

CATALIZZATORE PER LA DEPURAZIONE DI GAS DA MERCURIO TIPI MIS2 - MIP2

Introduzione

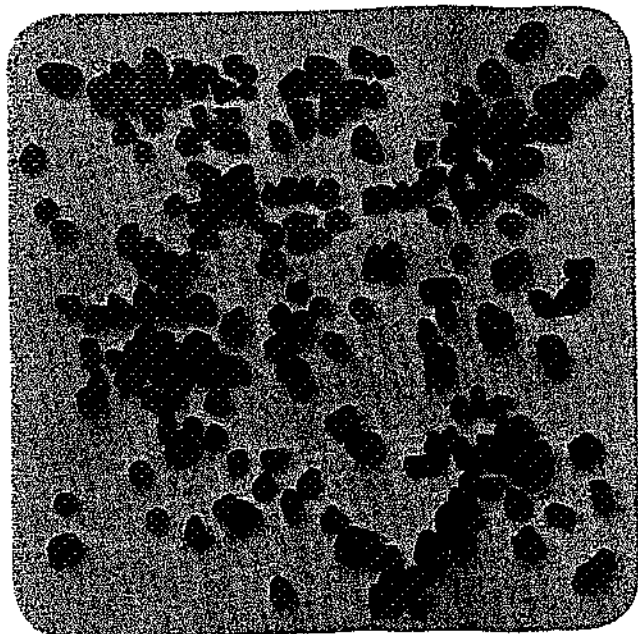
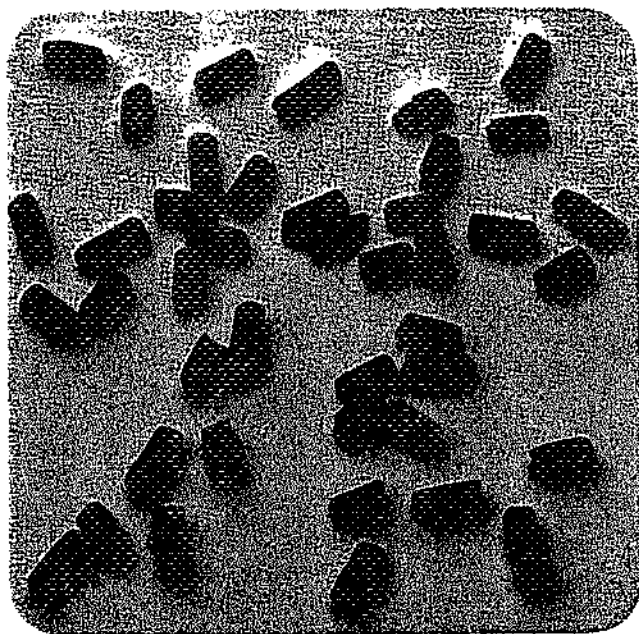
Il controllo delle emissioni di mercurio ha ricevuto in questi ultimi anni notevole attenzione soprattutto per quanto riguarda le industrie produttrici di cloro-soda. Ma il problema è di vitale interesse per tutte le industrie che producono o utilizzano mercurio, e la Montedison è stata tra le prime ad affrontarlo. Le prime masse adsorbenti Montedison risalgono all'inizio degli anni 60 (Brevetto Italiano 805542, F.P. 1450243, B.P. 1126215) e sono state impiegate con successo sia al fine di controllare le emissioni all'atmosfera sia al fine di ottenere idrogeno elettrolitico di elevatissima purezza (meno di 0,5 γ di Hg per Nm³) per particolari processi di sintesi, isomerizzazione, ecc.

I tipi MIS2 - MIP2 sono il risultato dei più recenti perfezionamenti e sono particolarmente adatti per abbassare il livello di Hg (nebbie e/o vapori) degli effluenti gassosi al di sotto dei limiti stabiliti o proposti dalle legislazioni dei diversi Paesi. Essi costituiscono inoltre un valido mezzo ausiliario per la depurazione degli effluenti liquidi, che prevede la riduzione dei sali di mercurio e lo stripping simultaneo del mercurio metallico con aria. Tale procedimento è indicato ad esempio per le salamoie calde degli impianti cloro-soda.

Le legislazioni finora stabilite o proposte hanno avuto come oggetto soprattutto tali impianti in quanto rappresentano la maggiore sorgente potenziale degli inquinamenti per mercurio delle acque e dell'atmosfera. Si stima infatti che gli impianti moderni, ben sorvegliati e controllati, perdano complessivamente da 75 a 100 g di Hg per tonn. di cloro, mentre quelli vecchi o mal sorvegliati raggiungerebbero persino 250 g/tonn. Il 60% circa di tali perdite si ha negli effluenti liquidi, il 40% in quelli gassosi, che comprendono:

- l'idrogeno proveniente dalla decomposizione dell'amalgama di sodio (usualmente scaricato all'aria o impiegato come combustibile)
- l'aria delle unità di elettrolisi
- l'aria di ventilazione della sala celle (per un impianto da 100 t/d di cloro può arrivare persino a 500.000 m³/h).

Per gli effluenti liquidi i legislatori sembrano concordemente orientati a limitare il contenuto di metallo a 5 parti per miliardo. Per gli effluenti gassosi l'U S Environmental Protection Agency ha stabilito (Dec. 71 Federal Register) che le emissioni di Hg con l'idrogeno e l'aria delle unità di elettrolisi non devono



superare 2,2 lb/giorno, quelle con l'aria di ventilazione della sala celle 2,8 lb/giorno. In totale 5 lb/giorno qualunque sia la capacità dell'impianto. Per una produzione di 300 t/giorno risulta un limite di 7,56 g/tonn. di Cloro. La Commissione del Mercato Comune Europeo adotterà probabilmente il limite globale di 10 g/tonn di cloro, proposto dai produttori svedesi.

Altre sorgenti di inquinamento, per i quali sono da prevedere limitazioni non meno drastiche, sono:

- i gas di arrostimento dei minerali di mercurio
- i gas di scarico dei laboratori di vetrerie tarate
- i gas di scarico dell'incenerimento rifiuti
- la produzione di alcuni dispositivi elettrici
- gli impianti di energia elettrica.

In ogni caso le masse adsorbenti MIS2 - MIP2 costituiscono un validissimo mezzo di depurazione, tra i più economici finora proposti. Essi consentono infatti di ridurre il contenuto di mercurio sino a valori inferiori a 1 γ /Nm³. (di idrogeno, aria o altri gas), non danno fenomeni di inquinamento secondario, comportano bassi costi di investimento e di esercizio, consentono un ricupero agevole ed economico del mercurio fissato.

Caratteristiche morfologiche

Il tipo MIS2 viene fabbricato in granuli cilindrici aventi diametro di 4 mm e lunghezza di 6-9 mm.

Il tipo MIP2 è costituito sostanzialmente (94-95%) da granuli di 2-4 mm; la granulometria media ponderata è compresa tra 3,3 e 3,4 mm. Un esempio tipico di analisi granulometrica è il seguente: >3,5 mesh 0%, >4 mesh 2-3%, >6 mesh 45-46%, >8 mesh 85-86%, >10 mesh 96-97%, >50 mesh 99,0-99,5%.

L'impiego di una o dell'altra massa dipende, caso per caso, dalla possibilità di realizzare la massima efficienza di adsorbimento (si tratta in effetti di un processo di chemisorbimento con formazione di HgS) con le minime perdite di carico.

Velocità lineare m/sec.	Catalizzatore MIS2 (1)		Catalizzatore MIP2 (2)	
	Idrogeno secco	Aria U.R. 70%	Idrogeno secco	Aria U.R. 70%
0,05	6	14	10	24
0,1	12	31	20	52
0,15	20	53	31	89
0,20	28	81	43	132
0,25	34	112	54	180
0,30	42	147	66	233
0,35	49	184	78	290
0,40	56	224	90	352
0,45	64	272	102	425

(1) Peso versato: 0,407 g/cm³

(2) Peso versato: 0,561 g/cm³

Per la depurazione di correnti d'idrogeno sono consigliabili altezze di letto da 1 a più metri, proporzionalmente alla durata che si desidera raggiungere con ogni singola carica, e velocità lineari intorno a 0,1 m/sec (massimo 0,2 m/sec). In tali condizioni non si pongono grandi problemi di scelta poiché la differenza delle perdite di carico è modesta (tab.).

Quando invece sono da depurare grandi volumi di aria può essere conveniente minimizzare le perdite di carico riducendo l'altezza del letto; in tal caso è preferibile impiegare il tipo MIP2, in quanto le minori dimensioni dei granuli consentono di operare con tempi di contatto leggermente inferiori e quindi corrispondentemente la velocità del flusso.

Per applicazioni in letti particolarmente sottili il tipo MIP2 può essere anche fornito nelle pezzature 1,2x3,4 mm e 0,6x1,7 mm e il tipo MIS2 in cilindretti \varnothing 2, h 5 mm.

Caratteristiche fisiche

		MIS2	MIP2
<input type="checkbox"/> Peso specifico apparente	g/cm ³	0,68	0,92
<input type="checkbox"/> Peso versato	t/m ³	0,40-0,41	0,56-0,57
<input type="checkbox"/> Porosità	cm ³ /g	1,00-1,01	0,59-0,60
<input type="checkbox"/> Superficie specifica	m ² /g	1100	700-800
<input type="checkbox"/> Perdita per attrito	%	<0,1	<0,1

I dati di bulk density sopra indicati si riferiscono alle condizioni (addensate) di imballaggio. Quando si riempie il letto si possono ottenere inizialmente valori inferiori, ma durante l'esercizio si ha un graduale assestamento.

La perdita per attrito (test d'abrasione) viene espressa come percentuale di fini, inferiore a 1 mm, formati dopo scuotimento (25 g di campione in tubo lungo 20 cm, \varnothing 4 cm, che compie 180 oscillazioni al minuto per 40 minuti).

Caratteristiche chimiche

Le masse MIS2 - MIP2 sono costituite da carbone attivo, ad elevatissima superficie specifica (1400 e 1000 m²/g rispettivamente) e grande porosità (1,2 e 0,8 cm³/g), impregnato di zolfo. Entrambi i tipi contengono almeno il 10% di zolfo elementare e sono addizionati di adeguato promotore. Le particolari caratteristiche di superficie e porosità, nonché la presenza del promotore, consentono di considerare tali masse come catalizzatori, in cui il carbone agisce da supporto.

Entrambi i tipi possono essere garantiti alla consegna per tenori massimi di umidità del 3%. Rame (20-30 ppm) e altri metalli pesanti si aggirano sullo 0,2-0,3%. Le ceneri del supporto - 3,5% - sono costituite da ossidi inerti sicché è possibile recuperare il mercurio dai catalizzatori esauriti con semplice processo di calcinazione e rinviarlo a nuovi impieghi. Il ricupero è economico e supera correntemente il 95%.

Molte industrie che trattano composti di mercurio sono attrezzate a tale scopo. Tuttavia Montedison è disposta a venire incontro ai suoi clienti anche per questa esigenza.

Veleni del catalizzatore

I catalizzatori MIS2 - MIP2 possono essere impiegati in quasi tutte le circostanze per eliminare il mercurio da correnti gassose, anche molto umide. Occorre tuttavia evitare condensazione d'acqua nel letto. L'acqua in fase liquida riempie i pori del carbone e impedisce l'adsorbimento del mercurio.

Il pericolo di condensazione è elevato nel caso dell'idrogeno, sottoprodotto del processo cloro-soda, in quanto saturo di vapor d'acqua: è sufficiente tuttavia innalzare di pochi gradi la temperatura del punto più freddo prima che il gas arrivi sul catalizzatore.

Condensazioni accidentali d'acqua non danneggiano tuttavia il catalizzatore in modo permanente; essiccando il letto si recupera integralmente l'attività precedente. Sia nel corso dell'esercizio, sia nel corso di eventuali rigenerazioni, occorre evitare che la temperatura del letto superi i 100°C; il catalizzatore potrebbe perdere zolfo per evaporazione o per formazione di SO₂. Al di sotto di tale limite è consigliabile operare con la massima temperatura economicamente possibile in quanto risulta favorita la reazione chimica sin dall'inizio con la massima efficienza.

Attivazione del catalizzatore

I catalizzatori MIS2 - MIP2 vengono forniti pronti per l'uso e non richiedono alcun trattamento preliminare. A differenza di altri prodotti in commercio, che richiedono anche 2-3 giorni di attivazione, lavorano sin dall'inizio con la massima efficienza.

Attività catalitica

I catalizzatori MIS2 - MIP2 sono in grado di depurare idrogeno, aria e altri gas qualunque sia il loro contenuto di Hg, ad esempio da 0,1 mg/m³ a circa 1 g/m³. Le condizioni operative possono essere scelte nei seguenti intervalli:

- temperatura del gas e del letto: da ambiente a 100°C
- Pressione: 1-30 ata
- Velocità spaziale: 1000-10.000, preferibilmente 1500-7000 volumi di gas per ora e per volume di catalizzatore (riferiti a temperatura e pressione normali)
- Velocità lineare: 0,05-0,4, preferibilmente 0,1-0,2 m/sec. (riferiti a temperatura e pressione normali)
- Umidità del gas: da zero a quasi saturazione, preferibilmente da 15 a 95%.

Le condizioni specifiche per ciascuna applicazione saranno determinate dal grado di depurazione che si vuole raggiungere. Numerosi risultati sperimentali indicano che si può abbattere sino al 99,99% del mercurio contenuto in diversi gas.

- Es. 1 Condizioni: 4,8 m³/h di aria contenente 19 mg di Hg/Nm³, a 25°C e 1 ata.
800 cm³ di catalizzatore MIP2 (vel. spaz. 6000 h⁻¹).
 Risultati: aria effluente con meno di 25 γ di Hg/Nm³ anche dopo 120 ore. Il mercurio ad-

sorbito al termine di tale periodo corrisponde al 27% della capacità teorica del catalizzatore (al 10% di zolfo).

- Es. 2 Condizioni: 300 l/h di idrogeno con 2,5 mg di Hg/Nm³, a 15°C e 1 ata.
100 cm³ di catalizzatore MIS2 (vel. spaz. 3000 h⁻¹, vel. lineare 0,12 m/sec).
 Risultati: mercurio in uscita ≤ 1 γ/Nm³ per la durata di 4700-ore.
Il mercurio adsorbito al termine di tale periodo corrisponde al 12% della capacità teorica del catalizzatore.
- Es. 3 Condizioni: idrogeno contenente 5 mg di Hg/Nm³, a 30°C e 5 ata.
800 cm³ di catalizzatore MIS2. Vel. spaz. 2000 N volumi/volume di catalizzatore.
 Risultati: mercurio in uscita < 0,5 γ/Nm³ anche dopo 4600 ore.
Il mercurio adsorbito dopo 4545 ore di esercizio corrisponde al 23% della capacità teorica del catalizzatore.
- Es. 4 Condizioni: 150 Nm³/h di idrogeno a 15°C e 20 ata, contenente 0,27 mg di Hg/Nm³.
54 litri di catalizzatore MIS2 in letto di 110 cm d'altezza (sezione 490 cm²).
Vel. spaz. e lineare (riferite a NTP) 3000 h⁻¹ e 0,85 m/sec.
 Risultati: mercurio in uscita ca. 0,5 γ/Nm³ anche dopo 12500 ore.

Poichè il mercurio viene fissato come HgS, la capacità adsorbente teorica corrisponde a 6,25 volte il contenuto di zolfo; pertanto un kg di catalizzatore MIS2 - MIP2 dovrebbe adsorbire 0,625 kg di Hg.

In pratica non è possibile raggiungere tale valore poichè una certa quantità di zolfo va a riempire completamente i pori più piccoli del carbone ed è quindi praticamente inaccessibile; inoltre parte dello zolfo depositato al fondo dei pori più lunghi è accessibile con difficoltà e quindi viene utilizzato solo lentamente.

A parte queste limitazioni, la capacità effettiva in ciascuna applicazione risulta determinata dalla quantità di mercurio adsorbita al momento in cui la concentrazione di mercurio nel gas effluente dal letto comincia a superare il limite prestabilito. Quanto più questo limite è basso tanto più elevati devono essere il tempo di contatto e/o la temperatura.

Usualmente è preferibile impiegare due letti di catalizzatore in serie. Quando il mercurio in uscita supera il punto di rottura si sostituisce il catalizzatore nel primo letto e si inverte il flusso del gas di modo che il catalizzatore fresco diventa il secondo letto nella sequenza del trattamento. Si possono raggiungere capacità adsorbenti effettive pari al 70-80% del teorico e anche superiori.

A parità di ogni altra condizione il semplice carbone attivo, non solforato, presenta capacità effettive 30-40 volte inferiori e i carboni iodati 5-6 volte inferiori.

Durata del catalizzatore

La durata del catalizzatore dipende dalla capacità adsorbente effettiva corrispondente al livello di depurazione che si vuole raggiungere. La capacità effettiva può variare notevolmente in funzione delle

molte variabili in gioco; velocità di flusso, temperatura, pressione, concentrazione dei vapori di mercurio, ecc. Può essere prevista con buona approssimazione, quando siano note tutte le condizioni operative, sulla base di determinazioni di laboratorio.

In mancanza di tali approcci, per progetti preliminari è consigliabile riferirsi a una capacità minima del 20-25%.

Imballo

L'imballo viene eseguito in fusti da 190-200 litri. Peso netto di ogni fusto 75-100 kg; peso lordo 81-106,5 kg.

L'imballo è idoneo al trasporto sia via terra, sia via mare.

MIS2-MIP2 catalizzatori per la depurazione di gas da mercurio

		Tipo MIS2	Tipo MIP2
Caratteristiche morfologiche			
Forma		cilindretti	granuli
Dimensioni	mm	Ø 4, h 6-9	2 x 4
Caratteristiche fisiche			
Peso specifico apparente	g/cm ³	0,68	0,92
Peso versato	t/m ³	0,40	0,56
Porosità	cm ³ /g	1,00	0,60

Superficie specifica	m ² /g	1100	750
Caratteristiche meccaniche			
Perdita per abrasione	%	0,1	0,1
Composizione chimica			
Zolfo	%	~10	~10
Supporto	%	~90	~90

Attività catalitica

Temperatura d'esercizio	°C	da 0 a 100
Pressione d'esercizio	ata	da 1 a 30
Velocità spaziale (riferita a condizioni normali)	h ⁻¹	da 1000 a 10.000
Velocità lineare (riferita a condizioni normali)	m/sec.	da 0,05 a 0,4
Efficienza di depurazione	%	sino a 99,99
Mercurio nel gas depurato	γ/m ³	persino < 0,5

Capacità

1 kg può adsorbire	g di Hg	500	500
--------------------	---------	-----	-----

Imballo

Fusti da	l	190	200
Peso lordo di ogni fusto	kg	81	106,5
Peso netto di ogni fusto	kg	75	100