NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO (11) **303553** (13) B1

(51) Int Cl[6] G 01 N 27/416, G 05 D 21/02
// B 01 D 53/34

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19910171	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	15.01.1991		
(24) Løpedag	15.01.1991	(85) Videreføringsdag	
(41) Alm. tilgj.	18.07.1991	(30) Prioritet	17.01.1990, SE, 9000166
(45) Meddelt dato	27.07.1998		

(73) Patenthaver Eka Nobel AB, S-445 80 Bohus, SE
(72) Oppfinner Ivan Dalin, Kungälv, SE
Troy Berglind, Nol, SE
(74) Fullmektig Oslo Patentkontor AS, 0306 Oslo

(54) Benevnelse **Fremgangsmåte ved redoks-regulering**

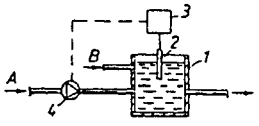
(56) Anførte publikasjoner EP A3 267166, GB A 2000196

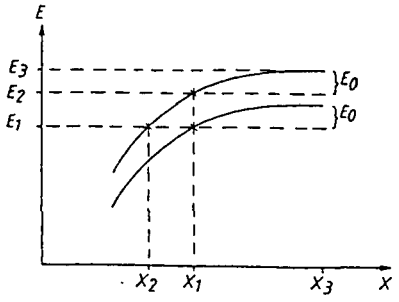
(57) Sammendrag

Fremgangsmåte for å opprettholde en viss konsentrasjon av en forbindelse A i en vandig løsning der det fortløpende forbrukes og der redokspotensialet E i løsningen i det minste innen det anvendte konsentrasjonsintervallet approksimativt følger ligningen :

$$E = G + F(x)$$

der x er konsentrasjonen av A, F er en funksjon av x hvis deriverte dE/dx går mot null ved høye verdier av x, og G stort sett er upåvirket av x men påvirkes av andre parametre som pH, temperatur o.l. Tilsetningen av A reguleres slik at en børverdi i redokspotensialet opprettholdes. Børverdien bestemmes ved at tilsetningen av A økes eller minskes på en forutbestemt måte, hvorefter redokspotensialet måles og den målte verdien brukes for å beregne børverdien.





Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte av den art som er angitt i krav 1's ingress for å opprettholde en viss konsentrasjon av en forbindelse i en vandig løsning, og der redokspotensialet utgjør en funksjon av forbindelsens konsentrasjon. Forbindelsen tilsettes slik at en bør-verdi for redokspotensialet opprettholdes.

Det er allment kjent å benytte måling av redokspotensialet i vandige løsninger ved analyser, samt for å undersøke kjemiske reaksjonsforløp (se f.eks. Ullmann "Encyllopaedi der technischen Chemie", 4. utg., bind 3, s. 261-262, bind 4, side 926-929). Målingen skjer oftest som potensialet mellom en inert elektrode, f.eks. platina, og en referanseelektrode, f.eks. kalomel (Hg, $HgCl_2$, KCl) eller sølv/sølvklorid. Redokspotensialene i en vandig løsning utgjør et mål på de inngående komponentenes h.h.v. reduksjonsevne og oksidasjonsevne i forhold til referanseelektroden. Det målte potensialet er avhengig av konsentrasjonene av h.h.v. oksiderende og reduserende forbindelser i løsningen og sammenhengen er vanligvis logaritmisk. Det har vist seg at sammenhengen mellom redokspotensialet E og konsentrasjonen x av et oksidasjons- eller reduksjonsmiddel oftest approksimativt følger ligningen under :

$$E = G + F(x) \qquad (I)$$

F(x) er en funksjon og kan oftest skrives som $T \cdot k \cdot \ln x$, der k er en konstant og T er abs. temperatur. Den deriverte dF/dx blir dermed $T \cdot k/x$, hvis verdi asymptotisk går mot 0 ved høye verdier for x. G er uavhengig av x men påvirkes av andre parametre som temperatur og konsentrasjoner av andre inngående komponenter. G påvirkes oftest betydelig av løsningens pH-verdi.

FIg. 1 viser redokspotensialet som funksjon av innholdet av hydrogenperoksid i 20 % salpetersyre.

Fig. 2 viser redokspotensialet som funksjon av innholdet

av hypokloittioner i vann ved pH 10.

Fig. 3 viser redokspotensialet som funksjon av innholdet av natriumsulfitt i vann ved pH 9.5.

I samtlige tilfeller er det brukt en platina og en sølv/sølvklorid-elektrode ved målingene. Figurene viser at kurvene flater ut ved høye konsentrasjoner. Det finnes også en lang rekke andre systemer som har redokskurver med lignende utseende som f.eks. kromsyre, permanganat i sur løsning og hydrazin ved høy pH.

Redoksmåling for prosesskontroll har ikke fått så stor praktisk anvendelse, fordi redokskurvene, som tidligere nevnt, påvirkes av så mange andre faktorer i tillegg til konsentrasjonene som er det vesentligste å kontrollere. Det er sikkert mulig å kompensere for forandringer i temperatur og pH, men i praksis er det ofte vanskelig å utføre korrekte pH-målinger, spesielt i partikkelholdige løsninger, sterkt sure eller sterkt basiske løsninger. Den målte verdien påvirkes også av at de anvendte måleelektrodene forandres med tiden f.eks. ved at det dannes belegg.

GB-A-1280412 forslår redoksregulering ved regenerering av kobberkloridløsninger for etsing. Problemet med redokskurvenes forskyvninger berøres ikke.

Fra GB A-2000196 er kjent å kontrollere sammensetningen for en beisoppløsning for rustfritt stål, hvor stålet beises med en jern-III-sulfatflussyreoppløsning hvis redokspotensial holdes innen et forhåndsbestemt område ved tilsetning av hydrogenperoksid og svovelsyre til beiseoppløsningen.

Fra EP-A3-267166 er det dessuten kjent å styre tilsetningen av hydrogenperoksid til en salpetersyreløsning, slik at bør-verdien i redokspotensialet opprettholdes. I løs-

ningen forbrukes hydrogenperoksid ved at HNO_2 i løsningen oksidere til HNO_3, noe som forhindrer dannelse av nitrøse gasser. Tilsetningen av hydrogenperoksid reguleres slik at utslippene av NO_x, dvs. NO og NO_2, blir så lave som mulig uten at det forbrukes unødig mye hydrogenperoksid. Redoks-systemet karakteriseres ved at potensialkurven oppviser et meget distinkt maksimum når konsentrasjonen av H_2O_2 er lik null, noe som utnyttes ved reguleringen. Ettersom kurven ved maksimum er så bratt, gir en usikkerhet i redok-spotensialet kun opphav til en neglisjerbar feil i H_2O_2-konsentrasjonen. Derfor innebærer ikke forskyvninger av kurven, på grunn av pH, temperatur eller lignende, noe større problem. Den beskrevne teknikken fungerer godt i mange sammenhenger, som f.eks. ved behandling av beisebad i metallindustrien. Det nevnte patentskriftet gir imidlertid ingen løsning på problemet med å stille inn og holde over lengre tid en konstant H_2O_2-konsentrasjon utenfor det bratte området på redokskurven, der en liten feil i redok-spotensialet gir opphav til en stor feil i konsentrasjonen.

Foreliggende oppfinnelse bygger på innsikten i at i et system som følger den gitte ligningen (I), blir forskjellige kurver for forskjellige konstante verdier av G parallelle. Den deriverte dE/dx er derfor uavhengig av verdien av G. I mange tilfeller er variasjonene av faktorene som påvirker konsentrasjonen av x mye raskere enn variasjonene i de forhold som påvirker G. I det korte tidsperspektivet kan derfor ofte G betraktes som konstant, og dermed er det tilstrekkelig å kontinuerlig regulere konsentrasjonen av x. Med tiden forandres imidlertid G, hvorved redokskurven parallellforskyves oppover eller nedover. Dermed vil det stille seg inn en feilaktig verdi av x om ikke bør-verdien forandres, noe som hittil ikke har kunnet gjøres på en enkel og grei måte.

Foreliggende oppfinnelse frembringer en løsning på dette

problemet ved en fremgangsmåte for å opprettholde en viss konsentrasjon av en forbindelse A i en vandig løsning der det fortløpende forbrukes og der redokspotensialet E i løsningen i det minste innen det benyttede konsentrasjons-
5 intervallet approksimativt følger ligningen :

$$E = G + F(x)$$

der x er konsentrasjonen av A, F er en funksjon av x hvis deriverte dF/dx går mot null ved høye verdier av x og G er stort sett uavhengig av x, men påvirkes av andre parametre
10 som f.eks. pH, temperatur eller lignende. Oppfinnelsen kjennetegnes ved det som er angitt i krav 1's karakteriserende del, ytterligere trekk fremgår av kravene 2-9.

Oppfinnelsens prinsipp anskueliggjøres i fig. 4 og 5. FIg.
15 4 viser et prinsippskjema for en kontinuerlig prosess der en forbindelse A er tilstedeværende i en vandig løsning ved konsentrasjonen x i en beholder (1). Løsningens redokspotensiale E er avhengig av x i henhold til kurvene i fig. 5, som i det minste innen det anvendte konsentrasjon-
20 sintervallet approksimativt tilfredsstiller ligningen (I), der F er en funksjon hvis deriverte dF/dx går mot null ved høye verdier av x. De forskjellige kurvene som er trukket opp viser forskjellige verdier av G, som stort sett er uavhengig av x, men påvirkes av andre parametre som pH,
25 temperatur, aldring av måleeleketroden o.l. En forutsetning for oppfinnelsen er at kurvene stort sett er parallelle innen det konsentrasjonsområdet som anvendes, hvilket de er om de over nevnte forutsetningene er oppfylt. I løsningen reagerer A med en annen forbindelse B, hvis
30 tilførsel ikke er konstant. Det er ikke ønskelig at noe B følger med i utløpet samtidig som tilførselen av A bør minimaliseres. Dette erholdes om konsentrasjonen x holdes konstant ved x_1 ved at tilførselen av A reguleres slik at det opprettholdes en passende bør-verdi for redokspotensi-
35 alet E_1. Dette kan lett erholdes med et potentiometer (2) koblet til en regulator (3) av kjent type, som f.eks. en PID-regulator, som styrer en regulerbar pumpe (4) eller en

reguleringsventil (ikke vist). Redoksfunksjonen følger dermed den nederste av de to kurvene. Etter en viss tid har forholdene endret seg slik at G antar en annen verdi og redoksfunksjonene følger den øvre kurven. Ettersom regulatoren fortsatt sørger for at bør-verdien E_1 opprettholdes, vil konsentrasjonen x feilaktig stille seg inn på x_2, hvilken konsentrasjon er for lav for at alt B skal reagere. For at prosessen skal fungere på en ønsket måte må derfor bør-verdien endres til E_2 ved anvendelse av metoden beskrevet over.

Det må dog fremholdes at oppfinnelsen ikke er begrenset til kjemiske prosesser av den over angitte typen. Således kan A forbrukes på en annen måte enn ved kjemisk reaksjon med en annen forbindelse. Det er mulig at det nedbrytes av seg selv, f.eks. ved en katalytisk prosess eller at det gjennomgår en fysikalsk prosess. Det er også tilfeldig hvilke faktorer som styrer variasjonene av forbruket av A. De eneste forutsetningene er at A forbrukes og at dets konsentrasjon påvirker løsningens redokspotensiale i henhold til det tidligere angitte forhold. Systemet kan heller ikke være altfor langsomt. Det er imidlertid ikke nødvendig at sammenhengen er eksakt, men oppfinnelsen kan utøves så lenge avvikene ikke er større enn at prosessen ikke påvirkes altfor mye av de små feilaktigheter som oppstår i reguleringen. Oppfinnelsen er spesielt fordelaktig ved oksidasjons- eller reduksjonsprosesser der det må opprettholdes forholdsvis høye konsentrasjoner av reduksjons- eller oksidasjonsmiddelet i vannløsningen.

Justeringer av bør-verdien ved foreliggende oppfinnelse gjøres etter behov, dvs. når det viser seg at prosessen ikke lenger drives optimalt, hvilket f.eks. kan fremkomme ved analyser av den utgående produktstrømmen. I mange tilfeller er det allikevel fullt ut tilstrekkelig at bør-verdijusteringene skjer i henhold til et ferdig tidsskjema, f.eks. hvert 30. minutt eller en gang hver eller

annenhver time, avhengig av hvor stabil prosessen er. Det er også fullt mulig med uregelmessige skjemaer hvor det tas hensyn til ytre omstendigheter.

Hver gang bør-verdien skal bestemmes, økes eller minskes tilførselen av A på en forutbestemt måte, hvorefter redokspotensialet måles og den målte verdien anvendes for å beregne bør-verdien. Fortrinnsvis gjøres den forutbestemte økningen eller reduksjonen av A-tilsetningen samt potensialmålingen i en begrenset del av løsningen, f.eks. i en målekrets med sirkulerende væske.

En foretrukket måte å gjennomføre børverdibestemmelsen på er ved å tilsette en forutbestemt overskuddsmengde av A utover den kontinuerlige tilførselen som styres av redoksreguleringen, dvs. en forutbestemt tilfeldig økning av tilførselen. Ved hvert tilfelle bør-verdien skal bestemmes, gjøres således endinger av A-tilsetningen i form av en forutbestemt tilfeldig økning som er tilstrekkelig stor til at redokspotensialfunksjonenes deriverte dE/dx ved den konsentrasjonen som blir umiddelbart etter tilsetningen med sikkerhet har en verdi som ligger forholdsvis nær null, hvoretter redokspotensialet måles og adderes eller subtraheres med et kjent tall for å danne bør-verdien. Med referanse til fig. 5 velges overskuddstilsetningen slik at konsentrasjonen av A umiddelbart etter tilsetningen blir minst x_3, hvilket tilsvarer redokspotensialet E_3. Den nye bør-verdien beregnes fra det målte potensialet ved subtraksjonen $E_3 - E_0 = E_2$. Verdien på korreksjonskonstanten E_0 er den samme for alle kurver med ulike verdier av G, og er kjent om kurven for minst en verdi av G er kjent. Eksperimentell bestemmelse av en redokskurve byr ikke på noen problemer for en fagmann. E_0 kan betraktes som forskjellen i redokspotensiale når det foreligger et stort overskudd av A, og potensialet ved den konsentrasjonen som utgjør prosessens ønskede driftspunkt. Dersom kurven er vendt andre veien, som i fig. 1 og 3, skal korreksjonsfak-

toren istedet adderes. Ettersom kurven er forholdsvis flat ved x_3, dvs. den deriverte dE/dx ligger forholdsvis nær null, gir en usikkerhet i konsentrasjonen opphav til en feil i den justerte bør-verdien som er så liten at den kan glemmes i de fleste prosesstekniske sammenhenger. Overskuddstilsetningen av A bør være tilstrekkelig stor slik at den deriverte dE/dx ved den konsentrasjonen som blir umiddelbart etter tilsetningen med sikkerhet har en verdi som ligger forholdsvis nær null. Passende størrelse på tilsetningen avhenger av hvor flat kurven er i det aktuelle konsentrasjonsområdet og hvor store variasjoner av konsentrasjonen av A som kan tillates. En stor overskuddstilsetning gir en mer eksakt bør-verdi men øker utløpet av A. Utløpet ved bør-verdibestemmelsen kan imidlertid reduseres ved at potensialmålingene gjøres i en begrenset mengde av løsningen, som f.eks. i en målekrets med sirkulerende væske. Overskuddstilsetningene behøver dermed kun skje i målekretsen, f.eks. ved hjelp av en separat doseringspumpe. Denne metoden er også fordelaktig ved prosesser som er følsomme for overskudd av A. Hvor stor tilsetningsøkning som kreves for å gi en viss konsentrasjon bestemmes passende eksperimentelt i den aktuelle prosessen. Metoden som er beskrevet over for børverdibestemmelser er meget enkel å gjennomføre både manuelt eller ved hjelp av en prosessdatamaskin av velkjent type.

En annen foretrukket fremgangsmåte for børverdibestemmelse er å utnyttet at den deriverte av redoksfunksjonene for en viss konsentrasjon er konstant og i hovedsak upåvirket av de øvrige forhold, dvs. verdien av G. Således utføres juseteringen ved at tilsetningen av A økes eller minskes med en forutbestemt mengde, fortrinnsvis økes og fortrinnsvis i løpet av en bestemt tid, hvoretter forholdet mellom forandringen av det målte potensialet og endringen av tilsetningen av A beregnes. Dette forholdet utgjør en god approksimasjon av en verdi som er proporsjonal med funksjonens deriverte i det aktuelle punktet. Forholdet

sammenlignes med en kjent verdi, hvilken sammenligning ligger til grunn for beregningen av bør-verdien. Med andre ord sammenlignes denne verdien med tilsvarende forhold ved den konsentrasjon av A som det er ønskelig å opprettholde, hvilket forhold forutsettes å være kjent. Ønskelig verdi på forholdet kan lett bestemmes eksperimentelt for en gitt prosess ved å utføre en forutbestemt endring i tilsetningen ved et tilfelle hvor konsentrasjonen av A er den ønskede, hvilket vil bli illustrert i eksempel 2. Med utgangspunkt i sammenligningen økes eller minskes bør-verdien, hvoretter fremgangsmåten gjentas til det målte forholdet overensstemmer med den ønskelige. Selv i denne utførelsesformen beregnes således bør-verdien ved å anvende en verdi til redokspotensialet som måles etter en forutbestemt endring av A-tilsetningen. Endringen av A-tilsetningen bør være tilstrekkelig stor og tiden tilstrekkelig liten for at beregningen av den deriverte ikke skal påvirkes for mye av at A kontinuerlig forbrukes i løsningen. Tiden må imidlertid ikke være for kort, ettersom det da kan oppstå altfor store konsentrasjonsgradienter i løsningen, hvilket forsvarer en nøyaktig potensialmåling. Om endringen er for stor blir beregningen av den deriverte ikke tilstrekkelig nøyaktig, spesielt dersom kurven oppviser en kraftig stigning. Vanligvis foretrekkes det å minske effekten av at A forbrukes. Det er også mulig å minske endringene på økningene ved gjentakelser for å få en mer eksakt verdi på den deriverte ved den siste bestemmelsen. Også denne metoden er det mulig å utføre manuelt, men det er foretrukket å bruke en prosessdatamaskin. En fordel sammenlignet med den tidligere beskrevne utførelsesformen er at redokskurven ikke behøver å være like flat for at det skal kunne bestemmes en korrekt børverdi, men det holder at funksjonens deriverte dE/dx er avtagende eller økende når x øker og at den deriverte dG/dx er 0 eller konstant. Metoden er også fordelaktig ved prosesser der altfor høye konsentrasjoner av A forårsaker praktiske problemer, såsom voldsomme reaksjoner, utfellinger eller

lignende.

Begge utførelsesformene medfører store fordeler i forhold til kjent teknikk, da det er mulig å regulere konsentrasjonen nøyaktig innen store intervaller uten behov for kostbar utrustning for nøyaktige målinger og kontroll av mange parametre som pH, temperatur eller aldring av måleelektroder, da børverdikorreksjonene blir korrekte uansett årsaken til forandringen i driftsforholdene. Oppfinnelsen er spesielt fordelaktig ved en fremgangsmåte for å holde konsentrasjonen av hydrogenperoksid konstant i en salpetersyreløsning, spesielt dersom løsningen inneholdende salpetersyre og hydrogenperoksid anvendes for å absorbere NO_x fra en gassblanding.

For ytterligere å illustrere oppfinnelsen blir det idet etterfølgende beskrevet en tillempning der fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen brukes til å styre en prosess for fjerning av nitrogenoksider fra en gasstrøm. Prosesser for absorbsjon av NO_x (NO_2 og NO) i salpetersyre inneholdende hydrogenperoksid (H_2O_2) er tidligere kjent bl.a. fra EP-A1-8488. I dette skriftet nevnes det imidlertid ingenting om hvordan konsentrasjonen av H_2O_2 reguleres, noe som er ønskelig for å minimalisere gjennomstrømningen av NO_x uten at unødig mye av det forholdsvis dyre hydrogenperoksidet forbrukes. Dette har hittil vært vanskelig, spesielt om konsentrasjonen av NO_x i gasstrømmen varierer sterkt.

W. Sturm, "Reinigung NO_x-haltiger Abluft mit verwendbarem Endprodukt", Chemie-Technik, 11. Jahrgang (1982), Nr. 9, side 1013-1014 foreslår en absorpsjonsprosess der kaliumpermanganat anvendes som indikator for å holde konsentrasjonen av hydrogenperoksid på et passende nivå. Væsken fra målekaret kan derved ikke tilbakeføres til skrubberen og det foreligger også en risiko for utfelling av MnO_2. Problemet med redokskurvenes forskyvninger berøres ikke.

En foretrukket prosess for NO_x-absorpsjon i henhold til oppfinnelsen beskrives til slutt i forbindelse med figur 6, som viser en skrubber (1) med et innløp (2) for gass som inneholder NO_x og et utløp (3) for renset gass. Gjennom skrubberen (1) og en ledning (4) med en sirkulasjonspunpe (5) sirkulerer en løsning inneholdende fra 0.1 til 55, passende 1 - 40 og fortrinnsvis 5 - 30 masse-% salpetersyre, og fra 0.1 til 200, passende 0.5 - 40, fortrinnsvis 2 til 10 g/l hydrogenperoksid. Dersom H_2O_2-konsentrasjonen er for lav, blir absorpsjonen dårligere, For høy konsentrasjon er ikke direkte skadelig, men gir ikke heller noen forbedret renseeffekt. Hydrogenperoksid tilføres via en ledning (6) og en pumpe (7) mens salpetersyre avtappes gjennom en ledning (8). Et potensiometer (9) måler redokspotensialet i den sirkulerende løsningen, eventuelt via en målekrets der den delstrømmen av salpetersyren sirkulerer. Til målekretsen kan en ekstra doseringspumpe for hydrogenperoksid være koblet for å anvendes ved børverdibestemmelser. Den målte verdien av redokspotensialet behandles av en regulator (10) som styrer H_2O_2-pumpen (7) slik at det opprettholdes en børverdi for redokspotensialet. Alternativt kan regulatoren virke sammen med en reguleringsventil for styring av tilsetningen av H_2O_2. En passende regulator kan være av PID-typen og bør klare å holde redokspotensialet slik at det avviker maks. 2-3 millivolt fra bør-verdien. En prosessdatamaskin (11) samvirker med regulatoren (10) og er programmert for å besørge børverdiinnstillinger i henhold til noen av de tidligere beskrevne utføringsformene. Med denne metoden er det mulig å behandle NO_x-holdige gasstrømmer innen et stort konsentrasjonsintervall og grensene settes av de økonomiske forutsetningene.

I det etterfølgende vises noen utføringseksempler for å vise hvordan tillempningen over fungerer i praksis. Det må dog fremholdes at oppfinnelsen ikke er begrenset til regulering av H_2O_2-konsentrasjon i salpetersyre, men i prinsippet er anvendbar i alle systemer der redokspotensialer

står i approksimativt forhold med konsentrasjonen av en forbindelse i henhold til den innledningsvis beskrevne ligningen (I) som angitt i patentkrav 1. I eksemplene er alle konsentrasjoner uttrykt i masse-% om ikke annet er angitt.

EKSEMPEL 1

Absorpsjon av NO_x i salpetersyre og hydrogenperoksid ble utført i et anlegg i henhold til beskrivelsen med referanse til fig. 5. Absorpsjonstårnet hadde en diameter på 1 m, var 7 m høyt og var pakket med dreiespon av rustfritt stål. Systemet inneholdt 700 liter 20 % salpetersyre, til hvilken det kontinuerlig ble tilsatt 35 % H_2O_2 og som sirkulerte med en strøm på 12 m^3/h ved en temperatur på 20 °C. Gasstrømmen var 1440 Nm^3/h med en konstant inngående NO_x-konsentrasjon på 2000 ppm, der molforholdet NO/NO_2 var 3/2. Det ble gjort tre forsøk der tilsetningen av hydrogenperoksid ble variert.

For-søk	Tils. H_2O_2 l/h	Kons. H_2O_2 g/l	NO_x-kons. ut ppm	NO_x-rensegrad %
1.1	9.5	3	500	75
1.2.	11	5	300	85
1.3.	14	10	270	87

Forsøket viste at det kreves 5 g/l H_2O_2 i den sirkulerende løsningen for at rensegraden skal overstige 80 %, noe som oftest er ønskelig. I henhold til redokskurven i fig. 1 tilsvarer denne konsentrasjonen i 20 % salpetersyre et redokspotensial på ca. 700 mV. Konsentrasjoner over 20 g/l tilsvarer et potensial på ca. 670 mV, hvilket forandres ubetydelig ved høyere konsentrasjoner. Ved børverdibestemmelser i henhold til den først beskrevne utførelsesformen bør den forutbestemte tilfeldige tilsatsøkningen av H_2O_2 være tilstrekkelig stor for å gi en konsentrasjon på

over 20 g/l. Korreksjonskonstanten E_0 blir dermed 700 - 760 = 30 mV. Passende størrelse på tilsatsøkningen kan bestemmes eksperimentelt. I denne beskrevne prosessen har det vist seg at det er passende med en økt tilsetningen på 40 g/l i løpet av 30 sekunder. Hvordan børverdibestemmelsen fungerer i praksis vil bli vist i eksempel 3.

EKSEMPEL 2

Fremgangsmåten i henhold til eksempel 1 ble gjentatt med automatisk regulering av H_2O_2-tilsetningen, slik at det ble opprettholdt en børverdi for redokspotensialet på 700 mV i den sirkulerende løsningen. Temperaturen i løsningen varierte mellom 20 og 30 °C. Gasstrømmen var 1440±200 Nm^3/h med et NO_x-innhold som hele tiden varierte mellom 2400 og 6500 ppm. Molforholdet NO/NO_2 varierte fra 3/2 til 1/1. Etter at det var oppnådd en stasjonær tilstand (ca. 30 minutter) var H_2O_2-utgangen ca. 11 l/h oh konsentrasjonen av H_2O_2 i løsningen var 5 g/l. I dette tilfellet ble tilsetningen av H_2O økt med 2 l/h i løpet av 35 sek. hvorved redokspotensialet sank til 692 mV. Forholdet mellom minskningen av redokspotensialet og økningen av H_2O_2-tilsatsen var således 4 mVh/l, hvilket er en god tilnærming av en verdi som er proporsjonal med den deriverte dE/dx ved en konsentrasjon av H_2O_2 på 5 g/l. Denne verdien utgjør det kjente forholdet som ble anvendt ved børverdibestemmelsen i henhold til den andre utførelsesformen som vil bli vist i eksempel 4.

EKSEMPEL 3.

Forsøket i eksempel 2 fortsatte med samme væske og gasstrøm. Regulatoren besørget at redokspotensialet ble innstilt på 700 mV. Etter en time ble det tatt en prøve av den sirkulerende syren som viste at den inneholdt 24 % salpetersyre og 8 g H_2O_2/liter. Den økte syrestyrken hadde forårsaket at potensialet på 700 mV tilsvarte 8 g H_2O_2-/liter, noe som er et unødig høyt forbruk. $_{H2}O_2$-doseringen

ble økt til 40 l/h i løpet av 30 sek., hvilket erfaringsmessig gir en konsentrasjon på over 20 g/l i den sirkulerende løsningen. Redokspotensialet ble målt til 682 mV som adderes med den i henhold til fig. 1 kjente verdien av E_0, dvs. 30 mV. Når denne nye bør-verdien ble oppnådd, viste det seg at H_2O_2-konsentrasjonen var ca. 5 g/l. Ved hjelp av en prosessdatamaskin ble justeringen av bør-verdien gjentatt hvert 30. minutt, hvorved H_2O_2-konsentrasjonen hele tiden ble holdt nær 5 g/l og den gjennomsnittelige NO_x-rensegraden var ca. 80 %.

EKSEMPEL 4.

Forsøket i eksempel 3 fortsatte med samme væske- og gasstrøm. Ved et tilfelle var bør-verdien 720 mV når konsentrasjonen av H_2O_2 var 5 g/l. En time senere ble bør-verdien endret ved hjelp av en prosessdatamaskin på følgende måte : tilsetningen av H_2O_2 ble økt med 2 l/h i løpet av 15 sekunder, hvorved redokspotensialet sank med 6 mV til 714 mV. Forholdet mellom reduksjonen av redokspotensialet og økningen av H_2O_2-tilsatsen var således 3 mVh/l, og bør-verdien økte med 2 mV. Fremgangsmåten ble gjentatt til forholdet ble 4 mVh/l, som i henhold til eksempel 2 er den kjente verdien på forholdet ved en peroksidkonsentrasjon på 5 g/l. Dersom forholdet viste seg å være større enn 4, ble bør-verdien redusert med 2 mV. På denne måte ble H_2O_2-konsentrasjonen holdt på ca. 5 g/l og den gjennomsnittelige NO_x-rensegraden var ca. 80 %.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for å opprettholde et visst innhold av en bestanddel A i en vandig oppløsning, hvori den fortløpende forbrukes og hvor redokspotensialet E i oppløsningen i det minste innen det anvendte konsentrasjonsintervall tilnærmet følger ligningen:

$$E = G + F(x) \qquad (I)$$

hvor x er konsentrasjonen av A, F er en funksjon av x hvis deriverte dF/dx går mot null ved høye verdier for x og G er stort sett uavhengig av x, men påvirkes av andre parametre så som pH, temperatur og liknende, ved at tilførselen av A reguleres slik at en bør-verdi i redokspotensialet opprettholdes, hvilken bør-verdi bestemmes ved å endre tilførselen av A, bestemme redokspotensialet og anvende den erholdte verdi for å bestemme bør-verdien, k a r a k t e r i s e r t v e d at i hvert tilfelle hvor bør-verdien skal bestemmes endres tilførselen av A i en forutbestemt ønskelig mengde som er tilstrekkelig stor til med sikkerhet å gi et overskudd av A og at redokspotensialkurven er forholdsvis flat, slik at den deriverte av redokspotensialfunksjonen dE/dx ved det innhold som oppnås umiddelbart etter økning av tilførsel av A, har en verdi som ligger forholdsvis nær null, hvoretter redokspotensialet bestemmes og adderes eller subtraheres med et kjent tall for å danne bør-verdien.

2. Fremgangsmåte for å opprettholde et visst innhold av en bestanddel A i en vandig oppløsning, hvori den fortløpende forbrukes og hvor redokspotensialet E i oppløsningen i det minste innen det anvendte konsentrasjonsintervall tilnærmet følger ligningen:

$$E = G + F(x) \qquad (I)$$

hvor x er konsentrasjonen av A, F er en funksjon av x hvis deriverte dF/dx går mot null ved høye verdier for x og G er stort sett uavhengig av x, men påvirkes av andre parametre så som pH, temperatur og liknende, ved at tilførse-

len av A reguleres slik at en bør-verdi i redokspotensialet opprettholdes hvilken bør-verdi bestemmes ved å endre tilførselen av A, bestemme redokspotensialet og anvende den erholdte verdi for å bestemme bør-verdien,
k a r a k t e r i s e r t v e d trinnene:
i) øke eller minske tilførselen av A med en forutbestemt mengde i løpet av en gitt tidsperiode når innholdet av A er som ønsket, og bestemme en ønsket verdi for kvotienten mellom endring i redokspotensialet og endringen av tilførselen av A, hvilken verdi er en approskimasjon av en verdi som er proporsjonal med den deriverte dE/dx, og
ii) utføre de følgende trinn a)-c) hver gang bør-verdien skal bestemmes:
a) øke eller minske tilførselen av A med en forutbestemt mengde i løpet av en gitt tidsperiode og bestemme kvotienten mellom endringen av redokspotensialet og endringen av tilførselen av A,
b) sammenligne verdien av den bestemte kvotient med den ønskede verdi for kvotienten tilsvarende det ønskede innhold av A, og
c) øke eller minske redoks bør-verdien på basis av den siste sammenligning, hvoretter prosedyren gjentas inntil den ønskede verdi på kvotienten er oppnådd.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 2,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den forutbestemte økning av tilførsel A skjer ved en forutbestemt økning av innmatingen i en forutbestemt tid.

4. Fremgangsmåte ifølge krav 2-3,
k a r a k t e r i s e r t v e d at fremgangsmåten gjentas inntil en forutbestemt verdi av kvotienten erholdes.

5. Fremgangsmåte ifølge kravene 1-4,
k a r a k t e r i s e r t v e d at bør-verdien justeres på denne måte når det er nødvendig.

6. Fremgangsmåte ifølge kravene 1-5, k a r a k t e r i s e r t v e d at bør-verdien justeres i henhold til et forutbestemt tids-skjema.

7. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 1-6, k a r a k t e r i s e r t v e d at redokspotensialbestemmelsen samt den forutbestemte økning eller minking av tilførselen av A skjer i en begrenset del av oppløsningen.

8. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 1-7, k a r a k t e r i s e r t v e d at innholdet av hydrogenperoksid holdes konstant i en salpetersyreoppløsning.

9. Fremgangsmåte ifølge krav 8, k a r a k t e r i s e r t v e d at oppløsningen inneholdende salpetersyre og hydrogenperoksid anvendes for å absorbere NO_x fra en gassblanding.

Fig. 1

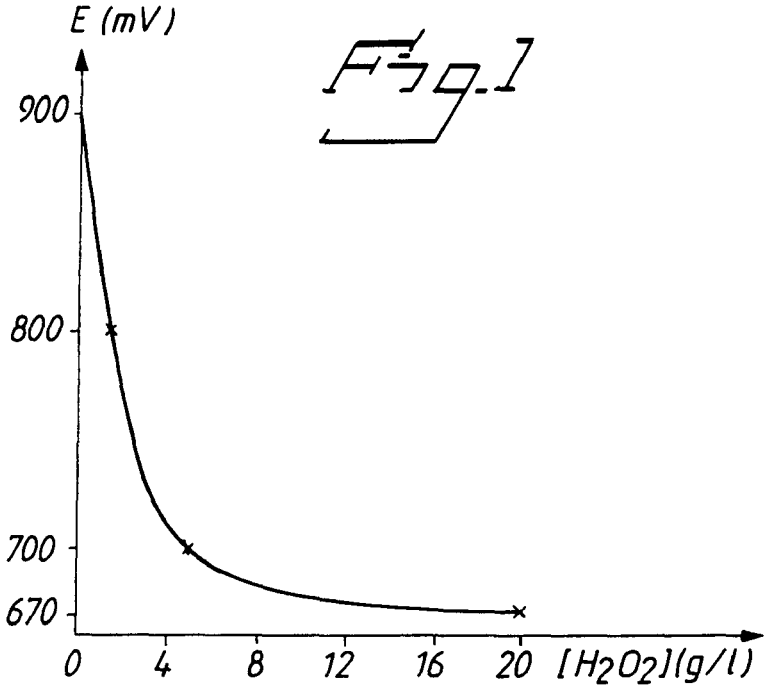


Fig. 2

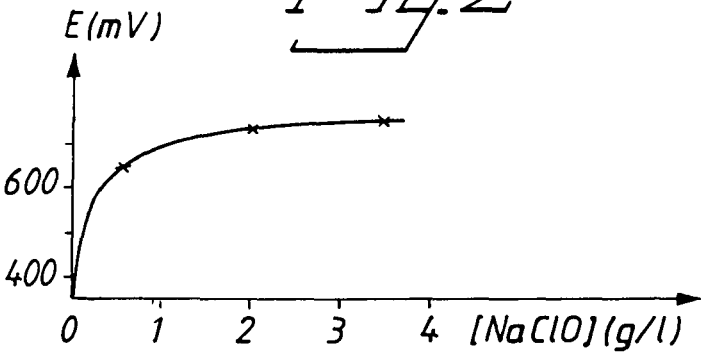
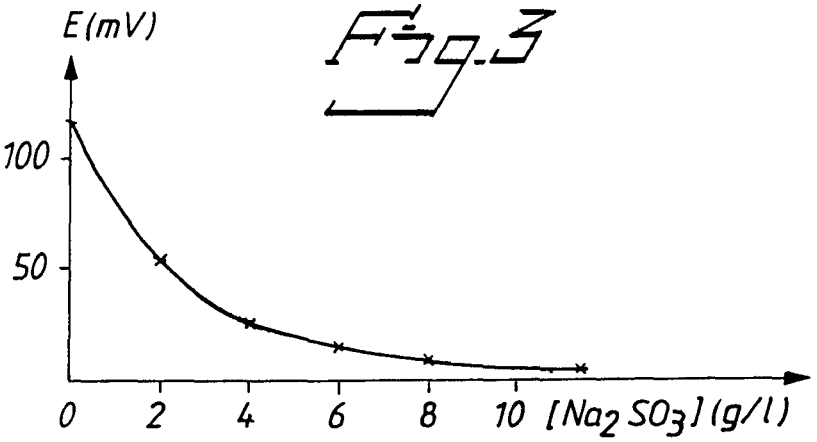
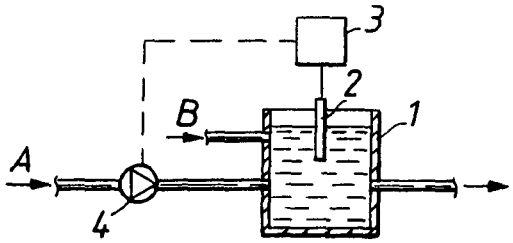


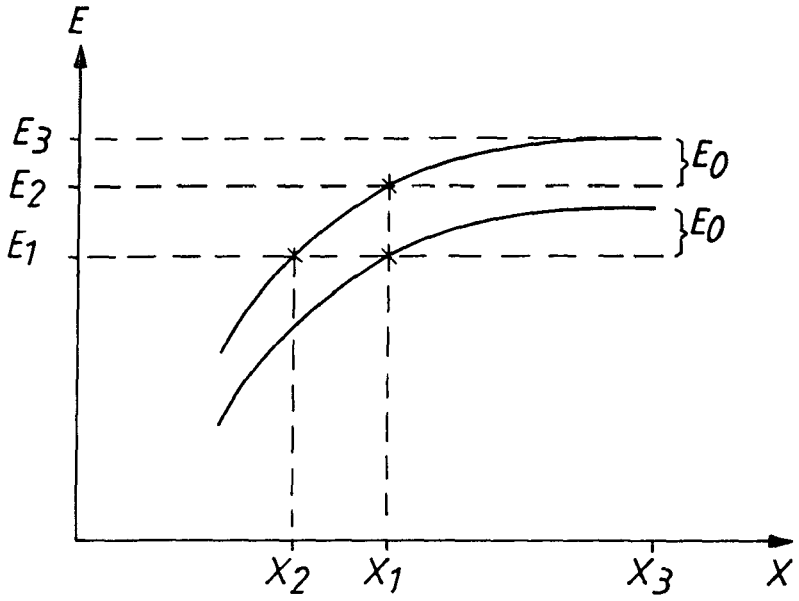
Fig. 3



Фиг. 4



Фиг. 5



Фиг. 6

