

411067

411067

Int. Cl.: C22B, C01G



P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para todo el territorio nacional, a favor del Patronato de Investigación Científica y Técnica "Juan de la Cierva" del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, con domicilio en Calle de Serrano, 150, Madrid. (Inventores: D. Antonio de la Cuadra Herrera, D. Miguel Fernández Tallante y D. Armando Rodríguez Sánchez), por un "PROCEDIMIENTO PARA DEPURACION DEL MERCURIO DE GASES METALURGICOS CONTENIENDO ANHIDRIDO SULFUROSO" según la siguiente

MEMORIA DESCRIPTIVA

Aunque el mercurio en sus formas inorgánicas, espe



cialmente en estado elemental, no puede considerarse seriamente tóxico, la posibilidad de que pueda transformarse en metilmercurio, cuya toxicidad es enormemente alta, hace que aún en sus formas inorgánicas sea conveniente disminuir el contenido de mercurio de los gases residuales de las plantas de beneficio metalúrgico de cinabrio.

Hasta ahora, la mayor parte de los esfuerzos encaminados a la depuración de gases conteniendo mercurio, se han dirigido al tratamiento de los gases producidos en las plantas cloro-álcali. Respecto a los gases residuales de las plantas metalúrgicas, donde el mercurio va acompañado de un contenido más o menos grande de anhídrido sulfuroso (e incluso ácido sulfúrico), hasta ahora no tenemos conocimiento de que exista otro procedimiento patentado que el de la firma finlandesa Outokumpu Oy.

El procedimiento de esta invención consiste en poner en contacto los gases procedentes de una planta de tratamiento pirometalúrgico de minerales de mercurio, con una solución de un sulfocianuro soluble y un ácido, utilizando el propio anhídrido sulfuroso que acompaña a los gases (en su defecto será necesaria su adición) como producto oxidante del mercurio.

Los gases a tratar son los procedentes de la planta y en los que además del mercurio (en cualquiera de sus formas) cabe esperar la presencia de anhídrido sulfuroso, ácido sulfúrico, vapor de agua, polvo y cualquier otro compuesto del mineral tratado y del combustible empleado para la calcinación.



30 Así mismo este procedimiento puede aplicarse a cualquier otro gas conteniendo mercurio con tal de que le acompañe una determinada concentración de anhídrido sulfuroso.

El procedimiento objeto de esta invención y en las condiciones que más abajo se especifican, recoge el mercurio presente en el gas dejando este gas con un contenido detectable en el mismo inferior a los 5 mg de Hg/m³ de gas.

Se mejorará el rendimiento de este proceso tanto más cuanto mayor y mejor sea el contacto entre la solución y el gas a depurar.

40 Se ha observado que la temperatura a la que debe encontrarse la solución de sulfocianuro soluble y ácido que ha de retener el mercurio de los gases, tiene poca influencia en el rendimiento del proceso, pudiéndose trabajar entre los puntos de congelación y ebullición de la solución, siendo lo más conveniente realizarlo a la temperatura ambiente a que se encuentre la planta, pues ello economizará el proceso.

45 Cualquiera que sea la temperatura a la que se introduzca el gas tendrá lugar el proceso que nos ocupa, ya que si fuera superior o del orden de los 100°C ocurrirá la correspondiente vaporización de agua, y por tanto la concentración de la solución, que deberá corregirse; por otra parte si la temperatura de los gases fuese inferior a la de la solución, tendrá como límite el de congelación de la misma. Como intervalo más conveniente de trabajo se indica entre los 10°C y los 50 100°C.



55 El rango de concentraciones de los componentes de la solución es amplio, situándose como límite inferior en los 2g/1 de sulfocianuro soluble y como superior el de saturación del líquido con sulfocianuro soluble a la temperatura que se vaya a realizar el proceso.

60 Así mismo, para el ácido las concentraciones se encuentran entre el límite inferior de los 2g/1 y como superior aquella concentración que no afecte la estabilidad de la solución en las condiciones en que se realice el proceso.

65 Las condiciones más convenientes, para la realización de este proceso, que se aconsejan son: 150g/1 de sulfocianuro soluble y 50g/1 de ácido.

70 En cuanto a la concentración del anhídrido sulfuroso en el gas, el valor más conveniente oscila entre el 1% y el 6% en volumen (m^3 N de SO_2/m^3 N de gas). No se observa mayor rendimiento en la recuperación del mercurio con valores superiores al 6% de SO_2 , como se indicará más abajo en los ejemplos.

75 Por lo que respecta a la concentración del mercurio en los gases a depurar, puede gozar de un amplísimo margen que vaya desde 5 mg Hg/ m^3 de gas hasta unos 20 g Hg/ m^3 de gas.

80 El contenido de mercurio en el gas después de su tratamiento es inferior a los 5 mg Hg/ m^3 de gas, si las concentraciones, de anhídrido sulfuroso en el gas, por una parte, y las de ácido y sulfocianuro de la solución, por otra, son las adecuadas e indicadas en esta patente.



La concentración máxima que el mercurio puede alcanzar en la solución que trata los gases, dependerá de las concentraciones del sulfocianuro y de ácido en la misma, hasta aquel valor que se observe entorpecimiento en el proceso.

85 Un valor que puede ser normal de esta concentración sería entre los valores comprendidos de 0 g Hg/1 á 5 g Hg/1.

La recuperación del mercurio de esta solución puede hacerse de varias formas. Añadiendo una solución de sulfuro sódico precipita el mercurio en forma de sulfuro.

90 La solución una vez recuperado parte o todo el mercurio retenido en ella, puede ser devuelta al proceso, acondicionando en caso de necesidad las concentraciones de sulfocianuro soluble y de ácido.

EJEMPLOS

95 Como los gases que se producen en la tostación del cinabrio llevan siempre cantidades mayores o menores de ácido sulfúrico, en principio se ha elegido para los ensayos concretamente este ácido en la solución que se va a emplear para retener el mercurio de los gases.

100 Exponemos a continuación como ejemplo, los más característicos de una serie de ensayos realizados:

Ejemplo 1: Solución con 50 g/1 de ácido sulfúrico y 150 g/1 de sulfocianuro potásico. Gases con un 6% de anhídrido sulfuroso y contenidos de mercurio entre 8mg/m³ y 105 1g/m³. Los gases residuales salen con un contenido en mercurio inferior a los 5mg/m³ de gas.

Ejemplo 2: Solución con 50 g/1 de ácido sulfúrico



110 y 110 g/l de sulfocianuro potásico. Gases con un 6% de anhídrido sulfuroso y 150 mg/m³ de mercurio. Los gases residuales salen con menos de 5 mg/m³ de mercurio.

115 Ejemplo 3: Cuando la concentración de sulfocianuro potásico baja a 90 g/l, y siendo las concentraciones de anhídrido sulfuroso del 3% y del mercurio de 150 mg/m³ en los gases, la concentración de mercurio en los gases de salida era de 6 mg/m³. Valor que asciende a unos 8,5 mg/m³ cuando la riqueza del anhídrido sulfuroso en los gases baja al 1%.

120 En todos los ejemplos citados, se ha utilizado para el contacto líquido gas una columna de 3 metros de altura llena de anillos Rashing de 10 mm. y una relación másica entre los caudales de gas y líquido en la columna del orden de 5. Cuando se aumenta esta relación se ha visto que aumenta ligeramente el contenido de mercurio en el gas residual, así como cuando disminuye la altura de la columna.

125 La temperatura de la solución en la columna en todos los ensayos osciló entre los 10°C y los 40°C.

REIVINDICACIONES

Se reivindica como de nueva y propia invención la propiedad y explotación exclusiva de:

130 1) "PROCEDIMIENTO PARA DEPURACION DEL MERCURIO DE GASES METALURGICOS CONTENIENDO ANHIDRIDO SULFUROSO", caracterizado por el empleo del propio anhídrido sulfuroso que

A



411067

-7-

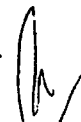
acompaña a los gases metalúrgicos como producto oxidante del mercurio, en el caso de que el anhídrido sulfuroso estuviese en defecto será necesaria su adición, se empleará también un ácido para facilitar la oxidación del mercurio y un sulfocianuro soluble para complejar el mercurio oxidado.

135
140 2) "PROCEDIMIENTO PARA DEPURACION DEL MERCURIO DE GASES METALURGICOS CONTENIENDO ANHIDRIDO SULFUROSO", según reivindicación 1, y caracterizado además por ser un proceso del tipo "gas-liquido", en el cual el sulfocianuro soluble y el ácido estarán en solución, y que el contacto se realizará según las técnicas más apropiadas para cada caso.

145 3) "PROCEDIMIENTO PARA DEPURACION DEL MERCURIO DE GASES METALURGICOS CONTENIENDO ANHIDRIDO SULFUROSO", según reivindicaciones 1 y 2, y caracterizado además por poder depurar el mercurio de cualquier gas con tal de que contenga o se le añada anhídrido sulfuroso, en una concentración cuyos valores más convenientes oscilen entre el 1% y el 6% en volumen (m^3 N de SO_2/m^3 N de gas).

150 4) "PROCEDIMIENTO PARA DEPURACION DEL MERCURIO DE GASES METALURGICOS CONTENIENDO ANHIDRIDO SULFUROSO", según reivindicaciones 1, 2 y 3, y caracterizado además por poder depurar gases con mercurio cuyas concentraciones se encuentran desde $5 \text{ mg Hg}/m^3$ de gas hasta unos $20 \text{ g Hg}/m^3$ de gas.

155 5) "PROCEDIMIENTO PARA DEPURACION DEL MERCURIO DE GASES METALURGICOS CONTENIENDO ANHIDRIDO SULFUROSO", según reivindicaciones 1,2,3 y 4, y caracterizado además por retener la solución el mercurio contenido en los gases, dejando






160 a estos con concentraciones detectables de mercurio inferiores
a los 5 mg/m³.

6) "PROCEDIMIENTO PARA DEPURACION DEL MERCURIO DE
GASES METALURGICOS CONTENIENDO ANHIDRIDO SULFUROSO", según
reivindicaciones 1,2,3,4 y 5, y caracterizado además por te
165 ner poca influencia en el rendimiento del proceso la tempe-
ratura de la solución, pudiendose trabajar entre sus puntos
de congelación y ebullición, siendo la temperatura más con-
veniente la ambiental, pues ello economizará el proceso.

7) "PROCEDIMIENTO PARA DEPURACION DEL MERCURIO DE
170 GASES METALURGICOS CONTENIENDO ANHIDRIDO SULFUROSO", según
reivindicaciones 1,2,3,4,5 y 6, y caracterizado además porque
la temperatura del gas a depurar podrá ser cualquiera, si
bien en límites muy extremos obligará a efectuar las correc-
ciones pertinentes en la solución para evitar su congelación
175 o su vaporización. El intervalo más conveniente está indica-
do entre los 10°C y los 100°C.

8) "PROCEDIMIENTO PARA DEPURACION DEL MERCURIO DE
GASES METALURGICOS CONTENIENDO ANHIDRIDO SULFUROSO", según
reivindicaciones 1, 2, 3, 4, 5, 6 y 7, y caracterizado ade-
180 más porque en la solución la concentración del sulfocianuro
soluble esté en límite inferior de 2 g/l y en el superior
aquella que provoque la saturación de la solución, a la tem-
peratura que se vaya a realizar el proceso. La concentración
que se aconseja es la de unos 150 g/l de sulfocianuro.

185  9) "PROCEDIMIENTO PARA DEPURACION DEL MERCURIO DE
GASES METALURGICOS CONTENIENDO ANHIDRIDO SULFUROSO", según



reivindicaciones 1,2,3,4,5,6,7 y 8, y caracterizado además porque en la solución la concentración del ácido esté en límite inferior de 2 g/l y como superior aquella concentración que no afecte la estabilidad de la solución en las condiciones en que se vaya a realizar el proceso. La concentración que se aconseja es la de unos 50 g/l de ácido.

10) "PROCEDIMIENTO PARA DEPURACION DEL MERCURIO DE GASES METALURGICOS CONTENIENDO ANHIDRIDO SULFUROSO", según reivindicaciones 1,2,3,4,5,6,7,8 y 9, y caracterizado además porque la concentración máxima de mercurio que admita la solución dependa de las concentraciones de sulfocianuro y de ácido en la misma, hasta aquel valor de mercurio en g/l que induzca entorpecimiento en el desarrollo normal del proceso. Un valor normal de la concentración de mercurio en la solución puede estar comprendida entre 0 g/l y 5 g/l.

11) "PROCEDIMIENTO PARA DEPURACION DEL MERCURIO DE GASES METALURGICOS CONTENIENDO ANHIDRIDO SULFUROSO", según reivindicaciones 1,2,3,4,5,6,7,8,9 y 10, y caracterizado además por la recuperación del mercurio retenido en la solución por cualquier procedimiento usual de precipitación del mercurio.

Con una solución de SNa_2 se puede precipitar en forma de SHg .

12) "PROCEDIMIENTO PARA DEPURACION DEL MERCURIO DE GASES METALURGICOS CONTENIENDO ANHIDRIDO SULFUROSO", según reivindicaciones 1,2,3,4,5,6,7,8,9,10 y 11, y caracterizado además por poder ser devuelta al proceso la solución, una



215 vez recuperado parte o todo el mercurio retenido en ella,
acondicionando en caso de necesidad las concentraciones de
sulfocianuro y de ácido.

220 13) "PROCEDIMIENTO PARA DEPURACION DEL MERCURIO DE
GASES METALURGICOS CONTENIENDO ANHIDRIDO SULFUROSO", tal y
como se describe en el cuerpo de esta memoria y reivindicaciones
que consta de 10 páginas escritas por una sola cara.

Madrid, 29 de enero de 1.973

José Truchado

[Handwritten mark]