



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

259456

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

B 01 D 53/04

(22) Přihlášeno 14 04 86

(21) PV 2724-86.C

(40) Zveřejněno 15 02 88

(45) Vydáno 14 04 89

(75)

Autor vynálezu

ŠKUTA DUŠAN ing., TESAŘÍK PAVEL ing., SMRČEK JAROMÍR ing., BOHUMÍN

(54) Způsob detoxikace dusíku nebo vodíku nebo vzácných plynů nebo oxidu uhličitého nebo jejich vzájemných směsí

Řešení se týká detoxikace plynů od plyných toxických složek, která se provádí tak, že plyny procházejí soustavou nejméně dvou za sebou následujících vrstev tvořených granulovaným aktivním uhlím nebo jeho směsí s oxidačním sorbentem a vrstvou oxidačního sorbentu, která je vždy poslední funkční vrstvou o určité výšce. Granulované aktivní uhlí má určitý měrný povrch přičemž určité procento povrchu připadá na skupinu pórů o efektivním průměru 0,3 až 2 nm. Oxidačním sorbentem je oxid nebo chroman měďnatý nebo komplexní chroman měďnatý s ligandami a je nanesen na povrch granulí tvořeným oxidem hlinitým, aktivním uhlím či oxidem křemičitým s určitým obsahem mědi.

Vynález se týká způsobu detoxikace obecných plynů od plynných toxických složek, zejména od plynných hydridů, kde obecnými plyny jsou vodík, dusík, oxid uhličitý, vzácné plyny nebo jejich směsi a v uvedených plynných soustavách není přítomen kyslík nebo je plynný kyslík přítomen jen v nízkých koncentracích.

Speciální metalurgické postupy, zejména technologie výroby v oboru mikroelektroniky, bývají spojené s výrobou a užitím extrémně toxických plynů, které se pak nacházejí i v odpadajících plynech a musí být před vstupem do atmosféry účinně detoxikovány na úroveň předepsaných nejvyšších přípustných koncentrací (NPK). Plynné odpady v uvedeném případě jsou charakterizovány velkými rozsahy koncentrací toxických složek, od desítek procent po desetiny procenta, dále jsou charakterizovány proměnlivými a přerušovanými průtoky a nízkým, vůči toxickým složkám podstechiometrickým obsahem kyslíku.

Nejrozšířenějšími způsoby likvidace toxických plynů jsou způsoby využívající chemické reakce v absorpčním systému a způsoby termického zpracování, zejména oxidace. Soustavy s absorberem jsou vesměs určeny ke společnému zpracování toxických složek z ovzduší i z odpadních plynů. Zařízení v takových soustavách jsou objemná, protože zpracovávají současně velká množství vzduchu, přitom množství likvidovaných toxických příměsí je v poměru k množství balastních plynů velmi malé. Funkčním prostředkem jsou zde velké objemy roztoku činidel, zejména oxidačních. Produktem procesu jsou nejen detoxikované plyny, ale zároveň roztoky obsahující vždy látky toxické nebo škodlivé. Termické způsoby jsou založeny na termickém rozkladu toxických složek nebo jejich spalování v přebytku vzduchu nebo kyslíku.

Spalovací pochody se uskutečňují s použitím pomocných plynných nebo kapalných paliv nebo ohřevem pomocí elektrické energie. Úroveň detoxikace u těchto metod zpravidla nezaručuje požadované dovolené koncentrace. Je to ve značné míře důsledek konkurenčních oxidačně-redukčních reakcí v plameni. U všech oxidačních reakcí v požadovaném, tudíž relativně velkém přebytku vzduchu, je reakční kinetika znevýhodněna značným zředěním odstraňovaných složek balastními plyny. Účinnost způsobu je možno do jisté míry zvětšit prodloužením reakční doby, tedy zvětšením zařízení nebo pracovním režimem s vyššími teplotami, tedy spotřebou energie. Uvedené procesy vyžadují ustálené dynamické podmínky a především stálý příkon energií pro ohřev, transport plynů, vzduchu, případně transport reakčních roztoků. V havarijních situacích spojených s výpadkem energie uvedené systémy selhávají.

Tyto nevýhody řeší způsob podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že plyny procházejí soustavou nejméně dvou za sebou následujících vrstev tvořených jednak granulovaným aktivním uhlím nebo jeho směsí s oxidačním sorbentem a jednak vrstvou oxidačního sorbentu, přičemž poslední funkční vrstvou je vždy vrstva oxidačního sorbentu, a to o výšce rovné nejméně desetinásobku průměru granulí. Granulované aktivní uhlí má měrný povrch nejméně $450 \text{ m}^2/\text{g}$ a z toho nejméně 80 % celkového měrného povrchu připadá na skupinu pórů o efektivním průměru 0,3 nm až 2 nm. Oxidačním sorbentem je oxid měďnatý nebo chroman měďnatý nebo komplexní chroman měďnatý s ligandami jako je amoniak, hydroxilová nebo amino-skupina a že uvedené sloučeniny nebo jejich směsi jsou nanášeny na povrch granulí, tvořenými oxidem hlinitým nebo aktivním uhlím nebo oxidem křemičitým a obsah mědi v uvedeném oxidačním sorbentu je 3,5 % až 11 %.

Likvidace toxických složek se provádí průchodem plynů ložem pevných sorbentů, tvořených nejméně dvěma vrstvami, a to nejdříve vrstvou granulovaného aktivního uhlí s oxidačním sorbentem a následně vrstvou oxidačního sorbentu. Aktivní uhlí je charakterizováno hlavním oborem pórů o průměru 0,5 nm až 2 nm a měrným povrchem vždy větším než $450 \text{ m}^2/\text{g}$. Oxidační sorbent je tvořen vrstvou sloučenin mědi, nanášenou na pevném nosiči jako je aktivní uhlí, oxid hlinitý nebo oxid křemičitý. Sloučeninami mědi jsou oxid měďnatý, chroman měďnatý nebo komplexní chroman měďnatý obsahující jako ligandy amoniak nebo skupiny $-\text{OH}$ a $-\text{NH}_2$. Sloučeniny mědi jsou vysráženy na povrchu granulí pevného nosiče. Koncentrace Cu^{2+} je 3,5 % až 11 %. Sorpční lože obsahuje vždy jako poslední vrstvu oxidační sorbent.

Významnou vlastností uvedené soustavy je schopnost odstranit prakticky veškerý obsah toxické složky, a to za nepřístupnosti vzdušného kyslíku i při proměnlivých průtokových rychlostech detoxikovaného plynu a zejména při proměnlivých koncentracích toxické složky v plynu. Na této schopnosti se podílí jednak vysoká sorpční kapacita aktivního uhlí a schopnost aktivního uhlí vyrovnávat koncentrace toxické složky sorpcí při vysokých koncentracích a desorpcí při nízkých koncentracích. Dále se na ději podílí schopnost oxidačního sorbentu pevně vázat toxickou složku z proudu plynu, zvláště pak je-li koncentrace toxické složky průchodem aktivním uhlím snížena a stabilizována. Účinnost systému je vysoká, koncentrace toxických složek ve vystupujícím plynu je nižší než předepisuje NPK.

Další význačnou vlastností způsobu s popsanou soustavou, je nezávislost funkce na vnějších zdrojích energií. Nízká tlaková ztráta v sorpčním loži umožňuje správnou funkci i bez nuceného transportu plynu. Soustava má vysokou účinnost v celém rozsahu venkovních teplot, ke správné funkci se nevyžaduje vnější teplota. Rozdíly účinků obou typů vrstev, vyvolané kolísáním vnějších teplot, se kompenzují.

Význačnou vlastností systému je rovněž možnost převedení sorbovaných toxických složek přímo v zařízení na netoxické, nebo alespoň netěkavé sloučeniny, a to samostatným, od detoxikace odděleným postupem. Podstatou tohoto postupu je řízená oxidace toxických složek proudem dusíku nebo jiného inertního plynu, obsahujícího řízené množství kyslíku. Toxické složky vázané na oxidačním sorbentu, jsou oxidovány za současného uvolňování tepla. Uvolněné teplo vyvolává zvýšenou desorpci toxických složek z aktivního uhlí a jejich následnou oxidaci na oxidačním sorbentu, nejpozději na poslední funkční vrstvě, tvořené oxidačním sorbentem. Jediným nutným snižovacím a řídicím parametrem je teplota. V rozmezí teplot 40 až 180 °C dojde k úplnému převedení toxických složek na stabilní sloučeniny a zároveň obnově detoxikační funkce systému.

Zařízením, aplikujícím uvedenou metodu, je jakákoliv nádoba opatřená přívody a odvody plynů, případně snímačem teplot v nádobě.

P ř í k l a d 1

Z odpadního plynu obsahujícího vodík a fosfan o koncentraci 0,012 % až 5,5 % fosforovodíku byl odstraňován fosfan průchodem přes vrstvu aktivního uhlí vysokou 5 cm a vrstvu oxidačního sorbentu vysokou 5 cm. Granulované aktivní uhlí mělo střední zrnitost okolo 3 mm, specifický povrch vyšší než 600 m²/g, póry 0,5 až 2 nm zaujímaly 91 % z celkového měrného povrchu. Oxidačním sorbentem byl chroman měďnatý a oxid měďnatý. Celkový obsah Cu²⁺ byl 6,3 %, z toho 0,7 % ve formě oxidu měďnatého. Část chromanu měďnatého byla ve formě komplexní sloučeniny obsahující čpavek a skupinu -NH₂. Celkový obsah dusíku v oxidačním sorbentu byl 5,8 %. Oxidační sorbent byl nanesen na granulách aktivního uhlí o střední zrnitosti 1,5 mm. Po dobu 41 hodin byla prováděna izolace fosforovodíku z proudu plynu s lineárním rychlostí 0,012 m/min až 2,5 m/min, aniž by došlo k průniku fosforovodíku o koncentraci vyšší než 0,000 01 %. Zpracování zachyceného fosforovodíku na kysličník fosforečný, případně jeho hydráty, bylo provedeno proudem dusíku obsahujícím 2,1 % až 7 % kyslíku po dobu 62 minut. Regulací koncentrace kyslíku byla regulována teplota soustavy na 40 až 70 °C.

P ř í k l a d 2

K detoxikaci odpadního ergonu, obsahujícího střídavě 0,5 % diboranu a 0,1 % chlorovodíku, byl použit laboratorní filtr sestávající z vrstvy aktivního uhlí vysoké 7 cm a vrstvy oxidačního sorbentu vysoké 7 cm. Charakteristiky aktivního uhlí a oxidačního sorbentu byly stejné jako u příkladu 1. Při průtokové rychlosti 0,08 m/min nebyl po 480 minutách indikován průnik toxických složek při použití indikační metody s citlivostí 0,000 01 %.

K detoxikaci vodíku obsahujícího 80 % fosforovodíku až 95 % fosforovodíku byla použita soustava s 6,3 kg aktivního uhlí a 6,3 kg oxidačního sorbentu, z toho 1,08 kg oxidačního sorbentu bylo smícháno s aktivním uhlím. Charakteristiky aktivního uhlí a oxidačního sorbentu byly stejné jako u příkladu 1. Při průtokové rychlosti 0,07 n/min byl zachycen fosforovodík o hmotnosti 1,082 kg, aniž byl indikován jeho průnik za zařízení. Citlivost indikační metody byla 0,000 01 %. Kapacita sorpčního lože byla obnovena oxidací fosforovodíku proudem dusíku, obsahujícího 1,5 až 2,5 % kyslíku při teplotách do 125 °C. Sorpční lože bylo pak v provozu dalších 416 hodin bez průniku při detoxikaci vodíku, obsahujícího 0,01 až 5 % fosforovodíku.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob detoxikace dusíku nebo vodíku nebo vzácných plynů nebo oxidu uhličitého nebo jejich vzájemných směsí, obsahujících méně než 1,5 % kyslíku, od toxických plynných příměsí jako jsou arsenovodík, fosforovodík, diboran, sirovodík, kyanovodík vyznačující se tím, že uvedené plyny procházejí soustavou nejméně dvou za sebou následujících vrstev tvořených jednak granulovaným aktivním uhlím nebo jeho směsí s oxidačním sorbentem a jednak vrstvou oxidačního sorbentu, přičemž poslední funkční vrstvou je vždy vrstva oxidačního sorbentu, a to o výšce rovné nejméně desetinásobku průměru granulí.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že granulované aktivní uhlí má měrný povrch 450 až 1 000 m²/g a z toho nejméně 80 až 100 % celkového měrného povrchu připadá na skupinu pórů o efektivním průměru 0,3 nm až 2 nm.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že oxidačním sorbentem je oxid měďnatý nebo chroman měďnatý nebo komplexní chroman měďnatý s ligandami jako je amoniak, hydroxilová nebo aminoskupina a že uvedené sloučeniny nebo jejich směsi jsou nanášeny na povrch granulí, tvořených oxidem hlinitým nebo aktivním uhlím nebo oxidem křemičitým a obsah mědi v uvedeném oxidačním sorbentu je 3,5 až 11 %.