

Možnost pridobivanja preostalega Hg iz dimnih plinov pred izstopom v atmosfero

UDK: 669.791.33
ASM/SLA: Hg, A8a

Andrej Paulin, N. Medved, V. Pogačnik

Po kratkem literarnem pregledu obstoječih metod čiščenja živega srebra iz dimnih plinov smo opisali lastne raziskave, kjer smo v napolnjenem čistilnem stolpu izpirali plin z 20 do 50 mg Hg/m³ najprej z vodo, nato z razredčeno raztopino Ca(OH)₂, nato z raztopino KMnO₄ in H₂SO₄, končno pa še z manganovo rudo in razredčeno žvepleno kislino. Primerjali smo posamezne metode in njihovo gospodarnost.

I. UVOD

Pražilni plini cinobra vsebujejo po kondenzaciji še 20 do 50 mg/m³ živosrebravih par, ki jih je treba očistiti, ker je živo srebro strupeno in ostane v okolju nespremenjeno 10 do 100 let. Zdravstveni predpisi zahtevajo, da sme biti v delovni atmosferi le 0,01 mg Hg/m³ zraka.

Rudnik živega srebra Idrija želi z ekonomičnim čiščenjem izhodnih dimnih plinov povečati izkoristek procesa pridobivanja živosrebravih par ter se obenem vključiti v borbo proti onesnaženju okolja.

Pri čiščenju plinov se živo srebro izloči ali fizikalno (adsorpcija, kondenzacija) ali kemično (oksidacija). Med fizikalne metode čiščenja živega srebra iz dimnih plinov štejemo čiščenje z vodo, čiščenje z močnim ohlajevanjem plinov in čiščenje s piroluzitom, med kemične metode pa čiščenje s klorom in klorovimi spojinami, s solitrno kislino, z žvepleno kislino, z raztopino sulfocianida, s piroluzitom in žvepleno kislino, ipd.

V Kotterbachu na Slovaškem¹ so pridobivali živo srebro kot stranski produkt pri praženju limonitnih in sideritnih rud z izpiranjem pražilnih plinov z vodo. Pri praženju železove rude, ki je vsebovala okrog 0,05 % Hg, je živo srebro izparevalo in prehajalo v pražilne pline. Zaradi ohladitve plina se je kondenziralo 80 % živega srebra že v cevovodu za pečjo, kjer se je nabiralo skupaj s prahom kot štopa, katero so potem predelali. Dimne pline so vodili nato v pralne stolpe, napolnjene z apnencem, preko katerega je tekla voda. Pri pranju so se poleg živosrebravih par znižale tudi koncentracije arzenovih in antimonovih spojin ter SO₂. Voda z blatom se je filtrirala skozi

koks. V koksni filtru vsebovano blato se je skupaj z živosrebravih rudami predelalo v Čermak-Spirekovi peči. Na ta način so pridobili do 80 ton živega srebra na leto. Podobno so pridobivali Hg na Tirolskem iz bakrovih rud in proizvedli 5,5 do 6 ton živega srebra na leto.

Čiščenje z ohladitvijo plina je podrobneje obdelala V. A. Pjujankova², vendar je bila možnost globokega ohlajevanja plinov zavržena zaradi ogromnih in neekonomičnih naprav. Princip sloni na kondenzaciji živosrebravih par pri ohladitvi plina na — 10° C.

Prof. Alekseevski³ je ugotovil, da je manganov dioksid — MnO₂ zelo dober adsorbent par živega srebra. Kasnejše raziskave so pokazale, da je dovolj dober adsorbent tudi manganova ruda. Vežanje živega srebra z MnO₂ — piroluzitom poteka po reakciji $MnO_2 + 2 Hg = Hg_2MnO_4$, pri čemer se iz plinov odstrani 80 do 90 % Hg. Proces shematično poteka tako, da pline po odstranitvi SO₂ vodijo v mokre izpiralnike, kjer jih oprhajo z apnim mlekom, ohladijo v komorah na 15 do 17° C in vodijo v adsorpcijski stolp, napolnjen s kosastim naravnim piroluzitom. Pri tem manganov dioksid reagira v Hg₂MnO₄, ki ga nato žare in regenerirani MnO₂ ponovno uporabijo.

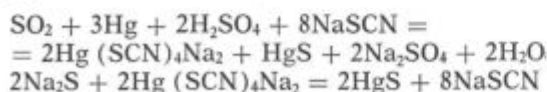
V zadnjih letih je uporaba klora in klorovih soli, posebno klorovega apna zopet aktualna. Lahka predelava klorovih spojin živega srebra govori v prid temu postopku. Raziskovanja v tej smeri so delali v Sovjetski zvezi in izdelali postopka NIIOGAS in CNIIO. Po prvem postopku je obdelava plinov s klorom možna samo za suhe pline brez SO₂. Zato je ta način primeren le za čiščenje zraka in nespreejemljiv za industrijske pline. Postopek CNIIO³ so preizkusili že tudi v industrijskih pogojih. Pline po kondenzaciji čistijo s klorom, ki nastane ob razpadu klorovega apna. Prisotnost SO₂ in CO₂ v plinu pospeši izločanje klora, ker se ta plina veže za apnom v CaSO₄ in CaCO₃. Celoten proces poteka v horizontalnem rotacijskem mokrem čistilniku kapacitete 6000 m³/h, ki omogoča intenzivno premešavanje plina in raztopine. Pri reakciji med klorom in Hg dobimo netopen HgCl₂ in topen HgCl₂. Blato, ki vsebuje še CaSO₄, CaCO₃, HCl in klorovo apno, vodijo v usedalnik. Če raztopina po ločenju vsebuje dovolj HgCl₂, ga izločajo s hidrolizo,

usedlino pa žgejo. Ta shema čiščenja v industrijskih pogojih še ni popolnoma obdelana, predvsem glede korozije opreme in netesnosti naprav.

Na Japonskem v tovarni Itomuka³ čistijo pline na ta način, da jih vodijo skozi tri absorpcijske stolpe. Prvi je napolnjen s 30 % raztopino solitne kisline za vezanje živega srebra, drugi z 10 % žvepleno kislino za vezanje SO₂, tretji pa z raztopino kalcinirane sode za vezanje SO₂ v natrijev metabisulfid. Ta način je primeren le za majhne tovarne, ki delajo z bogatimi rudami.

Pražilni plini običajno pri predelavi cinkovih rud vsebujejo od 20 do 80 mg Hg/m³. Iz njih je treba odstraniti Hg. Namen ločenja živega srebra pa ni pridobivanje Hg, ampak preprečevanje onesnaženja žveplene kisline. H₂SO₄ ne sme vsebovati Hg, ker se uporablja za proizvodnjo umetnih gnojil. Ta problem so rešili v Outokumpu na Finskem, kjer čistijo pražilne pline s koncentrirano žvepleno kislino. Osnovna reakcija procesa je: $2\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{Hg} = \text{SO}_2 + \text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Za razredčeno raztopino žveplene kisline je $\Delta G = +20,36 \text{ kcal/mol}$, kar pove, da je ravnotežje pomaknjeno proti levi. Le če uporabimo koncentrirano žvepleno kislino, se ravnotežje pomakne v desno. Čiščenje poteka v sulfatizacijskem stolpu, kjer kislino na vrhu razpršujejo. Kislina med potjo skozi stolp topi Hg in nastaja HgSO₄, ki se izloča kot rumena oborina na dnu stolpa. Ker se Hg topi le v koncentrirani žvepleni kislini, ne sme priti med procesom do razredčenja kisline. To dosežejo s tem, da vzdržujejo temperaturo vstopnih plinov na 340° C. Pri tem so parni tlaki vodne pare v plinih in v kislini v ravnotežju in ne pride do prehajanja vlage iz plinov v kislino. Plini zapuščajo stolp s temperaturo 180° C in vsebujejo manj kot 0,2 mg Hg/m³. Oborino pa vodijo na pranje in jo filtrirajo. Filtrinemu ostanku, ki vsebuje živosrebrove spojine, primešajo apno v določenem razmerju in to žgejo v peči pri temperaturi 650° C, kjer spojina razpade, Hg se upari in gre skupaj s plini v kondenzator.

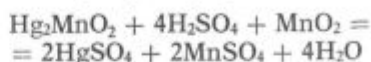
Čiščenje plinov z raztopino žveplene kisline in sulfocianida, kjer dobijo živo srebro v obliki sulfida, so razvili v Španiji pod imenom proces CENIM⁵. Koncentracija žveplene kisline v raztopini za izpiranje je 50 g/l, koncentracija natrijevega sulfocianida, ki ga dodajajo za pospešitev oksidacije Hg, pa 150 g/l raztopine. Osnovni reakciji procesa sta:



Po prvi reakciji dobijo tretjino Hg kot HgS, ostanek pa je v raztopini kot Hg(SCN)₄Na₂. Da dobe vse živo srebro v obliki sulfida, ker je to prodajni proizvod, ali pa ga lahko naprej predelajo v kovinsko obliko, dodajo raztopini natrijev sulfid ter s tem oborijo še preostalo živo srebro. Raztopina v sistemu kroži in se počasi nasiti z natrijevim sulfatom in je nevarnost, da onesnaži

HgS. Zato raztopino odvajajo in natrijev sulfat izločijo iz raztopine bodisi z oksidacijo z organskimi topili (etilacetat) ali s frakcionirano kristalizacijo. Plini imajo po čiščenju še 2,5 mg Hg/m³ ne glede na to, kolikšna je bila količina Hg v plinu pred čiščenjem.

Pri čiščenju z naravnim piroluzitom prisotnost žveplene kisline poboljša aktivnost piroluzita, pri čemer najverjetneje poteka reakcija:



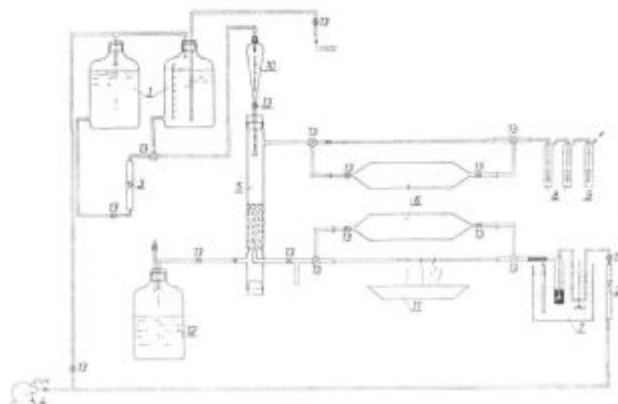
Na ta način je možno odstraniti iz plinov 95 do 99 % Hg. Piroluzitna shema čiščenja plinov je naslednja³: pline iz kondenzatorja takoj vodijo v mokri čistilnik, kjer jih sperejo z vodno suspenzijo drobno zmletega piroluzita in razredčene žveplene kisline. Goščo vodijo v usedalnik, kjer se živosrebrovi sulfat useda, iz raztopine pa preostalo živo srebro cementirajo z železovimi ali bakrovimi ostružki.

Vsaka od omenjenih metod je lahko uporabna le pri določenih pogojih, ni pa splošne ekonomske metode čiščenja Hg iz plinov po kondenzaciji, zato smo v lastnih raziskavah skušali najti cenene rešitve problema.

II. NACIN RAZISKOVANJA

Pri izbiri lastne metode čiščenja smo upoštevali, da je v idrijskih plinih po kondenzaciji 20 do 50 mg Hg/m³, 0,5 % SO₂, izhajajoči plini imajo temperaturo pod 40° C in naj bo metoda čiščenja cenena.

Ob upoštevanju teh pogojev odpade čiščenje s koncentrirano žvepleno kislino, ker je temperatura plinov prenizka, kot tudi ostale kemične metode, ker so reagenti in naprave predrage. Žveplovega dioksida v plinu je premalo, da bi s proizvodnjo žveplene kisline znižali stroške čiščenja. Zato smo se pri izbiri omejili na mokro čišče-



Slika 1
Shema laboratorijske modelne naprave za čiščenje živega srebra iz plina

Fig. 1
Scheme of the laboratory set up for mercury removal from gas.

nje z vodo in apnenim mlekom, za primerjavo pa smo preizkusili še nekaj kemičnih metod. Imamo sicer različne konstrukcije čistilnih naprav, skupno vsem pa je, da se delci lovijo na stični ploskvi med plinom in tekočino. Izbrali smo kolono, napolnjeno z apnencem, ki je bil potopljen v vodi, tako da je plin strujal skozi tekočino v obliki mehurčkov. S penjenjem smo še bolj povečali medsebojno stično ploskev.

Aparaturo smo med raziskavo konstrukcijsko večkrat spreminjali, predvsem zaradi različnih metod čiščenja in načina jemanja vzorcev za analizo Hg. Končno obliko aparature kaže slika 1.

Naprava je sestavljena iz dveh 10-litrskih steklenic za pralno vodo, oziroma apneno mleko (1), rotametra za zrak (2), rotametra za vodo (3), vetrila z variakom (4), steklene čistilne kolone $\varnothing$ 35 mm (5), dveh steklenih 500 ml plinskih pipet za jemanje plinskih vzorcev (6), termostata (7), izpiralke s koncentrirano solitrno kislino (8), izpiralke z vodo za lovljenje dušikovih par (9), lij ločnika (10), infrardeče peči za ogrevanje plinskih pipet (11), steklenice za zbiranje vode, oziroma reagentov po čiščenju (12), petelinčkov (13).

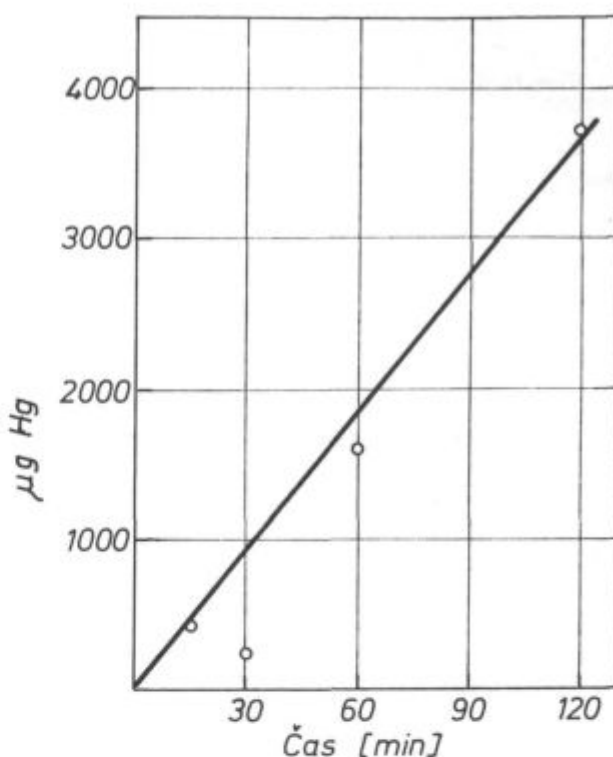
Industrijsko sestavo plinov iz kondenzatorja smo simulirali tako, da smo zrak skozi rotameter vodili v izpiralko z živim srebrom, ki je bila v vodni kopeli termostata. Mešanico zraka, živosrebrvih par in solov ali kratko sintetični plin smo vodili skozi plinske pipete do čistilne naprave. Plin je šel nato skozi napolnjeno stekleno kolono. Očiščen plin smo vodili zopet skozi plinsko pipeto v izpiralko, da bi se absorbirala še preostala količina živega srebra. Koncentracijo Hg v plinu smo spreminjali s temperaturo vodne kopeli in pretokom zraka.

Pred poskusi smo aparaturo umerili tako, da nam pri korozivnih tekočinah ni bilo treba uporabljati rotametra. S štoparico smo merili dotekanje tekočine iz desne steklenice v kolono ter kontrolirali iztekanje iz kolone, da je bil v njej stalno isti nivo tekočine. Ugotovili smo, da pretok zraka skozi kolono ne vpliva na pretok tekočine skozi njo.

Pri umerjanju smo ugotovili, da je pretok vode odvisen od prepustnosti polnjenja v stolpu, kakor tudi od pretoka plina. Pri zrnatosti nasutja 5 do 10 mm in pretoku plina 60 l/h se skozi napravo lahko maksimalno pretaka 7 litrov vode na uro.

Pri poskusih smo imeli največ težav z analizami relativno majhnih koncentracij Hg v plinih. Iz literature⁶ je znana metoda za določevanje klorovih ionov z raztopino živosrebrovega nitrata. Ker je bilo naše Hg v obliki nitrata, smo to metodo privzeli, le da smo skušali z znano količino klorovih ionov določevati živosrebrove ione. Metoda je titracijska in kljub vsem prilagoditvam ni bila uspešna, ker je bil preskok barve neizrazit.

Končno smo se odločili za atomsko absorpcijo kot edino učinkovito analizo metodo. V sistem



Slika 2

Količina Hg v vhodni pipeti odvisno od časa jemanja plinskega vzorca

Fig. 2

Amount of mercury in the inlet gas sampling tube depending on the time of gas passing through it.

smo vstavili plinske pipete tako, da smo vzorec jemali istočasno pred čiščenjem in po njem. Tako smo s to napravo lahko ugotavljali koncentracijo živega srebra v plinu kot funkcijo temperature izparevanja in pretoka zraka ter istočasno uspešnost čistilne naprave v odvisnosti od količine Hg v vhodnem plinu pred čiščenjem.

Prve analize vhodnih vzorcev so pokazale, da dobimo koncentracije Hg, ki so precej nad ravnotežnimi koncentracijami pri ustreznih temperaturah. Šele z dodatnimi poskusi, med katerimi so bili najpomembnejši tisti, ko smo merili koncentracijo Hg v vhodnem plinu v odvisnosti od časa pretoka plina skozi plinsko pipeto, smo dokazali, da je del Hg kondenziral na stenah plinskih pipet in s tem popačil rezultate (slika 2). Problem smo odstranili z dodatnim ogrevanjem plinskih pipet z infrardečim grelcem, obenem smo vstavili filter pred plinsko pipeto, da bi zadržal kapljice Hg, ki bi jih plin nosil iz izpiralke. Pri višjih pretokih zraka se je filtriranje pokazalo kot učinkovita zaščita (tabela 1).

S poskusi smo ugotovili, da pri temperaturah do 50°C pretok zraka ni vplival na koncentracijo Hg (100 % nasičenja), zato smo izbrali minimalni pretok skozi napravo, da bi bil plin čim dalj časa v stiku z vodo v čistilni koloni.

Tabela 1: Vpliv filtriranja plina na koncentracije Hg v vhodnih vzorcih

Konstantno: temperatura izparevanja 20° C
čas jemanja vzorca 20 min

Poskus	Pretok zraka l/h	Količina Hg v 500 ml pipeti μg	Filter (vata)
1	200	39	Brez filtra
2	200	9,6	S filtrom
3	60	11,0	Brez filtra
4	60	11,4	S filtrom

III. REZULTATI RAZISKAV IN RAZLAGA

1. Čiščenje z vodo

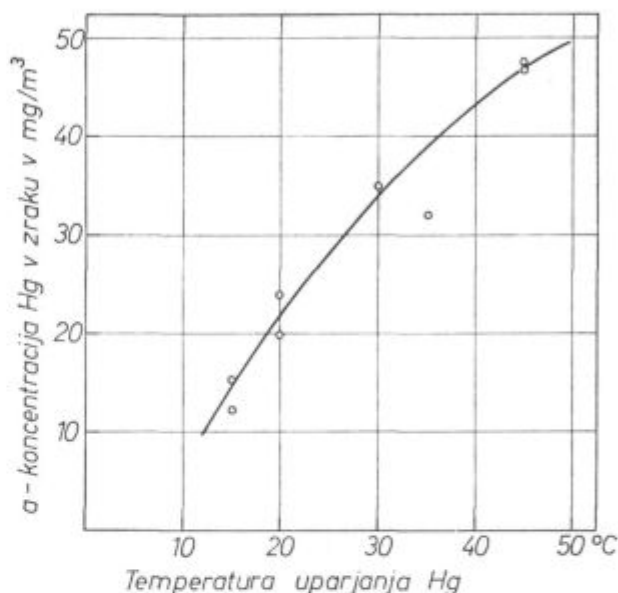
Z rešitvijo tehničnih problemov naprave smo začeli študirati, kakšna je uspešnost čiščenja plinov z vodo. Pogoji in rezultati poskusov so prikazani v tabeli 2. Iz dobljenih rezultatov smo narisali krivuljo odvisnosti med temperaturo in količino Hg (mg/m^3) v plinu (slika 3). Iz te krivulje smo lahko pri nadaljnjih poskusih odčitavali vhodne koncentracije Hg v plinu.

Tabela 2 nam poleg koncentracije Hg pred čiščenjem **a**, podaja tudi količino Hg po čiščenju **b**. Iz razmerja teh dveh koncentracij lahko ugotovimo uspešnost čiščenja z vodo. Lepše se to vidi v diagramu na sliki 4, kjer je na abscisi količina Hg v plinu pred čiščenjem, na ordinati pa razmerje koncentracij pred čiščenjem in po njem. Že na prvi pogled ugotovimo, da se z vodo izloči zelo malo živega srebra. Pri višjih koncentracijah Hg v vhodnem plinu se sicer učinek izboljšuje, vendar gre vse to na račun kondenzacije aerosola. Hladnejša je voda, več Hg se kondenzira. Z vodo je možno sprati sole, nikakor pa ne moremo sprati

hlapov. Te lahko odstranimo le s kemičnimi metodami. Hg se ne izloči, če je temperatura plina enaka temperaturi pralne vode, ker se parni tlak živega srebra pri tem ne zniža.

Od vseh pogojev, s katerimi smo lahko vplivali na uspešnost čiščenja, je bil samo čas stika živega srebra z vodo, ki smo ga daljšali z višino vode v stolpu. Višino nasutja apnenca v koloni smo povečali na 100 mm, kar je zadostovalo, da se je plin ohladil na temperaturo vode. Ta višina je bila konstantna pri vseh nadaljnjih poskusih.

Pretok vode je bilo treba spreminjati samo za toliko, da je bila temperatura v stolpu stalno



Slika 3

Odvisnost med temperaturo plina in količino Hg v plinu

Fig. 3

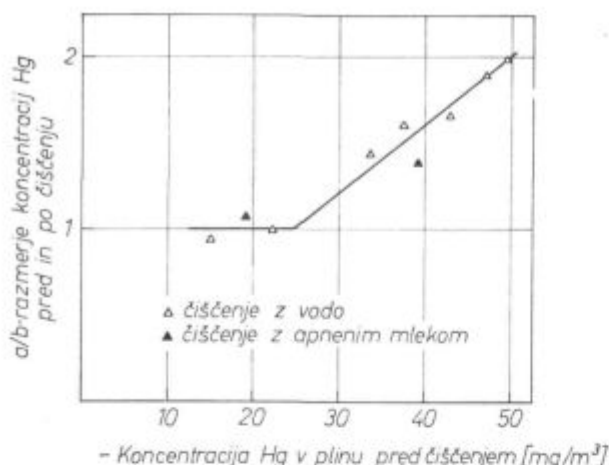
Relationship between the gas temperature on Hg concentration in gas.

Tabela 2: Poskusi čiščenja plina z izpiranjem z vodo

Konstantno: pretok plina 60 l/h
pretok vode 4,2 l/h
temperatura izpiralne vode 18° C $\pm$ 2°
višina vode
v čistilnem stolpu 100 mm

Poskus	Temp. izparevanja Hg °C	Vhodna koncentracija a $\text{mg Hg}/\text{m}^3$	Izhodna koncentracija b $\text{mg Hg}/\text{m}^3$	Razmerje a / b	Način jemanja plinskega vzorca
1	15	12,4	15,6	0,9	nasesavanje
2	20	24,4	22,0	1,1	prepihovanje
3	30	35,0	23,0	1,45	prepihovanje
4	35	32,0	23,6	1,6	prepihovanje
5	40	22,6	26,0	1,65	nasesavanje
6	45	47,6	23,9	1,9	prepihovanje
7	50	49,5	25,0	2,0	prepihovanje

* odčitano po krivulji na sl. 3



Slika 4

Uspešnost čiščenja z vodo in apnenim mlekom

Fig. 4

Efficiency of washing by water and milk of lime.

enaka. Vode nismo razprševali, ker v naši napravi tega nismo mogli doseči, pač pa smo ustvarili vodno posteljico in s penjenjem očistili, oziroma hladili plin. Pretok vode zaradi tega ni prišel do izraza in ni mogel vplivati na uspešnost čiščenja.

Na podlagi rezultatov mokrega čiščenja z vodo lahko zaključimo:

— da se z vodo ne odstrani iz plinov, ki imajo pod 20 mg Hg/m³, skoraj nič živega srebra;

— znižanje koncentracije Hg v plinu, ki ima nad 20 mg Hg/m³, gre na račun kondenzacije solov, kar je odvisno od temperature pralne vode;

— koncentracija Hg v plinu po čiščenju se giblje od 20 do 25 mg/m³, to vrednost pa je možno doseči že pri dobrem obratovanju kondenzatorja.

2. Čiščenje z apnenim mlekom

To je enostavna, predvsem pa cenena metoda ločenja Hg iz dimnih plinov. Predvidevali smo, da se bodo živosrebrove pare izločile zaradi kondenzacije ali pa morda tudi zaradi oksidacije Hg s Ca(OH)₂.

Tabela 3: Poskusi izpiranja plina z apnenim mlekom

Konstantno:	Pretok plina	60 l/h
	pretok apnenega mleka	4,2 l/h
	čas jemanja vzorca	18 minut
	koncentracija apnenega mleka	50 g/l

Poskus	Temp. izparevanja Hg °C	Vhodna koncentracija a mg Hg/m³	Izhodna koncentracija b mg Hg/m³	Razmerje a/b
1	20	19,2	17,6	1,1
2	30	39,0	28,0	1,4

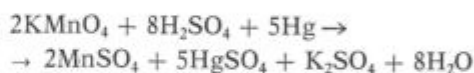
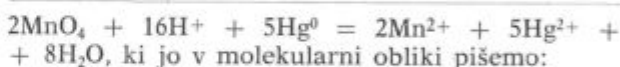
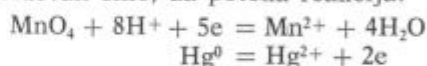
Razmerje a/b smo zaradi primerjave s čiščenjem z vodo vnesli v diagram na sliki 4. Vidi se, da je uspeh čiščenja enak kot pri čiščenju z vodo. Izločilo se je le toliko Hg, kolikor se ga je kondenziralo zaradi ohlaiditve plina.

3. Čiščenje z žvepleno kislino raztopino permanganata

Za uspešno kemično čiščenje Hg iz plina potrebujemo učinkovitejši oksidant. Pri analiziranju Hg iz plinov z atomsko absorpcijo uporabljajo kot oksidant kalijev permanganat v žvepleno kislino raztopini. Zaradi dobrega oksidativnega dejstva smo se tudi mi odločili za nekaj poskusov s permanganatom.

Pred poskusi smo teoretično obdelali procese, ki potekajo pri čiščenju, z namenom, da bi se orientirali, kakšne naj bodo koncentracije H₂SO₄ in KMnO₄ in kakšen naj bo pretok tega reagenta skozi čistilno napravo. Za izračun smo privzeli pogoje: pretok plina je 60 l/h, v plinu je do 50 mg Hg/m³, čas odvzemanja vzorca je 20 minut, H₂SO₄ in KMnO₄ sta v razmerju 1:1.

Predvidevali smo, da poteka reakcija:



Pri računu smo upoštevali, da je Hg toliko časa v stiku z oksidantom, da reakcija steče do konca. Ob popolnem izkoristku reaktantov smo dobili po stehiometričnem izračunu zelo nizke koncentracije žveplene kisline (0,0005 N) in KMnO₄ (0,00035 N). S tako šibkim reagentom plinov gotovo ne bi dobro očistili. Zato smo izbrali za prvi poskus močnejšo koncentracijo raztopine: KMnO₄ 0,01 N, H₂SO₄ pa 0,2 N.

S prvima dvema poskusoma smo ugotavljali, kako vpliva na čiščenje jakost H₂SO₄. Z omejenim spreminjanjem kislosti raztopine nismo opazili izboljšanja izkoristka čiščenja pri isti koncentraciji permanganata. Čistili smo plin s koncentracijo okrog 30 mg Hg/m³. Rezultate kaže tabela 4.

Iz tabele 4 se vidi, da kislost nima vpliva na učinek čiščenja. Druga ugotovitev je ta, da se je s to kemično metodo odstranilo precej več Hg kot pri čiščenju z vodo, vendar zopet ne toliko, kot smo pričakovali.

Z naslednjim poskusom smo ugotavljali, kako se večja uspešnost čiščenja z daljšim časom stika med absorbentom in plinom. To smo dosegli z višanjem nivoja reagenta v stolpu (tabela 5). Obenem smo pri zadnjem poskusu spremenili tudi koncentracijo permanganata.

Pri višini nad 100 mm se krivulja asimptotično bliža določeni vrednosti. To nam pove, da se uspešnost izboljšuje z večanjem višine do neke vredno-

Tabela 4: Vpliv koncentracije H_2SO_4 na oksidacijo Hg s permanganatom

Konstantno: temperatura izparevanja Hg 30° C
 pretok plina 200 l/h
 pretok reagenta 10 ml/min
 čas jemanja vzorca 15 minut
 koncentracija $KMnO_4$ 0,01 N
 višina reagenta v koloni 35 mm

Poskus	Koncentracija H_2SO_4 N	Vhodna koncentracija a mg Hg/m ³	Izhodna koncentracija b mg Hg/m ³	Razmerje a/b
1	0,2	28,8	3,0	9,6
2	1,0	32,0	3,6	8,9

Tabela 5: Vpliv višine nivoja in koncentracije reagenta v stolpu

Konstantno: temperatura izparevanja 30° C
 pretok plina 60 l/h
 pretok reagenta 10 ml/min
 čas jemanja vzorca 20 min
 koncentracija H_2SO_4 1 N

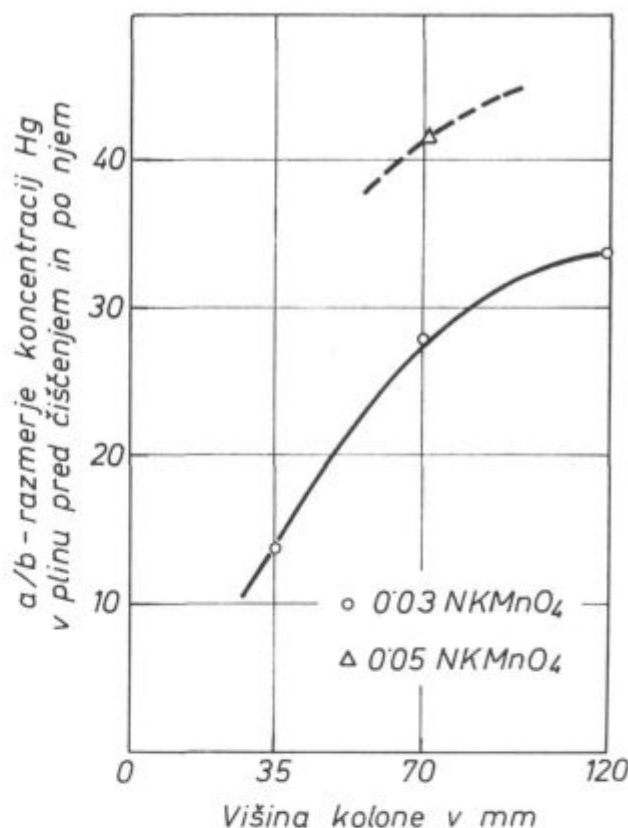
Posk	Višina reagenta v koloni mm	Koncentracija $KMnO_4$ N	Vhodna koncentracija a mg Hg/m ³	Izhodna koncentracija b mg Hg/m ³	Razmerje a/b
1	35	0,03	33,5	2,4	14
2	70	0,03	33,5	1,2	28
3	100	0,03	33,5	1,0	33,5
4	70	0,05	33,5	0,8	42

* Odčitano s krivulje na sliki 3, ker so vhodne analize Hg pri poskusih v tabeli 4 padle tik ob umeritveni krivulji, kar pomeni, da povečan pretok zraka ne vpliva na koncentracijo Hg v plinu.

sti, ko se oksidant izrablja pri določenih pogojih (pretok plina, pretok reagenta in koncentracija oksidanta).

Na podlagi meritev lahko zaključimo: da je čiščenje plinov uspešno tudi z razredčeno žvepleno kislino, če se ji doda močan oksidant; da se z raztopino, ki vsebuje 0,03 N $KMnO_4$ in 1 N H_2SO_4 očisti v koloni pri optimalni višini reagenta 97 % Hg iz plinov, pri 0,5 N $KMnO_4$ pa lahko ocenimo na podlagi krivulje na sliki 5 izkoristek čiščenja 98 odstotkov.

Slaba stran tega postopka je, da je izredno drag. Velik strošek je že sam permanganat, da cene žveplene kisline in čistilnih naprav v računu niti ne upoštevamo. Vzemimo, da je količina plina 250 m³/h in da vsebuje 33,5 mg Hg/m³, za kar potrebujemo 2,5 m³/h 0,05 N kalijevega permanganata in 1 N žveplene kisline. Predvideli smo, da je razmerje med pretokom plina in tekočine enako kot pri laboratorijskem poskusu. Pri 98 % izko-



Slika 5

Uspešnost čiščenja s permanganatom kot funkcija višine kolone

Fig. 5

Efficiency of washing by permanganate as a function of column height.

ristku čistilne naprave pridobimo 8,2 g Hg na uro in pri tem se porabi 24 g $KMnO_4$, zaradi česar pade normaliteta permanganata od 0,05 na 0,037. Pri ponovni uporabi raztopine se izkoristek zmanjša na 97 %. Zato se raztopini doda vsako uro 15 litrov sveže 0,05 N raztopine permanganata, da nadomestimo porabljen $KMnO_4$. Ker je cena permanganata okoli 75 din za kg, potrošimo vsako uro 1,8 din za oksidant, pri tem pa pridobimo z 8 grami Hg samo 1 din, če je cena živega srebra 250 dolarjev za steklenico. Tako potrošimo dvakrat več za absorbent, kot pa je vrednost pridobljenega živega srebra.

4. Čiščenje z naravnim piroluzitom in razredčeno žvepleno kislino

Naš namen je bil, primerjati uspešnost te metode z metodami, ki smo jih že obdelali, kot tudi primerjava s podatki, objavljenimi v literaturi. Po podatkih iz literature^{2,3} se z naravnim piroluzitom odstrani 80 do 90 % Hg, z dodatkom šibke žveplene kisline pa 95 do 99 % Hg.

V stolp smo nasuli naravni MnO_2 (manganovo rudo) zrnatosti 5 do 10 mm kot absorbent. Za izboljšanje aktivnosti rude smo dodajali 1 N H_2SO_4 . Pretok je bil 10 cm³/min. Višina nasutja je bila

Tabela 6: Poskusi čiščenja Hg v stolpu z manganovo rudo

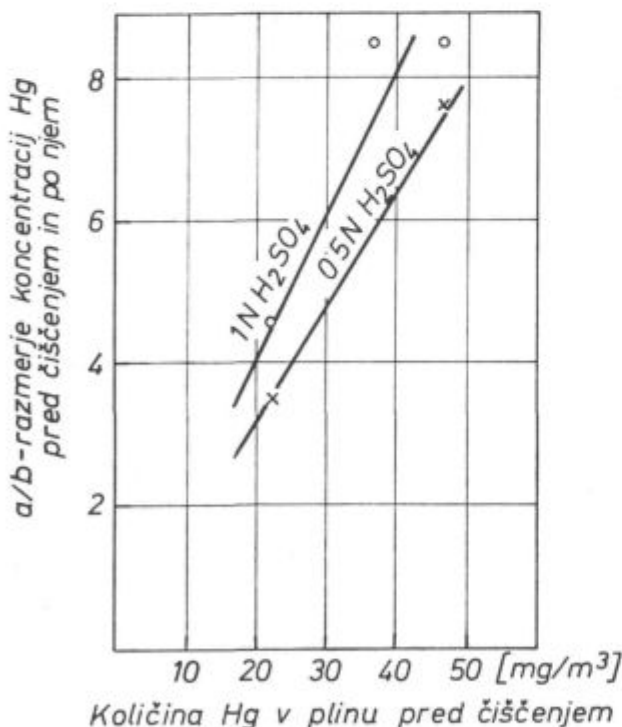
Konstantno: pretok plina 60 l/h
pretok kisline H_2SO_4 10 ml/min
višina nasutja piroluzita v kol. 50 mm
koncentracija H_2SO_4 1 N

Poskus	Temp. izparevanja Hg °C	Vhodna koncentracija a mg Hg/m ³	Izhodna koncentracija b mg Hg/m ³	Razmerje a/b
1	20	22,8	5,0	4,6
2	35	37,5	4,4	8,5
3	45	47,6	5,6	8,5

Tabela 7: Vpliv koncentracije žveplene kisline na čiščenje Hg v stolpu z manganovo rudo

Konstantno: pretok plina 60 l/h
pretok H_2SO_4 10 ml/min
koncentracija H_2SO_4 0,5 N
čas jemanja vzorca 20 min
viš. nasutja piroluzita v kol. 50 mm

Poskus	Temp. izparevanja Hg °C	Vhodna koncentracija a mg Hg/m ³	Izhodna koncentracija b mg Hg/m ³	Razmerje a/b
1	20	22,5	6,4	3,5
2	45	47	6,2	7,6



Slika 6

Uspešnost čiščenja s piroluzitom in žvepleno kislino

Fig. 6

Efficiency of washing by sulphuric acid in a column packed with manganese ore.

50 mm. Majhna poroznost nasutja ni motila pretoka žveplene kisline. Pogoje in rezultate poskusov kaže tabela 6.

Čiščenje je uspešnejše pri večjih količinah Hg v plinu, ker na uspešnost vpliva tudi kondenzacija. Očistilo se je 80 do 90 % Hg, kar se ujema z objavljenimi podatki pri čiščenju brez uporabe žveplene kisline. Zato smo z nadaljnimi poskusi ugotavljali, kako vpliva zmanjšanje koncentracije kisline na čiščenje (tabela 7).

Rezultata nam povesta, da kislina vpliva na aktivnost piroluzita in s tem na uspešnost čiščenja. Z zmanjšanjem jakosti kisline za polovico se iz plinov odstrani za 10 % manj živega srebra.

IV. SKLEPI

Preizkusili smo štiri načine čiščenja živega srebra iz plinov po kondenzaciji. Pri čiščenju plinov z vodo deluje naša čistilna naprava kot kondenzator. Pri takšnem načinu čiščenja izkoristek raste, če pline s čim višjo koncentracijo Hg hladimo s čim hladnejšo tekočino. Hladiti vodo pod 20°C in s tem povečati kondenzacijo je nesmiselno, ker je učinek čiščenja premajhen z ozirom na vloženo delo hlajenja. Od tod sledi, da takšna metoda čiščenja ni uspešna, če plini vsebujejo 20 do 30 mg Hg/m³, saj se odstrani samo 10 % Hg ali manj, ker je temperatura plina in vode skoraj enaka in tako ne more priti do kondenzacije živega srebra. Čiščenje je uspešnejše pri koncentracijah nad 30 mg Hg/m³, vendar pri dobrem obratovanju kondenzatorja vsebnost Hg v plinu ne naraste nad to vrednost. Zato iz kondenzatorja izhajajočih plinov ne bomo čistili po tej metodi.

Pri čiščenju z apnenim mlekom se Hg izloči samo s kondenzacijo, do kemičnih reakcij ne pride. Izkoristek je enak kot pri čiščenju z vodo.

Na isti čistilni napravi se z uporabo razredčene žveplene kisline, kateri dodamo permanganat, izpere iz plinov 98 % živega srebra. Na izkoristek čiščenja vpliva višina reagenta v stolpu, oziroma čas stika med plinom in oksidantom, ki tečeta protitočno. Uspešnost se zboljšuje z večanjem višine samo do določene vrednosti, ko se oksidant izrabi pri pogojih poskusa.

Z omejenim spreminjanjem kislosti raztopine ne opazimo zboljšanja izkoristka čiščenja. Učinek ločenja povečamo šele z uporabo močnejše raztopine permanganata. Pri povečanju normalitete KMnO_4 od 0,03 na 0,05 izkoristek naraste za 1 %, od 97 na 98 % pri optimalni višini kolone. Slaba stran tega postopka je, da je izredno drag, saj je cena samega permanganata dvakrat večja, kot je vrednost pridobljenega živega srebra.

Čiščenje z naravnim piroluzitom in razredčeno žvepleno kislino nam da v naši napravi slabše rezultate, kot jih navaja literatura. Po tem postopku smo preiskovali samo vpliv jakosti kisline na uspešnost čiščenja. S povečanjem jakosti kisline od 0,5 na 1 krat normalno se iz plina, ki vsebuje

22 mg Hg/m³, odstrani za 10 % več živega srebra. Izkoristek naraste na 80 %. Če bi hoteli odstraniti nad 90 % Hg, bi morali povečati predvsem koncentracijo žveplene kisline.

Uspešnost posameznih metod čiščenja lahko prikažemo grafično, če na absciso nanašamo količino Hg pred čiščenjem, na ordinato pa razmerje koncentracij Hg pred čiščenjem in po njem. Iz diagrama na sliki 7 je razvidno, da imajo krivulje različen naklon, odvisno od metode čiščenja. Na-

klon krivulje je podan s tg kota razmerja a/b in vhodne koncentracije Hg a :

$$\operatorname{tg} = \frac{a/b}{a} = \frac{1}{b}.$$

Če gre vrednost izhodne koncentracije b proti nič, gre tg naklonskega kota krivulje proti neskončnosti in krivulja se približuje ordinati. Bolj strma je krivulja, boljši je izkoristek. Z nižanjem vhodne koncentracije a se pomikamo po krivulji navzdol do točke, kjer je razmerje $a/b = 1$. Izkoristek je pri tem razmerju enak nič, ker ni čiščenja plinov.

Količina Hg po čiščenju je za vsako metodo različna. Tako pri mokrem čiščenju ostane v plinu, pri pogojih poskusa, podanega v tabeli 2, še 20 do 25 mg Hg/m³. Na zmanjšanje te vrednosti ne moremo vplivati s spremembo pretoka plina in vode, ampak samo še z ohlajitvijo vode pod 20° C. Kondenzacija je pri optimalnih pogojih pretoka plina kontrolirana s prenosom toplote.

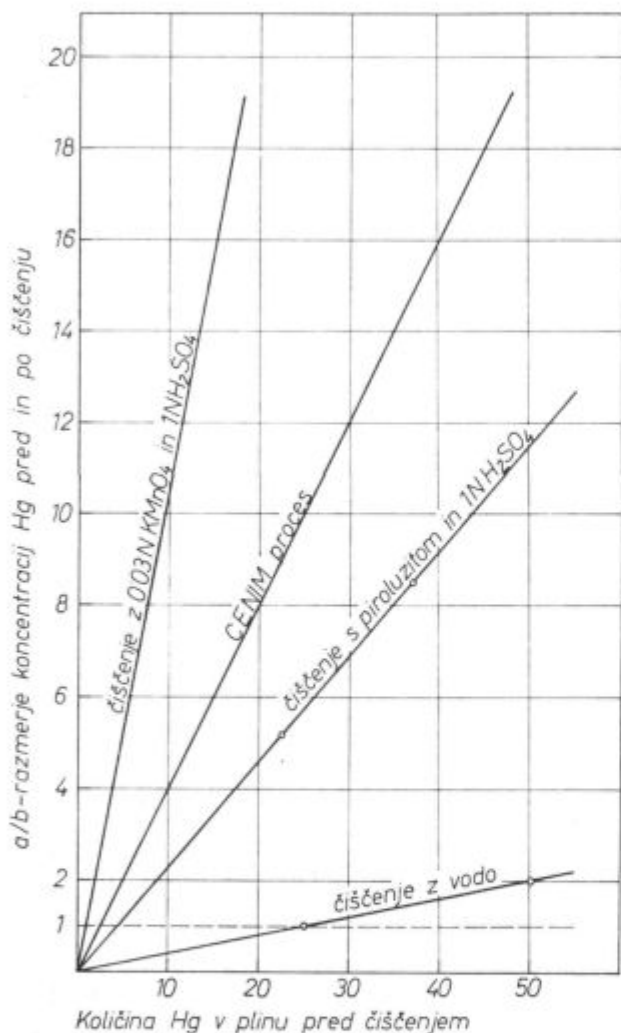
Podobno je pri kemičnem čiščenju, ko na znižanje vrednosti b vplivamo samo še z večanjem koncentracij reagentov. Za primerjavo smo vnesli v diagram na sliki 7 še CENIM postopek kemičnega čiščenja.⁵

Zahvala

Avtorji se zahvaljujejo Skladu Borisa Kidriča, ki je s sofinanciranjem omogočil raziskavo, ter prof. L. Kostić, TOZD kemija, Univerze v Ljubljani, ki je priskočil na pomoč pri problemih določevanja majhnih količin živega srebra v plinih.

Literatura

1. F. ULLMANN: Enzyklopaedie der technischen Chemie, Berlin, Urban & Schwarzenberg, 1931, str. 616
2. S. M. MELNIKOV: Rtut, Moskva, Metallurgizdat, 1951, str. 266–272
3. T. PJATYJ: Osnovy metallurgii V., Moskva 1968, str. 474–475
4. J. Rastas, E. Nyholm, J. Kangas. Mercury recovery from SO₂-rich smelter gases. Engineering and Mining Journal, Vol. 172, 4, 1971, 123–124
5. A. DE LA CUADRA, M. FERNANDEZ-TALLANTE, A. LUIS MARTIN, A. RODRIGUEZ SANCHEZ: CENIM process for purification and recovery of Mercury from waste gases of metallurgical plants; iz poročila I. Congreso Internacional del Mercurio, Barcelona 1974, str. 317
6. A. I. VOGEL: Quantitative Inorganic Analysis, London, Longmans, 1962, str. 275



Slika 7

Primerjava različnih metod čiščenja Hg iz dimnih plinov

Fig. 7

Comparison of various methods of washing mercury from flue gases.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Abgase bei der Gewinnung von Quecksilber enthalten nach der Kondensation noch 20 bis 50 mg Hg/m³ welcher wegen der Umweltbeschützung und ökonomischer Metallgewinnung aus den Abgasen entfernt werden sollte. Die Gasreinigung kann physikalisch oder chemisch durchgeführt werden. In der Fachliteratur erwähnten physi-

kalischen Methoden sind das Auswaschen mit Wasser, Reinigen mit starker Unterkühlung, und das Reinigen durch die Adsorption am Pyroluzit. Die chemischen Methoden sind häufiger. In der Zeitschrift sind erwähnt, Reinigen mit Chlor und Chlorverbindungen, Reinigen mit Schwefelsäure, mit der Sulfozianidlösung, Reinigen mit der Schwefel-

säure und Pyrolusit, und mit der Salpetersäure. Der Hauptnachteil dieser Methoden sind die hohen Selbstkosten im Vergleich zu dem Wert des gewonnenen Quecksilbers.

Bei der Wahl der eigenen Reinigungsmethode haben wir die Billigkeit des Verfahrens berücksichtigt, dass die Abgase aus der Querksilberhütte in Idrija nach der Kondensation noch 20 bis 50 mg Hg/m³ enthalten und dass dessen Temperatur unter 40°C liegt. In den ersten Versuche haben wir mit Wasserspülung in mit inertem Material gefüllten Spültürmen durchgeführt. Wenn einmal die technischen Probleme mit der Gegenstromspülung, Abnahme der Gasproben, und der Analyse der kleinen Quecksilbermengen im Gas gelöst worden waren, zeigten die Versuche, dass aus dem Abgas nur dieser Teil des Quecksilbers entfernt worden ist, welcher in der Form von Aerosol auftritt, bzw. im Kontakt mit kühlerem Spülwasser kondensiert (Bild 4). Die Anwendung von Kalkmilch anstatt Wasser brachte keinen besseren Erfolg (Bild 4).

Für eine wirkungsvollere Reinigung kommen dann nur chemische Methoden in Betracht welche aber teurer sind. Als Spülreagent haben wir dann die 0.01 bis 0.05 N KMnO_4 .

und 0.2 bis 1.0 N H_2SO_4 Lösungen angewendet. Wir konnten feststellen, dass die Erhöhung der Konzentration von KMnO_4 und bis zu einer bestimmten Grenze auch die Höhe der Kolonne den Reinigungsgrad erhöhen. Während dem die Änderung des Säuregehaltes keinen Einfluss hatte. Mit der Lösung aus 0.03 N KMnO_4 und 1 N H_2SO_4 konnten wir bei der optimalen Höhe der Kolonne 97 % Hg aus den Gasen ausspülen (Bild 5). Eine kurze ökonomische Auswertung dieser Methode zeigte, dass die Kosten des verbrauchten Reagents zweimal höher sind vom Wert des gewonnenen Quecksilbers.

Die letzte experimentell untersuchte Methode war die Gasspülung in einer Kolonne mit einer Schicht reichen Manganerzes. Wir konnten feststellen, dass die Erhöhung der Schwefelsäurekonzentration von 0,5 auf 1 N den Reinigungsgrad von 70 auf 80 % erhöht, was aber von den Angaben in der Literatur noch immer kleiner ist.

Den Vergleich verschiedener Gasreinigungsvorgänge und die unteren erzielten Quecksilberkonzentrationen nach dem Reinigen zeigt Bild 7.

SUMMARY

Flue gases from mercury production contain after condensation still 20 to 50 mg Hg/m³ which should be removed because of increased metal yield and due to prevention of pollution. Cleaning of gas can be physical or chemical. In references, the mentioned physical methods are washing by water, deep cooling, and cleaning by adsorption to pyrolusite. Chemical methods are more frequent and in references there are mentioned: cleaning by chlorine and its compounds, by sulphuric acid, by solution of sulphocyanide, by sulphuric acid and pyrolusite, and by nitric acid. Basic disadvantage of all the methods are high operation costs compared with the value of recovered mercury.

In searching own method of cleaning the inexpensiveness of the method was the basic parameter. Further, mercury content of 20 to 50 mg Hg/m³ and gas temperature of 40° C were taken in account. Initially the washing by water was investigated using packed bed column of inert material (limestone). After solving experimental problems of countercurrent washing, gas sampling, and analysing small amounts of mercury in gas, the experiments showed that only mercury in form of aerosol can be removed

from the gas (Fig. 4). Milk of lime used instead of water did not give better results (Fig. 4).

More efficient gas cleaning can be than obtained only by chemical methods which are expensive. In the first test of second series of experiments, solution of 0.01 to 0.05 N KMnO_4 and 0.2 to 1 N H_2SO_4 was applied as the washing agent. Concentration of permanganate and height of column to a certain height were found to increase the efficiency of cleaning while the acidity did not have any influence. Solution of 0.03 N KMnO_4 and 1 N H_2SO_4 recovered at the optimal column height about 97 % mercury from gas (Fig.5). But short economical analysis showed that price of permanganate alone is nearly twice the value of the recovered mercury.

The last method experimentally tested was washing of gases by diluted sulphuric acid in a packed bed of manganese ore. Increase of acidity from 0.5 to 1 N increased the yield of recovery from 70 to 80 % which is still less than cited in references.

Final comparison of various methods and the lower obtainable mercury concentrations after gas cleaning are shown in Fig. 7.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При получении ртути газы после конденсации ртути содержат всё ещё 20 до 50 мг Hg/м³, для рентабельности производства а также для защиты окружающей среды эти газы необходимо устранить. Очистка газов может быть выполнена физическими или химическими способами. В литературе указаны следующие физические способы очистки: промывка с водой, очистка с глубоком охлаждением и адсорбционная очистка на пиролюзите. Химические способы очистки чаще в употреблении. В литературе указано на: очистка с хлором и его соединениями, очистка с серной кислотой, с раствором сульфацинда, очистка с серной кислотой и пиролюзитом а также и с азотной кислотой. Главным недостатком всех этих способов большие расходы при их применении в сравнении с стоимостью полученной ртути.

При выборе собственных способов очистки, авторы взяли во внимание рентабельность способа, также, что отходные газы из плавильного завода ртути в Идрич содержат после конденсации 20—50 мг Hg/м³ а ихняя темп-ра не превышает 40° C. Сначала был выбран способ промывки с водой в промывательных башнях, наполненных с инертным материалом. После разрешения технических вопросов в связи с промывкой с противодействующей струей, отбором проб газа для анализа, определением незначительных количеств серебра в газе, опыты показали, что этим способом удалось устранить из газа ртуть только в форме аэро-

золя, т. е. ту часть ртути которая конденсируется при соприкосновении с более холодной промывальной водой (рис. 4). Применение известкового молока вместо воды очистку не улучшило (рис. 4).

Для более или менее эффективной очистки газов остаются только дорогие химические способы. При промывке как реагент употребляли раствор $0.01-0.05\text{ н } \text{KMnO}_4$ и $0.2-1.0\text{ н } \text{H}_2\text{SO}_4$. Установили, что выход при очистке увеличивается с повышением концентрации перманганата и высоты колонны но только до определённого предела, между тем изменение кислотности не имеет влияние.

С раствором 0,03 н KMnO_4 и 1 н H_2SO_4 удалось при оптимальной высоте колонны удалить из газов 97 % ртути (рис. 5). Но быстрая экономическая оценка показала, что стоимость расходо- ванного реагента в два раза больше стоимости полученной ртути.

Последний экспериментальный способ состоит в промывке газов в колонне, наполненной в слоях с богатой марганцевой рудой. Установили, что повышение концентрации серной кислоты от 0,5 н на 1 н увеличивает выход очистки от 70 на 80 %, хотя это все ещё под давлением на которого указывает литература,

Конечный итог сравнения разных способов очистки и на нижнюю достижимую концентрацию серебра после очистки указывает рис. 7.

HONEYWELL

**VODILNO PODJETJE V INTEGRIRANI
AVTOMATIZACIJI**

**VAM NUDI CELO VRSTO INSTRUMENTOV
ZA MERJENJE, REGULACIJO
IN AVTOMATIZACIJO**

Instrumentacija za procesno industrijo

Potenciometriški elektronski indikatorji, regulatorji in regulatorji — Indikatorji, registratorji in regulatorji pretoka, temperature in pritiska — Miniaturni elektronski instrumenti — Miniaturni pnevmatski instrumenti — Regulacijski ventili s pnevmatskim in električnim pogonom — Termoelementi in pirometri — Enostavni instrumenti za merjenje in regulacijo temperature in pritiska — Procesna računalna

Mikrostikala

Standardna in miniaturna mikrostikala — Sigurnostna in miniaturna mikrostikala — Brezkontaktna stikala — Instrumenti za vgraditev (mV, mA itd.)

Honeywell je organizacija mednarodnega nivoja, ki združuje operativne oddelke za instrumentacijo kontrole gorenja, klimatizacijo in zagrevanje, procesno instrumentacijo, električne enote, mikrostikala, znanstveno instrumentacijo ter sisteme obdelave podatkov. Poglejmo zakaj je Honeywell edini v svetu v stanju nuditi aparature, naprave in tehnično pomoč za ustvaritev kompletnih programov avtomatizacije na različnih področjih in v popolnosti rešiti probleme točno po zahtevah naročnikov. V vsakem Honeywellovem instrumentu je namreč preciznost in izkušnja industrije, ki proizvaja celo 20.000 različnih proizvodov.

Regulatorji za gretje, hlajenje in klimatizacijo

Električni regulacijski sistem — Elektronski regulacijski sistem — Pnevmatški regulacijski sistem

Instrumentacija za gorilce in kotle

Oljni gorilci za gospodinjstvo — Industrijski oljni gorilci — Plinske peči za gospodinjstva — Industrijski plinski gorilci — Regulatorji za kotle

Instrumenti za laboratorijske raziskave

Pojačala in pretvorniki signala — Visicorder ascilografi — Laboratorijski potenciometriški registratorji — XY registratorji — Laboratorijski standardi — Monitorji — Diferencijski voltmetri in drugi precizni instrumenti — Digetalni merilni instrumenti — Korelatorji — Elektronski bio-medicinski sistemi

HONEYWELL

AUTOMATION

Sedež: Via Vittor Pisani 13 — 20124 Milano
predstavnik za Jugoslavijo: Merkantile, Praška 2,
Zagreb