



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

212383

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 12 11 80
(21) (PV 7627-80)

(51) Int. Cl.³

B 01 D 53/34
G 21 F 9/02

(40) Zveřejněno 30 06 81

(45) Vydáno 15 07 84

(75)

Autor vynálezu

MATOUŠ VÁCLAV, PECÁK VÁCLAV ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob zneškodňování nitrozních průmyslových exhalací a nitrozních exhalací s radioaktivními příměsemi

Vynález o názvu způsob zneškodňování nitrozních průmyslových exhalací a nitrozních exhalací s radioaktivními příměsemi, se týká plyných nitrozních emisí, exhalovaných konvenčním chemickým průmyslem dusíkatého charakteru nebo exhalovaných při provozu jaderné energetické zařízení a při zpracování kapalných a pevných odpadů z těchto zařízení, a řeší zneškodnění zmíněných exhalací jejich absorpcí a degradací v amoniakalizovaných vodných roztocích některých směsí se sekvestračním charakterem, zvláště v roztocích dvojsodné soli kyseliny etyléndiaminotetraoctové, chelatisované kationty některých těžkých kovů, např. železa nebo kobaltu.

Vynález se týká způsobu zneškodňování nitrozních plyných exhalací, rezultujících z chemického průmyslu nebo vznikajících při pyrolýze a/nebo kalcinaci radioaktivních odpadů nitrátového charakteru v rámci palivového cyklu jaderných elektráren a obsahujících nejen toxické kysličníky dusíku, ale i radiotoxické exhalace a/nebo radioaktivní aerosoly a/nebo úlet.

Konvenční dusíkárenský průmysl a průmysl výroby kyseliny dusičné se v průběhu posledních desetiletí soustředil v oblasti zneškodňování vyšších objemů zředěných již nitrozních emisí, na termickou a termickou katalyzovanou degradaci těchto exhalací. Využívá přitom redukujících vlastností uhlovodíků nebo amoniaku.

V současné době jsou však již v provozu i taková zařízení, jež jsou schopná zpracovat odpadní nitrozní exhalace i na kyselinu dusičnou.

Naproti tomu koncentrované, avšak relativně malé objemy emisí nitrozních exhalací, jež rezultují zvláště z některých metalurgických zpracovatelů nebo z nitračních provozů likvidují se nejčastěji posud absorpčně. K tomu se používá nejčastěji alkalických lounů nebo lounů alkalických zemin.

S jistou výhradou je možno k této skupině exhalací přiřadit, a to zvláště se zřetelem k nestejnoměrnému vývinu plynů, jejich relativně vysokému obsahu NO_x i vznikajícím nižším objemům, nitrozní plyný odpad ze zpracování radioaktivních nitrátových efluentů v rámci palivového cyklu jaderných elektráren.

Takové zpracování kapalných odpadů, rezultujících z jaderných provozů soustřeďuje se obvykle na jejich převedení do pevné, stále častěji i nerozpustné formy. Značná množství nitrátových iontů obsahuje však nejen vysokoaktivní odpad ale často i odpady se střední a nízkou radioaktivitou. Přítomnost aniontu NO_3 se může projevovat zvláště radiolýzou se vznikem toxických nitrozních emisí, a to již v průběhu skladování odpadu v kapalně formě; přítomnost nitrátů zvyšuje mnohdy ovšem i značné objemy směsí, solidifikovaných v kalcinátech, bitumenu či cementu a může ovlivňovat i stabilitu zpevněné fáze.

Je proto snaha dusičnany z takových odpadů odstraňovat; nejčastější cestou k tomu bývá tepelná degradace, zpravidla s přísadou různých redukovadel, jako formaldehydu, kyseliny mravenčí nebo melasy, cukru apod., přičemž rezultují vždy toxické exhaláty nitrozních plynů, často provázené radioaktivním kysličníkem rutheničelým $^{106}\text{RuO}_4$, aerosoly a úletem radioaktivních složek odpadu. Vzniklé exhalace je proto nutno bezpodmínečně zneškodňovat. Vedle některých adsorpčních technik a v neaktivním provedení i termických katalytických nebo nekatalytických degradací nitrozních emisí, byla v poslední době vypracována i celá řada postupů, vhodných k jejich absorpci v různých vodných roztocích.

Klasická absorpce v alkalických hydroxidech a v hydroxidech žíravých zemin byla překonána novějšími absorbenty. V neaktivním i aktivním pojetí byla s úspěchem ověřena absorpční média řady amonných solí, zvláště šťovanu, citrátu nebo vinanu např. podle čs. autorského osvědčení č. 191 614, se současnou katalýzou některými kationty podle čs. autorského osvědčení č. 196 634 nebo s elektrolytickou regenerací absorpčního média podle čs. autorského osvědčení č. 191 819. Jejich výhodou je zvláště to, že neprodukují nový další nežádoucí odpad.

Nevýhodou zmíněných postupů může však v provozních podmínkách se ukázat např. malá rozpustnost šťovanu amonného ve vodě, možnost vysrážení katalyzujících kationtů v jistém rozmezí pH, i potřeba relativně vysokých množství substancí pro koncentrovanější roztoky absorbentů, podobně jako nutnost platinového zařízení a elektrod při způsobu elektrolytické regenerace absorpčního roztoku.

Výše uvedené nedostatky odstraňuje podle vynálezu způsob zneškodňování emisí nitrozního charakteru, znečištěných i eventuálními radioaktivními příměsemi, jehož podstata spočívá v tom, že se toxické emise kontaktují v amoniakálním prostředí při $\text{pH } 8 \pm 3$ s vodnými roztoky sodných solí etyléndiaminotetraoctové kyseliny, nebo kyseliny nitriltrioctové nebo kyseliny N-2-hydroxyethyl-ethyléndiaminotrioctové, nebo s roztokem sodné soli N-N-di-(2-hydroxyethyl)glycinu, chelatizovanými kationty těžkých kovů, zvláště železa, kobaltu, mědi nebo olova.

Hlavními výhodami zavedení sekvestračních činidel do absorpčního cyklu, avšak v prostředí amoniaku je zvláště to, že tyto absorbenty umožňují neomezené použití při procesu; to neumožňuje např. dost obdobný postup s kyselinou etyléndiaminotetraoctovou v prostředí siřičitanů alkalických za přítomnosti železnatého iontu podle jap. patentu 74128,888 nebo podle jap. patentu 7571,574, 7566,476 nebo 7557,075, 7557,086 atp. Žádný z uvedených postupů nemůže vyloučit stále narůstající koncentrace sulfátů, jež je nutno buď průběžně odstraňovat srážením nebo prostě výměnou absorbentu, zatímco reakční zplodiny, vznikající v amonném prostředí rezultují vždy jako neškodné plyny, zvláště kysličník dusný a dusík. Při tom deficit amoniaku je nutno přirozeně doplňovat průběžně např. z tlakové lahve.

Reakční mechanismus využitého principu ještě není prostudován, lze ale s jistotou potvrdit, že vodné reakční prostředí v rozmezí uvedeného pH a při teplotách $< 100^\circ\text{C}$ je natolik účinné, že do exhalací se nedostávají ani nitrozní emise, ani kysličník rutheničelý. Účinek absorbentu není výrazněji ovlivňován ani ředěním zpracovávané exhalace vzduchem.

Použití absorpčního roztoku je téměř neomezené, může však být limitováno přípustnou zadrženou radioaktivitou, resp. možností jejího rozptýlu do prostředí, zvláště např. při použití vysoce účinných proudových skrubrů, generujících kondenzovatelné aerosoly.

Způsob zneškodňování nitrozních emisí podle vynálezu je dále ilustrován v několika příkladech provedení, jež však možnosti vynálezu nevyčerpávají a způsob lze podle okolností přizpůsobit i jiným podmínkám, zvláště v neaktivním provedení v metalurgickém průmyslu nebo v chemických nitračních provozech s relativně nižšími objemy koncentrovanějších a pulsujiících nitrozních emisí.

Příklad 1

Toxický plynný odpad NO_x s obsahem úletu radioaktivních štěpných produktů vznikající při kalcinaci kapalných nízko až středně radioaktivních odpadů dusičnanového charakteru, tak jak rezultují z provozu jaderné elektrárny, byl kontaktován v proudovém skrubru se směsným roztokem dvojsodné soli kyseliny ethyléndiaminotetraoctové o koncentraci $0,05 \text{ mol/dm}^3$ a kyseliny nitriltrioctové o koncentraci $0,05 \text{ mol/dm}^3$, chelatizujících pomocný katalytický iont dvojmocného železa, přítomného ve formě síranu železnatého o koncentraci $0,01 \text{ mol/dm}^3$. pH roztoku bylo udržováno injektáží plynného amoniaku v mezích 5 až 11.

Při vstupních koncentracích NO_x , vyjádřených jako $20\,000 \text{ mg/m}^3$ vykazoval ze skrubru odcházející plyn koncentraci v průměru cca $30 \text{ mg/m}^3 \text{ NO}$.

Při tom byla ve skrubru zachycena i podstatná část radioaktivity vstupní exhalace s charakterem úletu (vstupní aktivita činila $3,9 \text{ kBq/m}^3$ zatímco výstup pouze $1,9 \text{ kBq/m}^3$).

Příklad 2

Stejným způsobem, avšak za přítomnosti směsi N-N-di(2-hydroxyethyl)glycinu o koncentraci $0,15 \text{ mol/dm}^3$ a N-2-hydroxyethyl-ethylendoamin-trioctové kyseliny ve formě monosodné soli o koncentraci $0,10 \text{ mol/dm}^3$ za přítomnosti chelatizovaného kationtu dvojmocného kobaltu reprezentovaného síranem kobaltnatým o koncentraci $0,25 \text{ mol/dm}^3$, byla skrubrována obdobná směs NO_x jako v příkladě 1. pH vodného roztoku bylo udržováno injektáží plynného amoniaku v mezích 5,8 až 7,8.

Výsledky jichž bylo dosaženo byly prakticky v relaci s příkladem 1.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob zneškodňování nitrozních průmyslových exhalací a nitrozních exhalací s radioaktivními příměsemi, vznikajících při tepelném zpracování radioaktivních odpadů nitrátového charakteru a obsahujících nejen toxické nitrozní emise, ale i radiotoxické plyny a/nebo radioaktivní aerosoly a/nebo úlet, vyznačující se tím, že toxický plynný odpad se kontaktuje v amoniakálním prostředí při $\text{pH } 8 \pm 3$ s vodnými roztoky sodných solí kyseliny etyléndiaminotetraoctové a/nebo N-N-di(2-hydroxyethyl)glycinu a/nebo kyselin N-2-hydroxyetyl-ethyléndiamin-trioctové a/nebo nitriltrioctové v koncentracích s výhodou 0,05 až 0,25 mol/dm³, chelatizujících kationty těžkých kovů s výhodou dvojmocné železo nebo kobalt.