

P.- 46.174

BM
Registered

385 285

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C22</u>
SUBCLASE <u>B</u>

Memoria descriptiva



385285

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de BOLIDEN AKTIEBOLAG

entidad / ~~de nacionalidad~~ sueca

con domicilio en Sturegatan 22, Estocolmo, Suecia

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PURIFICAR GASES QUE CONTIENEN
MERCURIO O COMPUESTOS DE MERCURIO"
(Clase Internacional C22b)



La presente invención se refiere a un procedimiento para purificar gases que llevan compuestos de mercurio que los impurifican, y más particularmente para separar compuestos de mercurio de gases de tostación obtenidos al tostar menas de sulfuros que contienen estos compuestos, aunque el procedimiento puede emplearse también para recuperar mercurio a partir de gases obtenidos cuando se tuestan otros materiales.

Al tostar menas de sulfuro, se obtiene un gas de tostación que contiene dióxido de azufre, gas que, según el tipo de mena usada, está contaminados en mayor o menor grado por compuestos volátiles. Los compuestos presentes normalmente a este respecto son, por ejemplo, de arsénico, plomo, antimonio y mercurio. El gas de dióxido de azufre se utiliza normalmente para producir dióxido de azufre líquido, trióxido de azufre o ácido sulfúrico. La fabricación de ácido sulfúrico y trióxido de azufre, y de dióxido de azufre líquido, requiere un material de partida muy puro, en forma de un gas de dióxido de azufre, ya que las impurezas presentes en el material de partida perjudican la fabricación de ácido sulfúrico y trióxido de azufre, e impurifican también el producto final.

Durante los últimos años se ha dado una importancia especial a las impurezas en forma de mercurio, y como resultado se ha hecho cada vez de interés más corriente la demanda de un contenido extremadamente bajo de mercurio en el ácido sulfúrico.

El gas de tostación procedente del horno de tostación se libera del polvo que le acompaña en un ciclón, después de lo cual es enfriado en una caldera o por otros

385285

13



5 medios, y además se le limpia del polvo arrastrado en un electrofiltro caliente, y después las impurezas gaseosas se separan del gas lavándolo en un aparato apropiado, empleando un líquido de lavado que es capaz de extraer los contaminantes en el grado deseado.

10 Los compuestos de mercurio presentes en la mena de sulfuro son volatilizados durante el procedimiento de tostación, y salen juntamente con el gas de tostación. En los procedimientos conocidos hasta ahora, los compuestos de mercurio acompañan al gas lavado y están presentes como contaminantes en el producto final, por ejemplo ácido sulfúrico. Los compuestos de mercurio son expulsados fácilmente de los materiales tostados, y por consiguiente están presentes normalmente en el gas de tostación.

15 Se ha descubierto ahora que los compuestos de mercurio presentes en el gas de tostación pueden extraerse del mismo en una gran proporción. Esto se consigue lavando el gas de tostación que contiene dióxido de azufre con ácido sulfúrico, a temperaturas en el intervalo de 50-110°C, y
20 preferiblemente en el intervalo de 55-90°C, caracterizándose el procedimiento por el hecho de que se mantiene en el ácido una fase sólida en suspensión, que contiene al menos una sustancia del grupo que consta de azufre activo, selenio activo, y/o compuestos activos de azufre y selenio. El líquido de lavado ha de tener una concentración en el inter-
25 valo de 1-67 por ciento en peso, y preferiblemente de 3-50 por ciento en peso. No obstante, el intervalo de 5-40 por ciento en peso es especialmente preferido en el procedimiento de la presente invención. Se prefiere que el gas de
30 tostación contenga entre 3 y 16 por ciento en volumen, y



13 119

particularmente 6-13 por ciento en volumen, de dióxido de azufre, y tenga una temperatura de entre 180 y 435°C cuando es introducido en la etapa de lavado del gas.

5 Para conseguir los resultados ventajosos proporcionados por la presente invención, es necesario usar como líquido de lavado una disolución de ácido sulfúrico saturada con azufre activo, selenio activo, y/o compuestos activos de azufre o selenio, presentes en forma sólida en suspensión. En el contexto utilizado en la Memoria, la palabra

10 activo significa un material que, con el fin de aumentar su reactividad, se emplea en un estado finamente dividido, y que preferiblemente, aunque no necesariamente, ha sido preparado recientemente. Cualquier adición suplementaria necesaria para obtener suficiente azufre y/o selenio en el líquido de lavado, se hace, o bien al gas de tostación antes

15 de la etapa de lavado, con lo que los aditivos son arrastrados en los gases y precipitados continuamente en el líquido de lavado, o al líquido de lavado directamente. Un modo particularmente adecuado de introducir azufre en el líquido de lavado en un estado coloidal recientemente formado, es utilizar métodos conocidos de tostación que produce magnetita (véase por ejemplo la Patente Canadiense de

20 N° de serie 796.672). Durante un procedimiento de tostación que produce magnetita, se forma una cantidad específica de azufre elemental en el gas de tostación por razones de naturaleza termodinámica, y este azufre acompaña al gas de tostación cuando sale del horno de tostación. Para evitar pérdidas innecesarias de azufre, el azufre del gas de tostación ha de ser convertido en dióxido de azufre por

25 combustión. Por tanto, es posible ajustar el procedimiento

30

385285

13 H



de combustión de manera tal que en el gas de tostación que
de, durante la etapa de lavado, una cantidad suficiente
de azufre elemental altamente activo, con lo que es posible
extraer durante la etapa de lavado prácticamente todos los
5 compuestos de mercurio presentes en el gas de tostación.

Durante la etapa de lavado, el mercurio y los
compuestos de mercurio son convertidos en compuestos com-
plejos de azufre y de selenio. El sulfuro de mercurio y
el seleniuro de mercurio en particular tienen una presión
10 de vapor muy baja, con lo que estos compuestos pueden ex-
traerse fácilmente con el líquido de lavado. Las presiones
de saturación para varios compuestos de mercurio, en el
intervalo de temperatura de 0-100°C, se indican en la figu-
ra 1, en la que la temperatura se representa en °C en las
15 abcisas, y el logaritmo de la presión de mercurio se repre-
senta, en mm Hg., en ordenadas. Como se ve en la figura 1,
el seleniuro de mercurio en particular tiene una presión
de vapor muy baja a las temperaturas en cuestión, y por
consiguiente puede eliminarse fácilmente por completo por
20 lavado de los gases de tostación. Si los gases de tosta-
ción contienen cantidades insuficientes de azufre elemen-
tal y selenio elemental, pueden añadirse azufre, selenio,
o compuestos de los mismos, al gas de tostación antes de
la etapa de lavado, como se ha dicho anteriormente. Según
25 la manera en que se efectúa el procedimiento de tostación,
esta adición puede hacerse, bien en el horno de tostación,
o después de la separación de materiales sólidos en los
ciclones. También es posible añadir azufre y selenio ele-
30 mental directamente al líquido de lavado. Un método parti-
cularmente ventajoso es uno en que el selenio es añadido



al líquido de lavado en forma de dióxido de selenio. Cuando este compuesto se pone en contacto con el SO_2 en el gas de tostación, el dióxido de selenio es reducido por el dióxido de azufre a selenio elemental en el ácido diluido en una forma especialmente activa, que absorbe de modo muy efectivo todas las trazas de mercurio que hay en el gas de tostación. Naturalmente, también puede añadirse selenio al líquido de lavado en forma de selenio elemental, pero es menos activo en esta forma que el selenio formado "in situ" en el líquido de lavado.

Se ha comprobado que es particularmente ventajoso que el gas de tostación tenga una pequeña cantidad de azufre elemental presente y que se añada dióxido de selenio al líquido de lavado. Se ha comprobado que el selenio añadido al líquido de lavado y el selenio formado in situ en el mismo amplían considerablemente el efecto causado por el azufre elemental presente. Así pues, el empleo de azufre y selenio en combinación da un efecto sorprendente.

Los compuestos de mercurio formados durante la etapa de lavado y que han precipitado en el líquido de lavado son separados del líquido por medios adecuados, por ejemplo haciendo pasar una parte del fluido a través de un filtro, separándose los compuestos de mercurio juntamente con otros compuestos separados por lavado durante la etapa de lavado, por ejemplo compuestos de arsénico y antimonio. El mercurio, así como el selenio, arsénico, antimonio y plomo presentes en las impurezas extraídas del gas pueden recuperarse fácilmente cuando se tratan dichas impurezas. Así, la precipitación de mercurio y selenio en el sistema de lavado, no sólo da un producto final de ca-

385285



lidad considerablemente más alta que el obtenido por métodos convencionales, sino que, como el procedimiento es un procedimiento cerrado, evita también que se descarguen sustancias perniciosas a los alrededores durante el procedimiento de fabricación. En vez de ello, estas sustancias pueden recuperarse por medios convencionales como productos secundarios valiosos, y el selenio, por ejemplo, puede ser utilizado para su recirculación en el procedimiento. Así pues, tanto el mercurio como el selenio pueden recuperarse cuantitativamente sin dificultad. Se ha descubierto que cuando se aplica la presente invención se obtiene un ácido sulfúrico muy puro, que contiene cantidades muy pequeñas de mercurio, es decir de menos de 0'5 g/tn., en el procedimiento subsiguiente de fabricación de ácido sulfúrico. Anteriormente no ha sido posible producir, a partir de materiales iniciales que contienen mercurio, un ácido con un contenido de mercurio tan bajo como el que se obtiene por la presente invención. Esto es de particular importancia comercial, especialmente con respecto a los problemas de inmisión, recientemente descubiertos, causados por el mercurio.

Para ilustrar más la presente invención, se hace ahora referencia a la figura 2, que ilustra un sistema de lavado para extraer mercurio de gases de tostación.

Después de haber sido secado, el gas de tostación obtenido tostando una materia prima de sulfuro que contiene mercurio es hecho pasar, a través de una conducción 1, a un aparato de lavado 2, que adecuadamente está en forma de un purificador venturi, y al que se hace pasar, a través de una conducción 3, un líquido de lavado que comprende una disolución acuosa de 1-67 por ciento en peso de áci



do sulfúrico, siendo una concentración preferida de 3-50 por
ciento en peso, y siendo una concentración particularmente
preferida la de 5-40 por ciento en peso. En el líquido de
lavado se mantiene una fase sólida en suspensión que inclu-
ye azufre activo, selenio activo, y/o compuestos activos
de azufre o selenio. El líquido de lavado se hace pasar des-
de el aparato de lavado 2 a un recipiente 6 de sedimenta-
ción, a través de una conducción 4, y el gas lavado va, a
través de una conducción 5, a posteriores etapas de trata-
miento para la fabricación de dióxido de azufre líquido,
trióxido de azufre, ácido sulfúrico y óleum. Los compuestos
de mercurio y los complejos de mercurio formados precipi-
tan en el recipiente 6, y son transferidos, por medio de una
conducción 7 y una bomba 8, a un filtro 9, por ejemplo un
filtro-prensa, en el que se separa el material sólido. La
torta del filtro es secada por inyección intermitentemente
con aire que se hace pasar al filtro a través de una con-
ducción 10. El aire pasa después, a través de una conduc-
ción 11, a un depurador adicional 12, en el que las gotas
y las sustancias gaseosas arrastradas son extraídas por la
vado con agua, que se introduce a través de una conducción
13, después de lo cual el aire es conducido a la atmósfera
a través de una conducción 14.

El líquido de lavado separado pasa desde el fil-
tro 9, a través de una conducción 15, a un receptáculo 16
de almacenamiento del líquido de lavado, y desde aquí es in-
troducido al sistema del líquido de lavado por medio de la
conducción 3 y una bomba 17. Una porción pequeña del líqui-
do de lavado, correspondiente a la cantidad producida en
el sistema de lavado, va, a través de una conducción 18, a

385285

13



un recipiente 19 de líquido de lavado. El líquido contaminado puede ser devuelto fácilmente al horno de tostación del sistema, en el que se descompone en dióxido de azufre aprovechable.

5 El agua de lavado se hace pasar desde el depurador 12, a través de una conducción 20, a un recipiente 21 de agua de lavado, del que puede tomarse agua para lavar la torta del filtro, el filtro, el sistema de conducciones, etc, a través de una conducción 22. Cuando es necesario,
10 puede introducirse también agua fresca directamente en el recipiente 21, a través de una conducción 23.

En los casos en que la tostación y el tratamiento del gas no puede efectuarse de manera que el mercurio, y los demás compuestos posiblemente, estén en una forma
15 adecuada para su separación en el sistema de lavado de la presente invención, el sistema puede completarse con medios de dosificación 24 para productos químicos de precipitación, con el que pueden introducirse productos químicos adecuados en estado sólido, líquido o gaseoso en el flujo de líquido
20 de lavado que se hace pasar a través del aparato 2 de lavado, por medio de la conducción 3.

Como el gas se hace pasar al aparato 2 de lavado a temperatura relativamente alta, de hasta 435°C, el gas se enfría por evaporación de agua del líquido de lavado.
25 Por tanto, es necesario introducir en el sistema una cantidad adecuada de agua, correspondiente a la cantidad de agua evaporada para el enfriamiento del gas de tostación. Esto se lleva a cabo adecuadamente en el receptáculo 16 de almacenamiento, a través de una conducción 25, pero pue
30 de hacerse también a través de una conducción 22 proceden-



te del sistema de agua de lavado.

Si el procedimiento de tostación es un procedimiento que produce magnetita, y por tanto produce un gas de tostación que está prácticamente exento de trióxido de azufre, las inevitables pérdidas en el sistema de, por ejemplo, sulfatos o ácido sulfúrico adherido que acompañan a las sustancias sólidas separadas durante la etapa de separación de lodos, establecen la necesidad de reponer una cierta cantidad de ácido sulfúrico. Esto puede realizarse adecuadamente a través de una conducción 26, con lo que la toma de ácido al recipiente 19 es completamente innecesaria.

La invención se ilustra en el ejemplo siguiente.

15

Ejemplo

El método de la presente invención se ilustra por medio de ensayos de laboratorio, que muestran el efecto del selenio cuando se separa mercurio de gases de tostación. Un gas que contenía 10% en volumen de SO_2 fué saturado con Hg a 30°C, alcanzándose un contenido de mercurio en el gas de aproximadamente 35 mg/m³. El gas fué calentado y tratado en un aparato de lavado, lleno de cuerpos de relleno, con un líquido de lavado que contenía 10% en peso de SO_4H_2 y varias cantidades añadidas de dióxido de selenio a una temperatura de 70-80°C del líquido circulante. El dióxido de selenio, disuelto en ácido sulfúrico del 10% en peso, fue añadido continuamente al sistema. Los resultados de los ensayos se ilustran en forma gráfica en

385285

13



la figura 3. Las ordenadas representan la cantidad de mercurio en mg por m³, y las abcisas representan el tiempo en horas. El contenido de mercurio del gas lavado aumenta rápidamente, y, después de aproximadamente 25 horas, alcanza un nivel de entre 5 y 6 mg de Hg por m³ de gas. En los ensayos 2 y 3 se añadieron respectivamente 0,084 g. de SeO₂/m³, y 0'109 g. de SeO₂/m³. Se observa en las curvas que, después de un primer aumento pasadas aproximadamente 25 horas, el contenido de mercurio alcanzó un nivel estacionario de aproximadamente 0'5 mg de Hg/m³ de gas, y 0'1 mg de Hg/m³ de gas, respectivamente.

Bajo las condiciones que imperaron durante los ensayos, un contenido de mercurio de 1mg/m³ de gas significa que el ácido producido tendrá un contenido de mercurio de 2'2 g/tn. Por tanto, se obtuvo un contenido de mercurio de aproximadamente 1'1 y 0'2 g/tn en los ensayos representados por las curvas 2 y 3.

En otros ensayos en que se usó un líquido de lavado obtenible en la práctica y tomado de un sistema técnico para lavar gases de tostación obtenidos durante la tostación de piritas con producción de magnetita con post-combustión, que contenía 3% de SO₄H₂, se obtuvieron resultados de lavado igualmente buenos o mejores con adiciones menores de dióxido de selenio, por el hecho de que ya existen compuestos de separación de mercurio de selenio y de azufre en el líquido técnico de lavado. Asegurando que que da una cierta cantidad de azufre activo en el gas de tostación durante la etapa de lavado, se obtuvo un ácido con un contenido de mercurio de aproximadamente 1 g/tn durante una producción a gran escala, aunque no se añadió dióxido



do de selenio al sistema. Sin la presencia de azufre activo se obtuvieron contenidos de hasta 150 g/tn, según la cantidad de mercurio presente.

5

REIVINDICACIONES

10 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 1.- Un procedimiento para purificar gases que contienen mercurio o compuestos de mercurio lavando dichos gases con un líquido de lavado que contiene ácido sulfúrico, a una temperatura en el intervalo de 50-110°C, y preferiblemente 55-90°C, caracterizado por la operación de mantener en el líquido de lavado que contiene ácido sulfúrico una fase sólida en suspensión que contiene al menos una
20 sustancia seleccionada del grupo que consta de azufre activo, selenio activo y compuestos activos de azufre y selenio, de manera tal que el mercurio contenido en los gases forma compuestos de mercurio sólidos y separables en el líquido de lavado durante dicha etapa de lavado.

25 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por las operaciones de circular dicho líquido de lavado manteniendo al mismo tiempo una concentración de ácido sulfúrico en el intervalo de 1-67 por ciento en peso, y preferiblemente 3-50 por ciento en peso, y separar
30 continuamente los compuestos de mercurio sólidos y separa-

10.11.70

385285



13 NOV 1970

bles del líquido de lavado.

3.- Un procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por la operación de mantener la concentración de ácido sulfúrico en el líquido de lavado en el intervalo de 5-40 por ciento en peso.

5

4.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el gas que contiene mercurio es un gas de tostador obtenido en un procedimiento de tostación de sulfuros, y que contiene entre 3 y 16 por ciento en volumen de dióxido de azufre, y preferiblemente entre 6 y 13 por ciento en volumen.

10

5.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el gas que contiene mercurio tiene una temperatura de 180-435°C.

15

6.- Un procedimiento para purificar gases que contienen mercurio o compuestos de mercurio.

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

20

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

Madrid,

13 NOV. 1970

P.A.

Alberto de Cárdenas
Por Poderes

10.11.70

MJP/.-

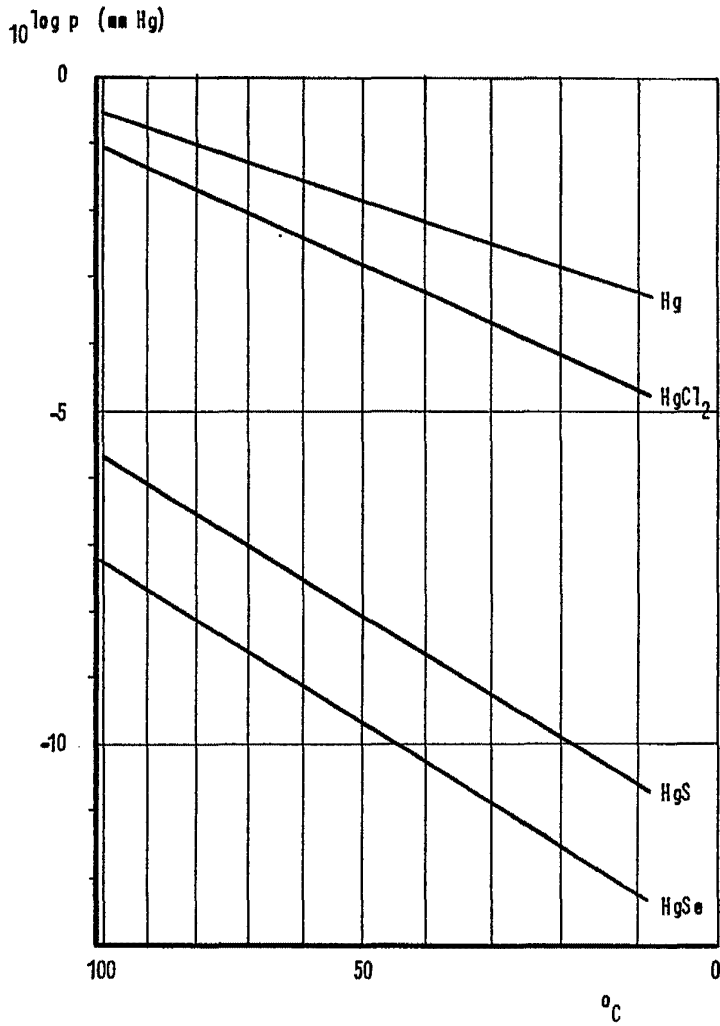


Fig. 1

Arts

385285

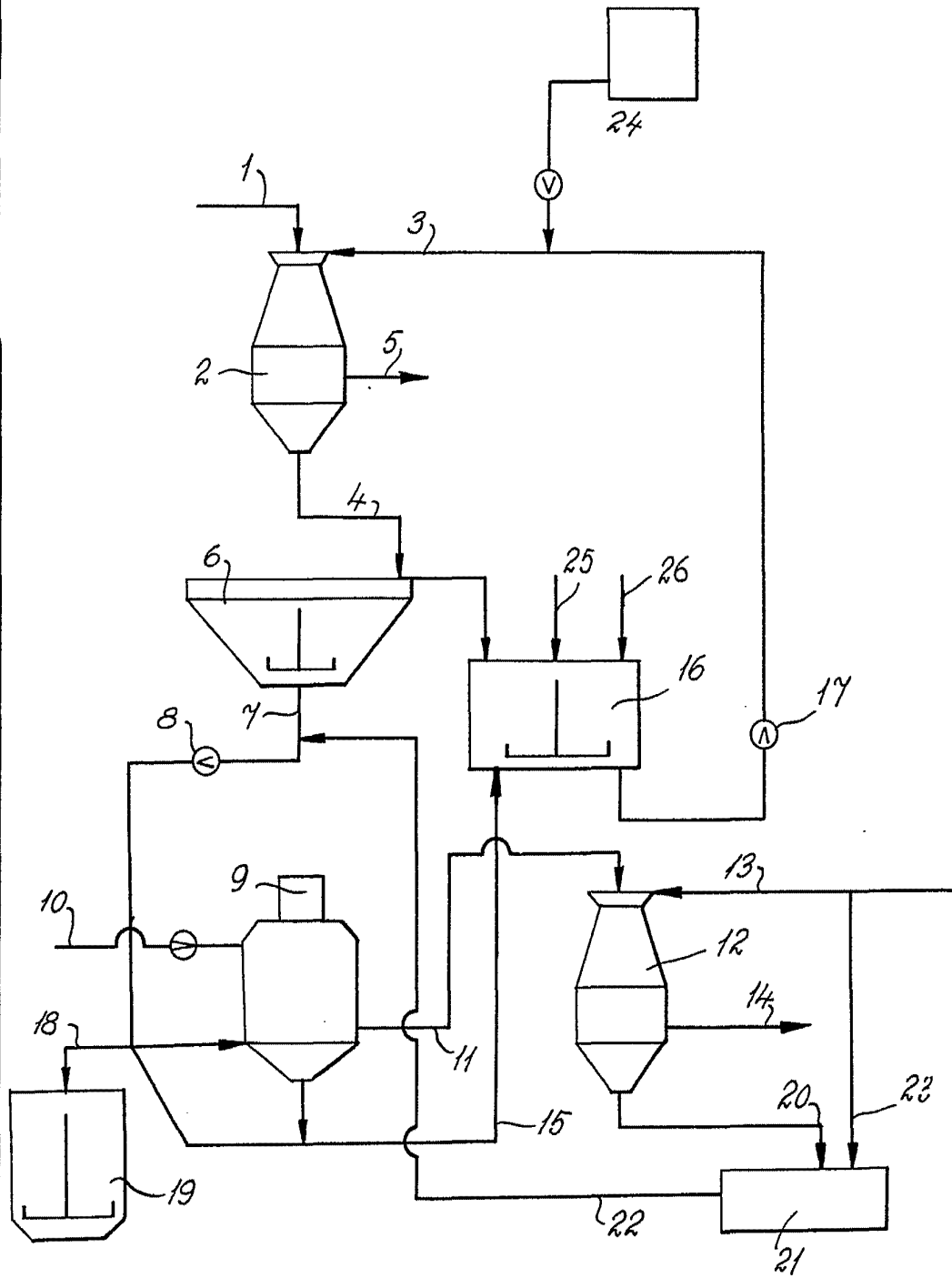
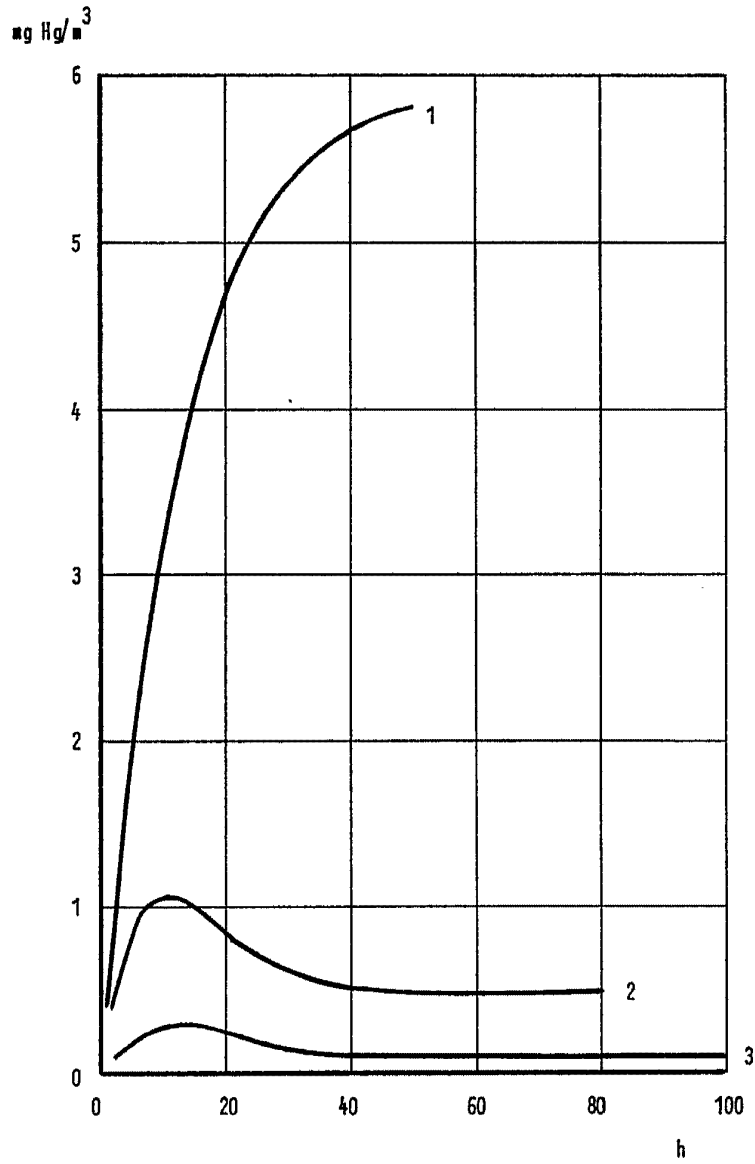


Fig. 2

For Patent

385285



- 1.
- 2. 0.084 g SeO₂/m³
- 3. 0.109 g SeO₂/m³

Fig. 3

Ante