



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

201 561

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 28 05 79
(21) PV 3675-79

(51) Int. Cl.³ C 01 B 21/20

(40) Zveřejněno 29 02 80

(45) Vydáno 01 02 83

(75)

Autor vynálezu **PECÁK VÁCLAV ing. CSc., PRAHA**
MATOUŠ VÁCLAV, PRAHA

(54) **Způsob disproporcionace nitrožních emisí**

1

Vynález se týká disproporcionace nitrožních emisí. Nejstarším a zároveň i univerzálním způsobem k odstraňování nitrožních emisí z průmyslových exhalací je absorpční postup. K této absorpci se používají nejčastěji voda nebo roztoky hydroxidů alkalických kovů nebo alkalických zemin, a to buď beztlakově, nebo v zařízeních v tlakovém provedení. Účinnost absorpčních postupů může v takových případech dosahovat 85 až 90 % v závislosti na koncentraci přítomných nitrožních plynů NO_x , zvláště však reaktivního kysličníku dusičitého, použitím absorpčním roztoku a absorpční aparatuře; v průměru však, zvláště v průmyslových poměrech, nepřestoupí účinnost absorpce nikdy 30 %.

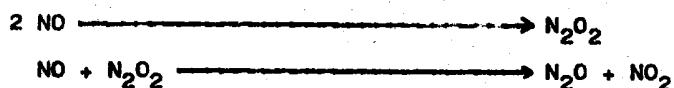
Výhodou absorpčního postupu je vždy poměrná jednodušost aparatury; nevýhodou však jsou téměř vždy značně vysoké investiční náklady, relativně nízká účinnost zařízení a obvykle i nutnost dalšího zneškodňování kapalného a toxického odpadu, nebo jeho zpracování na užitečný vedlejší výrobek.

Nejúčinnějšími způsoby k zneškodňování NO_x jsou alkalické absorpce v silně redukujícím nebo v silně oxidačním prostředí, které mohou zneškodňovat i část málo reaktivního a relativně nerezpustného kysličníku dusnatého. Obě typy absorpce, redukční i oxidační, bývají velmi často v různém pořadí i navzájem kombinovány. Jako redukující složka uplatňuje se nejčastěji kysličník siřičitý, sirovodík, nebo jejich sloučeniny; jako oxidační činidla byly uplatněny například některé alkalické chlornany a chlornany žíravých

201 581

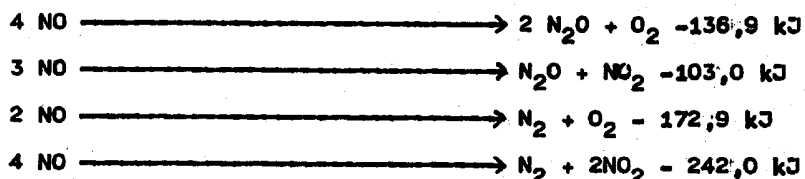
zemín, peroxid vodíku nebo ozon, roztoky manganistanů alkalických apod. V řadě případů byla uplatněna i snaha regenerovat absorpční médium, nejčastěji elektrolytickou cestou, a absorbent recyklovat do procesu. Z hlediska efektivnosti však absorpční proces je určen vždy spíše k odstraňování NO_x v menších objemech, i když koncentrace nitrozního obsahu může dosahovat maxima; většina postupů považuje za přijatelnější vyšší oxidační stupně, zpravidla ve formě kysličníku dusičitého, zatímco s obtížně reagujícím kysličníkem dusnatým bývají obtíže. Směsi s většími obsahy NO je nutno vždy oxidovat na NO_2 , nebo zpracovat katalytickou termickou redukcí neselektivně s uhlovodíky nebo selektivně s amoniakem, podle obsahu vzduchu ve směsi.

Velmi nízké teploty, případně vyšší tlaky, mohou však u kysličníku dusnatého vést až k disproportionaci na netoxický a prakticky inertní kysličník dusný a reaktivní podíl kysličníku dusičitého:



Kysličník dusnatý vlivem uvedených podmínek může zřejmě ztratit svůj velmi radikálový charakter a se vznikem nestálého bimeru dochází potom k disproportionaci.

Vzhledem k thermodynamické nestabilitě může se však za určitých podmínek, podpořených katalyzátory, uplatnit vedle sebe celá řada chemických reakcí:



Uvedené příklady možných disproportionačních reakcí nepodařilo se však zřetelně dosud nikde v praxi uplatnit. Brání tomu nejspíše nezbytnost nákladné tlakové aparatury nebo provozně náročné zařízení pro chlazení na velmi nízké teploty, které by byly, zvláště při zpracování velkých objemů kysličníků dusíku v praxi neúnosné.

O využití některých katalyzátorů při absorpčním odstraňování kysličníku dusnatého svědčí však některé patentové spisy. Tak například podle japonského patentu 7834,677, japonského patentu 7517,387 nebo 7834,679 odstraňuje se kysličník dusnatý specificky v alkanolaminech za přítomnosti iontů železa. Všeobecně zahrnují však patentové spisy, vedle přísady účinného kationtu vždy i potřebnou přítomnost jiných „převážně redukujících složek“, zvláště siřičitanů, jako například postup podle japonského patentu 74,122, 878, pracující v siřičitanovém prostředí za katalýzy kationtů mědi, ceru nebo kobaltu. Obdobně pracují i postupy podle japonských patentů 7522,773, 7562,860, 7567,785 nebo 7562,892 apod., v prostředí vodního amoniaku o koncentraci 15 % hmotnostních.

Nevýhody výše uvedených způsobů, zahrnující zavádění velmi nízkých teplot, vysokých tlaků, proměnlivost pomocného vodního média i vysoké investiční nebo provozní náklady a rezultující značná kvanta odpadních vodných roztoků jen těžko využitelných, odstraňuje postup podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že směs nitrozních emisí, s výhodou s převládajícím kysličníkem dusnatým, se kontaktuje s roztokem alespoň

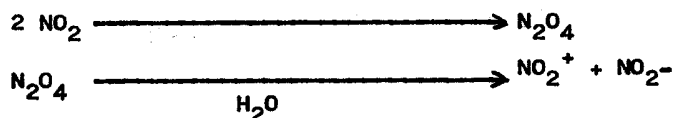
jednoho z dusičnanů těžkých kovů, s výhodou kobaltu, niklu, železa, manganu, chromu, mědi, zinku, kadmia nebo olova nebo/a uranylu nebo/a hliníku nebo/a lantanidu nebo/a aktinidu při pH roztoků v mezích 0 až 6.

Předností vynálezu je jeho relativní nenáročnost jak na potřebné absorpční zařízení, tak i na potřebné absorbenty. Způsob pracuje v zařízeních bez tlakové modifikace nejčastěji s jednoduchými roztoky absorbentů, které ve vodném prostředí zůstávají bez patrných změn ve funkci po neomezenou dobu. Další výhodou vynálezu je zvláště ta okolnost, že na rozdíl od ostatních známých postupů, je popisovaný způsob selektivní pro těžko reaktivní kysličník dusnatý, i když i kysličník dusičitý je možno zneškodňovat. Jen u směsí s vysokými obsahy kysličníku dusičitého je nutno počítat se zařazením dalšího zneškodňovacího stupně.

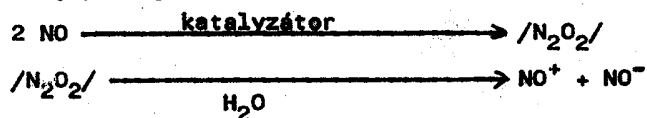
Jako nejúčinnější absorbent s disproportionačním účinkem ukázal se dusičnan kobaltnatý, avšak s vysokým účinkem pracují i vodné roztoky dusičnanů niklu, železa, manganu, chromu, mědi, zinku, kadmia, olova, uranylu, hliníku, ceru, skandia, india, lanthanu apod.

Ve speciálních případech je možno jako disproportionační roztok vřazovat, namísto jednoduchých roztoků nitrátů, například i vodné roztoky s vysokou radioaktivitou, které odpadají z regenerace vyhořelého jaderného paliva; jejich vřazení do procesu je nejvhodnější v sorpčním průtočném zařízení. Roztoky obsahují téměř vždy značné koncentrace všech potřebných účinných kationtů ve formě nitrátů, zvláště kationtů železa, lantanidů a aktinidů.

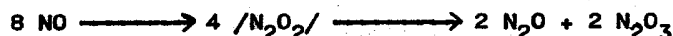
Využitý reakční princip může být do jisté míry náznakem obdoby reakcí reaktivního kysličníku dusičitého s vodou, jejichž průběh lze rovněž příznivě ovlivňovat snížením teploty nebo zvyšováním tlaku:



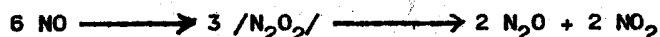
Reakce kysličníku dusnatého vyžaduje však vždy přítomnost katalyzátoru, který po vytvoření hypotetického mezistupně reakcí s vodou, vede potom k hydrolýze; snadná katalytická aktivace NO je dána nejspíše jeho volně radikálovým charakterem:



Protože výsledné složky se v kyselém prostředí projevují jako nestabilní, je možné zmíněné reakce vyjádřit:



případně



Výsledkem postupu je proto snížení obsahu kysličníku dusnatého v nitrózních směsích nejmeně o 50 až 80 %, zatímco zbývající reaktivní podíl NO_2 , popřípadě N_2O_3 je možno odstranit jiným, avšak rovněž technicky nenáročným způsobem.

Postup je blíže osvětlen v příkladech provedení, které však možnosti aplikací vyná-

201 561

lezu nevyčerpávají a způsob disperpcionace kysličníku dusnatého ohemabsorpci lze uplatnit i v jiných podmínkách, zvláště v průmyslovém měřítu u exhalací s radioaktivním i neradioaktivním charakterem.

Příklad 1.

Nitrózni emise s obsahem NO 29000 mg/m^3 byla skrubrována v roztoku dusičnanu kobalt-natého molární koncentrace ve vodě při pH 5,5. Výsledný exhalát vykazoval zbytkovou koncentraci NO_x 32 %, avšak ve formě reaktivního NO_2 (tj. ekvivalentní $9300 \text{ mg/m}^3 \text{ NO}$). Chemisorpční roztok pracoval s nezměněným účinkem a bez patrné změny roztoku po velmi dlouhou dobu.

Příklad 2.

Stejným způsobem avšak s účinností 63 % byl zpracován zcela stejný exhalát absorpci v 1/2 molárním vodném roztoku dusičnanu nikelnatého při pH 4,2.

Příklad 3.

Exhalace s obsahem $12000 \text{ mg/m}^3 \text{ NO}$ byla vedena promývačkou s náplní 3 molárního roztoku dusičnanu měďnatého. Teplota roztoku byla 23°C a pH roztoku činilo 3. Výstupní exhalace vykazovala analyticky obsah 4150 mg/m^3 (vyjádřeno jako NO) kysličníku dusičnatého.

Příklad 4.

Exhalace s obsahem 200 až $70000 \text{ mg/m}^3 \text{ NO}$, která rezultovala z redukční denitrační operace, simulující zpracování radioaktivního odpadu, byla skrubrována v simulovaném radioaktivním vodném odpadu přibližného molárního složení:

HNO_3 2; $\text{Fe/NO}_3/3$ 0,159; NaNO_3 0,01; $\text{Cr/NO}_3/3$ 0,02; $\text{Ni/NO}_3/3$ 0,037; H_3PO_4 0,1; MoO_3 0,117; $\text{Sr/NO}_3/2$ 0,027; $\text{Ba/NO}_3/2$ 0,027; KNO_3 0,064; směs dusičnanů lanthanidů 0,477; $\text{ZrO(NO}_3/2$ 0,106; $\text{Co/NO}_3/2$ 0,01; TeO_2 0,012; AgNO_3 0,002; $\text{Cd/NO}_3/2$ 0,002; roztok reprezentoval celkovou koncentraci 15 hmotn. % směsi dusičnanů.

Výsledný exhalát, odcházející z dvoustupňového skrubru, pracujícího na principu samovolné recirkulace vykazoval obsah NO_2 , vyjádřený v jednotkách NO , v mezích 50 až 18000 mg/m^3 , což představuje účinnost disperpcionace téměř 100 % /účinek denitrifikace asi 75 %/. Výsledný exhalát byl dále zpracován postupem elektrochemické absorpce.

Příklad 5.

Exhalace, obsahující NO v celkové koncentraci cca 37000 mg/m^3 byla skrubrována ve vodném roztoku, obsahujícím v 1000 g roztoku 50 g NaNO_3 , 400 g $\text{Al/NO}_3/3$ a 25 g HNO_3 . Teplota při absorpci byla proměnlivá v mezích 26 až 45°C , pH absorpčního roztoku bylo 0 $^\circ\text{C}$.

Výstupní exhalace vykazovala $21400 \text{ mg/m}^3 \text{ NO}_2$ (tj. ekvivalentní $14000 \text{ mg/m}^3 \text{ NO}$), což odpovídá denitrifikačnímu účinku asi 62 %, neboť ve vodném absorpčním roztoku nebyl nale-

zen přírůstek ani v obsahu iontů NO_3^- ani v obsahu iontů NO_2^- ani v sumě seřizovacího dusíku.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob disproportionace nitrozních emisí ve vodných roztocích, s výhodou při teplotách až 45°C a tlaku až $74,5\text{ MPa}$, za vzniku převážného podílu netoxického kysličníku duseného a/nebo dusíku a kyslíku, vyznačující se tím, že směs nitrozních emisí, s výhodou s převahou kysličníku dusnatého, se kontaktuje s roztokem alespoň jednoho z dusičnanů těžkých kovů, s výhodou kobaltu, niklu, železa, manganu, chromu, mědi, zinku, kadmia nebo olova nebo/a uranylu nebo/a hliníku nebo/a lantanidu nebo/a aktinidu při pH roztoku v mezích 0 až 6.