등식은 회석 보조제를 소성화된 배출물에 첨가한 후 형성된 혼합물에서 관찰되고, 막힘 문제점은 결과적으로 피하게 되어, 단일 소성화 테스트는 소성로의 다른 부분의 가열, (일반적으로) 소성 보조제 함량 및 소성로 튜브의 회전 속도에 작용함으로써 소성물의 특징의 최적화를 가능하게 한다.
- [0058] 이러한 소성화의 조건은, 임의의 막힘을 피하게 된다는 중요한 사실을 제외하고 근본적으로 회석 보조제의 첨가가 부등식 (1) 및 (2)로 부가되는 기준을 충족해야하는 사실로 변경되지 않는다.
- [0059] 소성화의 조건은 일반적으로 다음과 같다: 소성물이 도달하는 온도는 약 400℃.
- [0060] 이러한 소성 단계는 일반적으로, 예를 들어 수개의 독립적인 가열 부분을 가지는 전기 오븐으로, 바람직하게 상기 지시된 의도된 온도까지 가열되는 회전 튜브 내에서 실행된다.
- [0061] 가열 부분은 보다 특히 증발에, 다른 부분은 소성화에 전용된다. 소성화 부분은 가열되는 소성물을 400℃의 온도로 되게 한다.
- [0062] 다시 말하면, 소성 단계는 약 400℃에 이르는 오븐 배출구에서의 소성물 온도에서 실행된다.
- [0063] 튜브의 회전 속도, 소성 보조제의 첨가 및 헐거운 바의 존재는 고체 소성물이 유리화 유닛에서의 좋은 조건 하에서 반응할 수 있도록 고체 소성물이 나뉘어질 수 있게 한다.
- [0064] 본 발명에 따른 처리 방법은 일반적으로 소성 단계 후에, 이러한 소성 단계 동안 획득된 소성물의 유리화 단계를 포함한다. 이러한 유리화 단계는 밀폐 유리를 획득하기 위하여 소성물과 유리 프릿(frit)(미리 형성된 유리) 사이의 반응으로 이루어진다.
- [0065] 다시 말하면, 소성 단계 후, 소성 단계에서 생성되는 소성물과 약간의 유리 프릿의 용융으로부터 밀폐 유리를 정교화(elaboration)하는 것으로 이루어지는 유리화 단계가 실시된다.
- [0066] 이는 상기에서 이미 구체화된 바와 같이, 바람직하게 회석 보조제에 있어서 특정의 질산철 및 회토류 질산염의 적용은 추가적으로 유리하게 유리의 제형에 대하여 제약이 더 완화될 수 있게 한다. 특히, 질산알루미늄만으로 이루어진 회석 보조제 대신에 본 발명에 따른 회석 보조제를 사용함으로써 소성물이 획득될 때 더 높은 비율의 배출물이 유리 내로 혼입되게 할 수 있다.

- [0067] 다시 말하면, 질산알루미늄으로 인하여 유리 내로의 배출물의 혼입 수준에 대한 제한 한도가 억제되고, 혼입 수준은 상당히 증가되며, 예를 들어 유리의 전체 질량을 기준으로 산화물의 13질량% 내지 산화물의 18질량%를 지 난다.
- [0068] 또한, 질산알루미늄만으로 이루어지는 회석 보조제의 경우에 알루미늄의 상당한 제공은 소성물을 경화시키는 경 향이 있고, 따라서 유리화 오븐에서 소성물 및 유리 프릿 사이에서의 반응성을 낮추는 원인이 된다.
- [0069] 반대로, 철의 부가는 소성물을 보다 잘 부서지게 하여 따라서 유리화되기 더 쉽게 한다.
- [0070] 유리화는 밀폐된 봉쇄 유리를 형성하기 위하여 소성물과 유리 프릿 사이에서의 용융 반응으로 이루어진다. 상기 반응은 2가지 타입의 오븐에서 실행된다: 4개의 인덕터에 의하여 프릿/소성물 혼합물이 공급되는 금속 포트 (pot), 즉 캔(can)을 가열하는 것으로 이루어지는 간접 유도 오븐, 및 전자기장의 부분을 통하게 하고 프릿/소 성물 혼합물이 계속 공급되는 냉각된 구조(저온 도가니(cold crucible))를 통하여 유리를 인덕터로 가열하는 것 으로 이루어지는 직접 유도 오븐.
- [0071] 이제 본 발명은 다음의 실시예를 참고로 하여 설명될 것이며, 실시예들은 설명으로서 주어진 것이고 제한으로서 주어진 것이 아니다.
- [0072] **실시예 1 :**
- [0073] 본 실시예에서, 질산나트륨을 높은 함량으로 포함하는 배출물의 소성화가 기재된다.
- [0074] 이 배출물(폐기물)의 조성은 표 1에 주어져 있고, 이러한 조성은 배출물에 포함된 염에 상당하는 산화물의 질량 %로 표현되어 있으며, 상기 염은 질산염이다.
- [0075] 산화물의 백분율은 배출물에 포함된 염에 상당하는 산화물의 전체 질량을 기초로 표현된다.
- [0076] 하기 표 1에 기재된 배출물은 특히 나트륨이 고도로 부하되어 있으며 따라서 매우 점착성이다.
- [0077] 본 발명에 따르면, (그것이 무엇이든) 회석 보조제와 (폐기물의) 배출물의 혼합물의 용액에 있어서, 다음 2개의 부등식이 입증되어야 한다.
- [0078]
$$(1) \frac{\text{산화물 Na}_2\text{O로 표현되는, 혼합물 중 질산나트륨의 질량}}{\text{산화물로 표현되는, 질산염과 같은 혼합물 중 모든 화합물의 질량}} \leq 0.3$$
- [0079]
$$(2) \frac{\text{산화물로 표현되는, 소성시 점착성의 산화물로 되는 질산염과 같은 혼합물 중 모든 화합물의 질량}}{\text{산화물로 표현되는, 혼합물 중 모든 화합물의 질량}} \leq 0.35$$
- [0080] 또는 보다 간단히
- [0081]
$$\frac{\text{Na}_2\text{O의 질량}}{\text{혼합물 중 모든 산화물의 질량}} \leq 0.3 \quad (1)$$
- [0082]
$$\frac{\text{점착성 산화물의 질량}}{\text{혼합물 중 모든 산화물의 질량}} \leq 0.35 \quad (2)$$
- [0083] 표 1에 기재된 특정 배출물에 대한 소성화 기준의 적용은 다음의 식으로 표현된다:
- [0084]
$$\frac{\text{Na}_2\text{O의 질량}}{\text{혼합물 중 모든 산화물의 질량}} \leq 0.3 \quad (1)$$
- [0085] 및
- [0086]
$$\frac{\text{Na}_2\text{O, MoO}_3 \text{ 및 B}_2\text{O}_3 \text{의 질량의 합}}{\text{혼합물 중 모든 산화물의 질량}} \leq 0.35 \quad (2)$$
- [0087] 사실, 당업자는 이러한 배출물 중 점착성 산화물(또는 보다 구체적으로 배출물에서 확인되는 질산염 또는 다른

화합물의 소성화로 생성되는 점착성 산화물)을 용이하게 인식하고 있는데, 상기 산화물은 Na_2O , MoO_3 및 B_2O_3 이다.

[0088] 이러한 배출물에 대하여, 가장 제한적인 것은 제2 부등식이다.

[0089] 부등식 (2)로 정의된 부모분자의 정의가 검사되면, 액체 배출물 혼합물에서 산화물로 표현되는 액체 배출물(용액)의 비율은 사용된 보조제에 관계없이 많아야 51.27질량%일 것이다. 사실, 이러한 배출물에 대하여 부등식 (2)가 제공된다:

$$\frac{56.43 + 5.71 + 6.13}{100 + x} \leq 0.35$$

[0090] x는 산화물로 표현되는 첨가된 희석 보조제의 질량을 나타내며, 즉:

$$68.27 \leq 35 + 0.35x, \text{ 따라서 } x \geq 95.05.$$

[0093] 따라서 혼합물에서 액체 배출물(용액)의 최대 비율은 다음과 같다:

$$\frac{100}{95.05 + 100} = 0.5127, \text{ 즉 } 51.27\%.$$

[0095] 따라서, 상기 계산 결과를 고려하여, 표 1의 배출물에, 배출물 내에 포함된 염에 상당하는 산화물의 질량%로 표현되는 100질량%의 배출물에 대하여 산화물로 표현되는 95.05질량%의 보조제의 양으로, 산화물 Al_2O_3 으로 표현되는 100질량%의 질산알루미늄으로 이루어진 보조제(보조제 1)를 첨가한다. 보조제의 양은 본 발명에 따른 기준을 적용함으로써 최소화될 수 있음을 주목해야 한다.

[0096] 소성화의 조건은 다음과 같다:

[0097] 4개의 독립적인 가열 부분을 가지는 소성로, 소성물이 도달하는 온도는 약 400°C 임, 헐거운 바를 포함하는 회전 튜브의 회전 속도는 20rpm임, 소성 보조제의 양은 희석 보조제와 배출물의 혼합물의 40g/L임.

[0098] 소성로의 벽에서 어떠한 부착 및 소성로의 막힘이 관찰되지 않았다.

[0099] 실시예 2 :

[0100] 본 실시예에서, 소성화는 실시예 1의 것과 동일하고 표 1에 기재된 배출물에 대하여 실시되었다.

[0101] 상기 배출물에 본 발명에 따른 바람직한 보조제(보조제 2)를 첨가하였고, 상기 보조제는 산화물 Al_2O_3 로 표현되는 질산알루미늄 75질량% 및 산화물 Fe_2O_3 로 표현되는 질산철 25질량%로 이루어진다. 이러한 보조제는 본 발명에 따른 기준에 기초하여 같은 계산으로 결정된 보조제 1과 동일한 양으로 첨가된다.

[0102] 따라서 배출물에 포함된 염에 상당하는 산화물의 질량%로 표현되는 배출물(폐기물) 100질량%에 대하여 산화물로 표현되는 보조제 95.05질량%가 첨가된다.

[0103] 소성화의 조건은 실시예 1의 조건과 동일하다.

[0104] 소성로의 벽에서 어떠한 부착 및 소성로의 막힘이 관찰되지 않았다.

표 1

화합물	폐기물 (질량%)	보조제 1 (질량%)	보조제 2 (질량%)
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		

[0105]

[0106]

실시예 3 :

[0107]

본 실시예에서, 실시예 1에서 획득한 소성물의 유리화를 진행하였다. 상기 소성물은 배타적으로 질산알루미늄으로 이루어진 보조제(“보조제 1”)를 사용함으로써 제조되었음을 상기한다.

[0108]

합성할 수 있었던 유리 조성물 도메인은 유리에서 13질량%의 최대 알루미나 함량을 초과한다.

[0109]

유리는 소성물 및 알루미나를 1질량% 포함하는 유리 프리트로부터 합성된다. 유리화는 저온 도가니 내에서 1,230℃에서 실행되었다.

[0110]

실시예 4 :

[0111]

본 실시예에서, 실시예 2에서 획득한 소성물의 유리화를 진행하였다. 상기 소성물은 알루미늄 염 75질량% 및 철 염 25질량%로 이루어지는 바람직한 보조제(“보조제 2”)를 사용함으로써 제조되었음을 상기한다.

[0112]

초기 폐기물(따라서 혼합 전)의 최대 혼입 수준은 본 실시예 4에서 최대 혼입 수준이 17.3%인 반면, 실시예 3에서는 유리를 12.9질량%로 제한하는 것으로 측정되었다.

[0113]

또한, 보조제 1에 의한 알루미늄의 상당한 제공은 소성물을 경화시키는 경향이 있고, 따라서 유리화 오븐에서 소성물 및 유리 프리트 사이에서의 반응성을 약간 낮추는 원인이 된다.

[0114]

반면에, 본 발명에 따른 보조제 2를 사용한 철의 제공은 소성물을 보다 잘 부서지게 하여 따라서 유리화되기 더 쉽게 한다.

[0115]

실시예 5 :

[0116]

본 실시예에서는, 표 2에 기재된 바와 같이 100%의 질산나트륨으로 이루어지는 배출물의 소성화가 기재되어 있다.

[0117]

제1 실험에 따라서, 산화물 Al₂O₃로 표현되는 100질량% 질산알루미늄으로 이루어지는 종래 기술의 보조제(보조제 1)가 상기 배출물에 첨가된다.

[0118]

제2 실험에 따라서, 질산나트륨의 소성화는, 보조제에서 질산알루미늄의 일부가 질산란탄, 질산세륨, 질산네오

디튴 및 질산프라세오디튴으로 대체된 본 발명에 따른 보조제(보조제 3)으로 실행된다.

2가지 경우에 대하여, 희석 보조제의 함량은 부등식 (1)로 주어지며, 이는 다음과 같이 된다:

$$\frac{100}{100+x} \leq 0.30$$

x는 산화물로 표현되는 추가되는 희석 보조제 질량을 나타내며, 즉:

$$100 \leq 30 + 0.3x, \text{ 따라서 } x \geq 233.33.$$

전체 산화물의 질량으로 표현되는 질산나트륨으로 배타적으로 이루어지는 이러한 배출물에 첨가되는 최소한의 희석 보조제의 함량은 희석 보조제와 배출물의 혼합물에서 70%를 나타낸다.

소성화 조건은 다음과 같다:

2개의 독립적인 가열 부분을 가지는 소성로, 소성물이 도달하는 온도는 약 400℃임, 헐거운 바를 포함하는 회전 튜브의 회전 속도는 35rpm임, 소성 보조제의 함량은 희석 보조제와 배출물의 혼합물의 20g/L임.

표 2

	배출물 (%)	보조제 1 (%)	보조제 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