

(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG
ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

208 291 B

(21) A bejelentés száma: 2558/90
(22) A bejelentés napja: 1990. 04. 25.
(30) Elsőbbségi adatok:
1008/89 1989. 04. 26. AT

(51) Int. Cl.⁵

C 01 B 21/20

(40) A közzététel napja: 1991. 09. 30.
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1993. 09. 28. SZKV 93/09

(72) Feltalálók:

Kucera, Heinz, Marchegg (AT)
Niedermayer, Erwin, Bécs (AT)
Tauschitz, Josef, Klagenfurt (AT)
Zellinger, Günter, Klagenfurt (AT)

(73) Szabadalmas:

Waagner-Biró Ag., Bécs (AT)

(74) Képviselő:

Danubia Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.,
Budapest

(54)

Eljárás füstgázok nitrogénoxid-tartalmának csökkentésére

(57) KIVONAT

Eljárás füstgázok nitrogénoxid-tartalmának csökkentésére ammónia vagy karbamid, valamint adott esetben szerves adalékok segítségével, 700–1200 °C-on és ipari és/vagy mezőgazdasági vizes szennyoldatok ártalmatlanítására, amelyre jellemző, hogy az ammóniát vagy karbamidot szennyvízben vagy egyéb hulladékfolyadékban feloldják, az oldatot gáz- vagy gőznemű segédközeghez adják és az így kapott elegyét a

tápgázáramban elosztják – mimellett adott esetben N- és/vagy O-tartalmú szerves adalékot, előnyösen guanidint juttatnak a rendszerbe az oldattal vagy a segédközeggel együtt vagy közvetlenül a gázáramba – és az adalékot az ammóniára vagy karbamidra vonatkoztatva legfeljebb 10 t% mennyiségben alkalmazzák, segédközeggként pedig égetési levegőt, vízgőzt, sűrített levegőt vagy közömbös gázt használnak fel.

A találmány tárgya eljárás füstgázok nitrogénoxid-tartalmának csökkentésére, ammónia, illetve karbamid segítségével, amikor is az ammóniát vagy karbamidot 700 °C és 1200 °C közötti hőmérsékleten a szennygáz egész keresztmetszetén elosztjuk. A találmány tárgya továbbá eljárás az iparban és/vagy a mezőgazdaságban keletkező vizes hulladék ártalmatlanítására.

Ismert olyan eljárás, amelynek során gőzfejlesztő berendezés égőkamrájába szilárd halmazállapotú szorpciós anyagokat fűjnek be káros anyagok, így SO_x, klór, fluor, és részben nitrogénoxidok megkötésére. Az eljárás hátránya, hogy szilárd halmazállapotú vegyületek keletkeznek, illetve maradnak fenn, amelyek a szennygáz hamutartalmát növelik és végül a depóniákat terhelik. Hátrányos az is, hogy az ismert eljárások során rendszerint nem sikerül egy tisztítási fokozatban a szennygáz hatóságilag előírt tisztasági fokát elérni, így további adszorpciós tisztítási lépcsők válnak szükségessé, ami egyrészt helyigényes és így régebbi telephelyek esetén szóba sem jöhet, másrészt az üzem gazdasági eredményét erősen rontja.

Forró szennygázokba gáznemű ammóniát fűjnek, aminek következtében a nitrogénoxidok redukálódnak; hátrányos azonban, hogy főleg ingadozó nitrogénoxid-tartalom esetén a kéményen keresztül ammónia is távozik, így további intézkedések, pl. katalizátor lépcsők válnak szükségessé, az eljárás szükségtelenül drága lesz. Ismert olyan eljárás is, amely szerint karbamidot, illetve karbamid-oldatot közvetlenül az égőkamrába fűjnek (US 4208 386 és US 4325 924), olyan adalékanyaggal együtt, amely a nitrogénoxidok átalakulásának kedvező hőmérséklet-tartományt kibővíti. Ez az eljárás a terhelés és a hőmérséklet változásaival szemben igen érzékeny, és tekintettel arra, hogy a legtöbb szerves vegyület 1000 °C felett bomlik, a karbamid nem marad meg sokáig, így már kis hőmérséklet-ingadozás következtében a nitrogénoxidok redukálása csökken.

A találmány célja az volt, hogy az ammónia tárolásából, illetve a karbamid bomlásából származó hátrányokat kiküszöböljük és a nitrogénoxidokat lehetőleg egyetlen egy lépcsőben eltávolítsuk, illetve oly mértékben redukáljuk, hogy a szennygáz az előírásoknak már megfelel.

Pozitív hatás az is, hogy az ammónia-oldatot egyszerűbb tárolni, mint a cseppfolyós ammóniát.

A találmány tárgya tehát eljárás nitrogénoxidok eltávolítására ammónia vagy karbamid, valamint adott esetben szerves adalékok segítségével, 700–1200 °C-on, és ipari és/vagy mezőgazdasági vizes szennyoldatok ártalmatlanítására. A találmány szerinti eljárásra jellemző, hogy az ammóniát vagy karbamidot szennyvízben vagy egyéb hulladékfolyadékban feloldjuk, az oldatot gáz- vagy gőznemű segédközeghez adjuk és az így kapott elegyet a gázáramban elosztjuk – mimellett adott esetben N- és/vagy O-tartalmú szerves adalékot, előnyösen guanidint juttatunk a rendszerbe az oldattal vagy a segédközeggel együtt vagy közvetlenül a gázáramba – és az adalékot az ammóniára vagy karbamidra vonatkoztatva legfeljebb 10 t% mennyiségben

alkalmazzuk, segédközegként pedig égetési levegőt, vízgőzt, sűrített levegőt vagy közömbös gázt használunk fel.

A találmány egy előnyös kiviteli módja szerint az ammóniás oldatot úgy állítjuk elő, hogy az ammónia, illetve karbamid oldószereként olyan ipari és/vagy mezőgazdasági hulladékoldatot alkalmazunk, amely eleve már tartalmaz adalékként hasznosítható N- és/vagy O-tartalmú vegyületeket, például glicerint, glikolt, más többértékű alkoholokat.

Az adalékot is tartalmazó ammóniás oldatot a szennygáz nitrogéntartalmára számítva általában 1:1 és 1:2 közötti mólarányban adalékoljuk.

A találmány szerinti eljárás főleg szénportüzeléstű gőzkazán esetén igen eredményes, amikor is az ammóniás oldatot közvetlenül az égőkamrában, az égőzónában vagy annak közvetlen szomszédságában érintkeztetjük a forró szennygázzal.

Különösen előnyös, ha az ammóniás oldatot egy vagy több síkban, előnyösen az égők primer, szekunder vagy tercier levegőjével fűjük az égőkamrába.

Egy másik előnyös változat szerint az ammóniás oldatot a felső levegő vezetékeibe juttatjuk, ahol részben már megszárad és a keletkező vízgőzzel együtt egyenletesen oszlik el az égőkamrában.

Az N- és/vagy O-tartalmú adalékot szerves oldószerekben, például alkoholban is oldhatjuk, ezt az oldatot később vízzel hígítjuk.

Az adott esetben adalékot tartalmazó ammóniás oldatot előnyösen fűvókával juttatjuk a szennygázáramba. Előnyösek itt a több csatornás (különböző anyagokat egyszerre porlasztani képes), finom permetet eredményező fűvókák, mert így az eloszlás finom és egyenletes lesz.

A segédközeg általában az égéshez szükséges levegő egy része, így a szekunder vagy tercier levegő. Amennyiben az ammóniás oldatot a segédközeghez adjuk, a segédközeg és ammóniás oldat közötti tömegarány lehet 5 és 50 közötti. Ez esetben az ammónia, illetve karbamid nem azonnal bomlik, miután az égőkamrába került, hanem bizonyos tartózkodási idő után, ami azt jelenti, hogy az ammónia jobban, hosszabban reagálhat a nitrogénoxidokkal.

Kísérleteink során azt tapasztaltuk, hogyha az ammóniát szennyvízben oldjuk és az oldatot – az égőkamrába való bejuttatása előtt – forró levegőbe permetezzük, akkor a forró levegőben túltelített ammóniaoldat-cseppek keletkeznek, amelyek vízgőzburájukkal együtt különösen finom formában a 700–1200 °C-os égőkamrába juttathatók. A hatásos hőmérséklet tartomány oldott adalék, így triazin-, cianamid-, guanidin-származékok, különösen a felsoroltak sóinak az alkalmazásával eltolható. Az adalékok mennyisége az ammóniára vonatkoztatva legfeljebb 10 t%. Nem feltétlenül szükséges, hogy az adalék az ammóniás oldatban, vele együtt kerüljön beporlasztásra, hanem az adalékot más helyen is adagolhatjuk, így az ammónia reaktivitása meghosszabbodik.

Mutatkoznak bizonyos katalitikus hatások is, amelyek az elégetett tüzelőanyag maradványai, főleg na-

gyobb nehézfém tartalmú pernye befolyására vezethető vissza. További ismérv, hogy az ammóniás oldatot nem a primer levegővel, hanem felső levegővel, illetve szekunder vagy terciér levegővel (az NO_x -képződés csökkentésére szolgáló lépcsőzetes égés esetén) permetezzük az égéskamrába, azaz az ammóniás oldat késleltetett és hosszabbodott redukálást biztosít. Alkalmas erre a visszaszívott füstgáz is, különösen akkor, ha az égetés oxigén felesleggel történt és a füstgáz még oxigénben gazdag. Ennek során lényeges, hogy (már említettük) az oldat elpárolgása során keletkező vízgőz a redukálást katalizálja.

A nagy hőmérsékletnél keletkező aktivált vízgőz és félig lekött oxigénmolekulák (gyakorlatilag in status nascendi) hatására intermediér vegyületek keletkeznek, amelyek az NO_x nitrogénoxidokat bontják, illetve újabb NO_x -molekulák keletkezését gátolják. Mindenesetre a kéménybe, vagy a kémény előtt esetleg beiktatott második tisztító fokozatba belépő füstgáz NO_x -tartalma általában a törvényben előírt értékre vagy ez alá csökkent.

További pozitív hatások keletkeznek, ha az ammóniát N- és/vagy O-tartalmú szénhidrogénekben, például többértékű alkoholokban, különösen előnyösen azok vizes emulziójában oldjuk fel; erre hulladék vegyszerek, például fűróolaj nem feltétlenül tiszta, esetleg kis alkohol tartalmú maradéakai alkalmasnak látszanak. Az előny, hogy az adalékok járulékos alkalmazását csökkenthetjük vagy teljesen elhagyhatjuk. Alapvetően azonban mondható, hogy bizonyos esetekben sem adalék, sem hulladékoldat nem kell.

Annak, hogy a NO_x -képződést magas hőmérsékleten bomló szerves vegyületekkel gátoljuk, azzal az előnnyel jár, hogy a kéményből redukálószer nem jut ki, még akkor sem, ha – mint ahogy ez például háztartási hulladék elégetésekor előfordul – a gáz NO_x -tartalma igen változó. A magas hőmérséklet következtében a másodlagos szennyezők és szerves vegyületek mennyisége igen csekély. Deponálni szükséges hulladék sem keletkezik akkor sem, ha az NO_x -re nézve a redukálószer feleslegben volt. Különösen jó eredményeket akkor értünk el, ha a redukálószer 1–2 szeres feleslegben alkalmaztuk a várható NO_x -képződésre számítva. A kísérletek során azt is tapasztaltuk, hogy a gőzkazán fűtőfelületei a befűjt ammónia által nem károsodtak, lerakódást vagy járulékos korróziót nem észleltünk. Az eljárás során kellemetlen fűtőanyagot, például változó hamutartalmú barnaszenet is alkalmazhatunk anélkül, hogy az emissziós határértéket túllépnénk, sőt azt tapasztaltuk, hogy hamuban gazdag fűtőanyag esetén a redukálószer mennyiségét csökkenteni lehetett, vélhetően a pernye nehézfém-tartalmának katalitikus hatása következtében. Elvileg az eljárás mindennemű tüzelőanyagra, valamint ipari szennegőzökre alkalmas.

Ahogy azt már említettük, az ammóniát nem szükséges tiszta vízben oldani, hanem bármely hulladék folyadék megfelel, ha az ammóniát oldja és a füstgáz káros szennyeződését nem gyarapítja; így alkalmazható glikol tartalmú bor, olaj tartalmú víz, mosóalkohol stb., szervesetlen anyagokat tartalmazó oldatok (sóoldat-

ok) azonban a keletkező szilárd halmazállapotú maradékok miatt problémát okozhatnak.

További találmányi gondolat, hogy már eleve ammóniát vagy ammóniavegyületeket tartalmazó, ipari és/vagy mezőgazdasági hulladék oldatokat használunk fel a mesterségesen előállított ammóniás oldat (ammóniavíz) helyett. A találmányhoz az is tartozik, hogy az ammóniás oldathoz adalékot adhatunk, amely a csak ammóniát tartalmazó oldat hatását javítja, másodlagos szennyezők keletkezését gátolja vagy az eljárás fájlagos „hőmérséklet-ablakát” tágítja. Az adalékok általában O- és/vagy N-tartalmú vegyületek, amelyeket csak csekély mennyiségben adunk az ammóniás oldathoz. Felhasználhatunk olyan ipari és/vagy mezőgazdasági hulladék oldatokat is, amelyek az adott adalékanyagot már eleve tartalmazzák, például glicerint vagy glikolt vagy egyéb többértékű alkoholokat vagy származékait tartalmazó oldatokat.

Az adalékot tartalmazó oldatok azonban csak néhány esetben javítják a tisztítás hatásfokát, illetve csökkentik a másodlagos szennyezők mennyiségét, ezért nem minden alkalmazási területen tűnik szükségesnek.

A találmányt az alábbi kiviteli példákkal ismertetjük.

1. példa

35 t/óra gőzteljesítményű, 7 MPa nyomás alatt álló kazán, amelynek égéstere 4×6 m keresztmetszetű, óránként mintegy $40\,000\text{ m}^3$ füstgázt bocsát ki, amelynek NO_x -tartalma 600 g/m^3 . Egy első kísérletben óránként $65\text{ kg NH}_4\text{OH}$ -t (25 t%-os vizes oldat alakjában), egy másikban 75 kg karbamid $40\text{ t}\%$ -os vizes oldatát juttattuk az égéstérbe az égető levegővel együtt. Mindkét oldatot gyári szennyvízzel készítettük. Mindkét esetben a távozó füstgáz NO_x -tartalma 300 mg/m^3 alatt volt.

2. példa

Az 1. példa szerint járunk el, de az ammóniára, ill. karbamidra vonatkoztatva $5\text{ t}\%$ guanidint adagolunk az ammónia-, ill. karbamid-oldatba. Az óránkénti fogyasztás 61 kg ammóniára, ill. 67 kg karbamidra csökkent. Az $5\text{ t}\%$ -ot meghaladó mennyiségű guanidin a fogyasztást már csak csekély mértékben csökkenti.

3. példa (összehasonlító példa)

Az 1. példa szerint jártunk el, de az ammóniát, ill. karbamid-oldatot nem hordozó segédközegben permetztük szét, hanem a technika állásának megfelelően közvetlenül az $1000\text{ }^\circ\text{C}$ -os füstgőzcsatornába injektáltuk. Az NO_x -tartalom 300 mg/m^3 alatti értékre való lenyomásához óránként 85 kg ammónium-hidroxid, illetve 92 kg karbamid volt szükséges.

Megjegyezzük azonban, hogy a találmány nagy előnye nem elsősorban az ammónia, ill. a karbamid megtakarításában van, hanem abban, hogy gyári szennyvíz, hígtrágya, egyéb szennyfolyadék használható fel, azaz problémamentesen semmisíthető meg azzal, hogy a hordozó közegbe juttatni kívánt oldat készítéséhez használjuk fel.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás füstgázok nitrogénoxid-tartalmának csökkentésére ammónia vagy karbamid, valamint adott esetben szerves adalékok segítségével, 700–1200 °C-on, és ipari és/vagy mezőgazdasági vizes szennyoldatok ártalmatlanítására, *azzal jellemezve*, hogy az ammóniát vagy karbamidot szennyvízben vagy egyéb hulladékfolyadékban feloldjuk, az oldatot gáz- vagy gőznemű segédközeghez adjuk és az így kapott elegyet a tápgázáramban elosztjuk – mimellett adott esetben N- és/vagy O-tartalmú szerves adalékot, előnyösen guanidint juttatunk a rendszerbe az oldattal vagy a segédközeggel együtt vagy közvetlenül a gázáramba – és az adalékot az ammóniára vagy karbamidra vonatkoztatva legfeljebb 10 t% mennyiségben alkalmazzuk,

segédközegként pedig égetési levegőt, vízgőzt, sűrített levegőt vagy közömbös gázt használunk fel.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy N- és/vagy O-tartalmú adalékként az ilyen vegyületeket tartalmazó mezőgazdasági és/vagy ipari hulladék oldatot alkalmazzuk.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az ammóniát vagy karbamidot a füstgázban lévő nitrogénoxidokra számítva kétszeres feleslegben alkalmazzuk.

4. Az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az ammónia vagy karbamid feloldására használt szennyoldatként már eleve ammóniát vagy karbamidot tartalmazó szennyvizet alkalmazunk.