



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

198 782

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 26 05 78
(21) PV 3426 - 78

(51) Int. Cl.³ B 01 D 53/34

(40) Zveřejněno 17 09 79
(45) Vydáno 30 04 82

(75)
Autor vynálezu

H A L E N Vratislav ing.,

E R D Ů S Emerich dr.ing.DrSc. a

M O C E K Karel ing.CSc.,

P R A H A

(54) Způsob kontinuálního nebo periodického odstraňování
halogenvodíků z proudu plynu

1

Vynález se týká způsobu zneškodnění plynných halogenvodíků. Přesněji řečeno, vynález se týká pracovního postupu, kterým se halogenvodíky odstraňují z proudu plynu.

V poslední době jedním z velkých problémů světové techniky je zneškodňování průmyslových odpadních plynů, zejména těch, které mají kyselou reakci, jako jsou kysličníky síry, halogenvodíky a další. Přitom zpravidla nejde pouze o odstraňování nebo zneškodňování samostatných chemických individuál, nýbrž o neutralizaci jejich směsí v plynné fázi. Takovou směsí je například směs horkého chloru s příměsí vodní páry, kysličníku uhličitého, dusíku, kyselíku, vodíku, a popřípadě i dalších plynů (E. Michněvič : Elektrochemie. Základní anorganický průmysl. SNTL Praha, 1968). Protože mnohé z plynných odpadů mají škodlivé fyziologické účinky na živočišné organismy, byly studovány různé způsoby, kterými by se zmíněným škodám dalo zabránit. Tak je známo řešení, které navrhli E. Erdős a kol. v patentu 129 889 a autorském osvědčení č. 171 536, a jehož podstatou je odstraňování kysličníků síry z průmyslových odpadních plynů pomocí aktivních tuhých uhličitánů získaných zpravidla zpracováním solí alkalických kovů obecného vzorce $x \text{ MeHCO}_3 \cdot y \text{ Me}_2\text{CO}_3 \cdot z \text{ H}_2\text{O}$, kde x , y a z jsou racionální čísla celá a Me značí alkalický kov, při teplotě nejvýše 500 °C. Stejní autoři v patentu č. 147 063 popsali zneškodňování kysličníků síry pomocí aktivního uhličitánu alkalického kovu, přičemž se tuhé reakční zplodiny po rozpuštění ve vodě srazí barnatou solí a po odstranění sraženiny se výchozí sloučenina

získá zpět, například ochlazováním a působením plynu obsahujícího kysličník uhličitý. Je také známo řešení popsané K. Mockem a dalšími v čs. autorském osvědčení 198 630 ; autoři zjistili, že aktivními uhličitany alkalických kovů lze neutralizovat nejen některé plynné kysličníky prvků páté a šesté třídy periodické soustavy, nýbrž že tímto postupem je možno zneškodňovat i kysličníku prosté sloučeniny, například halogenvodíky.

Přitom bylo zjištěno, že za některých podmínek daných koncentrací látek v plynu určeném k čištění, dále rychlostí proudu plynu, stupněm vyčerpání lože aktivního uhličitany alkalického kovu, panujícím tlakem a teplotou, odpadní plyny obsahují ještě určité množství nezreagovaného halogenvodíku. Ukázalo se proto jako účelné a potřebné, aby byl vyřešen způsob zneškodňování plynných halogenvodíků, který ve srovnání s dosud známými a používanými postupy bude výhodnější, zejména který umožní úplné odstranění halogenvodíků obsažených ve zpracovávaném plynu, nebo alespoň který množství přítomného halogenvodíku podstatně sníží.

Uvedený cíl je dosažen způsobem kontinuálního nebo periodického odstraňování halogenvodíku z proudu plynu vedeného ložem, sestávajícím z aktivního tuhého uhličitany alkalického kovu nebo směsi aktivních uhličitany podle vynálezu. Podstatou vynálezu je pracovní postup, při kterém se pracuje dvou - nebo tří víceetapovým protiproudým cyklem, při kterém se v prvním stupni druhého cyklu výchozí plyn obsahující halogenvodík, s výhodou vlhký, vede při teplotě v rozmezí 100 až 195 °C a při střední době prodlevy nejméně 0,01 sekundy skrze lože aktivního uhličitany alkalického kovu, předtím částečně zreagovaného v druhém stupni prvního cyklu při dočištění plynu odcházejícího z předchozího prvního stupně prvního cyklu, přičemž plyn odcházející z prvního stupně druhého cyklu se v druhém stupni druhého cyklu vede při teplotě v rozmezí 105 až 190 °C skrze lože čerstvého aktivního tuhého uhličitany alkalického kovu, plyn zbavený tímto způsobem halogenvodíku se vypustí do atmosféry nebo se dále zpracuje a postup se popřípadě opakuje. Plyn odcházející z prvního stupně daného cyklu a obsahující zbytky halogenvodíku se popřípadě vystaví účinku ultrafialového záření o vlnové délce v rozmezí 0,35 až 0,014 mikrometrů, načež plyn obsahující rozkladné produkty halogenvodíku se vede do druhého stupně daného cyklu. Nižší koncentrace halogenvodíků, které zůstávají v proudu čištěného plynu po odstranění hlavního podílu škodlivých látek lze s výhodou rozložit působením zdroje ultrafialového záření, například rtuťové křemenné lampy. Vliv ultrafialového záření na rozklad halogenvodíků je mnohem pronikavější než působení zvýšené teploty. Při pouhém zahřívání bylo by ke stejnému stupni rozkladu zapotřebí pracovní teploty asi 1.500 °C.

Ultrafialové záření rtuťové výbojky, například o vlnové délce menší než 0,35 mikrometrů, je účinné také vůči bromovodíku, jehož molekuly bezpečně štěpí.

Výhodou tohoto vynálezu je možnost jeho využití k čištění odpadních plynů původně znečištěných halogenvodíky, v nichž i po běžně provedeném čištění zůstala přítomna jistá malá nebo nepatrná koncentrace škodlivého plynu. Proto je prospěšný protiproudý dvou- nebo tříetapový postup podle vynálezu, kde částečně vyčištěný plyn obsahující halogenvodík se

vede druhým, popřípadě ještě dalšími loži aktivního uhličitanu alkalického kovu, takže i při relativně krátké době setrvání čistěného plynu v loži uhličitanu, například při době 0,05 sekundy, opakované vedení plynu dalším ložem podstatně zvýší jistotu, že všechny halogenvodík obsažený v procházejícím plynu bude zachycen a zneškodněn. Případné zbytky chlorovodíku se mohou rozložit působením elektromagnetického záření v rozmezí 0,014 až 10 mikrometrů, zejména v rozmezí 0,014 až 0,35 mikrometrů.

Vynález dále využívá skutečnosti, že průměrný stupeň přeměny tuhé fáze aktivního uhličitanu alkalického kovu je v rozmezí 44 až 49 % podle toho, zda reakčním prostředím je suchý nebo vlhký chlorovodík, a může se zvýšit až na 60 % ; při tom průměrný stupeň přeměny, kterého se běžně dosahuje, bývá 49 %. Uvedené hodnoty závisí také na parametrech charakterizujících pracovní režim a vyjádřených v kPa.s, které například u 44%ní přeměny aktivního uhličitanu bývají až 306 kPa.s a u 60%ní přeměny dosahují až hodnoty 826 kPa.s atd. Následující příklady provedení objasňují podstatu vynálezu, aniž by ho jakýmkoliv způsobem omezovaly.

Příklad 1

1. Zneškodnění plynného chlorovodíku. Příprava aktivního tuhého uhličitanu sodného.

Kyselý uhličitan sodný o velikosti částic v rozmezí 0,25 až 0,33 mm se vpraví na porézní podložku v reaktoru jako pevné lože. Tepelný rozklad kyselého uhličitanu sodného se provede v proudu dusíku při prostorové rychlosti 4.40^4 h^{-1} , přičemž v době 50 minut se teplota prostředí zvýší z 25°C až na $147,5^\circ\text{C}$. Teplo potřebné k rozkladu kyselého uhličitanu sodného se částečně přivede plynným dusíkem zahřátým v předeřhřivači, zčásti ho dodá vyhřívána stěna pracovní nádoby.

2. Zneškodnění halogenvodíku.

Skrze lože aktivního uhličitanu sodného, který byl připraven postupem uvedeným v odstavci 1, a potom částečně zreagován v druhém stupni prvního pracovního cyklu ve styku s plynem obsahujícím zbytky chlorovodíku, se v prvním stupni druhého pracovního cyklu při teplotě 150°C vede nosný plynný dusík obsahující 0,17 objemových % chlorovodíku a 1,0 objemové % vodní páry. Při prostorové rychlosti plynu $3,9 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$ a prodlevě plynu v loži asi 0,05 sekundy, se do doby, kdy ložem projde přibližně jedna třetina stechiometrického množství, vztaženo na aktivní uhličitan, odstraní z vedeného plynu nejméně 95 hmotnostních % přítomného chlorovodíku. Takto předčistěný plyn se potom vede do druhého stupně druhého pracovního cyklu, kde projde ložem sestávajícím z čerstvého aktivního uhličitanu sodného, načež vyčistěný plyn se vypustí do volného vzduchu.

Příklad 2

Opakuje se postup uvedený v příkladu 1, avšak s tou změnou, že plyn předčistěný v druhém stupni předchozího cyklu, který obsahuje zbytky nezreagovaného chlorovodíku, se vede trubicí ozařovanou rtuťovou výbojkou, načež po rozložení přítomného chlorovodíku působením

elektromagnetického záření v rozmezí 0,75 až 10 mikrometrů, zejména v rozmezí 0,35 až 0,014 mikrometrů na rozkladné produkty chlor a vodík, se plyn v druhém stupni vede skrze lože čerstvého aktivního uhličitany sodného, a vyčištěný plyn se vypustí do volné atmosféry.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob kontinuálního nebo periodického odstraňování halogenvodíků z proudu plynu vedeného ložem sestávajícím z aktivního tuhého uhličitany alkalického kovu nebo směsi aktivních uhličitany, vyznačený tím, že se pracuje v dvou- nebo více stupňovém protiproudém cyklu, kde v prvním stupni druhého cyklu výchozí plyn obsahující halogenvodík se vede při teplotě v rozmezí 100 až 195 °C a při střední době prodlevy nejméně 0,01 sekundy skrze lože aktivního uhličitany alkalického kovu, předtím částečně zreagovaného v druhém stupni prvního cyklu při dočištění plynu odcházejícího z předchozího prvního stupně prvního cyklu, přičemž plyn odcházející z prvního stupně druhého cyklu se v druhém stupni druhého cyklu vede při teplotě v rozmezí 105 až 190 °C skrze lože čerstvého aktivního uhličitany alkalického kovu, plyn zbavený tímto způsobem halogenvodíku se vypustí do atmosféry nebo se dále zpracuje, a postup se popřípadě opakuje.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že plyn odcházející z prvního stupně a obsahující zbytky halogenvodíku se vystaví účinku ultrafialového záření o vlnové délce v rozmezí 0,35 až 0,014 mikrometrů, načež plyn obsahující rozkladné produkty halogenvodíku se vede do druhého stupně daného cyklu.