

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 414 161**

51 Int. Cl.:

G21F 9/14 (2006.01)

G21F 9/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.12.2009 E 09799361 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2013 EP 2374135**

54 Título: **Procedimiento de tratamiento de un efluente líquido acuoso nítrico por calcinación y vitrificación**

30 Prioridad:

30.12.2008 FR 0859138

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

18.07.2013

73 Titular/es:

**AREVA NC (100.0%)
33 rue La Fayette
75009 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**LEDOUX, ALAIN y
HOLLEBECQUE, JEAN-FRANÇOIS**

74 Agente/Representante:

DE JUSTO BAILEY, Mario

ES 2 414 161 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de tratamiento de un efluente líquido acuoso nítrico por calcinación y vitrificación

- 5 La invención se refiere a un procedimiento de tratamiento de un efluente líquido acuoso nítrico que contiene nitratos de metales o de metaloides, que comprende una etapa de calcinación seguida por lo general de una etapa de vitrificación del calcinado obtenido durante la citada etapa de calcinación.
- 10 El efluente líquido acuoso nítrico puede contener mayoritariamente nitrato de sodio.
- El campo técnico de la invención puede ser definido de manera general como el de la calcinación de efluentes líquidos, más en particular el sector técnico de la invención puede ser definido como el de la calcinación de efluentes líquidos radiactivos para su vitrificación.
- 15 El procedimiento francés de vitrificación de efluentes líquidos radiactivos incluye dos etapas. La primera etapa es una etapa de calcinación del efluente en el transcurso de la cual se produce un secado y después una desnitrificación de una parte de los nitratos; la segunda etapa es una etapa de vitrificación por disolución en un vidrio de confinamiento del calcinado producido durante la etapa de calcinación.
- 20 La etapa de calcinación se efectúa por lo general en un tubo giratorio calentado por un horno eléctrico. El calcinado sólido se muele por medio de una barra loca dispuesta en el interior del tubo giratorio.
- Durante la calcinación de determinadas soluciones, en particular de soluciones ricas en nitrato de sodio, es decir de soluciones con un alto contenido de sodio en medio nítrico, se puede observar un pegado del calcinado sobre las paredes del tubo giratorio que puede conducir a una obstrucción total del tubo del calcinador.
- 25 La propuesta ha consistido en añadir al efluente un compuesto conocido, no pegajoso, denominado adyuvante de dilución tal como el nitrato de aluminio, para permitir su calcinación evitando la obstrucción del calcinador.
- 30 Pero la cantidad de adyuvante de calcinación, por ejemplo de nitrato de aluminio, que se debe añadir resulta difícil de optimizar. Así, para cada nuevo efluente, se necesitan varios ensayos para determinar las condiciones operativas de calcinación en tubo giratorio caliente que permitan evitar las obstrucciones del tubo. Hay que ajustar, en especial, el calentamiento del horno de calcinación y las cantidades de adyuvante de calcinación, que es diferente del adyuvante de dilución, y que por lo general consiste en azúcar.
- 35 Además, en el caso del nitrato de aluminio, su adición al efluente aumenta la cantidad de vidrio que se va a producir. En efecto, la presencia de alúmina en el vidrio aumenta su temperatura de elaboración y conduce a limitar la tasa de carga de residuos, efluente en el vidrio, para que no se degraden las propiedades de confinamiento de este vidrio.
- 40 El contenido de aluminio en el vidrio no debe por tanto ser demasiado importante, y por lo general está limitado a alrededor de un 15% en masa expresado como Al_2O_3 .
- Existe por tanto una necesidad en relación con lo que antecede, de un procedimiento de tratamiento por calcinación de un efluente acuoso nítrico que contiene compuestos tales como nitratos de metales o metaloides, y otros compuestos, susceptibles de formar óxidos pegajosos durante su calcinación, en el que las condiciones operativas que permitan evitar el pegado del calcinado sobre las paredes del tubo de calcinación puedan ser determinadas de manera simple mediante un número limitado de ensayos de calcinación.
- 45 De manera más precisa, existe una necesidad de un procedimiento en el que la cantidad de adyuvante de dilución que se debe añadir al efluente con anterioridad a la calcinación, pueda ser determinada de manera simple, fiable, por medio de un número reducido de ensayos, permitiendo de ese modo optimizar y reducir al mínimo la cantidad de adyuvante de dilución que se debe añadir al efluente.
- 50 Este procedimiento de tratamiento de un efluente acuoso nítrico por calcinación debe, por supuesto, poder ser llevado a cabo de manera fiable, reproducible, cualquiera que sea el efluente tratado y el adyuvante de dilución utilizado.
- 55 Además, sería igualmente deseable que este procedimiento limite además el aumento de la cantidad de vidrio de confinamiento que se produzca durante la vitrificación del calcinado.
- 60 El objeto de la presente invención es el de proporcionar un procedimiento de tratamiento de un efluente líquido acuoso nítrico que contiene nitratos de metales o de metaloides, comprendiendo este procedimiento una etapa de calcinación del efluente para transformar los nitratos de metales o metaloides en sus óxidos, que responda, entre otros, a las necesidades mencionadas con anterioridad.
- 65 El objeto de la presente invención es también el de proporcionar un procedimiento de ese tipo que no presente los

inconvenientes, limitaciones, defectos y desventajas de los procedimientos de la técnica anterior y que resuelva los problemas de los procedimientos de la técnica anterior, especialmente en lo que concierne a la determinación de los parámetros operativos del procedimiento y a la optimización de la cantidad de adyuvante de dilución que se debe añadir al efluente.

5 Este objeto, y otros más, se han alcanzado, conforme a la invención, por medio de un procedimiento de tratamiento de un efluente líquido acuoso nítrico que contiene nitratos de metales o de metaloides, que comprende una etapa de calcinación del efluente realizada en un tubo giratorio caliente para transformar los nitratos de metales o metaloides en óxidos de metales o metaloides, al menos un compuesto elegido entre los nitratos de metales o de metaloides y los demás compuestos del efluente que conduce, durante la calcinación, a un óxido pegajoso, y un adyuvante de dilución que comprende al menos un nitrato de metal o de metaloide que conduce, durante la calcinación, a un óxido no pegajoso que es añadido al efluente con anterioridad a la etapa de calcinación para proporcionar una mezcla de efluente y de adyuvante de dilución, en el que la mezcla verifica las dos inecuaciones (1) y (2) siguientes:

15 (1)
$$\frac{\text{masa de nitrato de sodio de la mezcla expresada en términos de óxido Na}_2\text{O}}{\text{masa de todos los compuestos de la mezcla expresada en términos de óxidos}} \leq 0,3$$

(2)
$$\frac{\text{masa de todos los compuestos de la mezcla que conducen durante su calcinación a óxidos pegajosos, expresada en términos de óxidos}}{\text{masa de todos los compuestos de la mezcla expresada en términos de óxidos}} \leq 0,35$$

20 En una u otra, o en la dos inecuaciones (1) y (2), en relación con el denominador, la masa de todos los compuestos de la mezcla expresada en términos de óxidos podría ser eventualmente simplificada y reemplazada por la masa de todas las sales de la mezcla, comprendidos los nitratos, expresada en términos de óxidos. El denominador podría ser entonces eventualmente simplificado en las inecuaciones (1) y (2) y sustituido por la masa de los nitratos de la mezcla, expresado en términos de óxidos.

25 Además, en la inecuación (2), en el denominador, la masa de todos los compuestos de la mezcla que conducen durante su calcinación a óxidos pegajosos, expresada en términos de óxidos, podría ser eventualmente simplificada y sustituida por la masa de los nitratos y otros compuestos que conducen durante su calcinación a óxidos pegajosos, expresada en términos de óxidos, puesto que los compuestos pegajosos pueden comprender en general nitratos pegajosos y otros compuestos pegajosos o solamente otros compuestos pegajosos.

30 En la inecuación (2), el numerador podría ser eventualmente simplificado y sustituido por la masa de los nitratos de la mezcla que conducen durante su calcinación a óxidos pegajosos, expresada en términos de óxidos.

35 La forma más simplificada de las dos inecuaciones (1) y (2) es por tanto la siguiente:

(1')
$$\frac{\text{masa de nitrato de sodio de la mezcla expresada en términos de óxido Na}_2\text{O}}{\text{masa de todos los nitratos de la mezcla expresada en términos de óxidos}} \leq 0,3$$

(2')
$$\frac{\text{masa de los nitratos de la mezcla que conducen durante su calcinación a óxidos pegajosos, expresada en términos de óxidos}}{\text{masa de todos los nitratos de la mezcla expresada en términos de óxidos}} \leq 0,35$$

40 Estas dos inecuaciones (1) y (2) o (1') y (2') son de aplicación general, cualquiera que sea en particular el adyuvante de dilución.

45 El procedimiento según la invención está definido fundamentalmente por el hecho de que la adición del adyuvante de dilución elegido entre los nitratos de metales o de metaloides que conducen durante su calcinación a óxidos denominados no pegajosos, está regida por las dos inecuaciones (1) y (2) mencionadas en lo que antecede. Se ha puesto de relieve, de manera sorprendente, según la invención, que cuando el aporte de adyuvante de dilución era tal que se verificaban las dos inecuaciones, entonces la calcinación del efluente era posible sin que se produjera ningún pegado sobre las paredes del aparato de calcinación, ni ninguna obstrucción de este último.

50 La simple aplicación de este criterio tan simple para la adición del adyuvante de dilución, basada en las inecuaciones que anteceden, permite evitar de manera fiable, con seguridad, los fenómenos de pegado de los calcinadores.

55 Un solo ensayo de calcinación, cualquiera que sea el efluente, permite optimizar las características del calcinado especialmente en cuanto a su granulometría, actuando simplemente sobre el calentamiento y su contenido de adyuvante de calcinación que por lo general es azúcar.

Según la invención, se ha podido definir por lo tanto un criterio másico muy simple para determinar el aporte de

adyuvante de dilución, lo que permite minimizar, a priori, con anterioridad a la calcinación, la cantidad de adyuvante que se ha de añadir al efluente para evitar cualquier obstrucción.

5 Este criterio simple, fiable, es de aplicación general cualquiera que sea el efluente tratado que contenga mayoritariamente nitrato de sodio y la naturaleza de los demás compuestos pegajosos y no pegajosos que estén contenidos. Este criterio se aplica igualmente a cualesquiera que sean la naturaleza y el número de los compuestos, añadidos al efluente como adyuvantes de dilución.

10 El adyuvante de dilución comprende nitrato de aluminio y eventualmente al menos un nitrato de metal o de metaloide, conduciendo este (estos) nitrato(s) durante su calcinación a al menos un óxido no pegajoso.

Este al menos un nitrato de metal o de metaloide se elige generalmente entre el nitrato de hierro y los nitratos de tierras raras.

15 La utilización de nitrato de hierro o de nitrato de tierra rara en un adyuvante de dilución añadido a un efluente líquido acuoso nítrico con anterioridad a la calcinación de este efluente no ha sido, hasta el momento, mencionado ni evocado nunca.

20 Entre los nitratos del adyuvante de dilución citados en lo que antecede, se ha obtenido como resultado, de manera increíble, que el nitrato de hierro y los nitratos de tierras raras poseían propiedades de limitación del pegado del calcinado próximas a las del nitrato de aluminio, y que los óxidos procedentes de estos nitratos específicos, que son óxidos denominados "no pegajosos", pueden disolverse igualmente en el vidrio final producido durante la etapa de verificación posterior.

25 La utilización de un adyuvante de dilución que comprenda, con preferencia, en sustitución de una parte del nitrato de aluminio, un nitrato elegido entre el nitrato de hierro y los nitratos de tierras raras permite evitar la obstrucción del tubo del aparato de calcinación durante la calcinación de efluentes que generan óxidos muy pegajosos, tales como las soluciones de gran contenido en sodio, todo ello minimizando el aumento de la cantidad de vidrio de confinamiento que se va a producir durante la etapa de vitrificación que sigue generalmente a la calcinación.

30 Se puede decir que, de manera sorprendente, el nitrato de hierro y los nitratos de tierras raras presentan todas las excelentes propiedades del nitrato de aluminio en cuanto a su capacidad de limitar el pegado del calcinado, y por lo tanto para evitar la obstrucción del tubo de calcinación, todo ello permitiendo aumentar el índice de la carga de desechos y por lo tanto limitar la cantidad de vidrio que se va a producir.

35 Las limitaciones impuestas sobre la formulación de vidrio por los adyuvantes de dilución preferidos según la invención, que comprenden un nitrato específico elegido entre el nitrato de hierro y los nitratos de tierras raras, se reducen considerablemente con relación a los adyuvantes de dilución constituidos únicamente por nitrato de aluminio debido al aporte más bajo de aluminio.

40 Los nitratos de hierro y de tierras raras aportan por lo tanto una ventaja suplementaria durante la vitrificación, que viene a sumarse a los efectos y ventajas debidos a la aplicación conforme al procedimiento de la invención de los criterios (1) y (2) definidos con anterioridad.

45 Los nitratos de tierras raras son el nitrato de lantano, el nitrato de cerio, el nitrato de praseodimio, y el nitrato de neodimio.

El adyuvante de dilución podrá así comprender nitrato de aluminio y eventualmente al menos otro nitrato elegido entre el nitrato de hierro, el nitrato de lantano, el nitrato de cerio, el nitrato de praseodimio y el nitrato de neodimio.

50 La cantidad respectiva de cada uno de los nitratos es libre, desde el punto de vista de su eficacia, para impedir el pegado del calcinado en el tubo y puede por tanto ser ajustada en función de su impacto sobre las propiedades del vidrio de confinamiento preparado en una etapa posterior de vitrificación.

55 La cantidad de adyuvante de dilución añadida al efluente líquido se determina aplicando las dos inecuaciones (1) y (2).

El efluente es una solución nítrica que contiene en general, mayoritariamente, nitrato de sodio y otros constituyentes tales como nitratos (comprendidos los nitratos contenidos en el adyuvante de dilución).

60 El efluente puede asimismo contener compuestos "pegajosos" o "no pegajosos" que no son nitratos, generalmente presentes en forma de sales, tales como el ácido fosfomolibdénico que es un compuesto denominado "pegajoso".

65 El procedimiento según la invención permite la calcinación sin obstrucción de todas las salidas de efluentes, cualquiera que sea su naturaleza, y la naturaleza de los nitratos y de los nitratos pegajosos que se encuentren contenidos.

5 El efluente líquido tratado por el procedimiento según la invención contiene al menos un compuesto tal como un nitrato de metal o de metaloide que conduce durante la calcinación a un óxido denominado "pegajoso", y/o al menos otro compuesto que no es un nitrato de ese tipo que conduzca durante la calcinación a un óxido de los llamados "pegajosos".

En la presente descripción, se utilizan los términos "compuestos pegajosos", "óxidos pegajosos" o bien "nitratos pegajosos".

10 Se entiende por "compuestos pegajosos", "nitratos pegajosos" u "óxidos pegajosos", los compuestos, óxidos o nitratos que se sabe que se pegan a las paredes de los aparatos de calcinación, "calcinadores", y que inducen fenómenos de obstrucción de estos calcinadores.

15 Los términos "compuesto pegajoso", "óxido pegajoso", "nitrato pegajoso", son términos utilizados habitualmente en este sector de la técnica, los cuales tienen un significado bien establecido, que como sabe el experto en la materia no presentan ninguna ambigüedad para este último.

20 Así, el (o los) compuesto(s) tal(es) como el (o los) nitrato(s) y/o el (o los) otro(s) compuesto(s) que conduce(n) durante su calcinación a un (varios) óxido(s) pegajoso(s) podrá(n) ser el nitrato de sodio, el ácido fosfomolibdénico o incluso el nitrato de boro o mezclas de los mismos.

25 El contenido de este (o estos) compuesto(s) tal(es) como el (o los) nitrato(s) "pegajoso(s)" y/u otros compuestos "pegajosos" en el efluente, expresados en óxidos, con relación a la masa total de nitratos contenidos en el efluente, expresados también en óxidos, es por lo general superior a un 35% en masa, o superior a un 30% en masa para el nitrato de sodio expresado en óxidos.

30 En lugar de la masa total de nitratos contenidos en el efluente, expresada en óxidos, se podría usar eventualmente, de manera más precisa, la masa total de sales (comprendidos los nitratos) contenidas en el efluente, expresada en óxidos.

El procedimiento según la invención permite en particular la calcinación de efluentes que presentan un contenido elevado en compuestos tales como nitratos y otros compuestos llamados "pegajosos", a saber superior a un 35% en masa para el conjunto de nitratos "pegajosos", o superior a un 30% en masa para el nitrato de sodio.

35 De manera particularmente ventajosa, el procedimiento según la invención permite la calcinación de soluciones con un fuerte contenido en sodio que son muy pegajosas.

40 Mediante "fuerte contenido en sodio", de manera más precisa en nitrato de sodio, se entiende en general que el efluente tiene un contenido en nitrato de sodio, expresado en óxido de sodio, con relación a la masa total de nitratos (o eventualmente, de manera más precisa, con relación a la masa total de sales) contenidos en el efluente, expresado en óxidos, superior al 30% en masa, con preferencia superior al 50% en masa.

45 Respetando las inecuaciones mencionadas en lo que antecede, en la mezcla formada tras la adición del adyuvante de dilución al efluente que se va a calcinar, y siendo de hecho evitados los problemas de obstrucción, un solo ensayo de calcinación permite optimizar las características del calcinado jugando con el calentamiento de las diferentes zonas del calcinador, con el contenido de adyuvante de calcinación (en general) y con la velocidad de rotación del tubo del calcinador.

50 Las condiciones de esta calcinación, dejando aparte el hecho de que se evita cualquier obstrucción, no son modificadas fundamentalmente por el hecho de que la adición de adyuvante de dilución deba satisfacer los criterios añadidos por las inecuaciones (1) y (2).

55 Las condiciones de la calcinación son en general las siguientes: temperatura alcanzada por el calcinado de alrededor de 400 °C.

Esta etapa de calcinación se realiza en general en un tubo giratorio calentado con preferencia hasta la temperatura deseada indicada en lo que antecede, por ejemplo, mediante un horno eléctrico con varias zonas de calentamiento independientes.

60 Las zonas de calentamiento están dedicadas, más particularmente, unas a la evaporación y otras a la calcinación. Las zonas de calcinación permiten calentar el calcinado a la temperatura de 400 °C.

65 En otros términos, la etapa de calcinación se realiza a una temperatura de calcinado a la salida del horno de aproximadamente 400 °C.

La velocidad de rotación del tubo, la adición del adyuvante de calcinación y la presencia de una barra loca, permiten

dividir el calcinado sólido de modo que éste pueda reaccionar en buenas condiciones en la unidad de vitrificación.

El procedimiento de tratamiento según la invención comprende en general, tras la etapa de calcinación, una etapa de vitrificación del calcinado obtenido durante esta etapa de calcinación. Esta etapa de vitrificación consiste en una reacción entre el calcinado y un sinterizado de vidrio (vidrio preformado) para obtener un vidrio de confinamiento.

En otros términos, tras la etapa de calcinación, se efectúa una etapa de vitrificación que consiste en elaborar un vidrio de confinamiento a partir de la fusión del calcinado procedente de la etapa de calcinación con el sinterizado de vidrio.

Según se ha precisado ya en lo que antecede, la utilización con preferencia en el adyuvante de dilución de nitratos específicos de hierro y de tierras raras, permite además de manera ventajosa relajar las limitaciones en cuanto a la formulación del vidrio. En particular, se puede incorporar una proporción superior de efluente en el vidrio cuando el calcinado ha sido obtenido utilizando el adyuvante de dilución según la invención en lugar de con un adyuvante de dilución constituido únicamente por nitrato de aluminio.

En otros términos, la tasa final de limitación sobre la tasa de incorporación de efluentes en el vidrio, debido al nitrato de aluminio, se ha suprimido, y la tasa de incorporación se ha incrementado apreciablemente y pasa, por ejemplo, de un 13% en masa de óxidos a un 18% en masa de óxidos con respecto a la masa total de vidrio.

Además, el importante aporte de aluminio en el caso de un adyuvante de dilución que esté constituido únicamente por nitrato de aluminio, tiene tendencia a hacer que se endurezca el calcinado y tiene como consecuencia provocar un descenso en la reactividad entre el calcinado y el sinterizado de vidrio en el horno de vitrificación.

Por el contrario, la adición de hierro hace que el calcinado sea más friable, y por tanto más fácil de vitrificar.

La vitrificación consiste en una reacción de fusión entre el calcinado y el sinterizado de vidrio para formar un vidrio de confinamiento. Ésta se realiza en dos tipos de hornos: los hornos de inducción indirecta, que consisten en calentar por medio de cuatro inductores un recipiente metálico en el que se ha introducido la mezcla de sinterizado/calcinado, y los hornos de inducción directa que consisten en calentar el vidrio por medio de un inductor a través de una estructura refrigerada (crisol frío) que deja pasar una parte del campo electromagnético, y en la que se introduce, de forma continuada, la mezcla de sinterizado/calcinado.

La invención va a ser descrita ahora con referencia a los ejemplos que siguen, proporcionados a título ilustrativo y no limitativo.

Ejemplo 1

En este ejemplo se describe la calcinación de un efluente que contiene un fuerte contenido en nitrato de sodio.

La composición de este efluente (residuo) se proporciona en la tabla 1, estando esta composición expresada en % másico de los óxidos correspondientes a las sales contenidas en el efluente, que son nitratos.

El porcentaje de óxidos se ha expresado en relación con la masa total de óxidos correspondiente a las sales contenidas en el efluente.

El efluente descrito en la tabla 1 que sigue, está muy cargado principalmente de sodio y por consiguiente es muy pegajoso.

Según la invención, en la solución de mezcla del efluente (del residuo) con el adyuvante de dilución (cualquiera que sea), se deben verificar las dos inecuaciones siguientes:

$$(1) \frac{\text{masa de nitrato de sodio de la mezcla expresada en términos de óxido Na}_2\text{O}}{\text{masa de todos los compuestos de la mezcla tales como nitratos expresada en términos de óxidos}} \leq 0,3$$

$$(2) \frac{\text{masa de todos los compuestos de la mezcla tales como nitratos que conducen durante su calcinación a óxidos pegajosos, expresada en términos de óxidos}}{\text{masa de todos los compuestos de la mezcla expresada en términos de óxidos}} \leq 0,35$$

o de manera más simple:

$$\frac{\text{masa de Na}_2\text{O}}{\text{masa de todos los óxidos de la mezcla}} \leq 0,3 \quad (1)$$

$$\frac{\text{masa de óxidos pegajosos}}{\text{masa de todos los óxidos de la mezcla}} \leq 0,35 \quad (2)$$

La aplicación del criterio de calcinación al efluente particular descrito en la Tabla 1, se expresa mediante:

$$5 \quad \frac{\text{masa de Na}_2\text{O}}{\text{masa de todos los óxidos de la mezcla}} \leq 0,3 \quad (1)$$

$$\frac{\text{suma de masas de Na}_2\text{O, de MoO}_3 \text{ y de B}_2\text{O}_3}{\text{masa de todos los óxidos de la mezcla}} \leq 0,35 \quad (2)$$

10 En efecto, el experto en la materia identifica fácilmente los óxidos pegajosos (o de manera más precisa, los óxidos pegajosos que son generados por la calcinación de los nitratos o de otros compuestos que se encuentren en el efluente) de este efluente, que son Na_2O , MoO_3 y B_2O_3 .

Para este efluente, la segunda inecuación es la más vinculante.

15 Si se sitúa en el límite del dominio definido por la inecuación (2), la proporción de efluente líquido (solución) expresada en óxidos, en la mezcla de efluente líquido será como máximo un 51,27% en masa, y todo esto con cualquiera que sea el adyuvante utilizado. En efecto, la inecuación (2) da para este efluente:

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

20 representando x la masa de adyuvante de dilución añadida, expresada en óxido, es decir:

$$68,27 \leq 35 + 0,35x, \text{ y por lo tanto } x \geq 95,05$$

25 Se deduce que la proporción máxima de efluente líquido (solución) en la mezcla será por tanto de:

$$\frac{100}{95,05 + 100} = 0,5127$$

es decir, un 51,27%.

30 En consecuencia, en vista de los cálculos que anteceden, se añade al efluente de la Tabla 1 un adyuvante (adyuvante 1) que está constituido por el 100% en masa de nitrato de aluminio expresado en óxido Al_2O_3 , a razón de un 95,05% en masa de adyuvante expresado en óxido para un 100% en masa de efluente expresado en % en masa de los óxidos correspondientes a las sales contenidas en el efluente. Se debe apreciar que la cantidad de adyuvante ha sido minimizada gracias a la aplicación de los criterios según la invención.

Las condiciones de la calcinación son las siguientes:

40 Calcinador de cuatro zonas de calentamiento independientes, la temperatura alcanzada por el calcinado es de aproximadamente 400 °C, la velocidad de rotación del tubo giratorio que contiene la barra loca es de 20 rpm, y el contenido de adyuvante de calcinación es de 40 g/l de la mezcla del efluente con el adyuvante de dilución.

No se observa ningún pegado sobre las paredes ni ninguna obstrucción del calcinador.

45 **Ejemplo 2**

En este ejemplo, se realiza la calcinación del mismo efluente que el del ejemplo 1 y que se describe en la tabla 1.

50 Se añade a este efluente un adyuvante (adyuvante 2) preferido según la invención, que está constituido por un 75% en masa de nitrato de aluminio expresado en óxido Al_2O_3 y un 25% en masa de nitrato de hierro expresado en óxido Fe_2O_3 . Este adyuvante se añade en una misma cantidad que el adyuvante 1 determinado por los mismos cálculos en base a los criterios según la invención.

55 De ese modo, se añade un 95,05% en masa de adyuvante expresado en óxidos para el 100% en masa de efluente (residuo) expresado en % en masa de los óxidos correspondientes a las sales contenidas en el efluente.

Las condiciones de la calcinación son las mismas que las del ejemplo 1.

No se observa ningún pegado sobre las paredes ni ninguna obstrucción del calcinador.

Tabla 1

Compuesto	Residuo (% en masa)	Adyuvante 1 (% en masa)	Adyuvante 2 (% en masa)
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 ₃	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		

Ejemplo 3

5 En este ejemplo, se procede a la vitrificación del calcinado obtenido en el ejemplo 1. Recuérdese que el calcinado ha sido preparado utilizando un adyuvante (“adyuvante nº 1”) constituido únicamente por nitrato de aluminio.

10 El dominio de composición del vidrio que hemos sido capaces de desarrollar impone un contenido máximo de alúmina de un 13% en masa en el vidrio.

El vidrio se ha elaborado a partir del calcinado y de un sinterizado de vidrio que contiene el 1% en masa de alúmina. La vitrificación ha sido realizada en crisol frío a 1.230 °C.

Ejemplo 4

20 En este ejemplo, se procede a la vitrificación del calcinado obtenido en el ejemplo 2. Recuérdese que este calcinado ha sido preparado utilizando un adyuvante preferido (“adyuvante nº 2”) constituido por el 75% en masa de sal de aluminio y un 25% en masa de sal de hierro.

Se ha determinado que la tasa de incorporación máxima del residuo inicial (por tanto antes de la mezcla) está limitada al 12,9% en masa del vidrio en el ejemplo 3, mientras que en el presente ejemplo 4 la tasa de incorporación máxima es de un 17,3%.

25 Además, el aporte importante de aluminio por parte del adyuvante nº 1 tiene tendencia a hacer que se endurezca el calcinado y tiene como consecuencia provocar una ligera bajada de la reactividad entre el calcinado y el sinterizado de vidrio en el horno de vitrificación.

30 Por el contrario, el aporte de hierro con el adyuvante nº 2 según la invención, hace que el calcinado sea más friable y por tanto más fácil de vitrificar.

Ejemplo 5

35 En este ejemplo, se describe la calcinación de un efluente constituido por el 100% de nitrato de sodio descrito en la tabla 2.

Según una primera manipulación, se añade a este efluente un adyuvante (adyuvante 1) de la técnica anterior que está constituido por el 100% en masa de nitrato de aluminio expresado en óxido Al₂O₃.

ES 2 414 161 T3

Según una segunda manipulación, el calcinado del nitrato de sodio se realiza con un adyuvante (adyuvante 3) según la invención, en el que una parte del nitrato de aluminio es sustituida por nitratos de lantano, de cerio, de neodimio y de praseodimio.

- 5 Para los dos casos, el contenido de adyuvante de dilución viene dado por la inequación (1) que conduce a:

$$\frac{100}{100+x} \leq 0,3$$

- 10 representando x la masa de adyuvante de dilución añadida, expresada en óxido, es decir:

$$100 \leq 30 + 0,3x, \text{ y por lo tanto } x \geq 233,33$$

- 15 El contenido mínimo de adyuvante de dilución a añadir a este efluente, constituido únicamente por nitrato de sodio expresado en masa de óxido total, representa el 70% en la mezcla del efluente con el adyuvante de dilución.

Las condiciones de la calcinación son las siguientes:

- 20 Calcinador de dos zonas de calentamiento independientes, la temperatura alcanzada por el calcinado es de alrededor de 400 °C, la velocidad de rotación del tubo giratorio que contiene la barra loca es de 35 rpm, y el contenido de adyuvante de calcinación es de 20 g/l de la mezcla del efluente con el adyuvante de dilución.

Tabla 2

	Efluente (%)	Adyuvante 1 (%)	Adyuvante 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

REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento de tratamiento de un efluente líquido acuoso nítrico que contiene nitratos de metales o de
 10 metaloides, que comprende una etapa de calcinación del efluente realizada en un tubo giratorio caliente para
 transformar los nitratos de metales o de metaloides en óxidos de los metales o metaloides, al menos un compuesto
 elegido entre los nitratos de metales o de metaloides y los otros compuestos del efluente que conduce durante la
 calcinación a un óxido pegajoso, y un adyuvante de dilución que comprende al menos un nitrato de metal o de
 metaloide que conduce durante la calcinación a un óxido no pegajoso que es añadido al efluente con anterioridad a
 la etapa de calcinación para obtener una mezcla de efluente y adyuvante de dilución, en el que la mezcla verifica las
 dos inequaciones (1) y (2) siguientes:

$$(1) \frac{\text{masa de nitrato de sodio de la mezcla expresada en términos de óxido Na}_2\text{O}}{\text{masa de todos los compuestos de la mezcla expresada en términos de óxidos}} \leq 0,3$$

$$(2) \frac{\text{masa de todos los compuestos de la mezcla que conducen durante su calcinación a óxidos pegajosos, expresada en términos de óxidos}}{\text{masa de todos los compuestos de la mezcla expresada en términos de óxidos}} \leq 0,35$$

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el adyuvante de dilución comprende nitrato de aluminio y
 eventualmente al menos otro nitrato elegido entre el nitrato de hierro y los nitratos de tierras raras.

20 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, en el que el adyuvante de dilución comprende nitrato de aluminio y
 eventualmente al menos otro nitrato elegido entre el nitrato de hierro, el nitrato de lantano, el nitrato de cerio, el
 nitrato de praseodimio y el nitrato de neodimio.

25 4.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el al menos un compuesto que
 conduce durante la calcinación a un (varios) óxido(s) pegajoso(s) se elige(n) entre el nitrato de sodio, el ácido
 fosfomolibdénico, el nitrato de boro y sus mezclas.

30 5.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el contenido de nitrato(s) y de
 otro(s) compuesto(s) que conduce(n) durante la calcinación a un óxido pegajoso, expresado(s) en óxido, con
 relación a la masa total de sales contenidas en el efluente, expresadas en óxido, es superior a un 35% en masa.

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, en el que el efluente tiene un contenido en nitrato de sodio, expresado
 en óxido de sodio Na_2O , con relación a la masa total de las sales contenidas en el efluente, expresada en óxido,
 superior a un 30% en masa.

35 7.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa de calcinación se
 realiza a una temperatura que conduce a una temperatura de calcinado a la salida del horno de alrededor de 400 °C.

40 8.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que tras la etapa de calcinación se
 realiza una etapa de vitrificación que consiste en elaborar un vidrio de confinamiento a partir de la fusión del
 calcinado procedente de la etapa de calcinación con el sinterizado de vidrio.