

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

94 682

Patent dodatkowy
do patentu —————

MKP B01d 53/16

Zgłoszono: 12.03.74 (P. 169452)

Pierwszeństwo: —————

Int. Cl.². B01D 53/16

Zgłoszenie ogłoszono: 01.10.75

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1977

Twórca wynalazku: —————

Uprawniony z patentu: Showa Denko Kabushiki Kaisha,
Tokio (Japonia)

Sposób wydzielania rtęci z gazu

Przedmiotem wynalazku jest sposób wydzielania rtęci z gazu nią zanieczyszczonego, a zwłaszcza sposób wydzielania rtęci z gazu zawierającego pewną ilość zanieczyszczeń takich jak dwutlenek siarki i chlorowce oraz, równocześnie rtęć.

W ostatnich latach wiele uwagi poświęcono problemom zanieczyszczenia powietrza parami rtęci i usuwania rtęci z różnych gazów, takich jak gazy uchodzące z kopalni rtęci, z instalacji do wytapiania metali nieżelaznych, z kotłów ogrzewanych węglem i z pieców do spalania odpadów stałych i szlamów odpadowych z instalacji do przerobu ścieków kanalizacyjnych.

Istnieją również inne gazy zawierające rtęć, wymagające przerobu w celu wydzielenia jej na przykład gazy z otoczenia instalacji do wytwarzania termometrów rtęciowych, lamp i luster z użyciem rtęci, wodorotlenku sodu (zastosowanie elektrolizerów rtęciowych) oraz niektórych produktów chemicznych a także gazowy wodór otrzymywany jako półprodukt w rtęciowych elektrolizerach solanki. Ponieważ jednak wymienione gazy zawierające rtęć mają skład stosunkowo prosty, łatwo jest wydzielić ją sposobami tradycyjnymi.

Jeden z takich sposobów, ujawniony w opisie patentowym NRD nr 96638, polega na przepuszczaniu gazów zanieczyszczających rtęcią przez porowatą masę kontaktową, taką jak tlenek glinu, węgiel aktywowany lub krzemionka, nasyconą roztworem soli Fe^{III} w kwasie nieorganicznym np. solnym, siarkowym. Niedogodnością tego sposobu jest to, że w czasie absorpcji rtęci, sól Fe^{III} utleniając Hg, redukuje się do soli Fe^{II} wskutek czego traci aktywność i dlatego nie może być długo stosowana. Również ze względu na konieczność długiego okresu kontaktu Hg, z adsorbentem 3–30 sek, oczyszczanie dużych ilości gazu wymaga instalacji o dużym gabarycie.

Jednakże nie znaleziono dotychczas ekonomicznego sposobu wydzielania rtęci z gazów wymienionych na pierwszym miejscu, ponieważ gazy te, opuszczając kopalnię rtęci, instalacje do wytapiania metali nieżelaznych, kotły ogrzewane węglem oraz piece do spalania odpadów stałych i szlamów z instalacji do przerobu ścieków

kanalizacyjnych zawierają, poza rtęcią, różne zanieczyszczenia, zwłaszcza zanieczyszczenia chlorowcozwiązkami, związkami siarki i różnymi rodzajami metali ciężkich, które nie pozwalają na przeprowadzenie operacji wydzielania rtęci.

W wyniku badań nad opracowaniem w pełni zadowalającego z punktu widzenia technicznego i ekonomicznego sposobu wydzielania par rtęci z gazu, stwierdzono, że węgiel aktywowany impregnowany kwasem siarkowym po odpowiednich zabiegach wykazuje wysoką skuteczność jako adsorbent rtęci zawartej w gazie i posiada zdolność adsorpcji wystarczającą do stosowania go przez długi okres czasu. Ponadto stwierdzono, że adsorbent ten posiada zdolność adsorpcji wyjątkowo stałą, nawet gdy w gazie występują zanieczyszczenia takie jak dwutlenek siarki, chlorowce i/lub ich związki i że ponadto adsorbent ten może być stosowany w szerszym zakresie niż w przypadku dotychczasowych sposobów.

Wynalazek polega na przepuszczeniu gazu zawierającego rtęć nad stałym adsorbentem, szczególnie do tego celu przygotowanym. Przygotowanie to polega na impregnowaniu węgla aktywnego kwasem siarkowym o stężeniu 30–80% wagowych i wysuszeniu w temperaturze 100–200°C. Gazami zawierającymi rtęć do których można zastosować sposób według wynalazku, są: powietrze, wodór, azot lub dwutlenek węgla różnego pochodzenia, takiego jak z instalacji do wytwarzania termometrów rtęciowych, lamp rtęciowych, lustek, wodorotlenku sodowego przy użyciu elektrolizerów rtęciowych i niektórych środków chemicznych. Najlepsze rezultaty uzyskuje się jednak w przypadku gazów zawierających jako zanieczyszczenie dwutlenek siarki, chlorowce i/lub ich związki oraz, równocześnie, rtęć, przy czym gazy te mogą pochodzić z kopalni rtęci, z instalacji do wytapiania metali nieżelaznych, z kotłów ogrzewanych węglem i z pieców do spalania odpadów stałych i szlamów odpadowych z instalacji do przerobu ścieków kanalizacyjnych.

Sporządzenie adsorbenta według wynalazku nie nastręcza trudności, ponieważ można go wytworzyć dowolnym znanym sposobem. Jednakże jest szczególnie pożądane sporządzenie tego adsorbenta przez zanurzenie węgla aktywowanego w wodnym roztworze kwasu siarkowego a następnie wysuszenie otrzymanej masy. W tym przypadku stężenie kwasu siarkowego nie jest ograniczone ale korzystniej jest z punktu widzenia praktycznego stosować roztwór wodny o stężeniu 30–80% wagowych. Suszenie może być prowadzone w temperaturze i w atmosferze otoczenia, lecz stwierdzono, że zdolność adsorpcji wzrasta do wyjątkowo wysokiego poziomu jeśli prowadzi się w temperaturze 100–200°C w przepływie powietrza w ciągu kilku godzin. Niezależnie od sposobu korzystnie jest by do nasycania węgla aktywowanego zużywać powyżej 10% wagowych kwasu siarkowego.

Działanie węgla aktywowanego wydaje się być specyficzne dla niniejszego wynalazku, ponieważ nie można uzyskać zadowalających rezultatów przy wydzielaniu rtęci z gazów, jeśli jako nośnik kwasu siarkowego użyje się inne substancje stałe stosowane zazwyczaj jako adsorbenty, na przykład żel krzemionkowy aktywowany tlenek glinu lub zeolit. W tych warunkach, a także wobec faktu, że sam węgiel aktywowany ma niewielką zdolność adsorpcyjną dla wydzielania rtęci z gazu, przypuszcza się, że ma tu miejsce specyficzne działanie katalityczne na powierzchni adsorpcyjnej węgla aktywowanego połączonego z kwasem siarkowym. W związku z tym zastosowanie węgla aktywowanego impregnowanego kwasem siarkowym stanowi zasadniczą część wynalazku.

Można stosować dowolny rodzaj węgla aktywowanego otrzymywanego w postaci zgranulowanej lub w postaci rozdrobnionej przez rozkładową destylację drewna, węgla, łupin orzechów, kości zwierzęcych lub innych materiałów zwęglających się a następnie aktywację sposobami tradycyjnymi na przykład przez ogrzewanie do wysokiej temperatury w strumieniu powietrza lub dwutlenku węgla. Ogólnie, korzystnie jest stosować węgiel aktywowany granulowany o średnim wymiarze cząstek od 1–10 mm średnicy, chociaż może ona być inna.

Adsorbent według wynalazku może być stosowany do różnych typów reaktorów (aparatów do adsorpcji), na przykład ze złożem nieruchomym, fluidalnym lub ruchomym. Adsorbent według wynalazku może być stosowany w szerokim zakresie temperatury adsorpcji i szybkości objętościowej gazu zawierającego rtęć.

Przebadano również szczegółowo warunki prowadzenia procesu z punktu widzenia opracowania najbardziej skutecznego sposobu wydzielania rtęci z gazów i stwierdzono że szybkość adsorpcji rtęci zależy głównie od temperatury adsorpcji i wilgotności gazu poddanego przerobowi a zwłaszcza że zawartość resztkowa rtęci w gazie może być ograniczona do poziomu, który nie jest wykrywany przy użyciu tradycyjnego wykrywacza rtęci (poniżej 0,01 mg Hg/m³) jeśli proces prowadzi się w warunkach odpowiadających poniższemu wzorowi ogólnemu:

$$t > \frac{1}{A - B \log P} - 273$$

w którym t oznacza temperaturę adsorpcji (°C), P oznacza ciśnienie cząstkowe wody w gazie poddanym przerobowi (mm Hg), a A i B oznaczają współczynniki przeliczeniowe równe odpowiednio $3,34 \times 10^{-3}$ i $3,7 \times 10^{-4}$.

Sposobem według wynalazku można więc oddzielić praktycznie całą ilość rtęci zawartej w różnych gazach nawet gdy gazy te zawierają dwutlenek siarki w ilości od 100 części na milion do 15% objętościowych a także chlorowce i inne zanieczyszczenia, zmniejszające zawartość rtęci resztkowej pozostałej w gazie do poniżej 0,01 mg/m³. Ponadto można stosować wysokie temperatury i szybkości objętościowe w ciągu dłuższego okresu czasu bez jakiegokolwiek obniżenia zdolności adsorbcyjnej. W ten sposób wynalazek może być stosowany do przerobu gazu w wysokiej temperaturze bez żadnego chłodzenia.

Sposób według wynalazku umożliwia usuwanie Hg i to wydatnie przez długi okres czasu. Nadto usuwanie Hg jest efektywne nawet w czasie kontaktu gazu z adsorbentem bardzo krótkim 0,072–0,36 sekund.

Dzięki temu można przerabiał duże ilości gazu w aparacie o małych wymiarach.

Przykład I. Powietrze podawane dmuchawą przepuszczono przez utrzymywany w temperaturze 40°C aparat do nasycania parami rtęci i przez aparat do nasycania parą wodną, również utrzymywany w temperaturze 40°C. Następnie powietrze to dogrzano do żądanej temperatury i wprowadzono do dolnej części aparatu do adsorpcji gazu. Aparat ten był szklaną rurą o średnicy wewnętrznej 25 mm i długości 300 mm. napełnioną 100 ml adsorbenta otrzymanego przez zanurzenie węgla aktywowanego granulowanego (średnia średnica około 1–2 mm) w wodnym roztworze kwasu siarkowego o stężeniu 70% i przez późniejsze wysuszenie powstałej masy w temperaturze 150°C w strumieniu powietrza w ciągu 2 godzin.

Zawartość rtęci na wlocie i wylocie aparatu adsorbcyjnego mierzono za pomocą wykrywacza rtęci (granica wykrywalności: 0,02 mg/nm³).

W tablicy I zestawiono otrzymane rezultaty oraz podano warunki prowadzenia procesu.

Tablica I

Nr doświadczenia	Przepływ gazu 1 godz.	Temperatura adsorpcji °C	Zawartość rtęci w gazie mg/Nm ³	
			wlot	wylot
1	1000	120	28	nie wykryto
2	3000	120	26	nie wykryto
3	5000	120	24	nie wykryto
4	1000	95	28	0,10
5	1000	80	27	0,25

Przykład II. Postępowano zasadniczo w sposób podany w przykładzie I, lecz stosując mieszaninę powietrza z gazowym dwutlenkiem siarki.

W tablicy II zestawiono otrzymane rezultaty i podano warunki prowadzenia procesu.

Tablica II

Nr doświadczenia	Przepływ 1/godz.	Temperatura adsorpcji °C	Zawartość SO ₂ % obj.	Zawartość rtęci w gazie mg/Nm ³	
				wlot	wylot
6	1000	120	0,8	25	nie wykryto
7	3000	120	2,0	29	nie wykryto
8	5000	120	8,0	23	nie wykryto
9	1000	90	8,0	26	0,12
10	1000	50	8,0	28	1,2

W tym przypadku nie zaszła adsorpcja dwutlenku siarki.

Przykład III. Postępowano zasadniczo w sposób podany w przykładzie I, lecz obniżając do –10°C punkt rosy pary wodnej zawartej w powietrzu przez zastosowanie żelu krzemionkowego jako adsorbenta wody.

W tablicy III zestawiono otrzymane rezultaty i podano warunki prowadzenia procesu.

Tablica III

Nr doświadczenia	Przepływ gazu l/godz.	Temperatura adsorpcji °C	Zawartość SO ₂ % obj.	Zawartość rtęci w gazie mg/Nm ³	
				wlot	wylot
11	1000	50	8,0	29	nie wykryto
12	5000	50	8,0	29	nie wykryto
13	5000	50	—	29	nie wykryto
14	1000	30	8,0	20	0,15
15	1000	30	—	20	0,12

Przykład IV. Postępowano zasadniczo w sposób opisany w przykładzie I, lecz stosując zamiast powietrza gazowy azot, gazowy wodór i gazowy dwutlenek węgla.

Dla wszystkich gazów otrzymano jednakowe rezultaty.

Przykład V. W teście adsorpcyjnym wykonanym w aparaturze w warunkach podanych w przykładzie I, nie wykryto obecności rtęci w gazie wylotowym w ciągu ponad 4 miesięcy pracy.

Adsorbent: 100 ml, sporządzony w sposób opisany w przykładzie I (początkowa ilość kwasu siarkowego w otrzymanej masie wynosiła 48% wagowych).

Gaz do przerobu: powietrze zawierające 2–3% obj. dwutlenku siarki, 28–30 mg/Nm³ rtęci i nasycone parą wodną o temperaturze 35°C.

Przepływ: 1000 l/godz., temperatura 110–120°C.

Przykład VI. Postępowano zasadniczo w sposób opisany w przykładzie I, lecz stosując różne substancje stałe jako nośniki kwasu siarkowego zamiast węgla aktywowanego.

W poniższej tablicy zestawiono rezultaty uzyskane dla każdego adsorbenta.

Tablica IV

Nr doświadczenia	Substancja stała	Zawartość rtęci w gazie mg/Nm ³	
		wlot	wylot
20	Węgiel aktywowany	25	nie wykryto
21	Tlenek glinu aktywowany	22	10,0
22	Zeolit półsyntetyczny	26	7,0
23	Zeolit syntetyczny	26	1,5
24	Fojazyt	26	1,0

Przepływ gazu 1000 l/godz, temperatura adsorpcji 120°C.

Przykład VII. Do aparatu do adsorpcji rtęci wprowadzono poprzez rozdzielacz pyłów z szybkością 100 m³/godz. W temperaturze 120°C gazy z instalacji do spiekania rudy siarkowej zawierające pary rtęci w ilości około 5–12 mg/Nm³, gazowy dwutlenek siarki w ilości około 6–8% obj. i parę wodną nasyconą w temperaturze 40°C. Aparat do adsorpcji rtęci wykonany był ze stali kwasoodpornej średnica wewnętrzna aparatu wynosiła 300 mm a długość 1500 mm. Aparat wypełniony był na trzech poziomach 20 l węgla aktywowanego, sporządzonego przez zanurzenie węgla aktywowanego w postaci cylinderek o średnicy 4–5 mm i długości 5–6 mm w wodnym roztworze kwasu siarkowego o stężeniu 50% wag., a następnie wysuszenie otrzymanej masy w temperaturze 130°C w strumieniu powietrza w ciągu 8 godzin.

W ciągu ponad 3 miesięcy pracy nie wykryto par rtęci w gazie opuszczającym aparat. W doświadczeniu tym adsorpcję dwutlenku siarki uznano za tak małą, że można ją było pominąć.

Zaadsorbowana rtęć być może odzyskana przez ogrzewanie wyczerpanego węgla aktywowanego w temperaturze powyżej 200°C w strumieniu przegrzanej pary w celu usunięcia z niego rtęci, a następnie przez ochłodzenie otrzymanego strumienia zawierającego pary rtęci do temperatury bliskiej temperaturze pokojowej, kondensujący w ten sposób zarówno rtęć jak i parę wodną.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wydzielania rtęci z gazu nia zanieczyszczonego przez przepuszczanie gazu nad węglem aktywowanym impregnowanym kwasem siarkowym, z n a m i e n n y t y m, że gazy przepuszcza się nad węglem aktywowanym, uprzednio zanurzonym w wodnym roztworze kwasu siarkowego o stężeniu 30–80% wagowych i wysuszonym w temperaturze 100–200°C przy czym wilgotność adsorbowanego gazu ewentualnie reguluje się temperaturą adsorpcji.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że między wilgotnością gazu i jego temperaturą utrzymuje się zależność wyrażoną wzorem ogólnym

$$t > \frac{1}{A - B \log P} - 273$$

w którym t oznacza temperaturę adsorpcji, P ciśnienie cząstkowe wody w gazie oczyszczanym; A i B oznaczają współczynniki przeliczeniowe równe odpowiednio $3 \cdot 34 \times 10^{-3}$ i $3 \cdot 7 \times 10^{-4}$.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że węgiel aktywowany nasycony wodnym roztworem kwasu siarkowego suszy się w strumieniu powietrza.

4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że do nasycenia węgla aktywowanego stosuje się powyżej 10% wagowych kwasu siarkowego.

5. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że oczyszcza się gaz wybrany spośród powietrza, wodoru, azotu i dwutlenku węgla.

6. Sposób według zastrz. 5, z n a m i e n n y t y m, że uwalnia się od Hg powietrze pochodzące z kopalni rtęci z instalacji metall nieżelaznych, z kotłów ogrzewanych węglem.

7. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że zaadsorbowaną rtęć odzyskuje się przez ogrzanie wyczerpanego węgla aktywowanego w temperaturze powyżej 200°C w strumieniu przegrzanej pary w celu usunięcia z niego rtęci, a następnie oziębia się strumień zawierający pary rtęci do temperatury bliskiej otoczenia, kondensując w ten sposób rtęć razem z wodą.