



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2011131993/07, 23.12.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
23.12.2009

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
30.12.2008 FR 0859138

(43) Дата публикации заявки: 10.02.2013 Бюл. № 4

(45) Опубликовано: 10.11.2014 Бюл. № 31

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US4514329A, 30.04.1985. US3008904A,
14.11.1961. RU2201629C2, 27.03.2003.
RU2203512C2, 27.04.2003

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 01.08.2011

(86) Заявка РСТ:
EP 2009/067900 (23.12.2009)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2010/076287 (08.07.2010)

Адрес для переписки:

109012, Москва, ул. Ильинка, 5/2, ООО
"Союзпатент"

(72) Автор(ы):

**ЛЁДУ Ален (FR),
ОЛЛЕБЕК Жан-Франсуа (FR)**

(73) Патентообладатель(и):

АРЕВА НС (FR)

**(54) СПОСОБ ОБРАБОТКИ ЖИДКОГО ВОДНО-НИТРАТНОГО ЭФЛЮЕНТА ПОСРЕДСТВОМ
КАЛЬЦИНАЦИИ И ОСТЕКЛОВАНИЙ**

(57) Реферат:

Заявленное изобретение относится к способу обработки жидкого водно-нитратного эфлюента, содержащего нитраты металлов или металлоидов. Заявленный способ предусматривает стадию кальцинации эфлюента для превращения нитратов металлов или металлоидов в оксиды металлов или металлоидов. При осуществлении заявленного способа по меньшей мере одно соединение, выбранное среди нитратов металлов или металлоидов и других соединений эфлюента, приводит к образованию прилипающего оксида во время кальцинации, при этом используется разбавитель, содержащий по меньшей мере один

нитрат металла или металлоида, приводящий во время кальцинации к образованию неприлипающего оксида, который добавляют в эфлюент перед стадией кальцинации для получения смеси эфлюента и разбавителя. Техническим результатом является возможность осуществления кальцинации эфлюентов с высоким содержанием соединений, минимизация увеличения состава изолирующего стекла, исключение проблем забивания за счет оптимизации характеристик кальцината и снижение требований, касающихся состава стекла. 14 з.п. ф-лы.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 532 413** (13) **C2**

(51) Int. Cl.
G21F 9/14 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2011131993/07, 23.12.2009**

(24) Effective date for property rights:
23.12.2009

Priority:

(30) Convention priority:
30.12.2008 FR 0859138

(43) Application published: **10.02.2013** Bull. № 4

(45) Date of publication: **10.11.2014** Bull. № 31

(85) Commencement of national phase: **01.08.2011**

(86) PCT application:
EP 2009/067900 (23.12.2009)

(87) PCT publication:
WO 2010/076287 (08.07.2010)

Mail address:

109012, Moskva, ul. Il'inka, 5/2, OOO "Sojuzpatent"

(72) Inventor(s):

**LEDU Alen (FR),
OLLEBEK Zhan-Fransua (FR)**

(73) Proprietor(s):

AREVA NS (FR)

(54) **METHOD OF PROCESSING LIQUID WATER-NITRATE EFFLUENT BY CALCINATION AND VITRIFICATION**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of processing a liquid water-nitrate effluent, containing nitrates of metals of metalloids. The claimed method includes a stage of the effluent calcination to convert nitrates of metals or metalloids into oxides of metals or metalloids. In the realisation of the claimed method at least one compound, selected from nitrates of metals or metalloids and other compounds of the effluents leads to the formation of an adhering oxide in the process of calcination, with the application of diluents, which contains at least one nitrate of metal or metalloid,

leading to the formation in the process of calcination of a non-adhering oxide, which is added into the effluent before the stage of calcination to obtain a mixture of the effluent and diluents.

EFFECT: possibility to realise calcination of effluents with the high content of compounds, minimisation of an increase of the insulating glass composition, elimination of clogging problems due to optimisation of calcinate characteristics and reduction of requirements with respect to the glass composition.

15 cl

Настоящее изобретение относится к способу обработки жидкого водно-нитратного эфлюента, содержащего нитраты металлов и металлоидов, который включает стадию кальцинации, после которой следует стадия остекловывания кальцината, полученного на указанной стадии кальцинации.

5 Жидкий водно-нитратный эфлюент может преимущественно содержать нитрат натрия.

Таким образом, в целом изобретение относится к технической области кальцинации жидких эфлюентов и, в частности, к области кальцинации радиоактивных жидких эфлюентов с целью их остекловывания.

10 Способ остекловывания радиоактивных жидких эфлюентов во Франции содержит две стадии. Первой стадией является кальцинация эфлюента, во время которой происходит сушка, а затем денитрификация части нитратов, а второй стадией является остекловывание путем растворения в изолирующем стекле кальцината, полученного на стадии кальцинации.

15 Как правило, стадию кальцинации осуществляют во вращающейся трубе, нагреваемой электрической печью. Твердый кальцинат измельчают при помощи незакрепленного стержня, находящегося внутри вращающейся трубы.

Во время кальцинации некоторых растворов, например, растворов с высокой концентрацией нитрата натрия, то есть растворов с высоким содержанием натрия в нитратной среде, можно наблюдать прилипание кальцината к стенкам вращающейся

20 трубы, что может привести к полному забиванию трубы установки кальцинации.

Чтобы избежать этого забивания, в эфлюент добавляют не прилипающее соединение, называемое разбавителем, такое как нитрат алюминия, что позволяет производить кальцинацию и избегать забивания установки кальцинации.

25 Однако количество добавляемого разбавителя, например, нитрата алюминия, очень трудно оптимизировать. Так, для каждого нового эфлюента необходимо производить несколько тестов для определения рабочих условий кальцинации в нагреваемой вращающейся трубе, позволяющих избежать забивания трубы. В частности, необходимо регулировать нагрев печи кальцинации и количества кальцинирующей добавки, которая

30 отличается от разбавителя и, как правило, является сахаром.

Кроме того, добавление нитрата алюминия в эфлюент увеличивает количество производимого стекла. Присутствие оксида алюминия в стекле повышает температуру его варки и приводит к ограничению степени заполнения отходом, то есть количества эфлюента в стекле, и даже снижает изолирующие свойства этого стекла.

35 Следовательно, содержание алюминия в стекле не должно быть очень высоким и, как правило, должно быть ограничено значением примерно 15 мас.% Al_2O_3 .

Таким образом, в связи с вышеизложенным возникает потребность в разработке способа обработки кальцинацией водно-нитратного эфлюента, содержащего соединения, такие как нитраты металлов или металлоидов, и другие соединения, которые могут

40 образовать оксиды, прилипающие к стенкам во время кальцинации, в котором рабочие условия, позволяющие избежать прилипания кальцината к стенкам трубы кальцинации, можно определить простым путем при помощи ограниченного числа тестов кальцинации.

В частности, существует потребность в способе, в котором количество разбавителя, добавляемого в эфлюент перед кальцинацией, можно определить просто и надежно

45 при помощи небольшого числа тестов, что позволяет оптимизировать и свести к минимуму количество добавляемого в эфлюент разбавителя.

Естественно, этот способ обработки кальцинацией водно-нитратного эфлюента

должен быть надежным и воспроизводимым независимо от обрабатываемого эфлюента и от применяемого разбавителя.

Кроме того, желательно также, чтобы этот способ ограничивал увеличение количества изолирующего стекла, производимого во время остекловывания кальцината.

5 Настоящее изобретение предлагает способ обработки жидкого водно-нитратного эфлюента, содержащего нитраты металлов или металлоидов, при этом способ содержит стадию кальцинации эфлюента для преобразования нитратов металлов или металлоидов в их оксиды и отвечает вышеуказанным требованиям.

10 Настоящее изобретение также предлагает способ, который не имеет недостатков и ограничений известных способов и который решает проблемы известных способов, в частности, что проблемы определения рабочих параметров способа и оптимизации количества разбавителя, добавляемого в эфлюент.

В связи с этим объектом настоящего изобретения является способ обработки жидкого водно-нитратного эфлюента, содержащего нитраты металлов или металлоидов, содержащий стадию кальцинации эфлюента для преобразования нитратов металлов или металлоидов в оксиды металлов или металлоидов, при этом, по меньшей мере, одно соединение, выбранное среди нитратов металлов или металлоидов и других соединений эфлюента, приводящее к образованию прилипающего оксида во время кальцинации, и разбавитель, содержащий, по меньшей мере, один нитрат металла или металлоида, приводящий во время кальцинации к образованию не прилипающего оксида, добавляют в эфлюент перед стадией кальцинации для получения смеси эфлюента и разбавителя, в котором смесь удовлетворяет двум следующим неравенствам (1) и (2): масса нитрата натрия в смеси, в пересчете на Na_2O

$$25 \quad (1) \quad \frac{\text{масса нитрата натрия в смеси, в пересчете на } \text{Na}_2\text{O}}{\text{масса всех соединений в смеси, в пересчете на оксиды}} \leq 0,3$$

масса всех соединений в смеси, приводящих во время кальцинации к образованию прилипающих оксидов, в

$$30 \quad (2) \quad \frac{\text{пересчете на оксиды}}{\text{масса всех соединений в смеси, в пересчете на оксиды}} \leq 0,35$$

В одном или в обоих неравенствах (1) и (2) в знаменателе массу всех соединений смеси, в пересчете на оксиды, можно упростить и заменить массой всех солей в смеси, в том числе нитратов, в пересчете на оксиды. Знаменатель в неравенствах (1) и (2) можно упростить еще больше и заменить массой нитратов смеси, в пересчете на оксиды.

35 Кроме того, в неравенстве (2) в числителе массу всех соединений смеси, приводящих во время кальцинации к образованию прилипающих оксидов, в пересчете на оксиды, можно упростить и заменить массой нитратов и других соединений смеси, приводящих во время кальцинации к образованию прилипающих оксидов, в пересчете на оксиды, так как прилипающие соединения могут содержать прилипающие нитраты и другие прилипающие соединения или только другие прилипающие соединения.

В неравенстве (2) числитель можно упростить еще больше и заменить массой нитратов смеси, приводящих во время кальцинации к образованию прилипающих оксидов, в пересчете на оксиды.

45 Таким образом, оба неравенства (1) и (2) можно записать в более упрощенном виде следующим образом:

$$(1') \quad \frac{\text{масса нитрата натрия в смеси, в пересчете на } \text{Na}_2\text{O}}{\text{масса всех нитратов смеси, в пересчете на оксиды}} \leq 0,3$$

$$(2'') \frac{\text{масса нитратов в смеси, приводящих во время кальцинации к образованию прилипающих оксидов, в пересчете на оксиды}}{\text{масса всех нитратов в смеси, в пересчете на оксиды}} \leq 0,35$$

Эти два неравенства (1), (2) или (1'), (2'') можно применять, в частности, при использовании любого разбавителя.

Способ в соответствии с настоящим изобретением в целом характеризуется тем, что добавление разбавителя, выбираемого среди нитратов металлов или металлоидов, приводящих во время их кальцинации к образованию так называемых не прилипающих оксидов, регулируют при помощи двух вышеупомянутых неравенств (1) и (2). Как неожиданно выяснилось, когда разбавитель добавляют таким образом, чтобы выполнялись оба неравенства, кальцинация эфлюента происходит без какого-либо прилипания к стенкам установки кальцинации и без ее забивания.

Простое применение этого критерия для добавления разбавителя, основанное на вышеуказанных неравенствах, позволяет полностью избежать явлений забивания установок кальцинации.

Всего один тест кальцинации для любого эфлюента позволяет оптимизировать характеристики кальцината, в частности его гранулометрию, простой регулировкой нагрева и содержания кальцинирующей добавки, которой, как правило, является сахар.

Таким образом, согласно изобретению выявлен очень простой критерий для определения массы добавляемого разбавителя, который позволяет априори, перед кальцинацией, свести к минимуму количество добавки, добавляемой в эфлюент, чтобы избежать любого забивания.

Этот простой и надежный критерий можно применять для любого эфлюента, преимущественно содержащего нитрат натрия, и при любых других содержащихся в нем прилипающих и не прилипающих соединениях. Этот критерий можно применять также независимо от природы и числа соединений и нитратов, добавляемых в эфлюент в качестве разбавителей.

Разбавитель содержит нитрат алюминия и в случае необходимости, по меньшей мере, один другой нитрат металла или металлоида, при этом указанный(ые) нитрат(ы) приводит(ят) во время кальцинации к образованию, по меньшей мере, одного не прилипающего оксида.

Как правило, этот, по меньшей мере, один другой нитрат металла или металлоида выбирают среди нитрата железа и нитратов редкоземельных металлов.

Использование нитрата железа или нитрата редкоземельного металла в разбавителе, добавляемом в эфлюент перед кальцинацией этого эфлюента, раньше никогда не упоминалось.

Как неожиданно выяснилось, среди вышеуказанных нитратов разбавителя нитрат железа и нитраты редкоземельных металлов ограничивают прилипание кальцината, и оксиды, которые получают из этих специфических нитратов и которые являются так называемыми «не прилипающими» оксидами, могут растворяться также в конечном стекле, получаемом во время последующей стадии остекловывания.

Применение разбавителя, предпочтительно содержащего вместо части нитрата алюминия нитрат, выбираемый из нитрата железа и нитратов редкоземельных металлов, позволяет, таким образом, избежать забивания трубы установки кальцинации во время кальцинации эфлюентов, образующих прилипающие оксиды, таких как растворы с высоким содержанием натрия, и в то же время минимизировать увеличение количества изолирующего стекла, производимого во время стадии остекловывания, который

обычно следует за стадией кальцинации.

Как оказалось, нитрат железа и нитраты редкоземельных металлов обладают всеми свойствами нитрата алюминия, в части его способности ограничивать прилипание кальцината и, следовательно, препятствуют забиванию трубы кальцинации с
5 одновременным увеличением степени заполнения отходом и с ограничением количества производимого стекла.

Требования к составу стекла при применении предпочтительных разбавителей в соответствии с настоящим изобретением, содержащих специфический нитрат, выбираемый среди нитрата железа и нитратов редкоземельных металлов, значительно
10 снизились по сравнению с разбавителями, содержащими только нитрат алюминия, за счет добавления меньшего количества алюминия.

Таким образом, нитраты железа и редкоземельных металлов обеспечивают дополнительное преимущество, связанное с применением в способе в соответствии с настоящим изобретением определенных выше критериев (1) и (2).

Нитратами редкоземельных металлов являются нитрат лантана, нитрат церия, нитрат празеодима, нитрат неодима.

Таким образом, разбавитель может содержать нитрат алюминия и в случае необходимости, по меньшей мере, один другой нитрат, выбираемый среди нитрата железа, нитрата лантана, нитрата церия, нитрата празеодима и нитрата неодима.

Количество каждого из нитратов является произвольным с точки зрения их эффективности для предупреждения прилипания кальцината в трубе, и, следовательно, его можно регулировать в зависимости от их влияния на свойства изолирующего стекла, получаемого во время последующей стадии остекловывания.

Количество разбавителя, добавляемое в жидкий эфлюент, определяют путем применения двух неравенств (1) и (2).

Эфлюент является азотным раствором, преимущественно содержащим нитрат натрия и другие ингредиенты, такие как нитраты (в том числе нитраты, содержащиеся в разбавителе).

Эфлюент может также содержать «прилипающие» или «не прилипающие» соединения, которые не являются нитратами и, как правило, присутствуют в виде солей, такие как фосфорномолибденовая кислота, которая является «прилипающим» соединением.

Способ в соответствии с настоящим изобретением позволяет осуществлять кальцинацию без забивания с любыми эфлюентами, независимо от их природы и от природы содержащихся в них нитратов и прилипающих нитратов.

Жидкий эфлюент, обрабатываемый при помощи способа в соответствии с настоящим изобретением, содержит, по меньшей мере, одно соединение, такое как нитрат металла или металлоида, который приводит во время кальцинации к образованию так называемого «прилипающего» оксида, и/или, по меньшей мере, одно другое соединение, которое не является нитратом, приводящим во время кальцинации к образованию так
40 называемого «прилипающего» оксида.

В тексте настоящего описания использованы термины «прилипающие соединения», «прилипающие оксиды» или «прилипающие нитраты».

Под «прилипающими соединениями», «прилипающими нитратами» или «прилипающими оксидами» следует понимать соединения, оксиды и нитраты, известные своей способностью осаждаться на стенках установки кальцинации и приводить к забиванию этих установок.

Термины «прилипающее соединение», «прилипающий оксид», «прилипающий нитрат» являются терминами, широко употребляемыми в этой области техники, они имеют

четко определенное значение, хорошо известны специалистам и не являются двусмысленными.

Таким образом, соединение или соединения, такое(ие) как нитрат(ы) и/или другое соединение или другие соединения, которое(ые) приводит(ят) во время кальцинации к образованию прилипающего(их) оксида(ов), может(гут) быть нитратом натрия, фосфорномолибденовой кислотой или нитратом бора или их смесями.

Содержание этого или этих соединений, таких как «прилипающий(ие)» нитрат(ы), и/или других «прилипающих» соединений в эфлюенте, в пересчете на оксиды, по отношению к общей массе нитратов, содержащихся в эфлюенте, тоже в пересчете на оксиды, как правило, превышает 35 мас.% или превышает 30 мас.% для нитрата натрия, в пересчете на оксиды.

Вместо общей массы нитратов, содержащихся в эфлюенте, в пересчете на оксиды, в случае необходимости можно, в частности, использовать общую массу солей (в том числе нитратов), содержащихся в эфлюенте, в пересчете на оксиды.

Способ в соответствии с настоящим изобретением позволяет, в частности, производить кальцинацию эфлюентов с высоким содержанием соединений, таких как нитраты и другие так называемые «прилипающие» соединения, а именно превышающим 35 мас.% для всех «прилипающих» нитратов или превышающим 30 мас.% для нитрата натрия.

Предпочтительно способ в соответствии с настоящим изобретением позволяет осуществлять кальцинацию растворов с высоким содержанием натрия, которые обладают очень сильным прилипанием.

Под «высоким содержанием» натрия, в частности нитрата натрия, следует понимать, что содержание нитрата натрия в эфлюенте, выраженное в пересчете на оксид натрия, по отношению к общей массе нитратов (или, в частности, по отношению к общей массе солей), содержащихся в эфлюенте, в пересчете на оксиды превышает 30 мас.% и предпочтительно превышает 50 мас.%.

При соблюдении вышеупомянутых неравенств для смеси, сформированной после добавления разбавителя в предназначенный для кальцинации эфлюент, можно избежать проблем забивания, и всего один тест позволяет оптимизировать характеристики кальцината за счет регулирования нагрева различных зон установки кальцинации, содержания кальцинирующей добавки и скорости вращения трубы установки кальцинации.

Если не принимать во внимание сам факт устранения проблемы забивания, условия кальцинации по существу не меняются из-за того, что добавление разбавителя должно удовлетворять дополнительным критериям, требующим соблюдения неравенства (1) и (2).

Как правило, стадия кальцинации должна быть следующей: температура, достигаемая кальцинатом, примерно равна 400°C.

Как правило, этот этап кальцинации осуществляют во вращающейся трубе, предпочтительно нагреваемой до вышеуказанной необходимой температуры, например, при помощи электрической печи с несколькими независимыми зонами нагрева.

В частности, зоны нагрева предназначены для испарения и других процессов, необходимых для кальцинации. Зоны кальцинации позволяют нагревать кальцинат до температуры 400°C.

Иначе говоря, стадию кальцинации осуществляют при температуре кальцината на выходе печи примерно 400°C.

Скорость вращения трубы, добавление кальцинирующей добавки и наличие

незакрепленного стержня позволяют раздробить твердый кальцинат, чтобы он мог реагировать в нормальных условиях в установке остекловывания.

Как правило, после стадии кальцинации способ обработки в соответствии с настоящим изобретением содержит стадию остекловывания кальцината, полученного во время кальцинации. Стадия остекловывания состоит в осуществлении реакции между кальцинатом и стеклянной фриттой (полуфабрикатом стекла) для получения изолирующего стекла.

Иначе говоря, после стадии кальцинации осуществляют стадию остекловывания, во время которой получают стекло путем расплавления кальцината, полученного на стадии кальцинации, вместе со стеклянной фриттой.

Как уже было уточнено выше, предпочтительное применение в разбавителе специфических нитратов железа и редкоземельных металлов позволяет смягчить требования, касающиеся состава стекла. В частности, в стекло можно включить большее количество эфлюента, когда кальцинат получают, используя разбавитель в соответствии с настоящим изобретением вместо разбавителя, содержащего только нитрат алюминия.

Иначе говоря, предел степени включения эфлюентов в стекло, связанный с нитратом алюминия, повышается, и степень включения составляет, например, от 13 мас.% оксидов до 18 мас.% оксидов по отношению к общей массе стекла.

Кроме того, значительное добавление алюминия в случае разбавителя, содержащего только нитрат алюминия, приводит к затвердеванию кальцината и, следовательно, к снижению взаимодействия между кальцинатом и стеклянной фриттой в стекловаренной печи.

Добавление же железа делает кальцинат более хрупким и, следовательно, повышает его способность к стеклованию.

Остекловывание представляет собой реакцию сплавления кальцината и стеклянной фритты для получения изолирующего стекла. Его осуществляют в печах двух типов: печах непрямой индукции, в которых четыре индуктора нагревают металлический ковш, в который помещают смесь фритта/кальцинат, и печах прямой индукции, в которых стекло нагревают индуктором через охлаждаемую конструкцию (холодный тигель), которая пропускает часть электромагнитного поля и в которую непрерывно подают смесь фритта/кальцинат.

Далее следует описание изобретения со ссылками на следующие иллюстративные и не ограничительные примеры.

Пример 1:

В этом примере описана кальцинация эфлюента с высоким содержанием нитрата натрия.

Состав этого эфлюента (отхода) приведен в таблице 1 и выражен в мас.% оксидов, соответствующих нитратным солям, содержащимся в эфлюенте.

Процентное содержание оксидов выражено по отношению к общей массе оксидов, соответствующих солям, содержащимся в эфлюенте.

Эфлюент, представленный в нижеследующей таблице 1, характеризуется, в частности, высоким содержанием натрия и, следовательно, является очень прилипающим.

Согласно изобретению для раствора смеси эфлюента (отхода) с любым разбавителем следует проверить выполнение двух следующих неравенств: масса нитрата натрия в смеси, в пересчете на оксиды Na_2O

$$(1) \frac{\text{масса нитрата натрия в смеси, в пересчете на } \text{Na}_2\text{O}}{\text{масса всех соединений в смеси, таких нитратов в пересчете на оксиды}} \leq 0,3$$

масса всех соединений в смеси, таких как нитраты, приводящих во время кальцинации к образованию прилипающих оксидов, в пересчете на оксиды

$$(2) \frac{\text{масса всех соединений в смеси, в пересчете на оксиды}}{\text{масса всех соединений в смеси, в пересчете на оксиды}} \leq 0,35$$

или просто

$$\frac{\text{масса } \text{Na}_2\text{O}}{\text{масса всех оксидов смеси}} \leq 0,3 \quad (1)$$

$$\frac{\text{масса прилипающих оксидов}}{\text{масса всех оксидов смеси}} \leq 0,35 \quad (2)$$

Применение критерия кальцинации для одного из вариантов эфлюента, представленного в таблице 1, выражается следующим образом:

$$\frac{\text{масса } \text{Na}_2\text{O}}{\text{масса всех оксидов смеси}} \leq 0,3 \quad (1)$$

и

$$\frac{\text{масса } \text{Na}_2\text{O}, \text{MoO}_3 \text{ и } \text{V}_2\text{O}_5}{\text{масса всех оксидов смеси}} \leq 0,35 \quad (2)$$

Специалист может легко идентифицировать прилипающие оксиды (или, в частности, прилипающие оксиды, образующиеся при кальцинации нитратов или других соединений, находящихся в эфлюенте) этого эфлюента, ими являются Na_2O , MoO_3 и V_2O_5 .

Для этого эфлюента большие ограничения полагает второе неравенство.

Если взять предел области, определенной неравенством (2), количество жидкого эфлюента (раствора), в пересчете на оксиды, в смеси эфлюент/жидкость максимально составит 51,27 мас.%, независимо от используемой добавки. Действительно, для этого эфлюента неравенство (2) дает:

$$\frac{56,43 + 5,71 + 6,13}{100 + x} \leq 0,35$$

где x является добавляемой массой разбавителя, в пересчете на оксид, то есть: $68,27 \leq 35 + 0,35x$ и, следовательно, $x \geq 95,05$

Отсюда максимальное количество жидкого эфлюента (раствора) в смеси будет:

$$\frac{100}{95,05 + 100} = 0,5127, \text{ то есть } 51,27\%.$$

Следовательно, учитывая эти вычисления, в эфлюент, представленный в таблице 1, добавляют добавку (добавка 1), которая состоит на 100 мас.% из нитрата алюминия, выраженного в оксиде Al_2O_3 , из расчета 95,05 мас.% добавки, в пересчете на оксид, на 100 мас.% эфлюента, выраженного в мас.% оксидов, соответствующих солям, содержащимся в эфлюенте. Следует отметить, что количество добавки сведено к минимуму благодаря применению критериев в соответствии с настоящим изобретением.

При этом кальцинацию осуществляют в следующих условиях:

Установка кальцинации с четырьмя независимыми зонами нагрева, температура, достигаемая кальцином, примерно равна 400°C , скорость вращения вращающейся трубы, содержащей незакрепленный стержень, равна 20 об/мин, содержание кальцинирующей добавки равно 40 г/л смеси эфлюента с разбавителем.

На стенках установки кальцинации не наблюдается прилипания и не происходит забивания установки.

Пример 2:

В этом примере осуществляют кальцинацию того же эфлюента, который описан в примере 1 и представлен в таблице 1.

В этот эфлюент добавляют предпочтительную добавку (добавка 2) в соответствии с настоящим изобретением, которая состоит на 75 мас.% из нитрата алюминия, в пересчете на Al_2O_3 , и на 25 мас.% нитрата железа, в пересчете на Fe_2O_3 . Эту добавку добавляют в том же количестве, что и добавку 1, определенном при помощи таких же вычислений на основе критериев в соответствии с настоящим изобретением.

Таким образом, добавляют 95,05 мас.% добавки, в пересчете на оксид, на 100 мас.% эфлюента (отхода), выраженного в мас.% оксидов, соответствующих солям, содержащимся в эфлюенте.

Условия кальцинации являются такими же, что и в примере 1.

На стенках не отмечается прилипания и не наблюдают забивания установки кальцинации.

Таблица 1

| Соединение | Отход (мас.%) | Добавка 1 (мас.%) | Добавка 2 (мас.%) |
|-------------------------|---------------|-------------------|-------------------|
| Al_2O_3 | | 100,00 | 75,00 |
| BaO | 2,98 | | |
| Na_2O | 56,43 | | |
| Cr_2O_3 | 0,56 | | |
| NiO | 0,48 | | |
| Fe_2O_3 | 1,63 | | 25,00 |
| MnO_2 | 1,61 | | |
| La_2O_3 | 0,44 | | |
| Nd_2O_3 | 3,45 | | |
| Ce_2O_3 | 6,24 | | |
| ZrO_2 | 8,23 | | |
| MoO_3 | 5,71 | | |
| P_2O_5 | 3,49 | | |
| RuO_2 | 1,00 | | |
| B_2O_3 | 6,13 | | |
| SO_3 | 1,61 | | |
| | 100,00 | | |

Пример 3:

В этом примере осуществляют остекловывание кальцината, полученного в примере 1. Напомним, что кальцинат был получен при использовании добавки («добавка №1»), содержащей только нитрат алюминия.

Состав стекла, который можно получить, предписывают, что максимальное содержание оксида алюминия в стекле в количестве 13 мас.%.

Стекло получено из кальцината и стеклянной фритты, содержащей 1 мас.% оксида алюминия. Остекловывание осуществили в холодном тигле при 1230°C.

Пример 4:

В этом примере осуществляют остекловывание кальцината, полученного в примере 2. Напомним, что этот кальцинат был получен с использованием предпочтительной добавки («добавка №2»), содержащей 75 мас.% соли алюминия и 25 мас.% соли железа.

Было определено, что максимальная степень включения первоначального отхода

(то есть перед смешиванием) ограничена 12,9 мас.% стекла в примере 3, тогда как в настоящем примере 4 максимальная степень включения составляет 17,3%.

Кроме того, большое количество алюминия, вносимого в добавке №1, способствует затвердеванию кальцината и, следовательно, небольшому снижению взаимодействия между кальцинатом и стеклянной фриттой в стекловаренной печи.

Добавление железа с добавкой №2, наоборот, делает кальцинат более хрупким и, следовательно, легче поддающимся стеклованию.

Пример 5:

В этом примере описана кальцинация эфлюента, состоящего на 100% из нитрата натрия. Состав эфлюента приведен в таблице 2.

На первой стадии в эфлюент добавляют известную добавку (добавка 1), которая на 100 мас.% состоит из нитрата алюминия, в пересчете на Al_2O_3 .

На второй стадии осуществляют кальцинацию нитрата натрия с добавкой (добавка 3) в соответствии с настоящим изобретением, в которой часть нитрата алюминия заменили нитратами лантана, церия, неодима и празеодима.

В обоих случаях содержание разбавителя определили при помощи неравенства (1), которое дает:

$$\frac{100}{100 + x} \leq 0,30$$

где x является добавляемой массой разбавителя, выраженной в виде оксида, то есть: $100 \leq 30 + 0,3x$ и, следовательно, $x \geq 233,33$

Минимальное содержание разбавителя, добавляемого в этот эфлюент, состоящий только из нитрата натрия, в пересчете на оксид, составляет 70% в смеси эфлюента с разбавителем.

При этом кальцинацию осуществляют в следующих условиях: Установка кальцинации с двумя независимыми зонами нагрева, температура, достигаемая кальцинатом, примерно равна 400°C, скорость вращения вращающейся трубы, содержащей незакрепленный стержень, равна 35 об/мин, содержание кальцинирующей добавки равно 20 г/л смеси эфлюента с разбавителем.

Таблица 2

| | Эфлюент (%) | Добавка 1 (%) | Добавка 3 (%) |
|-----------|-------------|---------------|---------------|
| Na_2O | 100 | | |
| Al_2O_3 | | 100 | 38,05 |
| La_2O_3 | | | 8,65 |
| Nd_2O_3 | | | 28,56 |
| Ce_2O_3 | | | 16,78 |
| Pr_2O_3 | | | 7,95 |

Формула изобретения

1. Способ обработки жидкого водно-нитратного эфлюента, содержащего нитраты металлов или металлоидов, содержащий стадию кальцинации эфлюента, которую осуществляют в нагреваемой вращающейся трубе, для превращения нитратов металлов или металлоидов в оксиды металлов или металлоидов, при этом, по меньшей мере, одно соединение, выбранное среди нитратов металлов или металлоидов и других соединений эфлюента, приводящее к образованию прилипающего оксида во время кальцинации, и разбавитель, содержащий, по меньшей мере, один нитрат металла или металлоида, приводящий во время кальцинации к образованию не прилипающего

оксида, добавляют в эфлюент перед стадией кальцинации для получения смеси эфлюента и разбавителя, которая удовлетворяет двум следующим неравенствам (1) и (2):

$$(1) \frac{\text{масса нитрата натрия в смеси, в пересчете на } \text{Na}_2\text{O}}{\text{масса всех соединений в смеси, в пересчете на оксиды}} \leq 0,3$$

$$(2) \frac{\text{масса всех соединений в смеси, приводящих во время кальцинации к образованию прилипающих оксидов, в пересчете на оксиды}}{\text{масса всех соединений в смеси, в пересчете на оксиды}} \leq 0,35$$

2. Способ по п.1, в котором разбавитель содержит нитрат алюминия и в случае необходимости, по меньшей мере, один другой нитрат, выбираемый из нитрата железа и нитратов редкоземельных металлов.

3. Способ по п.2, в котором разбавитель содержит нитрат алюминия и в случае необходимости, по меньшей мере, один другой нитрат, выбираемый среди нитрата железа, нитрата лантана, нитрата церия, нитрата празеодима и нитрата неодима.

4. Способ по любому из пп.1-3, в котором указанное, по меньшей мере, одно соединение, которое приводит во время кальцинации к образованию прилипающего оксида, выбирают из нитрата натрия, фосфорномолибденовой кислоты, нитрата бора или их смесей.

5. Способ по любому из пп.1-3, в котором содержание нитрата и другого соединения, которые приводят во время кальцинации к образованию прилипающего оксида, в пересчете на оксид, по отношению к общей массе солей, содержащихся в эфлюенте, в пересчете на оксид, превышает 35 мас.%.

6. Способ по п.4, в котором содержание нитрата и другого соединения, которые приводят во время кальцинации к образованию прилипающего оксида, в пересчете на оксид, по отношению к общей массе солей, содержащихся в эфлюенте, в пересчете на оксид, превышает 35 мас.%.

7. Способ по п.5, в котором содержание в эфлюенте нитрата натрия, в пересчете на Na_2O , по отношению к общей массе солей, содержащихся в эфлюенте, в пересчете на оксиды, превышает 30 мас.%.

8. Способ по п.6, в котором содержание в эфлюенте нитрата натрия, в пересчете на Na_2O , по отношению к общей массе солей, содержащихся в эфлюенте, в пересчете на оксиды, превышает 30 мас.%.

9. Способ по любому из пп.1-3, 6-8, в котором стадию кальцинации осуществляют при температуре, обеспечивающей температуру кальцината на выходе печи примерно 400°C.

10. Способ по п.4, в котором стадию кальцинации осуществляют при температуре, обеспечивающей температуру кальцината на выходе печи примерно 400°C.

11. Способ по п.5, в котором стадию кальцинации осуществляют при температуре, обеспечивающей температуру кальцината на выходе печи примерно 400°C.

12. Способ по любому из пп.1-3, 6-8, 10, 11, в котором после стадии кальцинации осуществляют стадию остекловывания, на которой получают стекло путем сплавления кальцината, полученного на стадии кальцинации, со стеклянной фриттой.

13. Способ по п.4, в котором после стадии кальцинации осуществляют стадию остекловывания, на которой получают стекло путем сплавления кальцината, полученного на стадии кальцинации, со стеклянной фриттой.

14. Способ по п.5, в котором после стадии кальцинации осуществляют стадию

остекловывания, на которой получают стекло путем сплавления кальцината, полученного на стадии кальцинации, со стеклянной фриттой.

15. Способ по п.9, в котором после стадии кальцинации осуществляют стадию остекловывания, на которой получают стекло путем сплавления кальцината,

5 полученного на стадии кальцинации, со стеклянной фриттой.

10

15

20

25

30

35

40

45