



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 297 143 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1  
Patentgesetz der DDR  
vom 27. 10. 1983  
in Übereinstimmung mit den entsprechenden  
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 02 F 1/461  
B 01 D 19/00  
C 02 F 1/20

DEUTSCHES PATENTAMT

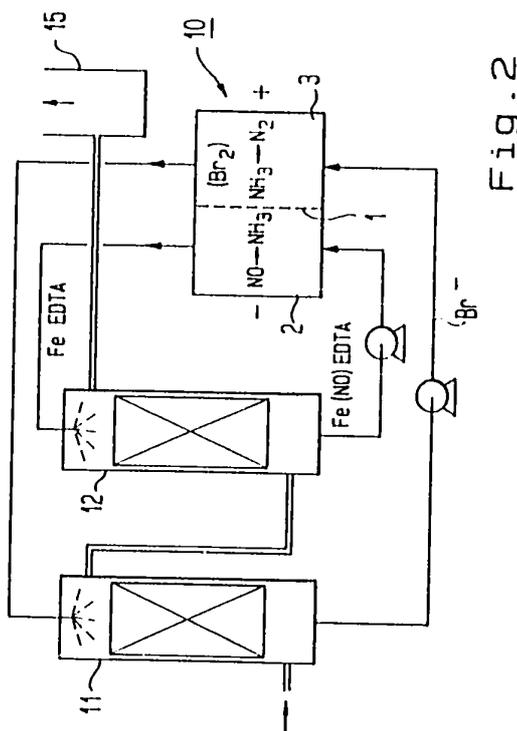
In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 02 F / 343 271 4	(22)	06.08.90	(44)	02.01.92
(31)	89114525.2	(32)	07.08.89	(33)	EP

(71) siehe (73)  
(72) van Velzen, Daniel, IT; Langenkamp, Heinrich, IT; Moryoussef, Ariel, FR  
(73) EUROPÄISCHE ATOMGEMEINSCHAFT (EURATOM), Luxembourg, LU  
(74) Dipl.-Ing. J. Weinmiller, Patentanwalt, Lennéstraße 9, PF 24, W - 8133 Feldafing, DE

(54) Verfahren und Anordnung zum Entfernen von Stickstoffverbindungen aus einer Flüssigkeit

(57) Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zum Entfernen von Stickstoffverbindungen aus einer wässrigen Flüssigkeit, die Stickoxide  $\text{NO}_x$  und/oder Nitrate  $\text{NO}_3$  enthält, sowie ein Verfahren unter Verwendung dieser Vorrichtung. Die Vorrichtung enthält eine Elektrolysezelle (10), an deren Kathode (8) und Anode (9) eine Stromquelle anschließbar ist. Erfindungsgemäß ist die Zelle durch eine kationenselektive Membran (1) in ein Kathodenabteil (2), in das die Flüssigkeit eingespeist wird, und ein Anodenabteil (3) aufgeteilt, in das als Anolyt eine wässrige Lösung eines Alkali- oder Wasserstoffhalogenids, insbesondere Natriumbromid oder Natriumchlorid eingespeist wird. Die Membran besteht aus einem mikroporösen Gefüge. Fig. 2



**Patentansprüche:**

1. Vorrichtung zum Entfernen von Stickstoffverbindungen aus einer wäßrigen Flüssigkeit, die Stickoxide  $\text{NO}_x$  und/oder Nitrate  $\text{NO}_3$  enthält, mit einer Elektrolysezelle (10), an deren Kathode (8) und Anode (9) eine Stromquelle anschließbar ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Zelle durch eine kationenselektive Membran (1) in ein Kathodenabteil (2), in das die Flüssigkeit eingespeist wird, und ein Anodenabteil (3) aufgeteilt ist, in das als Anolyt eine wäßrige Lösung eines Alkali- oder Wasserstoffhalogenids, insbesondere Natriumbromid oder Natriumchlorid eingespeist wird, und daß die Membran aus einem mikroporösen Gefüge besteht.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der Membran (1) zwischen 10 und  $80\ \mu\text{m}$ , vorzugsweise zwischen 20 und  $40\ \mu\text{m}$  liegt.
3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das mikroporöse Gefüge aus Kunstfasern besteht, die aus Polytetrafluoräthylen oder Carbon-Fluor-Hauptketten mit Perfluor-Seitenketten bestehen, welche Schwefelsäuregruppen oder Carboxylsäuregruppen enthalten.
4. Vorrichtung nach einem beliebigen der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß im Anolytkreislauf neben dem Anodenabteil (3) eine Umwälzpumpe (13) und ein Gasseparatorkessel (14) vorgesehen sind, wobei der obere Teil dieses Kessels einen Gasauslaß besitzt.
5. Verfahren zur Entfernung von Stickstoffverbindungen aus einer wäßrigen Lösung, die Stickoxide  $\text{NO}_x$  und/oder Nitrate  $\text{NO}_3$  enthält, unter Verwendung einer Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß diese Lösung in das Kathodenabteil eingespeist wird, daß der Anolyt das Anodenabteil durchfließt und daß ein elektrischer Strom durch die Zelle geleitet wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Anolyt eine wäßrige Lösung ist, die zwischen 250 und  $600\ \text{mmol/l}$ , vorzugsweise zwischen 300 und  $500\ \text{mmol/l}$   $\text{NaBr}$  enthält.
7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Anolyt eine wäßrige Lösung ist, die zwischen 250 und  $600\ \text{mmol/l}$   $\text{NaCl}$  enthält.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Anolyt ursprünglich einen pH-Wert von mindestens 7, vorzugsweise 10 besitzt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die in das Kathodenabteil eingespeiste Flüssigkeit ein Eisen-Ethylen-Diamin-Tetraazetatsäurekomplex ( $\text{Fe-EDTA}$ ) oder ein Eisen-Ethylen-Nitrilazetatsäurekomplex ( $\text{Fe-NTA}$ ) oder ein N(hydroxy-äthyl)äthylen-Diamin-Triazetatsäurekomplex ( $\text{FeII-HEDTA}$ ) mit adsorbiertem Stickstoff ( $\text{NO}$ ) ist.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren und eine Anordnung zum Entfernen von Stickstoffverbindungen aus einer Stickoxide  $\text{NO}_x$  und/oder Nitrate  $\text{NO}_3$  enthaltenden wäßrigen Flüssigkeit, wobei die Vorrichtung eine Elektrolysezelle mit einer Kathode, einer Anode und einer an diese Elektroden anschließbaren Stromquelle aufweist.

Aus Gründen des Umweltschutzes werden deutliche Verringerungen der Stickoxide in Abgasen gefordert. Beispielsweise verlangen die Direktiven der Europäischen Gemeinschaft die Einhaltung eines oberen Grenzwerts an Stickoxiden in den Abgasen großer Kraftwerke von  $200\ \text{mg/m}^3$  (bezogen auf  $\text{NO}_2$ ). Diese niedrigen Werte werden nicht alleine durch Verbesserungen des Verbrennungsvorgangs erzielt (sogenannte Primärmaßnahmen), sondern erfordern spezielle Prozesse der Rauchgasentstickung.

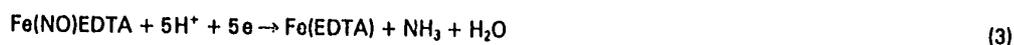
Rauchgasentstickung bedeutet Verringerung der Stickstoffverbindungen. Hierzu sind verschiedene Verfahren bekannt, siehe z. B. Chem. Ing. Techn. 57, 1985, Seiten 717 bis 727.

Zunehmend wird auch Nitrat ein Problem in Abwässern. Die intensive Verwendung von Naturdung und Kunstdünger in der Landwirtschaft erhöht den Nitratanteil im Grundwasser. An vielen Orten Europas ist es heute schon schwer, die Nitratbelastung des Trinkwassers unter  $50\ \text{mg/m}^3$  zu halten.

Üblicherweise greift man zur Entfernung von Nitraten aus Abwässern zu biologischen Verfahren, die aber langsam und teuer sind. Die Druckschrift EP-A-0 243889 beschreibt dagegen ein Verfahren zur elektrolytischen Entstickung von Abgasen. Hierbei werden die Stickoxide in einem Eisen-Ethylen-Diamin-Tetraazetatsäurekomplex ( $\text{Fe-EDTA}$ ) absorbiert. Die Reduktion erfolgt dann gemäß der folgenden Reaktionsformel:



Leider ergab sich aber in der Praxis, daß die elektrolytische Reduktion dieses Komplexes zur Bildung von Ammoniak führt und als Zwischenprodukt zu Hydroxylamin gemäß folgenden Formeln:



Für die Entwicklung eines attraktiven Entstickungsverfahrens ist die Bildung von Ammoniak im Katholyten unerwünscht, da dessen Entfernung wieder neue Probleme aufwirft. Daher wäre es höchst wünschenswert, wenn die Stickoxide in gasförmigen Stickstoff verwandelt werden könnten.

Es ist schon bekannt, daß  $\text{NH}_3$  durch chemische Oxidation mit Hypobromiden und Hypochloriden gemäß folgender Formel zu Stickstoff oxidiert werden kann:



Unterwirft man eine Ammoniak und Bromide enthaltende Lösung der Elektrolyse, dann erhält man an der Anode hauptsächlich Brom gemäß folgender Formel:



Weiter ist es aus der französischen Patentschrift 1493735 bekannt, Brom in einer Elektrolysezelle zu erzeugen, die durch eine mikroporöse Gewebemembran in zwei Reaktionskammern aufgeteilt ist. Bromerzeugung in einer Elektrolysezelle ist auch in der erwähnten Schrift EP-A-O 243889 erwähnt.

Da Brom in basischen Lösungen instabil ist, läuft folgende Ungleichgewichtsreaktion ab:



Dann oxidiert das gebildete Hypobromid Ammoniak zu Stickstoff gemäß der Formel (4).

In sauren Lösungen ist Brom stabil und oxidiert Ammoniak gemäß folgender Formel:



Daraus folgt, daß bei basischen wie auch sauren Lösungen im Anodenabteil das Brom zu einer chemischen Oxidation von Ammoniak und zur Bildung gasförmigen Stickstoffs führt. Es sei jedoch unterstrichen, daß im Kathodenabteil während der Elektrolyse Ammoniak gebildet wird.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es also, ein einfaches, kompaktes und zuverlässiges Verfahren anzugeben, das im großtechnischen Maßstab zur Entfernung großer Mengen von Stickoxiden, d. h. entweder  $\text{NO}_x$  oder/und  $\text{NO}_3^-$  aus wäßrigen Flüssigkeiten geeignet ist.

Diese Aufgabe wird durch die Vorrichtung gemäß Anspruch 1 gelöst. Bezüglich bevorzugter Ausführungsformen der Erfindung und des diese Vorrichtung verwendenden Verfahrens wird auf die Unteransprüche verwiesen.

Die Erfindung wird nun anhand zweier Ausführungsbeispiele mit Hilfe der beiliegenden Zeichnungen näher erläutert.

Fig. 1: zeigt schematisch eine Elektrolysezelle der erfindungsgemäßen Vorrichtung.

Fig. 2: zeigt die Anwendung der Erfindung auf eine Rauchgasreinigungsanlage, in der  $\text{NO}_x$  aus dem Abgas entfernt wird.

Fig. 3: zeigt schematisch die Anwendung der Erfindung auf die Reinigung von Flüssigkeiten, insbesondere nitratbelastete Abwässer.

Der wichtigste Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Reduktion von Stickoxiden zu Ammoniak und Hydroxylamin und die nachfolgende Oxidation dieser Stoffe zu gasförmigem Stickstoff. Beide Verfahrensschritte können in einer gemeinsamen Elektrolysezelle ablaufen: Das Kathodenabteil dieser Zelle wird für die Reduktion der Stickoxide und das Anodenabteil wird für die Oxidation von Ammoniak beziehungsweise Hydroxylamin zu gasförmigem Stickstoff verwendet. Die beiden Abteile sind gegeneinander durch eine kationenselektive Membran getrennt. Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß das im Kathodenabteil der Zelle gebildete Ammoniak durch die Membran zur Anode gelangt und sogleich elektrolytisch mit dem im Anodenabteil gebildeten Brom reagiert.

Eine derartige Zelle ist in Figur 1 gezeigt. Sie ist durch eine kationenselektive Membran 1 in ein Kathodenabteil 2 und ein Anodenabteil 3 aufgeteilt. Die Membran ist ein mikroporöses Gewebe, insbesondere aus Polytetrafluoräthylenfasern oder Fasern, die Carbonfluorketten und Perfluor-Seitenketten mit Schwefel- oder Carboxylsäuregruppen enthalten. Die Dicke der Membran beträgt zwischen 10 und 80  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise zwischen 20 und 40  $\mu\text{m}$ . Beide Abteile besitzen Ein- und Auslässe 4, 5 bzw. 6, 7 und je eine Elektrode 8 bzw. 9. Letztere können an eine nicht dargestellte Gleichstromquelle angeschlossen werden. Die Stromrichtung wird so gewählt, daß das Abteil 2 das Kathodenabteil und das Abteil 3 das Anodenabteil bildet.

Gemäß einem ersten Aspekt betrifft das erfindungsgemäße Verfahren die Entstickung des erwähnten Fe-EDTA-Komplexes im Rahmen einer Rauchgasreinigungsanlage. Eine solche Anlage ist teilweise in Fig. 2 gezeigt und enthält eine Zelle 10 in Einklang mit Fig. 1. Die Rauchgase durchqueren nacheinander eine Waschsäule 11 und eine Absorptionssäule 12. Dann gelangen sie in den Kamin 15. Diese Säulen befinden sich am Ausgang einer Rauchgasentschwefelungsanlage, wie sie in der obenerwähnten Schrift EP-A-O 243889 beschrieben ist.

Wie erwähnt, ist die Elektrolysezelle in zwei Abteile aufgeteilt, die in unterschiedliche Flüssigkeits-Kreisläufe integriert sind. Das Kathodenabteil 2 wird aus der Absorptionssäule 12 mit einer Fe(NO)EDTA-haltigen wäßrigen Lösung gespeist und liefert dieser Säule eine Lösung, die Fe(EDTA) enthält.

Das Anodenabteil 3 wird aus der Waschsäule mit einer Reinigungsflüssigkeit gespeist, die zwischen 0,1 und 0,5 Gew.-% HBr und zwischen 0,1 und 0,5% Schwefelsäure  $H_2SO_4$  enthält. Die dieses Abteil verlassende Flüssigkeit wird wieder der Waschsäule 11 zugeführt.

Die die Stickoxide  $NO_x$  enthaltende Flüssigkeit wird durch das Kathodenabteil geleitet, wo der Komplex in Ammoniak  $NH_3$  und  $Fe(EDTA)$  gemäß der Formel (3) aufgespalten wird. Das im Kathodenabteil gebildete Ammoniak diffundiert durch die Zellenmembran und oxidiert im Anodenabteil zu gasförmigem Stickstoff  $N_2$  und Wasserstoff  $H_2$ . Im Anodenabteil wird auch  $Br_2$  gemäß der Formel (5) gebildet, das dann entweder wie dargestellt zur Waschsäule 11 oder zum nicht dargestellten Reaktor der Rauchgasentschwefelungsanlage zurückgeführt werden kann.

Die folgende Tabelle I zeigt Laborergebnisse für die Vorgänge in den beiden Abteilen der Elektrolysezelle.

Die in diesen Laborversuchen verwendete Zelle besitzt als Anode einen Graphitzylinder mit  $4\text{ cm}^2$  Oberfläche, als Kathode einen Platinzylinder mit  $10\text{ cm}^2$  Oberfläche und als Membran ein  $0,02\text{ mm}$  dickes Gewebe aus Polytetrafluoräthylen.

Tabelle I

	Kathode Anfangs- konzentr. (mmol/l)	Kathode End- konzentr. (mmol/l)	Anode Anfangs- konzentr. (mmol/l)	Anode End- konzentr. (mmol/l)
EDTA	100	100	–	–
NO	50	10	–	–
$NH_3$	345	314	–	–
$Br^-$	600	600	1000	740
$Br_2$	–	–	–	170
pH	7,0	11,5	10,0	2,4

Die ursprüngliche Zusammensetzung des Katholyten ist aus der ersten Spalte der Tabelle I zu entnehmen. Die Versuchstemperatur beträgt  $25^\circ\text{C}$ , und der Strom durch die Zelle beträgt  $500\text{ mA}$ . Die zweite Spalte zeigt die Zusammensetzung des Katholyten nach vier Betriebsstunden. Die Abnahme des Gehalts an Ammoniak und Stickoxiden ist deutlich zu erkennen. Im Anolyten (ursprüngliche Zusammensetzung in der dritten Spalte, nach vier Stunden in der letzten Spalte) gibt es keine Stickstoffverbindungen, da gasförmiger Stickstoff freigesetzt wurde.

Ein ähnliches Experiment ist in Tabelle II gezeigt. In diesem Fall ist die Versuchstemperatur  $60^\circ\text{C}$ , und der ursprüngliche pH-Wert des Anolyten ist durch  $100\text{ mmol/l}$  Schwefelsäure auf  $1,0$  abgesenkt. Ein Strom von  $340\text{ mA}$  fließt durch die Zelle, und der Versuch dauert 3 Stunden. Erneut wird die Verringerung des Anteils an Ammoniak und Stickoxiden im Katholyten sehr deutlich. Im Gegensatz zum ersten Versuch ist aber die Umwandlung von Ammoniak im Anolyten nicht vollständig, denn es bleibt ein Rest ( $27\text{ mmol/l}$ ) aufgrund des ungünstigeren Reaktionsgleichgewichts.

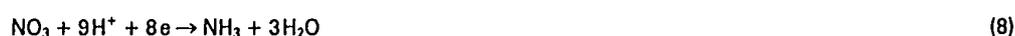
Tabelle II

	Kathode Anfangs- konzentr. (mmol/l)	Kathode End- konzentr. (mmol/l)	Anode Anfangs- konzentr. (mmol/l)	Anode End- konzentr. (mmol/l)
EDTA	100	100	–	2
NO	40	10	–	–
$NH_3$	338	319	–	27
$Br^-$	–	10	330	184
$Br_2$	–	–	–	80
pH	6,8	6,5	1,0	1,0

Dieser zweite Versuch ist besonders für eine Rauchgasentschwefelungsanlage von Bedeutung, in der der Anolyt einen niedrigen pH-Wert und eine relativ hohe Schwefelsäurekonzentration aufweist.

Es sei darauf hingewiesen, daß der erwähnte  $Fe(EDTA)$ -Komplex durch andere Mitglieder der EDTA-Familie ersetzt werden kann, z. B. NTA (Nitriltriäzetatsäure) oder  $Fe(II)$ -HEDTA (N-Hydroxyethyl-Ethylen-Diamin-Triäzetatsäure).

Eine andere Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens betrifft die Entfernung von Nitraten aus Abwässern. Die entsprechende Vorrichtung ist in Fig. 3 dargestellt und besteht praktisch nur aus der Zelle 10. Das Kathodenabteil ist in einen Abwasserkreislauf integriert. Abwasser fließt durch dieses Abteil und verläßt es ohne Nitrate. Dabei ergibt sich folgende Reaktion:



Der Anolyt besteht aus einer Bromid- oder Chloridlösung mit z. B.  $0,5\text{ Gew.-%}$  HBr oder NaBr. Der Anodenkreis enthält weiter eine Umlaufpumpe 13 und einen Gasseparator 14, aus dem Stickstoff entweichen kann.

Tabelle III zeigt die Anfangs- und Endkonzentrationen im Katholyt und im Anolyt für einen Versuch ähnlich denen in Tabelle I oder II, betreffend die Entfernung von Nitraten  $NO_3$  aus Abwässern. Hier liegt die Temperatur bei  $60^\circ\text{C}$ ; die Anode besteht aus einer Graphitelektrode mit  $4\text{ cm}^2$  Oberfläche und die Kathode aus einer Kupferplatte von  $210\text{ cm}^2$  Größe.

Tabelle III

	Kathode Anfangs- konzentr. (mmol/l)	Kathode End- konzentr. (mmol/l)	Anode Anfangs- konzentr. (mmol/l)	Anode End- konzentr. (mmol/l)
NO <sub>3</sub>	120	77	–	5
NH <sub>3</sub>	–	28	–	–
Br <sup>-</sup>	633	650	595	210
Br <sub>2</sub>	–	–	–	165
pH	1,6	12,0	5,4	2,3

Wie in den vorherigen Versuchen wird auch hier deutlich, daß die Nitrate im Kathodenabteil zu Ammoniak reduziert werden und daß letzteres dann im Anodenabteil zu Stickstoff oxidiert.

Im Rahmen der Erfindung kann Brom auch durch Chlor oder Iod ersetzt werden.

