

414850

27



F.C. 28-V-75

P.- 54.503

EMC

Int. Cl. <sup>2</sup> : <u>CO1B</u>

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

A nombre de BOLIDEN AKTIEBOLAG

entidad sueca

establecida en Sturegatan 22, Estocolmo, Suecia

por: "UN METODO PARA PURIFICAR ACIDO SULFURICO QUE CONTIENE  
MERCURIO" (Clase Internacional CO1b)

17.7.73  
H.M.C.

- 1 -

**POOR  
QUALITY**

414850



La presente invención se refiere a un método de purificar el ácido sulfúrico de los compuestos de mercurio disueltos en él.

5 Se ha prestado más y más atención a la presencia de mercurio en los procedimientos industriales y a los riesgos asociados a esta presencia. La presencia de mercurio en los procedimientos industriales presenta serios problemas, particularmente en relación con los procedimientos que fabrican productos tales como fertilizantes y alimentos. El ácido sulfúrico se emplea en cantidades muy grandes en la fabricación de tales productos, y por consiguiente el contenido de mercurio en el ácido sulfúrico tiene que ser bajo. El mercurio puede ser introducido en las cadenas de procedimientos o de productos que no tienen una asociación directa con los productos anteriormente citados, presentando por ello serios riesgos de contaminación. Uno de tales productos es la fabricación de ácido clorhídrico y de sulfato sódico a partir de sal de roca y de ácido sulfúrico, en el que la mayor parte del mercurio pasa al ácido clorhídrico y a través de este ácido a nuevos procedimientos y productos.

15 El ácido sulfúrico que contiene mercurio es probable que se obtenga de las instalaciones de fabricación de ácido sulfúrico basadas en la tostación de sulfuros metálicos, por ejemplo piritas o blenda de zinc cuando el gas

414850

27



del tostador no ha sido suficientemente depurado. Incluso cuando el gas se depura adecuadamente, las interrupciones en el funcionamiento de tales instalaciones pueden dar lugar temporalmente a que sean introducidos en el ácido producido elevados contenidos de mercurio. Este hecho hace necesario purificar los ácidos que contienen mercurio.

Se requiere del método de purificación del ácido que el ácido sulfúrico pueda ser depurado a contenidos bajos de mercurio residual y que el material que contiene el mercurio precipitado pueda ser separado del ácido. Además, el método tiene que excluir la introducción de otras sustancias tóxicas, tales como el plomo y el arsénico, en el ácido. En ciertos casos se precisa de un procedimiento de depuración rápido, por ejemplo para restringir el ataque por corrosión cuando se purifican ácidos dilu-  
10  
15

Se conoce por la Patente Alemana No. 1 054 972 que el mercurio disuelto puede ser separado del ácido sulfúrico concentrado por un tratamiento del ácido con pequeñas cantidades de ciertos sulfuros metálicos, incluyendo los ejemplos de tales sulfuros  $PbS$ ,  $As_2S_5$ ,  $HgS$ . Los mejores resultados se obtienen con  $PbS$ , con el que se obtienen contenidos residuales de mercurio tan bajos como  $<0,1$  g/t de ácido. La disolución del plomo, que tiene lugar en el procedimiento, se considera que es de menos importancia, puesto que el ácido antes de ser tratado contiene cantida-  
20  
25

414850



des considerables de, entre otros, plomo procedente de aparatos tales como los refrigerantes de plomo para el ácido en el sistema de absorción. La separación del ácido y del material sólido durante el procedimiento de tratamiento con sulfuro se supone que tiene lugar por las técnicas de centrifugación o de filtración, optativamente con un agente filtrante auxiliar, después de un tiempo de tratamiento de 0,5 - 2 horas.

El ácido sulfúrico concentrado puede ser también depurado por lo que se refiere al mercurio tratando el ácido a 80-90°C con azufre elemental que tenga un tamaño de partícula de 0,1-0,2 mm. El azufre se separa del ácido después de 1-2 horas y se obtienen contenidos residuales de mercurio del orden de 5-10 g/t (Patente Soviética 191 495; Patente Alemana 1 216 263).

Según la Patente Alemana 1 124 024, el ácido sulfúrico diluido (según los ejemplos citados repetidamente en la Patente, del 20 por ciento) se puede depurar del mercurio disuelto en él por un tratamiento del ácido con pequeñas cantidades de sulfuro de hidrógeno o de sulfuros en presencia de carbón activo. Cuando se pone en práctica este método el ácido, después de agregarle el sulfuro, se pasa adecuadamente a través de un lecho de carbón activado con un tiempo de contacto de 5-10 minutos, después de lo cual se añade peróxido de hidrógeno para destruir las can-

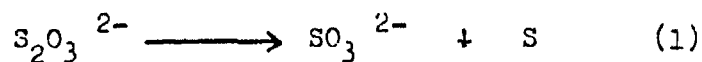
414850



tidades residuales de sulfuro y el ácido se pasa por otro lecho de carbón activo con un tiempo de contacto de 3-6 minutos. Se han demostrado contenidos de mercurio residual correspondientes a <0,1 g/t de ácido concentrado.

5           En todos estos casos es evidente que el azufre responde en la separación del mercurio a partir de la disolución. Cuando se trata el ácido sulfúrico con sulfuros o con sulfuro de hidrógeno, el reactivo se descompone para formar azufre elemental. Las patentes antes mencionadas  
10 no describen si el mercurio forma sulfuros o si es adsorbido en la superficie del azufre formado.

Ahora se ha encontrado que, sorprendentemente, el azufre puede ser precipitado de las disoluciones ácidas por adición de tiosulfato. El tiosulfato se descompone según la fórmula  
15



El azufre así formado es por lo menos inicialmente casi coloidal y es muy reactivo, y de esta forma tiene una  
20 superficie activa extremadamente amplia. Después de un cierto tiempo las partículas se aglomeran para dar un tamaño de partícula de hasta 100  $\mu\text{m}$ . Este sulfato se adiciona adecuadamente en forma de una sal de un metal alcalino.

El azufre obtenido por descomposición de tiosulfato según la fórmula (1) en ácido sulfúrico es muy capaz  
25

414850



de adsorber el mercurio disuelto del ácido. El efecto precipitante no está limitado a un pequeño intervalo de concentraciones y de temperaturas, sino que puede ser llevado a cabo con buenos efectos a concentraciones de hasta 95% de  $H_2SO_4$ , pero se efectúa preferiblemente a entre 70-85% y a temperaturas entre 10° y 100°C.

El mercurio es precipitado del ácido sulfúrico muy rápidamente lo que significa que es posible trabajar con volúmenes de reacción considerablemente bajos. El método se ensayó en la depuración de un ácido sulfúrico al 70% que contenía 3,5 g de mercurio por tonelada, adicionando 1 kg de tiosulfato por  $m^3$ . El ensayo se llevó a cabo a una temperatura de 100°C. El contenido de mercurio del ácido sulfúrico había descendido a <0,1 g/t después de sólo un minuto.

Se han hecho ensayos que demuestran que el contenido de mercurio residual obtenido en el ácido después de la separación de la substancia sólida que contiene el mercurio por filtración en condiciones de laboratorio es extremadamente bajo tan pronto como se ha formado una cantidad mínima de azufre. La cantidad de azufre formado depende naturalmente de la cantidad de mercurio existente en el ácido y con las cantidades previstas de mercurio de hasta 20 g/t puede ser tan baja como 0,04  $kg/m^3$  de ácido y tan alta como 10  $kg/m^3$  de ácido, aunque la cantidad de

414850



azufre usada está comprendida preferiblemente entre 0,1 y 2 kg/m<sup>3</sup>.

Los ensayos han mostrado también que la sedimentación tiene lugar muy lentamente con las adiciones pequeñas de tiosulfato (por ejemplo 0,1-1 kg/m<sup>3</sup> de ácido), aunque estas cantidades son suficientes para separar por precipitación el mercurio. Cuando se añaden cantidades mayores de tiosulfato, el azufre precipitado flocula o se aglomera en un grado que depende de la magnitud de la adición, lo que da como resultado una velocidad de sedimentación más rápida. Debido a las grandes cantidades necesarias requeridas para obtener una velocidad de sedimentación rápida (5-10 kg de tiosulfato/m<sup>3</sup>) dicho procedimiento no proporciona una solución práctica del problema.

Sin embargo, sorprendentemente se ha encontrado también que es posible que el azufre precipitado pueda ser separado del ácido sulfúrico por las técnicas de flotación, obteniéndose un efecto de flotación suficiente con solo formadores de espuma. No obstante, el procedimiento de flotación requiere que el formador de espuma tenga la necesaria estabilidad en el ácido sulfúrico en cuestión. Se han obtenido resultados satisfactorios, por ejemplo, con formadores de espuma comerciales, tales como los aminoacetatos del tipo comercializado con la marca registrada Aminoacetate BG, Aminoacetate KK y Lilafлот 810 y con poliglicoléter-

414850



res no iónicos, tales como el Berol DIS-063, aunque la invención no se restringe a estos formadores de espuma, sino que puede ser efectuada con cualquier formador de espuma que no se descomponga en ácido sulfúrico.

5            Tampoco necesita el procedimiento de la presente invención el empleo de otros agentes de flotación, tales como por ejemplo colectores, cuando se separa el azufre precipitado del ácido sulfúrico. El procedimiento de flotación puede ser llevado a cabo con el empleo de los métodos  
10 conocidos en la técnica de flotación, por ejemplo la inyección de aire a presión a través de finas toberas, la división fina del aire por medio de agitadores rotativos o la reducción de la presión en un volumen de líquido saturado con aire. Se han obtenido efectos particularmente  
15 buenos en la flotación con microburbujas del tipo formado en el líquido cuando se reduce la presión en una masa de líquido saturado con gas, evitando también en gran medida las piezas móviles en el aparato, lo que a su vez facilita la elección del material de construcción. Cuando se lle-  
20 va a cabo este tipo de procedimiento de flotación, el conjunto de la masa líquida, o una parte menor de la misma, puede ser saturado con gas a presión. Cuando se emplea el método de la presente invención puede ser necesario saturar el conjunto de la masa líquida dentro de ciertos intervalos  
25 de concentraciones (alrededor de 70-80% de  $H_2SO_4$ ), en los

414850



que la solubilidad con relación al gas es baja. Si el procedimiento de purificación se lleva a cabo en combinación con la dilución del ácido sulfúrico, la cantidad necesaria de aire puede ser introducida saturando con aire la cantidad de agua requerida para la dilución del ácido.

La espuma aislada por el procedimiento de flotación y que consta del azufre que contiene el mercurio y de ácido sulfúrico puede ser sometida a un nuevo procedimiento de flotación para enriquecer el material que contiene el mercurio. El ácido y el material que contiene el mercurio pueden ser también separados por filtración, por sedimentación o por técnicas similares, lo que a causa del reducido volumen puede ser realizado mucho más simplemente que cuando se necesita tratar toda la cantidad de ácido original. El azufre finamente dividido que contiene el mercurio puede ser destruido quemándolo en condiciones que permiten la recuperación del mercurio de los gases de la combustión, por ejemplo en un horno de tostación de pirritas sulfurosas seguido por un sistema eficaz de purificación de los gases de la tostación.

Combinando la precipitación del mercurio sobre azufre elemental muy finamente dividido (coloidal), obtenido por ejemplo por la descomposición de tiosulfato, y la separación por flotación del precipitado muy difícilmente separable, llevada a cabo adecuadamente con sólo formado-

414850



res de espuma en un aparato de flotación sin piezas móviles, se ha logrado un método de purificación de ácido sulfúrico de utilización general. Las velocidades de precipitación y de separación son rápidas y pueden ser adaptadas sin dificultad para la purificación de grandes cantidades de ácido.

Como se ha mencionado anteriormente, el material sólido que contiene el mercurio puede ser separado también por filtración del ácido a través de un filtro prensa construido con un material resistente a ácidos. Naturalmente, pueden emplearse otros aparatos de separación, tales como centrífugas filtradoras, etc., capaces de resistir el ataque por ácido.

El procedimiento de la presente invención se ilustrará seguidamente con los ejemplos siguientes, que ilustran la posibilidad de purificar ácido sulfúrico de mercurio por medio de los principios recomendados según la presente invención. El procedimiento de la invención, sin embargo, no está limitado a las condiciones citadas en los ejemplos.

Ejemplo 1

El ácido sulfúrico se depuró de mercurio a escala de laboratorio por adición de 1 g de tiosulfato sódico ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) y de 1 g de un formador de espuma no iónico (poliglicoléter de un alcohol graso Berol DIS-063) por

414850



litro de ácido a un ácido sulfúrico que tenía una concentración de 85% y que contenía 3,5 g de Hg/t.

A continuación se inyectó aire en el ácido a través de un filtro de vidrio de poro fino a 20°C y a 70°C. En  
5 ambos casos se aisló, al cabo de 50 minutos, una espuma que constaba de azufre elemental que contenía el mercurio y ácido sulfúrico. A 20°C, la cantidad de ácido sulfúrico en la espuma resultó ser de aproximadamente 15% de la cantidad total, mientras que el ácido purificado tenía un con-  
10 tenido de mercurio de 0,85 g/t. A 70°C los correspondientes valores fueron 10% y 1,2 g/t.

#### Ejemplo 2

Cuando se fabrica ácido fosfórico para fertilizantes, se emplea ácido sulfúrico en una cantidad correspondiente  
15 a aproximadamente 20t de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Ha. Antes de su empleo fue necesario diluir el ácido hasta aproximadamente 70% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y enfriarlo hasta aproximadamente 40°C. A causa del comparativamente elevado contenido de mercurio (2-4 g/t) del ácido sulfúrico, era necesario realizar un procedimiento de purificación del mercurio.  
20

En este caso se encontró adecuado el dividir la fase de dilución en dos etapas: en la primera etapa el ácido se diluyó desde el 95% hasta aproximadamente 80% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, después de lo cual la mezcla ácida se enfrió a aproximada-  
25 mente 35°C.

414850

27



Al ácido enfriado se añadieron 0,5 kg de tiosulfato  
sódico ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) y 3 g de aminoacetato por  $\text{m}^3$  de  
ácido. Inmediatamente después de mezclar las sustancias  
antes mencionadas, es decir en la práctica aproximadamen-  
5 te 1 minuto después, se agregó el resto del agua de dilu-  
ción, habiendo sido saturada este agua con aire a una  
presión de 5 atmósferas. A continuación se elevó la tempe-  
ratura unos  $5^\circ\text{C}$  aproximadamente y se liberó el aire en  
forma de burbujas muy pequeñas, que llevaban a la super-  
10 ficie el azufre que contenía el mercurio precipitado. El  
procedimiento de flotación se llevó a cabo en un depósito  
rectangular que tenía un área de aproximadamente  $4 \text{ m}^2$ ,  
cargándose el ácido al 80% y el resto del agua de dilu-  
ción por uno de los lados menores del depósito mientras  
15 que la espuma y el ácido purificado salían por el otro  
lado menor del mismo.

El ácido purificado se empleó para fabricar ácido  
fosfórico mientras que la espuma se recogió y se disgregó.  
La mezcla de ácido sulfúrico puro y de azufre conteniendo  
20 mercurio así obtenida se destruyó en un horno de tosta-  
ción de piritas, siendo reintroducido el mercurio en el  
sistema de depuración del gas, con lo que se evitaba que  
el mercurio constituyera un peligro de emisión.

Por medio de este procedimiento el contenido de mer-  
25 curio del ácido sulfúrico se redujo desde 2-4 g/t a  $<0,5$

414850



g/t añadiendo sólo pequeñas cantidades de sodio al ácido y ningún otro contaminante. El procedimiento de purificación se llevó a cabo en un aparato completamente libre de partes móviles, y por consiguiente en la construcción del aparato fué posible elegir un material de construcción totalmente seguro con respecto al riesgo de ataque químico, que es alto con ácido del 70%, mientras que la resistencia mecánica de las piezas era de menos interés. Fuesto que el procedimiento de la presente invención puede ser efectuado rápidamente, un flujo relativamente grande de ácido puede ser purificado en un aparato que requiere un espacio pequeño.

### Ejemplo 3

Un ácido sulfúrico que contenía mercurio se depuró del mercurio en una instalación para la fabricación de ácido sulfúrico, que incluía la tostación de minerales sulfurosos que contenían mercurio, la purificación del mercurio y de los gases de tostación que contenían  $SO_2$  formados y el secado de los citados gases de tostación en una torre de secado, cargando el ácido sulfúrico que contenía mercurio en un sistema de circulación de ácido sulfúrico usado para la desecación de los gases de tostación húmedos. Se encontró que el mercurio presente en los gases de tostación era absorbido en el ácido, debido al hecho de que el ácido contenía mercurio en forma bivalente. El ácido

414850



sulfúrico contenía 25 mg de Hg/kg y el gas contenía 5,7 mg de Hg/kg. El ácido se cargó en el sistema de circulación en la cantidad de 15 toneladas/h a una concentración de de 90% y se extrajeron del sistema 19 toneladas de ácido  
5 con una concentración de 70% cada hora. El sistema estaba así en equilibrio. El ácido extraído se pasó a una disolución acuosa de tiosulfato sódico en una cantidad correspondiente a 3 kg de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  por  $\text{m}^3$  de ácido en un depósito de precipitación capaz de albergar 20 toneladas  
10 de ácido sulfúrico. El ácido sulfúrico se pasó del depósito de precipitación a un filtro prensa, donde el mercurio precipitado se separó del ácido. El contenido de mercurio del ácido filtrado resultó ser de 0,2 mg/kg, lo que representa una purificación de 99%. Al mismo tiempo se eliminó  
15 también el mercurio del gas. Después de eliminar substancialmente toda la humedad del gas, se encontró que el gas contenía 0,5 mg/ $\text{m}^3$ . A continuación el gas fué finalmente secado en una segunda torre de secado, por la que se pasaron 3 toneladas por hora de ácido al 95% que contenía mercurio,  
20 en un sistema circulante. Cada hora se sacaron del sistema circulante aproximadamente 3 toneladas de ácido sulfúrico que se mezclaron con el ácido sacado de la primera torre de secado. De esta forma, el contenido de mercurio del gas se redujo a <0,1 mg/ $\text{m}^3$ .

414850



### REIVINDICACIONES

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1<sup>a</sup>.- Un método para purificar ácido sulfúrico que contiene mercurio, caracterizado porque se adiciona al ácido al menos un tiosulfato y se separan los sólidos así precipitados del ácido.

2<sup>a</sup>.- Un método según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque la mencionada separación se efectúa por flotación.

3<sup>a</sup>.- Un método según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque la mencionada separación se efectúa por centrifugación.

4<sup>a</sup>.- Un método según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque la mencionada separación se efectúa por filtración.

5<sup>a</sup>.- Un método según las reivindicaciones 1<sup>a</sup>-4<sup>a</sup>, caracterizado porque el tiosulfato se añade en una cantidad de 0,04 - 10 kg/m<sup>3</sup> de ácido.

6<sup>a</sup>.- Un método según la reivindicación 5<sup>a</sup>, caracterizado porque el tiosulfato se añade al ácido en forma de una disolución acuosa en una cantidad de 0,1 - 2 kg/m<sup>3</sup> de

A  
17.7.73  
H.M.C.

414850

27



ácido.

7<sup>a</sup>.- Un método según la reivindicación 5<sup>a</sup>, caracterizado porque el mercurio se separa por precipitación a una temperatura entre 10 y 100°C y porque el ácido tiene  
5 una concentración de hasta 95%.

8<sup>a</sup>.- Un método según la reivindicación 7<sup>a</sup>, caracterizado porque el ácido tiene una concentración de 70-85%.

9<sup>a</sup>.- Un método según la reivindicación 2<sup>a</sup>, caracterizado porque la cantidad de aire requerida para el procedimiento de flotación se aporta por saturación del ácido,  
10 o de una cantidad del ácido posteriormente mezclada con él, o con el agua de dilución necesaria con aire a presión.

10<sup>a</sup>.- Un método según la reivindicación 9<sup>a</sup>, caracterizado porque se inyecta al ácido la cantidad de aire requerida para el procedimiento de flotación.  
15

11<sup>a</sup>.- Un método según la reivindicación 9<sup>a</sup>, caracterizado porque el procedimiento de flotación se efectúa en presencia de un agente espumante convencional en una cantidad de 1 - 15 g/t de ácido, y preferiblemente de 2-5 g/t  
20 de ácido.

12<sup>a</sup>.- Un método según la reivindicación 9<sup>a</sup>, caracterizado porque el procedimiento de flotación se efectúa en presencia de un colector convencional en la cantidad de 1-10 g/t de ácido.

25 13<sup>a</sup>.- Un método para purificar ácido sulfúrico que

17/7.73  
H.M.C.

414850

27



contiene mercurio.

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

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

17.7.73

Madrid,

P.A.

17.7.73  
H.M.C. /