



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 196819

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 28.10.77
(21) (PV 7031-77)

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³

B 01 D 53/14

(40) Zveřejněno 31.07.79
(45) Vydáno 31.03.82

(75)

Autor vynálezu

M a t o u š V á c l a v a
P e c á k V á c l a v ing. CSc., Praha

(54)

ZPŮSOB ZNEŠKODŇOVÁNÍ NITRÓZNÍCH PRŮMYSLOVÝCH EXHALACÍ A ZAŘÍZENÍ K PROVÁDĚNÍ TOHOTO ZPŮSOBU

Vynález se týká způsobu a zařízení pro zneškodňování průmyslových exhalací obsahujících kysličníky dusíku; postup, pracující na principu absorpce, využívá elektrotechnické aktivace absorbentu a jeho regeneraci se stává bezodpadovým. Nový způsob je určen zvláště pro aplikace v radiochemických zpracovatelných jaderného paliva a v systémech s nerovnoměrným nebo náhlým i neočekávaným vývinem různě koncentrovaných směsí kysličníku dusnatého a kysličníku dusičitého.

Zdroje vyšších koncentrací toxických kysličníků dusíku, t.j. kysličníku dusnatého a kysličníku dusičitého, obecně označované pojmem NO_x , jsou spojeny vždy s činností člověka. Topením v domácnostech vznikají tak např. kouřové plyny s průměrným obsahem asi $300 \text{ mg/m}^3 \text{ NO}_x$; exhalace z velkých energetických průmyslových spotřebičů obsahují asi $2000 \text{ mg/m}^3 \text{ NO}_x$. Výfukové plyny spalovacích motorů obsahují zvláště kysličník dusnatý, a to ve velmi proměnlivé koncentraci; podle podmínek spalování a podle typu spalovacího motoru pohybuje se obsah NO_x mezi 100 až 8000 mg/m^3 exhalace. Průmyslové emise z výroby kyseliny dusičné, z výroby dusíkatých hnojiv, z některých nitračních provozů, z různých metalurgických provozů apod. mohou obsahovat NO_x v koncentracích až 6000 mg/m^3 i více.

Většina obsahu NO_x v atmosféře je, podle některých údajů, v místech hustšího zalidnění reprezentována v první řadě spaliny z domácností (asi 50 %). Další podstatná část NO_x obsaženého v atmosféře (asi 40 %) je produktem spalovacích motorů a jen poměrně menší množství (10 %) představuje odpad z průmyslových výrob. Právě průmyslový odpad představuje však, vzhledem k toxicitě nitrozních exhalací, jeden z nejvýznamnějších problémů; jde totiž o velké objemy nerozptýlených koncentrovaných směsí, jež je nutno bezpodmínečně upravit nebo zneškodňovat.

Konvenční dusíkárenský průmysl a průmysl výroby kyseliny dusičné soustředily se v této oblasti zneškodňování toxických exhalací průběhem posledních dvou desetiletí na termickou nebo katalytickou degradaci emisí NO_x , s využitím redukčních vlastností uhlovodíků nebo amoniaku. V současné době jsou však v provozu již i tlaková zařízení schopná zpracovávat i odpadní NO_x na kyselinu dusičnou.

Exhalace nitrozních plynů jsou odpadem i z některých radiochemických výrobních závodů. Tyto exhalace obsahují však vedle kyslíčnicků dusíku zpravidla i některé plynné radioaktivní příměsi, zejména plynný kyslíčnick rutheničelý a aerosoly kyslíčnicků celé řady radioizotopů; zneškodnění takových exhalací je vždy nutné a nejčastěji se provádí vhodnou fixací exhalátů a soustředováním vzniklých pevných odpadů ve vyhrazených uložistiích. Takový pevný odpad má být stabilizován proti radiolytickému rozkladu a je i snaha, aby zaujímal vždy co nejmenší objem. Současná praxe je taková, že zmíněné emise NO_x se obvykle zpracují na nízko nebo středně radioaktivní kyselinu dusičnou, jež se buď vrací do výrobního cyklu, nebo se neutralizuje a fixuje např. do bitumenu; pro exhalace NO_x , jež jsou znečištěny neprašnými složkami, byly aplikovány i technicky obdobné konvenčnímu dusíkárenskému průmyslu, např. termickou degradací katalyticky nebo nekatalyticky ve směsi s redukcujícími plynnými složkami.

Nejstarším a zároveň i univerzálním způsobem k odstraňování nitrozních plynů z exhalací je obecně absorpční postup. K absorpci se nejčastěji používá voda nebo roztoky hydroxidů. Absorpční postupy jsou zvláště vhodné, jsou-li produkovány objemy NO_x spíše menší, avšak s koncentracemi, jež v exhalacích dosahují maxima. Účinnost absorpčních postupů může špičkově dosahovat 85 až 90 %, v závislosti na koncentraci NO_x , použitém absorbentu a aparatuře; v průměru však účinnost absorpce nepřesahuje 30 %.

Výhodou absorpčního postupu je vždy aparaturní jednoduchost, nevýhodou jsou však zpravidla vždy vysoké investiční náklady, relativně nízká účinnost zařízení a nutnost další likvidace vznikajícího kapalného odpadu nebo jeho zpracování na vedlejší výrobek.

Zvláště účinným způsobem k zneškodňování NO_x je alkalická absorpce v silně redukcujícím nebo v silně oxidačním prostředí. Zmíněné postupy bývají dosti často i kombinovány, v různém pořadí. Jako redukcující složka uplatňuje se nejčastěji kyslíčnick siřičitý nebo jeho sloučeniny; v průmyslu byly postupy

tohoto typu aplikovány např. podle japonských patentů č. 75,152,547 nebo č. 75,110,970 nebo podle US patentu č. 3,932,585 apod. Oxidační princip využívají postupy např. způsobem podle japonského patentu č. 74,106,972, absorpcí NO_x v roztocích chloranů alkalických nebo v roztocích chloranů žíravých zemín, nebo podle japonského patentu č. 7315,766 absorpcí nitrozních plynů ve vodných roztocích ozónu nebo peroxidu vodíku, nebo podle japonského patentu 75,161,459 v roztocích manganistanů alkalických atd.

Vedle nároků na pomocné vstupní suroviny, jež je nutno u všech postupů vždy čas od času obnovovat, rezultuje z většiny procesů kapalný odpad, pro který se jen obtížně hledá vhodné použití, a to zpravidla ještě jen po nákladnějším zpracování. Z patentové literatury jsou však známy i postupy, jež mají význam pro regeneraci absorpčního média. Tak např. podle japonského patentu č. 7556,375 degraduje se elektrolyticky dusičnan amonný, který vznikl absorpcí nitrozní exhalace v roztoku amoniaku; z elektrolyzátoru rezultuje plynná směs dusíku a amoniaku, který lze recyklovat do procesu. Podle jiného postupu, známého z holandského patentu č. 7217,639, redukuje se elektrolyticky v alkalickém prostředí směs dusičnanů a dusitanů, za vzniku hydroxylaminu a zvláště amoniaku. Podle japonských patentů č. 7482,576 nebo č. 74,106,972 je možno obměnou obdobných postupů regenerovat i koncentrovat elektrolytickou cestou kysličníky dusíku. V praxi se však zvláště uplatnily postupy např. podle japonského patentu č. 7543,100 nebo č. 7562,175, nebo obdobný postup podle DOS 2350,108 apod., jež vracejí zpět do absorpce z využitého roztoku manganistanu vyloučený kysličník manganičitý; jeho regenerace na manganistan se provádí elektrolyticky z prostředí hydroxidu draselného.

Zmíněné postupy z hospodárňují sice využitím elektrolýzy proces zpracování nebo zneškodnění nitrozních exhalací, nemohou se však vyhnout větším manipulacím s využitými absorpčními roztoky, s jejich občasným odstraňováním, i nutností, z větší míry vždy obnovovat absorpční suroviny. Pro zpracování emisí, znečištěných navíc ještě radioaktivními složkami, jsou zmíněné postupy vůbec nepoužitelné, a to právě pro vysoké nároky na manipulaci.

Výše uvedené nedostatky odstraňuje způsob zneškodňování emisí NO_x , znečištěných popřípadě i radioaktivními příměsmi, zvláště kysličníkem ruthaničelým $^{106}\text{RuO}_4$, nebo radioaktivními aerosoly pevných substancí, při čemž se využije absorpce exhalací v roztocích amonných solí komplexujících kyselin, zvláště kyseliny šťavelové, citrónové, vinné nebo fosforečné podle vynálezu jehož podstata spočívá v elektrolytické aktivaci jmenovaných absorbentů v amoniakálním prostředí. Podstata zařízení k provádění způsobu podle vynálezu spočívá v protiproudém zařazení průtokového elektrolyzátoru v recirkulačním okruhu libovolné víceetapňové absorpční aparatury.

Hlavní výhodou způsobu podle vynálezu je nejen úplná detoxikace nitrozních plynů, ale i úplné odstraňování vznikajícího smogu a prakticky časově neomezené používání absorbentů. Výhodou zařízení podle vynálezu je jeho jednoduchost, neboť zcela nenáročným způsobem, tj. pouhým vřazením průtokového

elektrolyzéro do recirkulačního okruhu, lze u jakékoliv absorpčního zařízení dosáhnout mimořádně kvalitativního efektu.

Vstupní směs nitrozních plynů přichází do vzájemného styku s roztokem amonné soli v několika absorpčních stupních a roztok je aktivován anodicky v protiproudu. Médium aktivované v amoniakálním prostředí v rozmezí pH 8 až 9 je vhodnější pro směsi emisí s převládajícím kysličníkem dusnatým, zatímco pro směsi bohatší na kysličník dusičitý je příznivější pH 9 až 10. Proces je účinný pro zvláště vysoké koncentrace nitrozních exhalací a není příliš citlivý ani na náhlé změny nabo rázy ve vývinu plynu. Pokud by tak mohlo, za extrémních podmínek, i dojít k rychlé a nežádoucí změně pH, je nutno potřebnou hodnotu pH nastavit plynným amoniakem a tím vyloučit eventualitu havarijního stavu.

Zmíněné absorpční prostředí amonných solí zachycuje za úplně stejných podmínek i kysličník rutheničelý nebo aerosoly kysličníků žíravých zemin nebo kysličníků těžkých kovů, lantanidů a aktinidů, jež ve formě radioaktivních příměsí bývají součástí některých nitrozních exhalací, rezultujících např. z regenerace nebo z výroby jaderného paliva.

Absorpční médium, zmíněných složení, je schopno dále zadržovat s omezenou kapacitou, popřípadě i rozložit i jiné možné složky exhalací, jako např. kyanovodík, kysličník uhelnatý, fluorovodík, jod a jeho sloučeniny apod. Absorpční roztoky mohou podle vynálezu obvykle pracovat po neomezenou dobu. Jejich použití může být však limitováno jinými okolnostmi, např. přípustností zadržené radioaktivity.

Zařízení k provádění způsobu podle vynálezu je objasněno na připojených výkresech, které jsou příklady tří možností absorpčních zařízení podle vynálezu.

Obr. 1 znázorňuje absorpční systém s dvěma stupni absorbérů typu promývaček, obr. 2 je schematem kolonového absorbéru se třemi stupni a obr. 3 předkládá příklad dvoustupňového absorpčního zařízení se samovolnou recirkulací.

U všech zařízení je v protiproudu k exhalacím vřazen průtokový elektrolyzér, sloužící aktivaci absorpčních roztoků.

Podle obr. 1 je vřazen mezi absorbér 1 a absorbér 2 elektrolyzér 3, při čemž vstup exhalace 4 do absorbéru 1, vstup exhalace přestupem 5 do absorbéru 2 a výstup vyčištěného plynu 6 jsou orientovány protiproudě k recirkulované absorpční kapalině, která je aktivována v elektrolyzéro 3 a jako aktivovaný roztok 10 vstupuje do absorbéru 2, přestupje proudem 9 z absorbéru 2 do absorbéru 1 a proudem 8 se vrací zpět do elektrolyzéro 3 k aktivaci. Sekce 7 slouží jako odplynovací potrubí elektrolyzéro 3. Absorpční kapalina mezi absorbéry 1 a 2 a elektrolyzéro 3 je recirkulována nuceným oběhem pomocí čerpadel.

Podle obr. 2 pracuje zařízení jako kolona se třemi absorpčními stupni 1, 2, 2', přičemž mezi výtok využitého absorpčního roztoku ze základu kolony

a nástríkový absorpční stupeň 2' je vřazen průtokový elektrolyzář 3. Vstup exhalace 4 do absorpčního stupně 1, přestup částečně detoxikované exhalace 5 a 5' mezi jednotlivými absorpčními stupni 1, 2 a 2' a výstup vyčištěného plynu 6 ze zařízení jsou orientovány protiproudě k absorpčnímu roztoku 10, nastříkovanému po elektrolytické aktivaci čerpadlem do nejvyššího patra kolony a gravitačně přestupujícímu proudy 9' a 9 mezi absorpčními stupni 2', 2 a 1 a vracejícími se proudem 8 zpět k aktivaci do elektrolyzářu 3. Sekce 7 slouží jako odplyn průtokového elektrolyzářu.

Podle obr. 3 pracuje absorpční zařízení dvoustupňově a protiproudem absorpčního roztoku, při čemž absorpční roztok je recirkulován zařízením bezčerpadlově principem přehlčené kolony. Mezi absorbér 1 a absorbér 2 je vřazen elektrolyzář 3, přičemž vstup exhalace 4 do absorbéru 1, přestup částečně vyčištěné exhalace 5 z absorpčního stupně 1 do absorbéru 2 a výstup vyčištěného plynu 6 ze zařízení jsou orientovány ke vstupu elektrolyticky aktivovaného absorpčního roztoku 10, jeho proudy 9, předstupujícímu mezi absorbéry 2 a 1 a k proudy 8, vracejícímu se po absorpci do elektrolyzářu 3, protiproudě. Sekce 7 představuje opět odplyn elektrolyzářu 3.

P ř í k l a d 1

Průmyslová emise plynů z regenerace vyhořelého jaderného paliva, resultující z denitrační a kalcinační operace při zpracování roztoků radioaktivního odpadu, byla modelována směsí špičkového složení až 8,2 obj. % kysličníku dusičitého, 63,5 obj. % kysličníku dusnatého, 11,5 obj. % dusíku a 16,8 obj. % kysličníku uhličitého.

Plynná směs byla naváděna v protiproudu do absorpčního zařízení promývačkového typu podle schématu na obr. 1, jehož funkční princip byl popsán.

K absorpci exhalace byl použit roztok obsahující 2 hmot. % šťovanu amonného; vodný roztok byl kontinuálně aktivován při pH 8,0 elektrolyticky. Proudová hustota činila při platinových elektrodách $0,2 \text{ A/cm}^2$ a v průběhu 60 minut prošel veškerý obsah absorbéru průtokovým elektrolyzářem asi čtyři krát. Postupná rychlost průtoku zneškodňované plynné směsi činila v absorpčním zařízení o průměru 120 mm a celkové výšce 700 mm asi $0,1 \text{ m.s}^{-1}$. Teplota absorpce byla udržována v mezích 15 až 50 °C, aniž byly zřetelně ovlivněny dosahované výsledky.

Výsledný exhalát obsahoval kysličník dusnatý v mezích 2 až 100 mg.m^{-3} , zatímco kysličník dusičitý nebyl ani detegován.

Absorpční roztok nezměnil svou účinnost ani po 2000 hodinách provozu zařízení. Spotřebovaný příkon elektrického proudu nepřesáhl v průměru 3,6 MJ/kg kysličníků dusíku, v přepočtu na kysličník dusnatý.

P ř í k l a d 2

Chemickou absorpcí bylo provedeno zneškodnění emise stejného původu jako v příkladu 1. Jako absorbent byl použit vodný roztok citranu amonného ve vodě, s koncentrací 3 hmot. %. Roztok byl v recyklu aktivován elektrolyticky, avšak s příměsí katalyticky účinného octanu kobaltnatého, který byl v absorpčním roztoku v koncentraci 0,1 hmot. %. Srovnáním s příkladem 1 bylo možno zvýšit průtokovou rychlost plynu absorbérem téměř třikrát, aniž tím byla ovlivněna jakost výstupního exhalátu. Hladinu pH bylo však nutno průběžně udržovat na hodnotě 8,7 ejskci plynného amoniaku do absorpčního roztoku. Dosažené výsledky byly obdobné jako v příkladu 1.

P ř í k l a d 3

Směs nitrozních plynů s kolísajícím obsahem i vzájemným poměrem kysličníku dusnatého a kysličníku dusičitého, v celkové koncentraci 800 až 6000 mg.m^{-3} , byla uváděna, zcela obdobně jako v příkladu 1, do kontaktu protiproudě s anolytem. Absorpční roztok byl připraven elektrolytickou aktivací vodného roztoku fosforečnanu amonného o koncentraci 2 hmot. % a pH 9,6 až 10. Absorpce byla udržována při teplotě 25 °C a hodnota pH se při absorpci udržovala ve stanovených mezích samovolně. Výsledný exhalát vykazoval po detoxikaci 20 až 100 mg.m^{-3} kysličníku dusnatého.

P ř í k l a d 4

Neaktivní experimentální modelový roztok dusičnanů, simulující odpad po regeneraci jaderného paliva, o složení 50 g NaNO_3 , 400 g $\text{Al/NO}_3/3$ a 25 g HNO_3 v 1000 g vodného roztoku, byl denitrován při teplotě 90 až 100 °C kyselinou mravenčí (60 g/1000 g) z prostředí kyseliny fosforečné (50 g, 85 hmot.%) za vzniku plynné směsi o objemovém složení 15 % N_2O , 4 % NO , 15 % N_2 a 66 % CO_2 .

Denitrovaný roztok byl zahuštěn, vysušen a kalcinován při teplotě 300 až 700 °C; exhaláty z kalcinace, obsahující úlet a aerosoly pevných složek, byly spojeny s exhaláty po denitraci roztoku.

Emitovaná směs byla skrubrována protiproudě nejprve ve vstupním modelovém roztoku, vedeném k denitraci; tím byly odstraněny z větší části úlet a aerosoly a poté byla emise vedena do absorbéru.

Zařízení tvořila třípatrová absorpční kolona o průměru 120 mm a celkové výšce 800 mm, s dalším zapojením a funkcí podle popisu k obr. 2.

Jako absorpční roztok byla použita v recirkulaci zařízení směs roztoků šťovanu amonného s citranem amonným, v koncentracích 1 hmot. % a pH směsi bylo upraveno na 9,6. Postupná rychlost plynu zařízením činila 0,1 m.s^{-1} .

Ve výstupní exhalaci bylo po detoxikaci nalezeno méně než 20 mg.m^{-3} kysličníku dusnatého.

P ř í k l a d 5

Plynná emise zcela obdobného původu a složení jako v příkladu 4 byla zneškodněna absorpcí v roztoku 2 hmot. % vlnanu amonného ve vodě. Roztok obsahoval dále katalyticky účinný kation mědi, jež byla přidána ve formě octanu měďnatého v množství 0,1 hmot. %. Roztok byl upraven plynným amoniakem na pH 9.

K absorpci byla použita dvoustupňová absorpční aparatura, pracující se samovolnou recirkulací absorpčního roztoku, s funkcí podle popisu k obr. 3. Výška každé kolony byla 300 mm, průměr horní části kolony činil 120 mm a průměr vlastního absorbátoru 50 mm; rychlost průtoku plynu dosahovala $0,15 \text{ m.s}^{-1}$ při teplotě absorpce 20 až 30 °C.

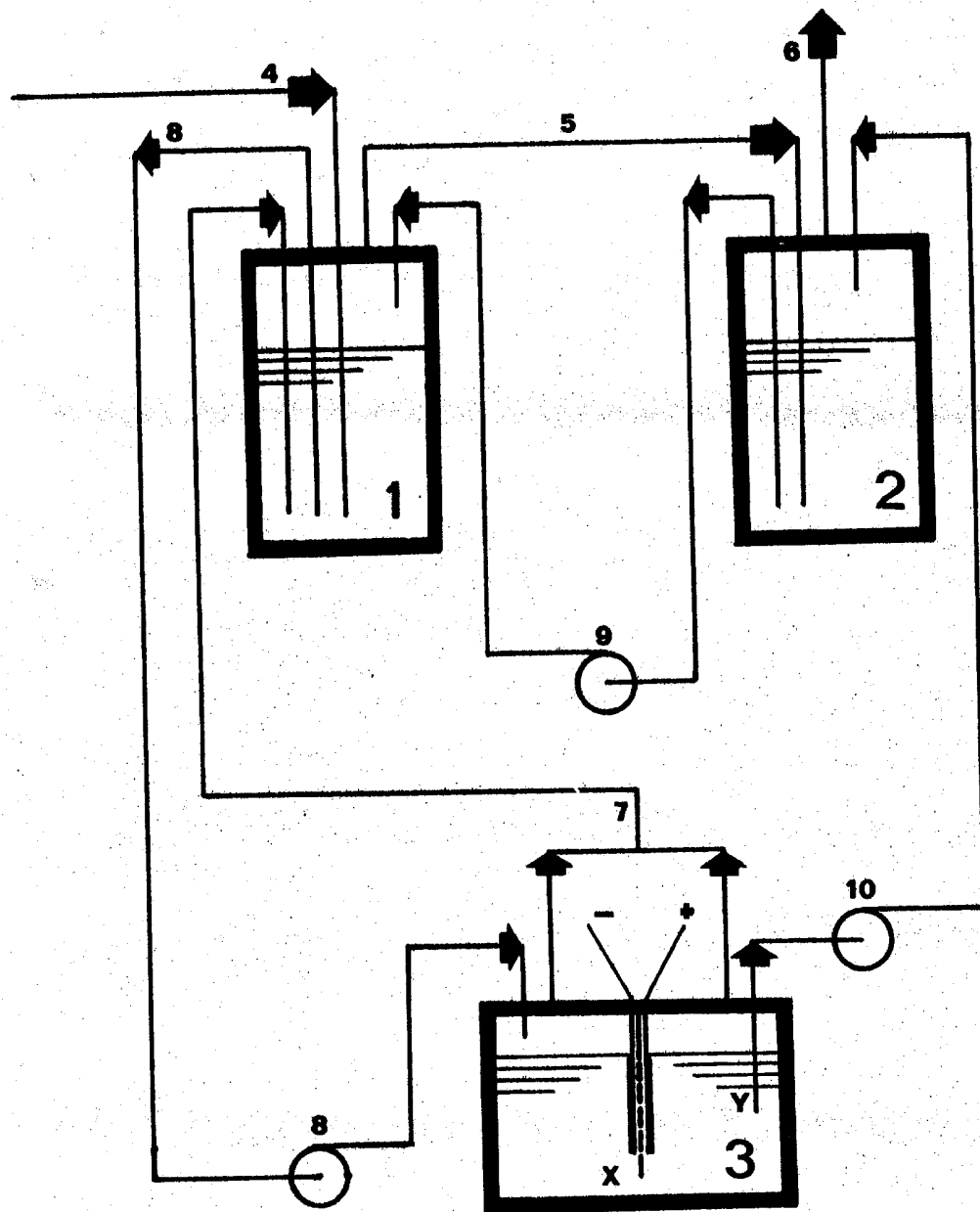
Podmínky elektrolytické regenerace absorbentu a jeho aktivace byly přibližně stejné jako v příkladu 1.

Detoxikovaný výstupní exhalát obsahoval 20 až 40 mg.m^{-3} kysličníku dusnatého.

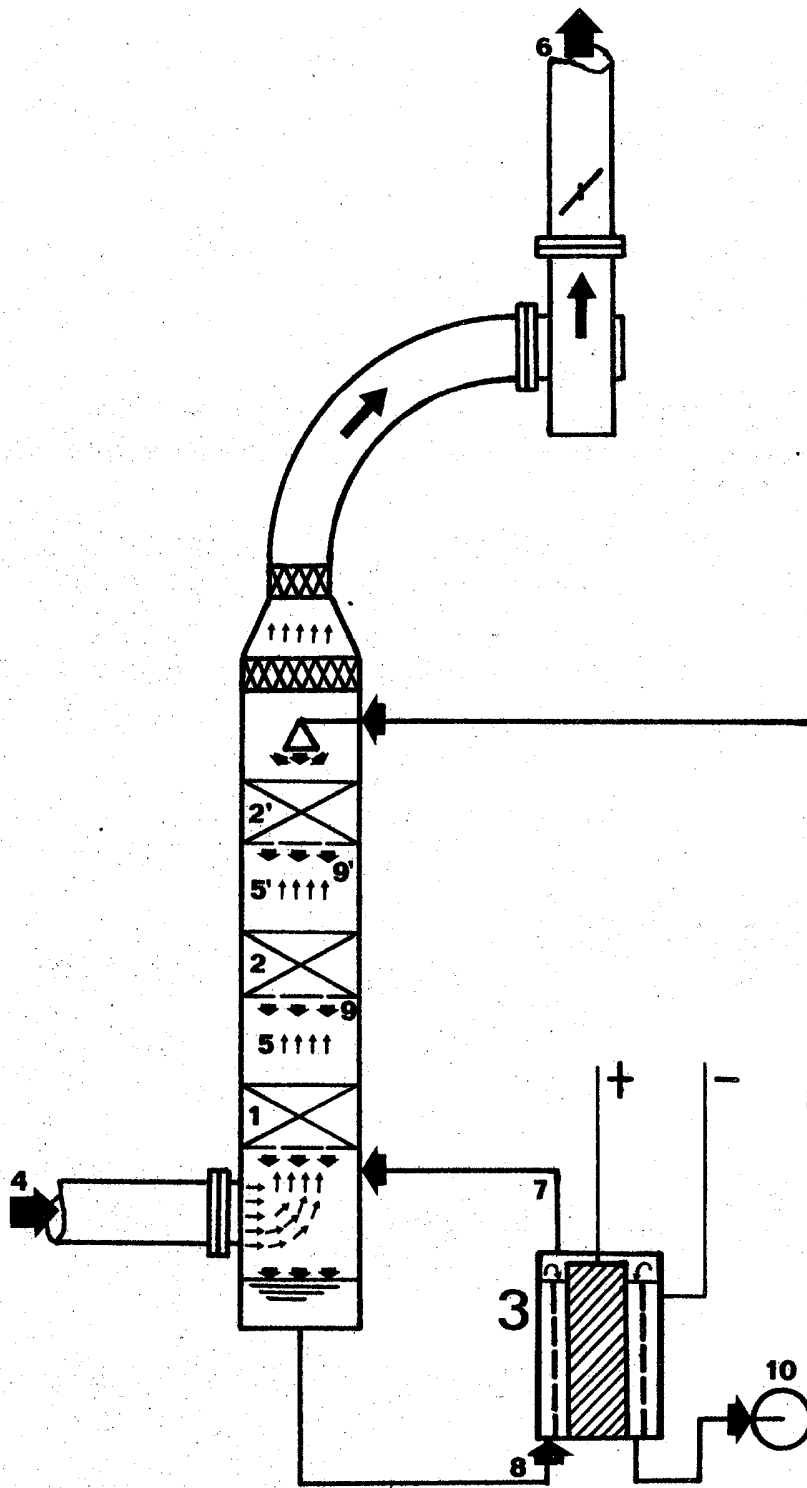
P ř e d m ě t v y n á l e z u

1. Způsob zneškodňování nitrozních průmyslových exhalací absorpcí a nebo rozkladem ve vodných roztocích amonných solí kyseliny citrónové nebo vinné nebo šťavelové nebo fosforečné, s výhodou za přítomnosti katalyzujících kationtů, zvláště kobaltu nebo mědi, vyznačený tím že absorbant se aktivuje elektrolyticky při amoniakálním pH 8 až 10.

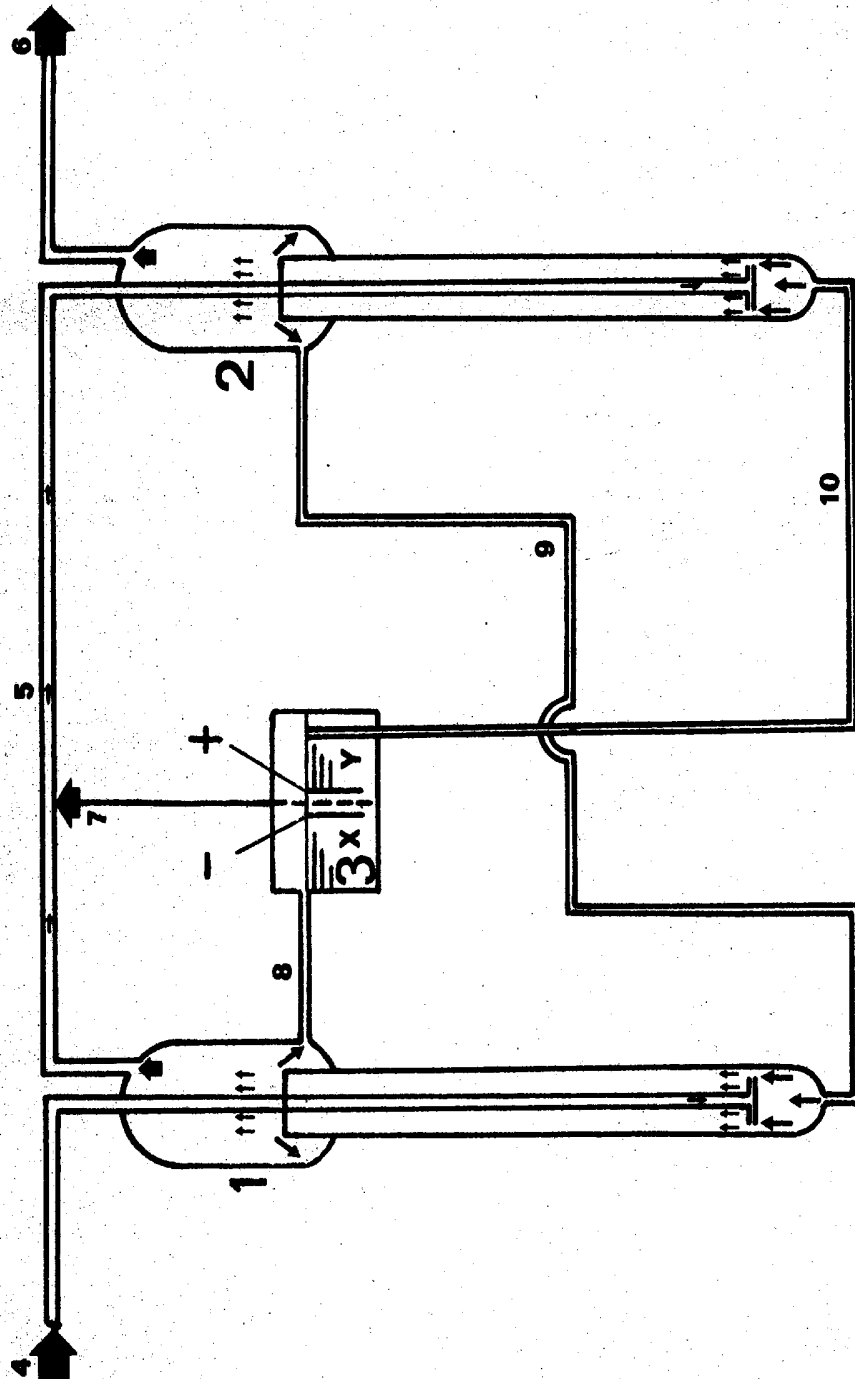
2. Zařízení k nepřetržitému provádění způsobu podle bodu 1, vyznačené tím, že v recirkulačním okruhu absorbéru je umístěna elektrolytická jednotka pro aktivaci absorbentu.



Obr. 1



Obr. 2



Obr. 3