



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] ⁽¹¹⁾ UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 146183

(51) Int. Cl.³ B 01 D 53/02, 53/34,
C 22 B 43/00

(21) Patentsøknad nr. 783041

(22) Inngitt 06.09.78

(24) Løpedag 06.09.78

(41) Alment tilgjengelig fra 30.03.79

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 10.05.82

(30) Prioritet begjært 29.09.77, Nederland, nr. 7710632

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte for fjerning av kvikksølv fra
gasser inneholdende kvikksølv damp.

(71)(73) Søker/Patenthaver AKZO N.V.,
IJsellaan 82,
NL-6800 LS Arnhem,
Nederland.

(72) Oppfinner GEERT JAN DE JONG, Boekelo,
HENDRIK JAN VOS, Hengelo,
Nederland.

(74) Fullmektig Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Ingen.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for fjerning av kvikksølv fra gasser som inneholder kvikksølv damp ved å bringe disse gasser i kontakt med aktivert karbon hvor på et halogen adsorberes.

En fremgangsmåte av den ovenfor antydende type er kjent blant annet fra de amerikanske patenter nr. 1.984.164 og 3.849.267. I henhold til det førstnevnte patent blir et halogen, mer spesielt jod, på forhånd påført på karbonet mens i henhold til det sistnevnte patent blir en gass inneholdende kvikksølv og klor ført over aktivert karbon hvorved man som resultat oppnår at kvikksølvinnholdet i gassen kan reduseres til $0,01 \text{ mg/m}^3$.

Fra "Soviet Chemical Industry" 1972, nr. 8, side 535-536 og fra "Tsvet. Metally" 1958, (31), side 31-37, er det kjent bruken av karbon ladet med klor som adsorpsjonsmiddel for kvikksølvholdige gasser. I disse publikasjoner nevnes klorinnholdet i karbon som ikke overskrider 4% av karbonvekten. For praktiske formål er de beskrevne metoder ikke attraktive idet filtertykkelsen som er nødvendig er uakseptabelt høy og restkonsentrasjonene i kvikksølv er høyere enn de som oppnås ifølge foreliggende oppfinnelse.

Søkeren har funnet at en langvarig effektivitet av disse kjente metoder er meget avhengig av halogeninnholdet i det aktiverte karbon og at en fremgangsmåte for kontinuerlig fjerning av kvikksølvdamp fra store mengder gass kun er egnet til anvendelse i praksis hvis det aktiverte karbon inneholder klor i en mengde som ligger mellom spesielle kritiske grenser.

Oppfinnelsen består i at i en fremgangsmåte av den ovenfor angitte type blir gassen som skal befris for kvikksølv damp kontinuerlig ført gjennom et sjikt av aktivert karbon med en maksimal tykkelse på 5 cm der man må passe godt på at under denne gjennomføring så har det aktiverte karbon et klorinnhold innen området 5-12 vekt-%.

Det er funnet at bruken av lavere klorinnhold vil resultere i et sjikt som holder tilbake en liten prosentandel kvikksølv. Totalt fravær av klor vil forårsake at denne prosentandel er mindre enn 50%, og etter noen dager vil den falle til kun få prosent. Den totale mengde av kvikksølv som kan holdes tilbake av karbonet vil være godt under 0,1% kvikksølv, beregnet på karbonets vekt. Ved et klorinnhold som er noe lavere enn den minimale mengde som er nødvendig, vil prosentandelen kvikksølv som samles opp til å begynne med være god (over 90% av kvikksølvet som er tilstede kan samles opp til å begynne med). Denne prosentandel vil imidlertid hurtig reduseres til under 60% og karbonet vil da være irreversibelt tilstoppet. Med andre ord kan effektiviteten av karbonet ikke gjenopprettes ved en kloreringsbehandling og regenerering av karbonet ved å fjerne kvikksølvet som er samlet opp er ikke lett gjennomførbart.

Ved et klorinnhold over den ovenfor angitte maksimale grense finner man at karbonet frigir for meget klor under prosessen og, særlig når luften som føres gjennom inneholder en høy prosentandel fuktighet, vil karbonet angripes, noe som resulterer i en mekanisk svekning. Det må derfor skiftes ut hurtigere enn når klorinnholdet ligger innenfor de ovenfor angitte grenser.

Klorinnholdet kan holdes mellom de ovenfor angitte grenser på enkel måte ved å tilsette en slik mengde klor til gassen at karbonet derfra vil adsorbere så meget klor som vil gå tapt under adsorbsjonen av kvikksølv. Dette klortap under adsorbsjonen av kvikksølv er på den ene side resultatet av desorbsjon og på den annen side av dannelse på karbonet av kvikksølvklorid, og skyldes videre reaksjoner mellom klor og andre bestanddeler i luften, spesielt vann. Det er funnet at en stabil situasjon kan oppnås hvis klorinnholdet i gassen er slik at det per atom kvikksølv er 15-25 atomer klor tilstede.

Denne kontinuerlige tilmating av klor kan bringe meget

spesielle fordeler. Dette er tilfelle når gassene som skal behandles allerede inneholder noe klor som uunngåelig vil være tilstede i meget lav konsentrasjon for eksempel i rom der vanlig salt underkastes hydrolyse. Klor behøver i dette tilfelle kun å tilsettes inntil det ønskede nivå er oppnådd.

Det skal bemerkes at i henhold til US-patent nr. 3.849.267, kolonne 2, linje 1-10, blir gass inneholdende kvikksølv og klor også brakt i kontakt med aktivert karbon. I dette tilfelle er imidlertid klorinnholdet ikke regulert og som minimal konsentrasjon av kvikksølv inneholdt i den rensede gass nevnes $0,01 \text{ mg/m}^3$. Dette peker henimot det faktum at klorinnholdet i karbonet må ha vært ut over de antydde grenser.

En annen spesielt attraktiv måte å holde klorinnholdet i det aktiverte karbon innen de antydde grenser består i at karbonet periodisk bringes i kontakt med en klorholdig gass. Denne periodiske kloroppfrisking må man sikre seg at klorinnholdet i det aktiverte karbonet ikke tidvis går ut over de antydde grenser da man i slike tilfeller må regne med de ovenfor angitte mangler.

I praksis er det funnet at når klorinnholdet sjekkes en gang i uken, kan man oppnå meget gunstige resultater. I løpet av en uke blir nemlig samlekapasiteten for karbonet med henblikk på kvikksølv redusert med kun mindre enn 5%.

Ved etterfølgende kontakt mellom aktivert karbon og en klorholdig gass kan den opprinnelige samlekapasitet gjenopprettes. Mengden av klor som det aktiverte karbon bringes til å adsorbere når det periodisk behandles med en klorholdig gass kan f.eks. være 0,30-0,40% av vekten av karbonet. Det er funnet at bruken av prosessen ifølge oppfinnelsen kan føre til meget gunstige resultater med gasser som har et kvikksølvinnhold på ca. $0,01$ til $0,15 \text{ mg/m}^3$. Ifølge oppfinnelsen kan dette innhold reduseres til $0,001$ til $0,008 \text{ mg/m}^3$, noe som er et nivå som er heller akseptabelt i alle tilfeller og som ikke kan oppnås ved noen av de kjente metoder.

Ved høyere kvikksølvinnhold i gassen som skal renses, er det å anbefale at luften først underkastes en annen kvikksølvdesorberende prosess, f.eks. ved vasking med en natriumhypoklorittoppløsning eller ved å bruke den fremgangsmåte som er beskrevet i US-patent nr. 3.849.267.

Ytterligere fordeler ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er at det ønskede resultat kan oppnås ved veldig korte kontakttider innen området 25 til 100 millisekunder og at, avhengig av det opprinnelige kvikksølvinnhold og den valgte kontakttid, prosentandelen oppsamlet kvikksølv er mellom 85 og 99%. På grunn av de korte kontakttider er det kun behov for tynne og således billige karbonsjikt. Det oppnås utmerkede resultater med et karbonsjikt som har en tykkelse på f.eks. 2 cm. Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er det generelt mulig med ett kilo aktivert karbon å behandle gass i en mengde av 50 til 200 m³/time. Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er den effektive levetid for karbonet ekstremt lang. Ved kvikksølvinnhold i gassen på 0,05 mg/m³ og en gjennomgang av 100 m³ pr. time pr. kilo karbon er den forventede effektive levetid som oppnås ifølge oppfinnelsen over 400 dager.

Hvis karbonet blir anriket med kvikksølv, dvs. kvikksølvklorid, i en slik grad at effektiviteten reduseres, kan det regenereres på en enkel måte f.eks. ved vasking med en vandig væske inneholdende kloridioner. I en kvikksølvelektrolyseapparat anvendes for dette formål fortrinnsvis prosessvæske slik at kvikksølvforbindelsene som frigjøres ved regenerering mates tilbake til prosessen slik at det ikke opptrer noen sekundær kontaminering under regenereringen. Etter at størsteparten av tilstedeværende kvikksølv er fjernet, blir karbonet vasket med vann for å fjerne tilstoppende salter. Etter tørking og anriking med klor er karbonet ferdig til bruk igjen i en ny adsorbsjonsperiode.

Regenerering av karbonet som er beladet med kvikksølv er mulig på grunn av at kvikksølv er tilstede i karbonet i form av kvikksølvklorid som omdannes til vannoppløselige kompleksforbindelser i en klorholdig vandig oppløsning.

Et utilbørlig høyt fuktighetsinnhold i gassen hvorfra kvikksølv skal fjernes bør unngås fordi effektiviteten for det aktive karbon reduseres i et slikt tilfelle og vann samles opp istedet for kvikksølv. Det er foretrukket at den relative fuktighet holdes under 75%. Den relative fuktighet kan reguleres på en slik måte at overskuddet av vann isoleres ved foregående avkjøling eller gassen oppvarmes til en temperatur slik at den ønskede relative fuktighet oppnås.

I fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan man benytte vanlig aktivert karbon. Det er således ikke behov for å benytte spesielt preparerte karbontyper eller andre kostbare sorbsjonsmidler. Fortrinnsvis benyttes et ekstrudert karbongranulat med en diameter på ca. 1,5 mm. Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan anvendes ved fjerning av kvikksølv fra f.eks. hydrogengass. Fremgangsmåten er spesielt egnet for fjerning av kvikksølv fra luft som luftes av fra anleggsbygninger ved hjelp av vifter. Kvikksølvinnholdet i slik luft er vanligvis lavt fordi personell som må arbeide i bygningene ikke må eksponeres til høye kvikksølvkonsentrasjoner. Volumene av luft som slippes ut er derfor generelt meget stor.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er attraktiv spesielt idet at det gir en økonomisk rimelig behandling av meget store luftvolumer med lavt kvikksølvinnhold. Som et resultat kan også små luftforurensninger på grunn av kvikksølv reduseres ytterligere. Hvis luften som skal renses ikke er støvfri, medfører dette ikke vanskeligheter fordi nærværet av støv ikke har noen ugunstig innvirkning på prosessen.

Da de vanlige vifter vanligvis gir et lite utløpstrykk, kan luften som skal luftes ut ved hjelp av disse vifter føres kun gjennom filtre med lav motstand. Dette er hvorfor fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er så viktig for filtrene som skal benyttes kun har en liten tykkelse.

Oppfinnelsen skal illustreres nærmere ved de følgende eksempler.

Eksempel 1

Fra et rom hvori natriumklorid underkastes elektrolyse ved amalgamprosessen trekkes luft av i en mengde av $10 \times 10^6 \text{ m}^3$ pr. time ved hjelp av 25 vifter.

Denne luft inneholder kvikksølv damp i en mengde av ca. $0,05 \text{ mg/m}^3$. Pr. vifte blir denne luft som har en relativ fuktighet på 50% og en temperatur på 32°C , ført gjennom et filtersjikt med et overflateareal på 37 m^2 . Luftbevegelsen pr. vifte er $40 \times 10^3 \text{ m/time}$. Sjiktet dannes av et 1,6 cm tykt sjikt av granuler av aktivert karbon med diameter 1,5 mm. Trykktapet over filtrene er mindre enn 10 mm vannsøyle. Mengden av karbon er 538 kg pr. vifte. Før bruk blir karbonet brakt i kontakt med en klorholdig gass inntil klorinnholdet er 7 vekt-%. Luften

føres gjennom filtrene i en mengde av 0,6 m/sekund slik at kontakttiden er 27×10^{-3} sekunder. Etter at luften har forlatt filteret, er kvikksølvinnholdet mindre enn $0,004 \text{ mg/m}^3$ slik at effektiviteten for filteret under disse betingelser er mer enn 92%. Etter at filteret har vært i bruk i en uke, er effektiviteten redusert til 89%.

Deretter blir luft som inneholder 60 mg klor pr. m^3 ført gjennom i 30 minutter og det frie klorinnhold i det aktive karbon gjenopprettes til 7 vekt-%. Ved etterfølgende gjennomføring av kvikksølvholdig luft finner man at effektiviteten for kvikksølvfjerningen igjen er over 92%.

Etter et års drift av systemet på den ovenfor beskrevne måte, er kvikksølvinnholdet i karbonet 4,3 vekt-%. Karbonet blir deretter regenerert ved vasking i 10 timer med en konsentrert saltsyreoppløsning. Deretter blir saltsyren fjernet ved vasking med vann hvorefter karbonet tørkes ved å føre luft gjennom det.

Etter at karbonet er tørket, noe som tar ca. 1 time, blir det anrikt med klor opp til det opprinnelige nivå hvor-etter det igjen er ferdig til ytterligere adsorpsjon. I et forsøk hvori klorinnholdet gjenopprettes etter at effektiviteten for kvikksølvfjerningen var 86%, kan den som sagt gjenopprettes til 92% på den ovenfor beskrevne måte. I et forsøk hvori kloroppfriskningen ikke ble gjennomført før effektiviteten for kvikksølvfjerningen var sunket til 84% fant man at den ikke lenger kunne gjenopprettes til 92% ved kloroppfriskning. Klorinnholdet var i dette tilfelle sunket så sterkt at reduksjonen var irreversibel.

Eksempel 2

Fra et rom hvori natriumklorid ble underkastet elektrolyse ved amalgamprosessen ble luft trukket av på den i eksempel 1 beskrevne måte. Luften ble behandlet på den måte som er antydnet i eksempel 1, bortsett fra at karbonet ikke periodisk bringes i kontakt med en klorholdig gass. I dette tilfelle ble klorinnholdet i karbonet holdt på det ønskede nivå ved at vifte-luften kontinuerlig inneholdt en liten mengde klor.

Klorinnholdet i luften var 0,35 ppm.

På denne måte kunne effektiviteten i kvikksølvfjerningen holdes på 92% i ett år mens kvikksølvinnholdet i den rensede luft utgjorde mindre enn $0,004 \text{ mg/m}^3$.

Etter at klorinnholdet i luften var redusert inntil effektiviteten var mindre enn 84%, fant man at reduksjonen var irreversibel. Ved øking av klortilmatingen kunne man ikke lenger gjenopprette effektiviteten til det opprinnelige høye nivå.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for fjerning av kvikksølv fra gasser inneholdende kvikksølv damp ved å bringe disse gasser i kontakt med aktivert karbon hvorpå det er adsorbert et halogen, k a r a k t e r i s e r t v e d at gassen som skal befris for kvikksølv damp kontinuerlig føres gjennom et sjikt av aktivert karbon med en maksimal tykkelse på 5 cm hvorved det aktive karbon ved gjennomløp av gassen har et klorinnhold i området 5-12 vekt-%.
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at klorinnholdet i det aktive karbon holdes innen de nevnte grenser ved å iblande klor med gassen som skal befris fra kvikksølv damp for å erstatte klor i karbonsjiktet etter hvert som dette går tapt under adsorpsjonen av kvikksølv.
3. Fremgangsmåte ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at klorinnholdet i gassen innstilles slik at det pr. atom kvikksølv er tilstede 15-20 atomer klor.