



(11) **EP 2 374 136 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
14.11.2012 Bulletin 2012/46

(51) Int Cl.:
G21F 9/14 (2006.01) G21F 9/30 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **09804131.2**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/EP2009/067899

(22) Date de dépôt: **23.12.2009**

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2010/076286 (08.07.2010 Gazette 2010/27)

(54) **PROCEDE DE TRAITEMENT D'UN EFFLUENT LIQUIDE AQUEUX NITRIQUE PAR CALCINATION ET VITRIFICATION**

VERFAHREN ZUM VERARBEITEN EINES STICKSTOFFHALTIGEN WÄSSRIGEN FLÜSSIGEN
ABWASSERS DURCH KALZINATION UND VITRIFIKATION

METHOD FOR PROCESSING A NITROUS AQUEOUS LIQUID EFFLUENT BY CALCINATION AND
VITRIFICATION

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL
PT RO SE SI SK SM TR**

• **HOLLEBECQUE, Jean-François**
F-30400 Villeneuve-les-Avignon (FR)

(30) Priorité: **30.12.2008 FR 0859134**

(74) Mandataire: **Ilgart, Jean-Christophe**
Brevalex
95, rue d'Amsterdam
F-75378 Paris Cedex 8 (FR)

(43) Date de publication de la demande:
12.10.2011 Bulletin 2011/41

(56) Documents cités:
US-A- 3 008 904 US-A- 3 272 756
US-A- 3 943 062 US-A- 4 164 479
US-A- 4 514 329

(73) Titulaire: **Areva NC**
75009 Paris (FR)

(72) Inventeurs:
• **LEDOUX, Alain**
F-30200 Bagnols Sur Ceze (FR)

EP 2 374 136 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

[0001] L'invention concerne un procédé de traitement d'un effluent liquide aqueux nitrique contenant généralement majoritairement du nitrate de sodium avec des nitrates de métaux ou de métalloïdes, qui comprend une étape de calcination généralement suivie d'une étape de vitrification du calcinat obtenu lors de ladite étape de calcination.

[0002] Le domaine technique de l'invention peut être défini de manière générale comme celui de la calcination des effluents liquides, plus particulièrement le domaine technique de l'invention peut être défini comme celui de la calcination des effluents liquides radioactifs en vue de leur vitrification.

[0003] Le procédé français de vitrification des effluents liquides radioactifs comporte deux étapes. La première étape est une étape de calcination de l'effluent au cours de laquelle se produit un séchage puis une dénitrification d'une partie des nitrates, la deuxième étape est une étape de vitrification par dissolution dans un verre de confinement du calcinat produit lors de l'étape de calcination.

[0004] L'étape de calcination est généralement effectuée dans un tube tournant chauffé jusqu'à 400°C par un four électrique. Le calcinat solide est broyé par une barre folle placée à l'intérieur du tube tournant.

[0005] Lors de la calcination de certaines solutions, en particulier des solutions riches en nitrate de sodium autrement dit des solutions à forte teneur en sodium en milieu nitrique, on peut observer un collage du calcinat sur les parois du tube tournant pouvant conduire à un colmatage total du tube du calcinateur.

[0006] La parade a consisté à ajouter à l'effluent un composé réputé non collant, le nitrate d'aluminium, pour permettre leur calcination en évitant le colmatage du calcinateur.

[0007] Mais ce nitrate d'aluminium ajouté à l'effluent augmente la quantité de verre à produire. En effet, la présence d'alumine dans le verre augmente sa température d'élaboration et conduit à limiter le taux de charge en déchet, effluent dans le verre, pour ne pas dégrader les propriétés de confinement de ce verre.

[0008] La teneur en aluminium dans le verre ne doit donc pas être trop importante et est généralement limitée à environ 15% en masse exprimé en Al_2O_3 .

[0009] La quantité de nitrate d'aluminium à ajouter est par ailleurs difficile à optimiser, ainsi pour chaque nouvel effluent, plusieurs essais sont nécessaires pour déterminer les conditions opératoires de calcination en tube tournant chauffé permettant d'éviter les colmatages de tube. Il faut notamment ajuster la chauffe du four de calcination et les quantités d'adjuvant de calcination, qui est différent de l'adjuvant de dilution, et qui est très souvent du sucre.

[0010] Il existe donc un besoin au regard de ce qui précède pour un procédé de traitement par calcination d'un effluent aqueux nitrique contenant des composés, tels que des nitrates de métaux ou de métalloïdes et d'autres composés, susceptibles de former des oxydes collants lors de leur calcination, qui permette d'éviter le collage du calcinat sur les parois du tube de calcination et le colmatage de ce tube de calcination et qui, simultanément, limite l'augmentation de la quantité de verre de confinement à produire lors de la vitrification du calcinat.

[0011] Plus particulièrement, il existe un besoin pour un procédé de traitement d'effluents susceptible de provoquer un collage lors de leur calcination, mettant en oeuvre un adjuvant de dilution, qui, tout en évitant le collage du calcinat sur les parois de l'appareil de calcination et le colmatage de ce dernier, de manière au moins aussi efficace que le nitrate d'aluminium, n'augmente pas comme celui-ci la quantité de verre à produire, et ne limite pas le taux de charge du verre en déchet.

[0012] Il existe notamment un besoin pour un procédé de traitement d'effluents contenant des composés, tels que des nitrates de métaux ou de métalloïdes et d'autres composés, générant des oxydes collants lors de leur calcination, en particulier de solutions à forte teneur en nitrate de sodium, qui évite le colmatage du tube de calcination et diminue les contraintes imposées sur la formulation verrière, ces contraintes étant dues à l'apport d'aluminium sous forme de nitrate d'aluminium dans l'adjuvant de calcination.

[0013] Le but de la présente invention est de fournir un procédé de traitement d'un effluent liquide aqueux nitrique contenant des nitrates de métaux ou de métalloïdes, ce procédé comprenant une étape de calcination de l'effluent pour transformer les nitrates de métaux ou de métalloïdes en leurs oxydes qui répondent entre autres aux besoins mentionnés plus haut.

[0014] Le but de la présente invention est encore de fournir un tel procédé qui ne présente pas les inconvénients, limitations, défauts et désavantages des procédés de l'art antérieur et qui résolve les problèmes des procédés de l'art antérieur, notamment des procédés mettant en oeuvre du nitrate d'aluminium en tant qu'adjuvant de dilution.

[0015] Ce but, et d'autres encore, sont atteints, conformément à l'invention par un procédé de traitement d'un effluent liquide aqueux nitrique contenant des nitrates de métaux ou de métalloïdes, comprenant une étape de calcination de l'effluent réalisée dans un tube tournant chauffé pour transformer les nitrates de métaux ou de métalloïdes en oxydes des métaux ou métalloïdes, au moins un composé choisi parmi les nitrates de métaux ou de métalloïdes et les autres composés de l'effluent conduisant lors de la calcination à un oxyde collant, et un adjuvant de dilution conduisant lors de la calcination à un oxyde non collant étant ajouté à l'effluent préalablement à l'étape de calcination, procédé dans lequel l'adjuvant de dilution comprend du nitrate d'aluminium et au moins un autre nitrate choisi parmi le nitrate de fer et les nitrates de terres rares.

[0016] Avantageusement, l'adjuvant de dilution est constitué par du nitrate d'aluminium et par au moins un autre nitrate choisi parmi le nitrate de fer et les nitrates de terres rares.

[0017] Le procédé selon l'invention est de manière fondamentale caractérisé par la mise en oeuvre, lors de la calcination, d'un adjuvant de dilution particulier qui comprend outre du nitrate d'aluminium, au moins un nitrate spécifique choisi parmi le nitrate de fer et les nitrates de terres rares.

[0018] L'utilisation de nitrate de fer ou d'un nitrate de terres rares dans un adjuvant de dilution ajouté à un effluent liquide aqueux nitrique préalablement à la calcination de cet effluent n'a, jusqu'alors, jamais été mentionnée, ni évoquée.

[0019] Il s'est avéré que, de manière étonnante, le nitrate de fer et les nitrates de terres rares possédaient des propriétés de limitation du collage du calcinat proches de celles du nitrate d'aluminium, mais que les oxydes issus de ces nitrates spécifiques, qui sont des oxydes dits « non collants », peuvent se dissoudre également dans le verre final produit lors de l'étape de vitrification ultérieure.

[0020] La mise en oeuvre d'un adjuvant de dilution comprenant un nitrate choisi parmi le nitrate de fer et les nitrates de terres rares en substitution à une partie du nitrate d'aluminium permet donc d'éviter le colmatage du tube de l'appareil de calcination lors de la calcination d'effluents générant des oxydes très collants, tels que les solutions à forte teneur en sodium, tout en minimisant l'augmentation de la quantité de verre de confinement à produire lors de l'étape de vitrification qui suit généralement la calcination.

[0021] On peut dire que, de manière surprenante, le nitrate de fer et les nitrates de terres rares présentent toutes les excellentes propriétés du nitrate d'aluminium quant à sa capacité à limiter le collage du calcinat, et donc à éviter le colmatage du tube de calcination, et présentent un avantage en ce qui concerne la diminution de la quantité de verre à produire et l'augmentation du taux de charge de déchet incorporé dans le verre.

[0022] Les contraintes imposées sur la formulation verrière par les adjuvants de dilution selon l'invention comprenant, en substitution d'une partie du nitrate d'aluminium, au moins un nitrate spécifique choisi parmi le nitrate de fer et les nitrates de terres rares sont nettement réduites par rapport aux adjuvants de dilution constitués uniquement de nitrate d'aluminium du fait de l'apport plus faible, voire nul en aluminium.

[0023] Les nitrates de terres rares sont généralement à choisir parmi le nitrate de lanthane, le nitrate de cérium, le nitrate de praséodyme, et le nitrate de néodyme ; et donc l'adjuvant de dilution peut avantageusement comprendre du nitrate d'aluminium et au moins un autre nitrate choisi parmi le nitrate de fer, le nitrate de lanthane, le nitrate de cérium, le nitrate de praséodyme et le nitrate de néodyme.

[0024] Avantageusement encore, l'adjuvant de dilution est constitué par du nitrate d'aluminium et par au moins un autre nitrate choisi parmi le nitrate de fer, le nitrate de lanthane, le nitrate de cérium, le nitrate de praséodyme et le nitrate de néodyme.

[0025] Un adjuvant de dilution particulièrement préféré selon l'invention est constitué de nitrate d'aluminium et de nitrate de fer.

[0026] Un autre adjuvant de dilution particulièrement préféré selon l'invention est constitué de nitrate d'aluminium, de nitrate de lanthane, de nitrate de néodyme, de nitrate de cérium et de nitrate de praséodyme.

[0027] Les quantités respectives de chacun des nitrates d'aluminium, de fer, et de terres rares sont libres du point de vue de leur efficacité pour empêcher le collage du calcinat dans le tube et peuvent donc être ajustées en fonction de leur impact sur les propriétés du verre de confinement préparé dans une étape ultérieure de vitrification.

[0028] La quantité d'adjuvant de dilution ajoutée à l'effluent liquide est fonction des teneurs en composés collants de l'effluent liquide (nitrates et/ou autres composés), exprimées en termes d'oxydes, de la masse totale des nitrates (ou éventuellement, plus précisément, de la masse totale des sels), exprimée aussi en termes d'oxydes, contenue dans l'effluent.

[0029] L'effluent est généralement principalement constitué d'un mélange de nitrates de métaux et de métalloïdes avec une majorité de nitrate de sodium et peut contenir également une quantité des nitrates d'aluminium, de fer et de terres rares en teneurs insuffisantes pour éviter un colmatage du tube pendant l'étape de calcination.

[0030] L'effluent peut également contenir des composés « collants » ou « non collants » qui ne sont pas des nitrates, généralement présents sous forme de sels, tels que l'acide phosphomolybdique qui est un composé dit « collant ».

[0031] Le procédé selon l'invention du fait de la mise en oeuvre de l'adjuvant de dilution spécifique mentionné ci-dessus permet la calcination sans colmatage de toutes sortes d'effluents, quelle que soit leur nature et la nature des nitrates et nitrates collants qui s'y trouvent contenus.

[0032] L'effluent liquide traité par le procédé selon l'invention contient au moins un composé tel qu'un nitrate de métal ou de métalloïde conduisant lors de la calcination à un oxyde dit « collant », tel que le nitrate de sodium, et/ou un autre composé (qui n'est pas un nitrate) conduisant lors de la calcination à un oxyde dit « collant ».

[0033] Dans la présente description, on utilise les termes « composés collants », « oxydes collants » ou bien « nitrates collants ».

[0034] On entend par « composés collants », « nitrates collants » ou « oxydes collants » les composés, oxydes, nitrates connus pour se coller aux parois des appareils de calcination « calcinateur » et induire des phénomènes de colmatage de ces calcinateurs.

[0035] Les termes « composé collant », « oxyde collant », « nitrate collant » sont des termes couramment utilisés dans ce domaine de la technique, qui ont une signification bien établie, qui sont connus de l'homme du métier et ne présentent pour lui aucune ambiguïté.

[0036] Ainsi, le ou les composé(s), tel(s) que le (les) nitrate(s) et/ou le ou les autre(s) composé(s), qui conduit(conduisent) lors de la calcination à un(des) oxyde(s) collant(s) pourra-t-il (pourront-ils) être choisi(s) parmi le nitrate de sodium, l'acide phosphomolybdique, le nitrate de bore et leurs mélanges.

[0037] La teneur en composé(s), tel(s) que ce(ces) nitrate(s) et autre(s) composé(s) conduisant lors de la calcination à un(des) oxyde(s) « collant(s) », dans l'effluent, exprimée en oxyde, par rapport à la masse totale des sels, y compris les nitrates, contenus dans l'effluent, exprimée aussi en oxyde, est généralement supérieure à 35% en masse.

[0038] Le procédé selon l'invention permet en effet, en particulier la calcination d'effluents présentant une teneur élevée en nitrates et autres composés, dits « collants », à savoir supérieure à 35% en masse exprimée en oxydes.

[0039] De manière particulièrement avantageuse, le procédé selon l'invention permet la calcination de solutions à forte teneur en sodium qui sont très collantes.

[0040] Par « forte teneur » en sodium, plus précisément en nitrate de sodium, on entend généralement que l'effluent a une teneur en nitrate de sodium, exprimée en oxyde de sodium Na_2O , par rapport à la masse totale des sels, y compris les nitrates, contenus dans l'effluent, exprimée en oxydes, supérieure à 30% en masse, de préférence supérieure à 50% en masse.

[0041] Les conditions de l'étape de calcination sont connues de l'homme du métier dans le domaine de la technique et peuvent être facilement adaptées en fonction de la nature des effluents traités.

[0042] Les conditions de cette calcination, mis à part le fait notable que tout colmatage est évité, ne sont pas fondamentalement modifiées par la mise en oeuvre de l'adjuvant de calcination spécifique selon l'invention.

[0043] Les conditions de la calcination sont généralement les suivantes : température atteinte par le calcinat d'environ 400°C, vitesse de rotation du tube 10 à 40 tr/mn, ajout d'un adjuvant de calcination, par exemple du type sucre.

[0044] Cette étape de calcination est généralement réalisée dans un tube tournant chauffé, par exemple un tube tournant chauffé par un four électrique à plusieurs zones de chauffe indépendantes. Des zones de chauffe sont plus particulièrement dédiées à l'évaporation et d'autres à la calcination.

[0045] Les zones de calcination permettent de chauffer le calcinat à la température d'environ 400°C.

[0046] La vitesse de rotation du tube, l'ajout de l'adjuvant de calcination et la présence d'une barre folle permettent de diviser le calcinat solide pour que celui-ci puisse réagir dans de bonnes conditions dans l'unité de vitrification.

[0047] Le procédé de traitement selon l'invention comprend généralement, après l'étape de calcination, une étape de vitrification du calcinat obtenu lors de cette étape de calcination. Cette étape de vitrification consiste en une réaction entre le calcinat et une fritte de verre (verre préformé) pour obtenir un verre de confinement.

[0048] En d'autres termes, après l'étape de calcination, on effectue une étape de vitrification qui consiste à élaborer un verre de confinement à partir de la fusion du calcinat produit lors de l'étape de calcination avec de la fritte de verre.

[0049] Comme on l'a déjà précisé plus haut, la mise en oeuvre dans l'adjuvant de dilution des nitrates spécifiques de fer et de terres rares permet d'assouplir les contraintes quant à la formulation du verre. En particulier, on peut incorporer une proportion supérieure d'effluent dans le verre lorsque le calcinat a été obtenu en utilisant l'adjuvant de dilution selon l'invention en lieu et place d'un adjuvant de dilution constitué uniquement de nitrate d'aluminium.

[0050] En d'autres termes, la borne contraignante sur le taux d'incorporation d'effluents dans le verre, due au nitrate d'aluminium, se trouve supprimée, et le taux d'incorporation est nettement accru et passe par exemple de 13% en masse d'oxydes à 18% en masse d'oxydes par rapport à la masse totale du verre.

[0051] En outre, l'apport important d'aluminium dans le cas d'un adjuvant de dilution constitué uniquement de nitrate d'aluminium a tendance à faire durcir le calcinat et a pour conséquence de provoquer une baisse de la réactivité entre le calcinat et la fritte de verre dans le four de vitrification.

[0052] Au contraire, l'ajout de fer rend le calcinat plus friable et donc plus facile à vitrifier.

[0053] La vitrification consiste en une réaction de fusion entre le calcinat et la fritte de verre pour former un verre de confinement.

[0054] Elle est réalisée dans deux types de fours : les fours à induction indirecte qui consistent à chauffer par quatre inducteurs un pot métallique dans lequel est introduit le mélange fritte/calcinat, et les fours à induction directe qui consistent à chauffer le verre par un inducteur à travers une structure refroidie (creuset froid) qui laisse passer une partie du champ électromagnétique et dans laquelle est introduit en continu le mélange fritte/calcinat.

[0055] L'invention va maintenant être décrite en référence aux exemples suivants, donnés à titre illustratif et non limitatif.

Exemple 1 (comparatif) :

[0056] Dans cet exemple, on décrit la calcination d'un effluent contenant une forte teneur en nitrate de sodium.

[0057] La composition de cet effluent (déchet) est donnée dans le tableau 1, cette composition étant exprimée en % massique des oxydes correspondant aux sels contenus dans l'effluent, qui sont majoritairement des nitrates.

EP 2 374 136 B1

[0058] Le pourcentage des oxydes est exprimé par rapport à la masse totale des oxydes correspondant aux sels contenus dans l'effluent.

[0059] L'effluent décrit dans le tableau 1 ci-dessous est très chargé notamment en sodium et par conséquent très collant.

[0060] On ajoute à cet effluent un adjuvant (adjuvant 1) de l'art antérieur qui est constitué de 100% en masse de nitrate d'aluminium exprimé en oxyde Al_2O_3 .

[0061] Les conditions de la calcination sont les suivantes :

[0062] Calcinateur à quatre zones de chauffe indépendantes, la température atteinte par le calcinat est d'environ 400°C, la vitesse de rotation du tube tournant contenant la barre folle est de 20 tr/mn, la teneur en adjuvant de calcination est de 40 g/L du mélange de l'effluent avec l'adjuvant de dilution.

Exemple 2 :

[0063] Dans cet exemple, on réalise la calcination du même effluent que celui de l'exemple 1 et décrit dans le tableau 1.

[0064] On ajoute à cet effluent un adjuvant (adjuvant 2) selon l'invention qui est constitué de 75% en masse de nitrate d'aluminium exprimé en oxyde Al_2O_3 et de 25% en masse de nitrate de fer exprimé en oxyde Fe_2O_3 .

[0065] Les conditions de la calcination sont les mêmes que celle de l'exemple 1.

TABLEAU 1

Composé	Déchet (% massique)	Adjuvant 1 (% massique)	Adjuvant 2 (% massique)
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		

Exemple 3 (comparatif) :

[0066] Dans cet exemple, on réalise la vitrification du calcinat obtenu dans l'exemple 1 comparatif.

[0067] Rappelons que ce calcinat a été préparé en utilisant un adjuvant (« adjuvant n°1 ») constitué uniquement de nitrate d'aluminium.

[0068] L'élaboration d'un verre à partir du calcinat et d'une fritte de verre contenant 1% en masse d'alumine, la proportion de fritte dans le verre étant de 77,43%, conduit à un taux maximal d'incorporation du déchet initial dans le verre de 11,6% donné par le calcul suivant $((100-51,27)) \cdot (13-1) / (51,27-1)$.

Exemple 4 :

[0069] Dans cet exemple, on procède à la vitrification du calcinat obtenu dans l'exemple 2 conforme à l'invention.

[0070] Rappelons que ce calcinat a été préparé en utilisant un adjuvant (« adjuvant n°2 ») constitué de 75% en masse de sel d'aluminium et de 25% en masse de sel de fer.

[0071] Il a été déterminé que le taux d'incorporation maximum du déchet initial (donc avant mélange) est limité à 11,6% de la masse du verre dans l'exemple 3 comparatif, alors que dans l'exemple 4, le taux d'incorporation maximum

est de 15,6%.

[0072] De plus, l'apport important d'aluminium par l'adjuvant n°1 a tendance à faire durcir le calcinat et a pour conséquence de provoquer une légère baisse de réactivité entre le calcinat et la fritte de verre dans le four de vitrification.

[0073] Au contraire, l'apport de fer avec l'adjuvant n°2, selon l'invention, rend le calcinat plus friable et donc plus facile à vitrifier.

Exemple 5 :

[0074] Dans cet exemple, on décrit la calcination d'un effluent constitué par 100% de nitrate de sodium décrit dans le tableau 2.

[0075] Dans une première expérience, on ajoute à cet effluent un adjuvant (adjuvant 1) de l'art antérieur qui est constitué de 100% en masse de nitrate d'aluminium exprimé en oxyde Al_2O_3 .

[0076] Dans une seconde expérience, la calcination du nitrate de sodium a été réalisée avec un adjuvant (adjuvant 3) conformément à l'invention dans lequel une partie du nitrate d'aluminium a été remplacée par un mélange de nitrates de lanthane, de cérium, de néodyme et de praséodyme.

[0077] Pour les deux cas, la teneur du nitrate de sodium exprimée en masse d'oxyde totale représente 30% dans le mélange de l'effluent avec l'adjuvant de dilution.

[0078] Les conditions de la calcination sont les suivantes :

[0079] Calcinateur à deux zones de chauffe indépendantes, la température atteinte par le calcinat est d'environ 350°C, la vitesse de rotation du tube tournant contenant la barre folle est de 35 tr/mn, la teneur en adjuvant de calcination est de 20 g/L du mélange de l'effluent avec l'adjuvant de dilution.

TABLEAU 2

	Effluent (%)	Adjuvant 1 (%)	Adjuvant 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

Revendications

1. Procédé de traitement d'un effluent liquide aqueux nitrique contenant des nitrates de métaux ou de métalloïdes, comprenant une étape de calcination de l'effluent réalisée dans un tube tournant chauffé pour transformer les nitrates de métaux ou de métalloïdes en oxydes des métaux ou métalloïdes, au moins un composé choisi parmi les nitrates de métaux ou de métalloïdes et les autres composés de l'effluent conduisant lors de la calcination à un oxyde collant, et un adjuvant de dilution conduisant lors de la calcination à un oxyde non collant étant ajouté à l'effluent préalablement à l'étape de calcination, procédé dans lequel l'adjuvant de dilution comprend du nitrate d'aluminium et au moins un autre nitrate choisi parmi le nitrate de fer et les nitrates de terres rares.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'adjuvant de dilution comprend du nitrate d'aluminium et au moins un autre nitrate choisi parmi le nitrate de fer, le nitrate de lanthane, le nitrate de cérium, le nitrate de praséodyme, et le nitrate de néodyme.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le au moins un composé conduisant lors de la calcination à un(des) oxyde(s) collant(s) est(sont) choisi(s) parmi le nitrate de sodium, l'acide phosphomolybdique, le nitrate de bore, et leurs mélanges.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la teneur en composé(s) conduisant lors de la calcination à un(des) oxyde(s) collant(s), exprimée en oxyde, par rapport à la masse totale des sels contenus dans l'effluent, exprimée en oxyde, est supérieure à 35% en masse.

5. Procédé selon la revendication 3, dans lequel l'effluent a une teneur en nitrate de sodium, exprimée en oxyde de sodium Na_2O , par rapport à la masse totale des sels contenus dans l'effluent, exprimée en oxyde, supérieure à 30 % en masse, de préférence supérieure à 50 % en masse.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape de calcination est réalisée dans un tube tournant chauffé, permettant au calcinat d'atteindre une température d'environ 400°C.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel après l'étape de calcination on effectue une étape de vitrification qui consiste à élaborer un verre de confinement à partir de la fusion du calcinat produit lors de l'étape de calcination avec de la fritte de verre.

Claims

1. A method for treating a nitric aqueous liquid effluent containing nitrates of metals or metalloids, comprising a step for calcination of the effluent carried out in a heated rotating tube in order to convert the nitrates of metals or metalloids into oxides of said metals or metalloids, at least one compound selected from the nitrates of metals or metalloids and the other compounds of the effluent leading upon calcination to a tacky oxide, and a dilution adjuvant leading upon calcination to a non-tacky oxide being added to the effluent prior to the calcination step, a method wherein the dilution adjuvant comprises aluminium nitrate and at least one other nitrate selected from iron nitrate and rare earth nitrates.
2. The method according to claim 1, wherein the dilution adjuvant comprises aluminium nitrate and at least one other nitrate selected from iron nitrate, lanthanum nitrate, cerium nitrate, praseodymium nitrate and neodymium nitrate.
3. The method according to any one of the preceding claims, wherein said at least one compound leading upon calcination to tacky oxide(s) is selected from sodium nitrate, phosphomolybdic acid, boron nitrate, and mixtures thereof.
4. The method according to any one of the preceding claims, wherein the content of compound(s) leading upon calcination to tacky oxide(s) expressed as oxides, based on the total mass of the salts contained in the effluent, expressed as oxides, is greater than 35% by mass.
5. The method according to claim 3, wherein the effluent has a sodium nitrate content, expressed as sodium oxide Na_2O , based on the total mass of the salts contained in the effluent, expressed as oxides, greater than 30% by mass, preferably greater than 50% by mass.
6. The method according to any one of the preceding claims, wherein the calcination step is carried out in a heated rotating tube allowing the calcinate to attain a temperature of about 400°C.
7. The method according to any one of the preceding claims, wherein after the calcination step, a vitrification step is carried out which consists of elaborating a confinement glass from the melting of the calcinate produced during the calcination step with a glass frit.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Verarbeiten eines Metall- oder Metalloid-Nitrate enthaltenden stickstoffhaltigen wässrigen flüssigen Abwassers, umfassend einen Schritt zur Kalzinierung des Abwassers, durchgeführt in einem Drehrohrföfen, um die Metall- oder Metalloid -Nitrate in Metall- oder Metalloid -Oxide umzuwandeln, wobei wenigstens eine unter den Metall- oder Metalloid - Nitraten und den anderen Verbindungen des Abwassers ausgewählte Verbindung bei der Kalzinierung zu einem Haftoxid führt, und ein dem Abwasser vor dem Kalzinierungsschritt beigegebenes, bei der Kalzinierung zu einem nichthaftenden Oxid führendes Verdünnungszusatzmittel, wobei in diesem Verfahren das Verdünnungszusatzmittel Aluminiumnitrat und wenigstens ein weiteres Nitrat umfasst, ausgewählt unter dem Eisennitrat und den Seltenerdinitraten.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Verdünnungszusatzmittel Aluminiumnitrat und wenigstens ein weiteres Nitrat umfasst, ausgewählt unter Eisennitrat, Lanthannitrat, Cernitrat, Praseodymnitrat und Neodymnitrat.

EP 2 374 136 B1

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die wenigstens eine Verbindung, die bei der Kalzinierung zu einem haftenden Oxid (zu haftenden Oxiden) führt, ausgewählt wird (werden) unter dem Natriumnitrat, der Phosphormolybdänsäure, dem Bornitrat, und ihren Gemischen.
- 5 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der Gehalt an der (den) Verbindung(en), die bei der Kalzinierung zu einem haftenden Oxid (zu haftenden Oxiden) führt (führen), ausgedrückt in Oxid, bezogen auf die Gesamtmasse der in dem Abwasser enthaltenen Salze, ausgedrückt in Oxid, höher ist als 35 % Massenanteil.
- 10 5. Verfahren nach Anspruch 3, bei dem das Abwasser einen Natriumnitrat-Anteil hat, ausgedrückt in Natriumoxid Na_2O , der bezogen auf die Gesamtmasse der in dem Abwasser enthaltenen Salze, ausgedrückt in Oxid, höher als 30 % Massenanteil und vorzugsweise höher als 50 % Massenanteil ist.
- 15 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der Kalzinierungsschritt in einem Drehrohrofen durchgeführt wird, der ermöglicht, dass das Kalzinat eine Temperatur von ungefähr 400 °C erreicht.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem man nach dem Kalzinierungsschritt einen Vitrifikationsschritt durchführt, darin bestehend, durch Verschmelzen des in dem Kalzinierungsschritt erzeugten Kalzinats mit der Glasfritte ein Einkapselungsglas herzustellen.