

P-44.696

Dow Case  
14.018-F

379216



**Memoria descriptiva**

SECCION INTERNACIONAL  
CLASIFICACION  
CLASE C-22  
SUBCLASE B

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de THE DOW CHEMICAL COMPANY

entidad / ~~MEXICANA~~ norteamericana

con domicilio en 929 East Main Street, Midland, Michigan,  
Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA EXTRAER MERCURIO A PARTIR  
DE MINERALES QUE CONTIENEN MERCURIO"

(Clase Internacional C22b)



En la actualidad, se necesita un método relativamente rápido y conveniente para lixiviar valores de mercurio, tales como cinabrio (HgS) a partir de las menas. Adicionalmente, para facilitar la separación de la solución de lixiviación, los valores deben estar en la forma de cloruro mercúrico (HgCl<sub>2</sub>).

Wagner (Journ. Pract. Chem., (1), 98, 23, 1866), descubrió que una solución acuosa de yodo y yoduro de potasio descompone el cinabrio:



El producto de la reacción es un yoduro complejo.

Field (J. Chem. Soc., 12, 158, 1859) descubrió que el cinabrio es fácilmente soluble cuando se pone a ebullición con una mezcla que desarrolla cloro, tal como ácido clorhídrico y dióxido de manganeso o también óxidos antimónico o de arsénico. Los valores de mercurio solubilizados están presentes en solución como cloruro mercúrico.

La presente invención se basa en el descubrimiento de que la acción lixiviadora de las soluciones acuosas de cloro (o hipoclorito), se mejora mediante la presencia de una sal de cloruro inorgánico en la solución acuosa de lixiviación. Específicamente, en relación con la lixiviación simple con hipoclorito o cloro, la presencia del cloruro inorgánico mejora la recuperación de mercurio, incrementa el régimen de lixiviación, disminuye el consumo de cloro, aumenta la concentración permisible de mercurio en la solución lixi-



20747-1970

viadora e incrementa la escala de pH a la cual es operable el proceso.

La figura 1 ilustra un diagrama de flujo esquemático y un aparato para lixiviar menas de mercurio a un potencial constante.

Las figuras 2 a 4 muestran el régimen de tiempo de solubilización de los valores de mercurio, cuando se conduce el proceso de lixiviación a una serie de potenciales de oxidación constantes.

Al poner en práctica la presente invención, se pone en contacto mena triturada que contiene mercurio, con una solución acuosa de lixiviación que comprende especies oxidantes basadas en cloro, tales como ion cloro o hipoclorito, y una sal cloruro inorgánico o mezcla de sales, suficiente para mejorar el régimen de solubilización del mercurio. A medida que se pone en contacto la mena con la solución acuosa, los valores de mercurio se solubilizan para formar una fase acuosa cargada con mercurio. Subsecuentemente, la fase cargada se separa del sólido residual o residuos de mena.

La solución de lixiviación de los valores de mercurio es relativamente pura, y puede emplearse sin procesamiento ulterior, como una solución oxidante moderada en el trabajo analítico.

La solución puede procesarse ulteriormente para obtener mercurio metálico. Los métodos de separación comúnmente empleados incluyen adsorción con carbón, precipitación con sulfuro, reemplazo metálico y electrólisis.

En la presente invención no es crítica





molar, la solubilización para los valores de mercurio está a un régimen indeseablemente bajo.

5 Las sales cloruro inorgánicas que pueden emplearse en la presente invención deben ser solubles en agua. Preferentemente, la sal será el cloruro de amonio, de metales alcalinos o de metales alcalino-térreos; por ejemplo, cloruro de amonio, cloruro de sodio, cloruro de magnesio y cloruro de calcio y sus mezclas. Aunque las soluciones salinas arriba descritas generalmente son sintéticas, también podrían emplearse las mezclas de sales que ocurren naturalmente, tales como las salmueras subterráneas de Michigan Central.

15 En la solución lixivadora, debe estar presente una cantidad suficiente de ion cloruro de manera que la proporción molar de ion cloruro ( $\text{Cl}^-$ ) a mercurio disuelto en la solución lixivadora ser por lo menos de 4, y preferentemente sea mayor de 6. La concentración de ion cloruro en la solución lixivadora generalmente estará dentro de la escala general de alrededor de 0,05 a 20 alrededor de 5 molar. Preferentemente, la concentración de ion cloruro será de alrededor de 0,2 a alrededor de 2 molar.

25 Al poner en contacto el mineral, el pH en la solución acuosa de lixiviación debe mantenerse a alrededor de 3 a 9, y preferentemente a 6 - 8. A niveles de pH relativamente ácidos, inferiores a 6, el mercurio se lixivía de la mena; sin embargo, la solución de lixiviación es muy corrosiva y el promedio de desgaste del equipo es alto. El pH generalmente puede mantenerse dentro de niveles convenientes mediante la adición de piedra

30



caliza u otras sustancias básicas. Frecuentemente, estos materiales están presentes como impurezas en la mena de mercurio.

5 A medida que el proceso se lleva a cabo, pueden emplearse temperaturas de hasta el punto de ebullición normal de la fase acuosa. Generalmente, la temperatura será una temperatura ambiente, v. gr., de alrededor de 10°C. a 40°C. puesto que las temperaturas superiores a la temperatura ambiente tienden a reducir la estabilidad  
10 de las especies oxidantes.

En general, las presiones durante la reacción no son críticas. Sin embargo, la mena frecuentemente contiene impurezas de carbonato, tales como dolomita, que producen dióxido de carbono gaseoso bajo las condiciones  
15 de reacción. Si este gas se mantiene en la solución lixivadora mediante presiones elevadas, se incrementa la acidez de la solución, lo que aumenta la corrosividad de la solución, correspondientemente.

La operabilidad de la presente invención  
20 no depende del tamaño de las partículas de mena empleadas, efectuándose cierto grado de lixiviación aun cuando se empleen partículas gruesas (es decir, de 5,1 cm. de malla, de la serie de tamices normales de los Estados Unidos). Por supuesto, conforme disminuye el tamaño de partícula,  
25 se expone más área superficial, y se incrementa grandemente el porcentaje de recuperación de mercurio. Preferentemente, las partículas de mena serán de menos de alrededor de 7,6 cm., de malla, en su tamaño.

Los tipos comúnmente empleados de métodos  
30 de lixiviación, pueden emplearse en el presente proceso.

379216



Por ejemplo, el mineral o mena triturada puede sumergirse en una cuba que contiene el licor lixivador, o la mena puede formarse a lodo con el licor de lixiviación, y agitarse. También puede emplearse la lixiviación por percolación.

Las menas de mercurio empleadas generalmente contienen por lo menos 0,0001 por ciento en peso de mercurio. Las menas que ocurren naturalmente, adecuadas, contienen, por ejemplo, cinabrio, calomel, metacinabrio y livingstonita.

Una modalidad preferida de la invención comprende poner en contacto la mena, que ha sido triturada o molida, con una solución salina acuosa, clorada. Los valores de mercurio se solubilizan hacia la solución acuosa, que se separa de los residuos sólidos residuales.

Un método típico para llevar a cabo esta modalidad es colocar el mineral o mena en partículas en una cuba u otro recipiente, que contiene una solución de cloruro. Opcionalmente, la cuba puede equiparse con un dispositivo agitador, tal como un batidor. La cuba debe diseñarse para facilitar la circulación de la solución extractante, a través de la carga de mena.

La cuba también puede estar equipada con un portillo de entrada, mediante el cual se introduce cloro gaseoso a la solución. Opcionalmente, la adición de cloro se puede efectuar en una corriente de alimentación en un punto fuera de la cuba.

A medida que se introduce el cloro en la solución de lixiviación, ocurrirá una reacción para producir las especies oxidantes, tales como hipoclorito



( $\text{OCl}^-$ ) u óxidos de cloro. Además, pueden estar presentes en la solución pequeñas cantidades de cloro disuelto. A medida que la solución clorada se circula hasta contacto con la mena, se disolverán los valores de mercurio de la mena. La solución cargada se separa a continuación de la cuba, y puede procesarse ulteriormente para obtener mercurio metálico.

El sistema de lixiviación en cuba, anterior, puede operarse sobre una base intermitente. Sin embargo, el sistema es idealmente adecuado para operación continua.

Con referencia a la figura 1, el recipiente de depósito 10 contiene un depósito de solución salina de cloruro inorgánico (v. gr., cloruro de sodio). Inicialmente, el recipiente 10 es suministrado con la solución salina a través del conducto 9. El recipiente 10 descarga a través del conducto 11 hacia la columna de barrido 13, en donde la solución se pone en contacto con cloro gaseoso procedente de un generador de cloro (no mostrado). El régimen de descarga desde el recipiente 10 es controlado por la válvula 12. La columna 13 descarga a través del conducto 14 hacia un recipiente de medición 15 que contiene un electrodo normal de calomel 17, y un electrodo de platino 19. El recipiente de medición 15 descarga a través del conducto 16, hacia un recipiente sifoneador 21, que descarga a través del conducto 22 hacia una columna lixivadora 23, que contiene la mena de mercurio triturada. La columna lixivadora descarga hacia el conducto 24 que comunica con una válvula de tres vías 25. La válvula 25 puede ajustarse de manera que la solución lixivadora cargada con mercurio

20 MAY 1968

fluya a través del conducto de recirculación 28 y la  
bomba 27, nuevamente al depósito 10. Opcionalmente, a-  
justando la válvula 25 en la dirección opuesta, la so-  
lución de lixiviado cargada con mercurio fluye a través  
5 del conducto 30, que comunica con el extractor de mer-  
curio 32, en donde el mercurio disuelto es absorbido so-  
bre carbón, que subsecuentemente es destilado en retor-  
ta, mediante dispositivos de calentamiento, para la re-  
cuperación del mercurio. La solución de lixiviado, des-  
10 provista del mercurio, y el mercurio metálico, salen del  
extractor a través de los conductos 34 y 36, respectiva-  
mente. La solución de lixiviado puede recircularse y vol-  
verse a clorar a través del conducto 9.

Un ciclo continuo típico de operación  
15 comprendería la introducción de cloro, el contacto del  
licor clorado con la mena, la separación de los valores  
de mercurio de la mena cargada, mediante absorción en -  
carbón u otros expedientes apropiados, y la recircula-  
ción del licor que contiene cloro, desprovisto de mer-  
20 curio. La operación continua es especialmente factible  
debido a que las sales cloruro generalmente no son con-  
sumidas durante la lixiviación o la separación de los  
valores de mercurio y, por lo tanto, no necesitan ser  
reemplazadas en la corriente de recirculación. Aunque la  
25 cloración, como se describe anteriormente, se obtiene -  
mediante el uso de cloro gaseoso, también pueden emple-  
arse otros reactivos tales como hipoclorito de sodio o  
de potasio.

En el proceso de lixiviación que se des-  
30 cribe arriba, la concentración de los valores oxidantes





conforme queda en contacto con la mena. Opcionalmente, la electrólisis puede llevarse a cabo antes de poner en contacto la solución con la mena. El licor de lixiviación cargado con mercurio, puede recircularse, usarse directamente o procesarse ulteriormente, como se describió anteriormente. Al electrolizar la solución acuosa salina, el régimen de electrólisis debe ser suficiente para proporcionar un potencial de solución (según se mide mediante un electrodo de platino y un electrodo normal de calomel), de 800 a 1000 milivoltios, y preferentemente de 825 a 900 milivoltios.

#### EJEMPLO 1

La invención se ilustra mediante el siguiente ejemplo.

Utilizando un aparato similar al ilustrado en la figura 1, se conduce una cantidad de operaciones. Todas las muestras de mena se trituran en un triturador de quijada, fijado a 0,64 cm. El procedimiento de prueba general involucra colocar una muestra de 2000 gramos de mena triturada en la columna de lixiviación 23. A continuación se introduce al sistema 600 ml. de una solución acuosa 1 molar de NaCl. El régimen de alimentación desde el recipiente de depósito 10 se ajusta a alrededor de 60 ml/minuto. El generador de cloro se conecta y el potencial a través de los electrodos 17 y 19 se determina. La solución lixivadora clorada se hace pasar a través del recipiente sifoneador 21, y se percuela a través del mineral o mena en la columna 23. La so-

379216

20 MAR 1970



lución de lixiviación cargada con mercurio que se des-  
carga desde la columna 23, se recircula mediante la bom  
ba 27, a través del conducto 25 al depósito 10. Las mues  
tras de la solución se toman periódicamente y se anali-  
zan para su contenido de mercurio. Ocasionalmente, el  
pH y el contenido de hipoclorito de la solución de li-  
xivación, se determinan también.

Durante las operaciones, se mantiene el  
potencial en los electrodos 17 y 19 a un nivel predeter  
minado generalmente constante, mediante la adición con-  
trolada de cloro gaseoso. Se efectúan operaciones a po-  
tenciales de 800, 850 y 900 milivoltios. La variación  
de potencial desde el nivel deseado (v. gr., 800, 850 ó  
900 milivoltios), durante las operaciones, es de alre-  
dedor de 10 milivoltios. Cada operación se conduce usan  
do una muestra de mena fresca y una solución fresca de  
NaCl.

Como control, se introducen 600 ml. de  
agua en el sistema y se conduce una operación de lixi-  
viación de una muestra fresca de mena a un potencial de  
electrodo de 800 milivoltios. Se conducen operaciones  
similares a potenciales de 850 a 900 milivoltios.

Cada operación de lixiviación se deja  
proceder durante 2 a 3 días. Se terminan las operaciones  
cuando el análisis de la solución de lixiviación muestra  
que se está disolviendo poco mercurio.

La recuperación de mercurio, como una -  
función del tiempo, se señala en las figuras 2, 3 y 4.  
De las figuras 2 y 3, el régimen de lixiviación para la  
solución lixivadora que contiene NaCl es sustancialmente

379216



5 mayor que las soluciones lixivadoras libres de sal. A 900 milivoltios (figura 4), la diferencia en los regímenes de lixiviación es menos pronunciada debido a las cantidades relativamente grandes de especies oxidantes presentes en la solución de lixiviación.

El porcentaje de recuperación de mercurio se determina de acuerdo con la siguiente fórmula:

10 
$$\% \text{ de recuperación de Hg} = \frac{\text{(cantidad de Hg en solución)}}{\text{(Hg total en la muestra de mena antes de lixiviación)}} \times 100$$

15 La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 2 de Mayo de 1969, bajo el número 821.222, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A  
=====

20 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

15.5.70



1.- Un procedimiento mejorado para extraer mercurio a partir de menas que contienen mercurio, que comprende poner en contacto la mena con una solución lixivadora acuosa que tiene un pH de por lo menos 3, y que comprende una sal cloruro inorgánico y especies oxidantes con base en cloro, para formar de esa manera una solución de lixiviación acuosa, cargada con mercurio, en donde la proporción molar de ion cloruro a mercurio disuelto, es de por lo menos 4.

5

2.- Un procedimiento mejorado como en la reivindicación 1, y que incluye separar la solución de lixiviación acuosa, que contiene mercurio, de los restos de mena sólidos residuales.

10

3.- Un procedimiento mejorado como en la reivindicación 1, y que incluye disolver hipoclorito de metal alcalino en la solución acuosa, para producir en ella especies oxidantes con base en cloro.

15

4.- Un procedimiento mejorado como en la reivindicación 1, y que incluye la etapa de poner en contacto la solución acuosa con cloro gaseoso para producir en ella especies oxidantes con base en cloro.

20

5.- Un procedimiento mejorado como en la reivindicación 4, en el cual se burbujea cloro gaseoso a través de la solución acuosa, simultáneamente conforme se pone en contacto la solución con la mena.

25

6.- Un procedimiento mejorado como en la reivindicación 4, y que incluye la etapa de poner en contacto la solución acuosa con cloro gaseoso, y poner en contacto subsecuentemente la mena con la solución acuosa clorada.

30

15.5.70

379216



7.- Un procedimiento mejorado como en la reivindicación 4, en el cual la concentración de especies oxidantes en la solución acuosa es de 0,0001 a 0,1 molar.

5 8.- Un procedimiento mejorado como en la reivindicación 4, en el cual la concentración de especies oxidantes en la solución acuosa es de 0,001 a 0,01 molar.

10 9.- Un Procedimiento mejorado como en la reivindicación 4, en el cual la concentración de sal cloruro inorgánico en la solución acuosa es de 0,05 a 5 molar.

15 10.- Un procedimiento mejorado como en la reivindicación 4, en donde la concentración de sal cloruro inorgánico es de 0,2 a 2 molar.

11.- Un procedimiento mejorado como en la reivindicación 4, en el cual la sal cloruro inorgánico es cloruro de sodio.

20 12.- Un procedimiento mejorado como en la reivindicación 4, en el cual la solución acuosa de lixiviación es agua marina o una salmuera natural..

25 13.- Un procedimiento mejorado como en la reivindicación 1, en el cual la solución acuosa de lixiviación se somete a electrólisis para producir in situ las especies oxidantes con base en cloro.

30 14.- Un procedimiento mejorado como en la reivindicación 1, en el cual el potencial de electrodo de la solución acuosa de lixiviación según se mide mediante electrodos normal de calomel y de platino, es de 800 a 1000 milivoltios.

379216

20 MAY 1970

15.- Un procedimiento mejorado como en la reivindicación 14, en el cual el potencial de electrodo de la solución acuosa de cloruro es de 825 a 900 milivoltios.

5 16.- Un procedimiento mejorado como en la reivindicación 1, en el que se incluye la etapa de procesar la solución acuosa para separar de ella los valores de mercurio, después de la separación de la solución a partir de los residuos de mena.

10 17.- Un procedimiento mejorado como en la reivindicación 16, que incluye la etapa de recircular la solución acuosa de cloruro procesada, desprovista de mercurio, para ponerla en contacto con la mena.

15 18.- Un procedimiento para extraer mercurio a partir de minerales que contienen mercurio.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se ha especificado.

20 Esta Memoria consta de dieciséis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 20 MAY. 1970

Alberto de Elizaburu  
Por Poderes

379210

15.5.70  
MMP.

519210

379216

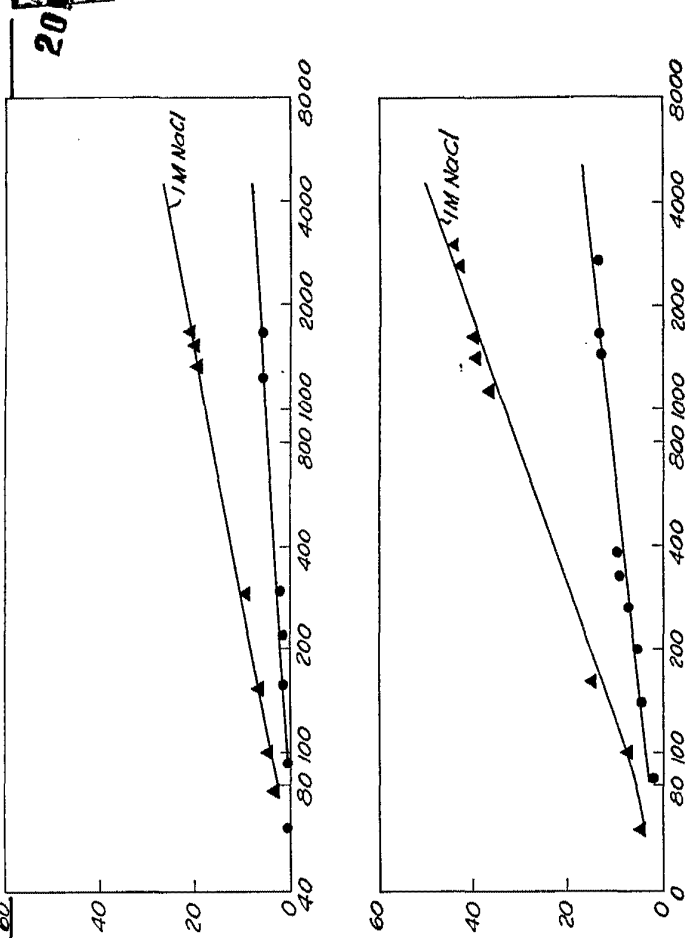


Fig. 2

Fig. 3

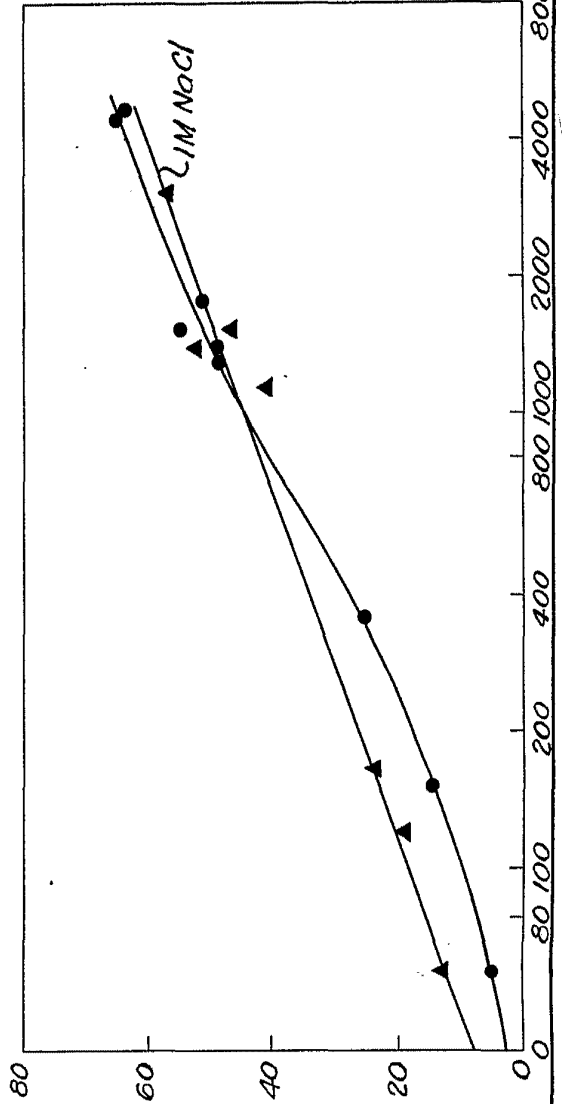


Fig. 4

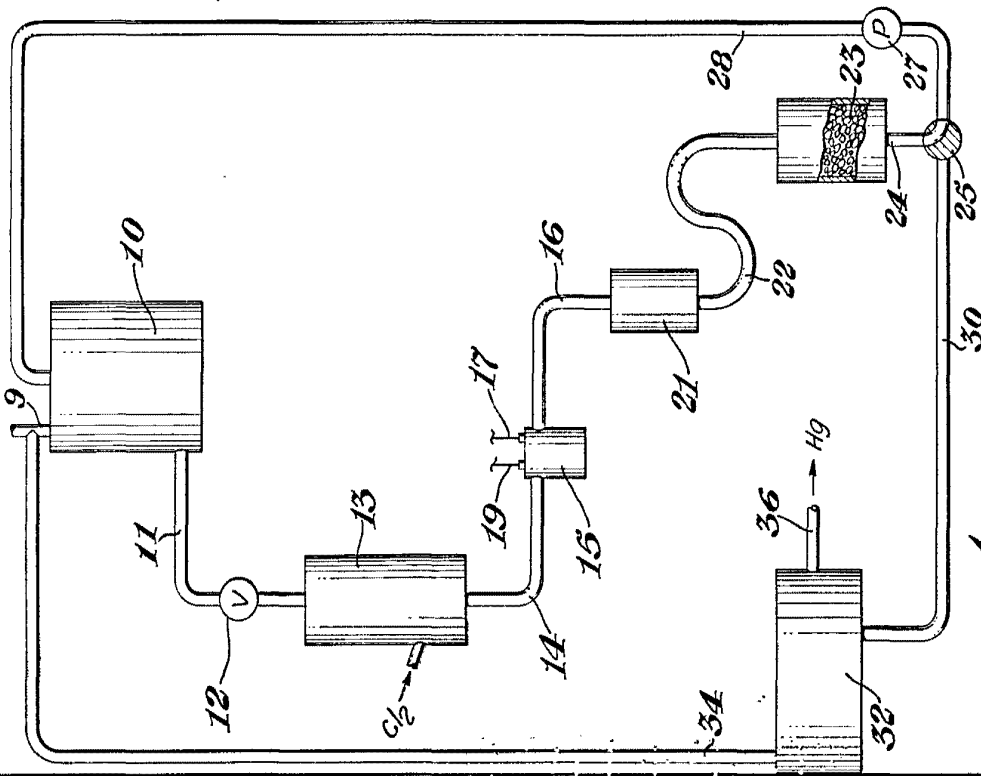
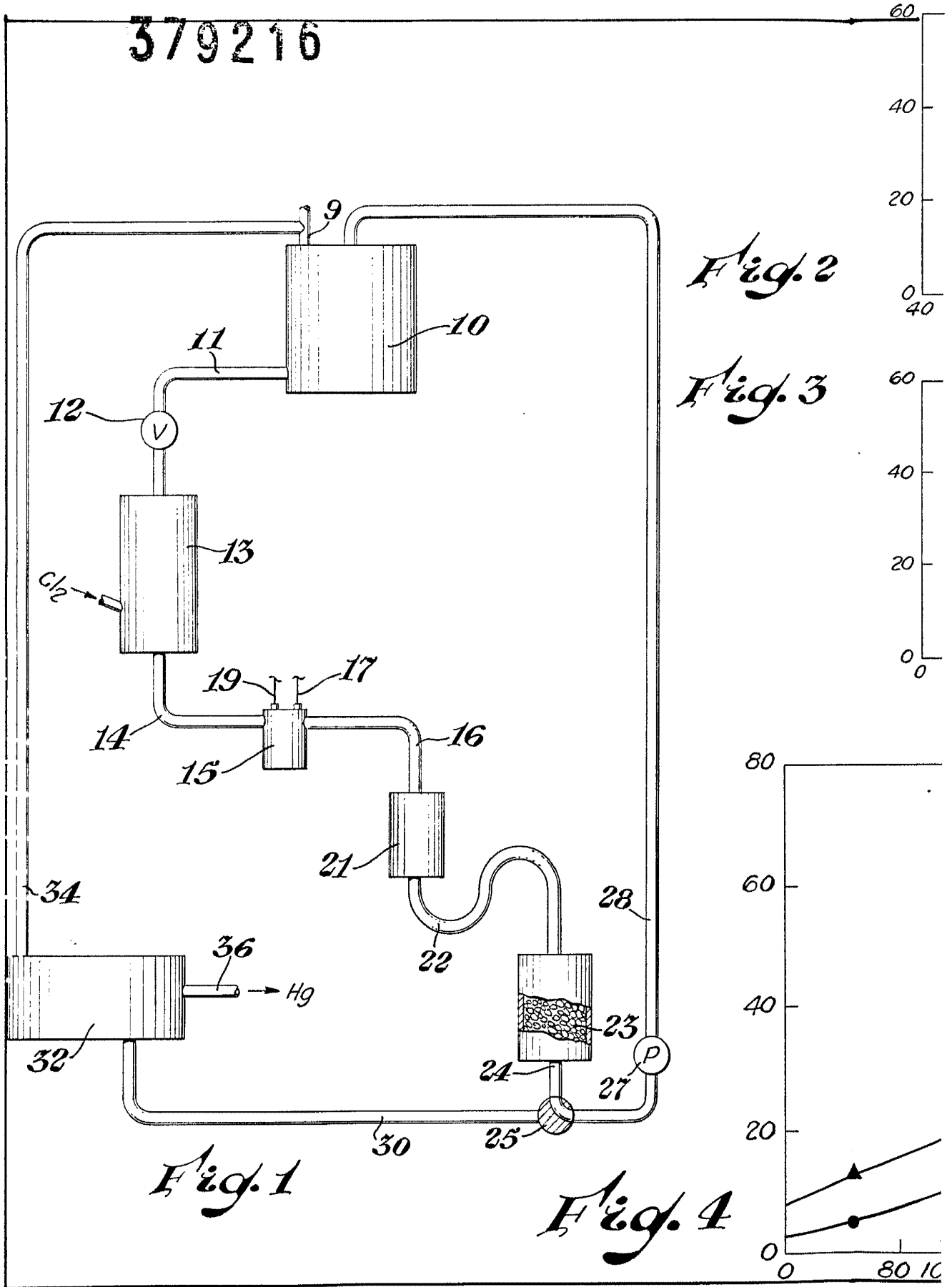


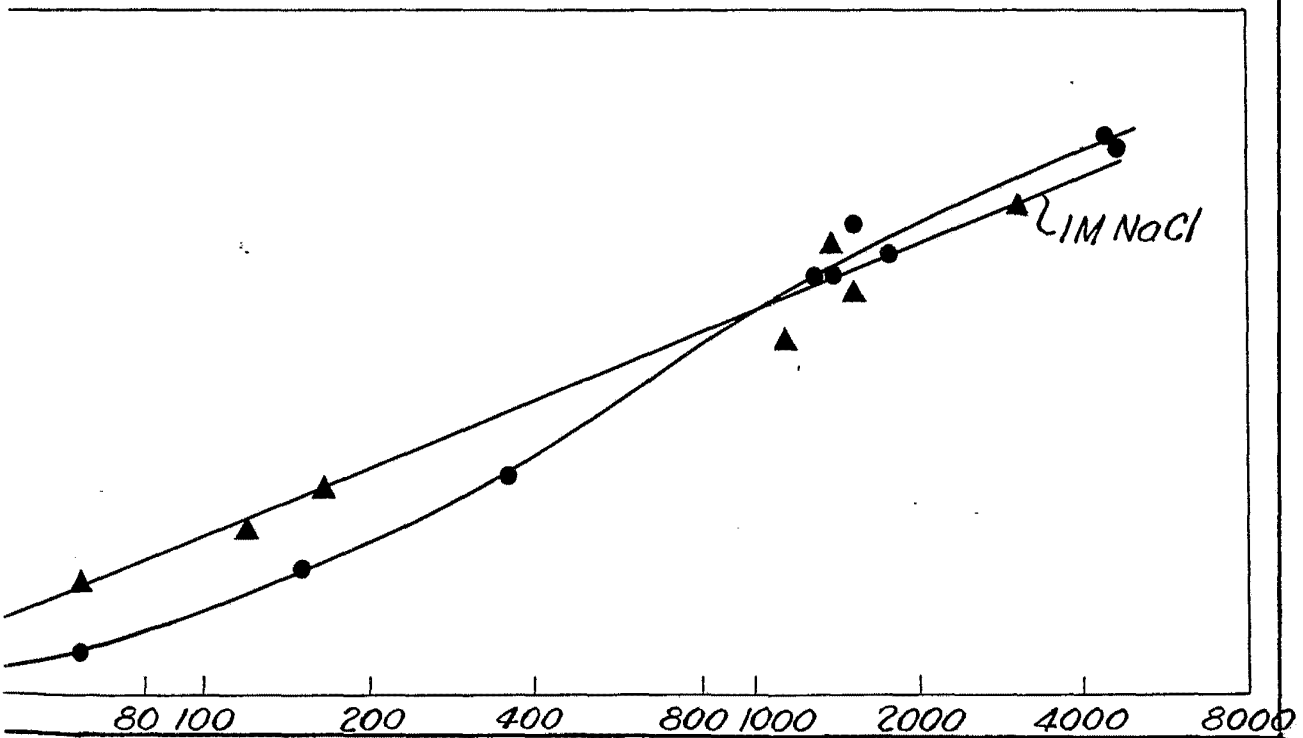
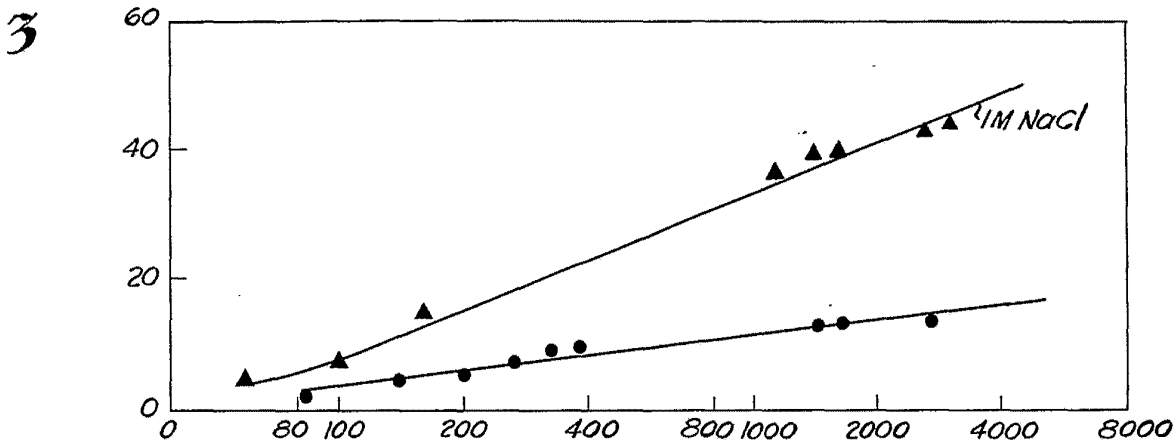
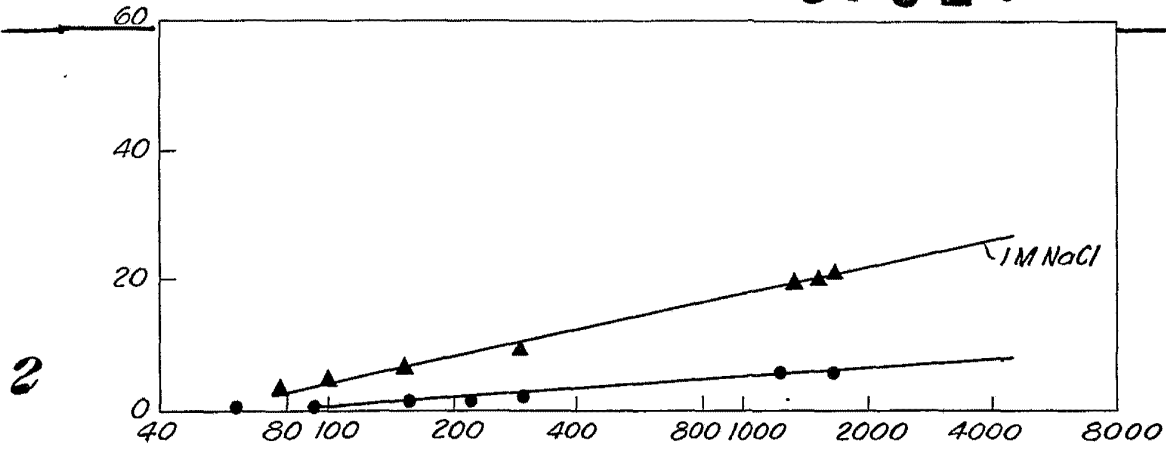
Fig. 1

Albion Electrochemicals  
Per. No. 34

379216



379210



Alberto de Elzavara  
Por Poder