



423010

423016

F.C. 20-10-75

11.11.75	C. 22 B
----------	---------

MEMORIA DESCRIPTIVA

DE LA

PATENTE DE INVENCION

Que se solicita por veinte años en España

A favor de la Universidad Complutense de Madrid,

el Dr. D. Carlos Núñez Alvarez y

Don Felipe A. Calvo Calvo

De nacionalidad española

Residentes en: Quintana num. 29 y Alberto Alcocer num. 39, respectivamente, Madrid.

Por: "PROCEDIMIENTO PARA EXTRAER EL MERCURIO DE SUS MINERALES

MEDIANTE EL EMPLEO DE AGENTES COMPLEJANTES"

Del que es inventor el Dr. D. Carlos Núñez Alvarez.

=====

423016



- 2

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. Desde hace mucho tiempo -y aún hoy día así se sigue practicando con ligeras modificaciones- el mercurio se extrae de sus minerales mediante un calentamiento en presencia de hierro, cal y preferiblemente, de oxígeno del aire, que se combinan con el azufre liberado en la descomposición térmica del mineral, destilándose, a elevada temperatura, el mercurio.

10. Tanto si se trata de minerales ricos -o concentrados por flotación- como de minerales pobres, el rendimiento que con tales procedimientos se consigue es inferior al deseado, debido a que a las temperaturas de trabajo, que llegan a los 800° C., se produce una gran cantidad de gases y vapores que arrastran en suspensión al mineral y mercurio finamente dividido; el producto de la condensación de estos vapores y de la separación

15. de estos sólidos, se conoce como "hollines". El tratamiento de estos hollines se hace con cal, -procedimiento tan imperfecto como primitivo- o bien, por arrastre con vapor de agua que destila el mercurio de los hollines. En el tratamiento con cal el residuo, que llega a tener hasta un 30 á 40% de mercurio, se

20. devuelva al horno. Este reciclado de finos multiplica el problema de los hollines. En cualquier caso la condensación es incompleta bien en forma de vapor o en forma de suspensión coloidal, se producen pérdidas que se han estimado en un 10 %.

423016



- 3

25. Dada la gran escasez de metales no férreos que hoy día existe -escasez, que todo indica que irá en aumento en un futuro inmediato- y la importancia que tienen las menas de mercurio para nuestro país, ya que disponemos de las mejores y más ricas minas del mundo, es preciso un gran esfuerzo en lograr el beneficio de estos minerales con el mejor rendimiento evitando, además, residuos industriales que exigirían un nuevo tratamiento a riesgo de una seria contaminación por la toxicidad de los productos.

35. Esta invención resuelve estas dificultades, ya que se trata de un procedimiento de vía húmeda en virtud del cual determinadas sustancias, orgánicas o inorgánicas, forman complejos con los iones del mercurio y de esta forma es posible solubilizar no solo el cinabrio (SHg), sino cualquier compuesto del mercurio e incluso, cuando el agente complejante actúa en medio ácido, también disuelve al mercurio metálico.

40. A diferencia de otros métodos de vía húmeda que persiguen la formación de sales de mercurio solubles mediante la acción de agentes oxidantes, bien producidos in situ, (como el cloro anódico en la electrolisis de soluciones acuosas de cloruro sódico) o bien agregados (como en el ataque del cinabrio con cloro, hipocloritos, agua oxigenada, Fe^{+3} , etc.) que son más costosos o que exigen por peligrosos, tomar numerosas precauciones, en este procedimiento el cinabrio se solubiliza mediante una lixiviación con soluciones de reactivos complejantes. Tales disoluciones complejantes se pueden preparar
- 45.

423016



- 4

50. con sales o ácidos, orgánicos o inorgánicos. Como ejemplo más notable comentamos las disoluciones de bromuros y ioduros de sodio o potasio u otros bromuros o ioduros solubles que son compuestos inorgánicos, económicos y de fácil manejo, los cuales forman complejos muy notables con los iones de mercurio
55. (Hg^{++} y Hg_2^{++}). Otros agentes inorgánicos complejantes son los nitritos, sulfitos, tiosulfatos, etc., en condiciones especiales, o mezclas de cualesquiera de todos estos, que permiten obtener sales de mercurio, soluble o insolubles, según se desee, así como hidrácidos u otros ácidos cuyos aniones sean complejantes, tales como los ácidos bromhídrico o iodhídrico.
- 60.

- Entre los agentes complejantes de carácter orgánico figuran los ácidos oxálico, acético, mercaptoacético; los cianuros, ferro, ferri, sulfo y seleniocianuros etc. etc.; numerosas aminas, como la dietilentriamina, trietilentetramina, triaminotrietilamina, EDTA, glutatión y compuestos del tipo $C_{14}H_{23}O_{10}N_3$, y tantos otros muchos que dan lugar a reacciones complejantes de solución o de precipitación del mercurio.
- 65.

- Es evidente que dado el precio de algunos reactivos complejantes, y el escaso intervalo de pH de su funcionamiento, los complejantes preferidos serán los más económicos y los que den lugar a reacciones más rápidas y completas, a soluciones conductoras de la corriente eléctrica, o mejor manejables desde el punto de vista químico según el tratamiento subsiguiente a la formación del complejo para obtener el mercurio o algunas de sus sales. En este sentido podemos decir que de los haluros
- 70.
- 75.

423016



- 5

alcalinos los que más rápidamente atacan al cinabrio son el
 ioduro, luego el bromuro y el cloruro prácticamente no es ca-
 paz de disolver al cinabrio aunque pueden tectarse iones

80. $\text{Hg}(\text{Cl})_4^{2-}$

Las disoluciones de bromuro sódico en medio ácido ta-
 rían lugar en presencia de cinabrio a la siguiente reacción:



85. En este caso los iones bromuro forman con los poquí-
 simos iones mercurícos que proporciona el cinabrio (SHg) en
 solución, el complejo bromomercuriato, muy estable. De estas
 soluciones de complejos de mercurio, este se puede separar por
 vía química. En este caso bastaría la adición de polvo de cinc
 o de hierro a la solución que en medio ácido actuarían de reduc-
 90. tores fuertes y producirían el depósito de químico de mercurio
 metálico. Las soluciones se pueden después electrolizar para
 recuperar el reductor empleado y, exentas de éste y de mercurio,
 estarían de nuevo formadas por el ion bromuro en medio ácido,
 con lo que servirían para sucesivas lixivitaciones.

95. La vía química de tratamiento para separar mercurio
 o alguna de sus sales permite también separar o no de las solu-
 ciones lixiviantes el complejo. En el caso de que se desee la
 separación, esta se puede llevar a cabo mediante extracción lí-
 quido-líquido o mediante resinas de cambio iónico, por crista-
 100. lización o por precipitación de otros compuestos etc. etc..
 Es decir, una vez formado el complejo, este se puede tratar

423016



- 6

105. por vía química, (reacciones a presión, precipitación ,
óxido-reducción, ácido-base, etc.) por vía electroquímica o
por separaciones de tipo físico (extracción, cristalización,
etc.).

110. En todos estos casos es posible liberar y recuperar
el agente complejante de forma que se pueda emplear en sucesi-
vas lixiviaciones con pérdidas muy pequeñas, de tal manera que
el agente se recicla para atacar a nuevo mineral obteniendo
mercurio o alguna de sus sales solubles o insolubles y volvién-
dose a regenerar.

115. Si la vía elegida es la electroquímica, se consumirá
también energía eléctrica en el tratamiento de las soluciones
complejantes. El gas sulfhídrico producido en la etapa de li-
xiviado, se puede recuperar por procedimientos conocidos de
combustión total o parcial que producen energía calorífica.

120. A continuación se incluye un ejemplo de cómo se puede
extraer mercurio de cinabrio. Tal ejemplo tiene la finalidad
de ser puramente ilustrativo y por lo tanto nunca limitativo
del procedimiento que admite numerosas variantes, tanto para
la formación de complejos como para su reducción química o elec-
troquímica, con vistas al beneficio y recuperación del mercurio,
como tal, o como alguna de sus sales a partir de su mineral,
concentrados, residuos, compuestos, etc..

423016



- 7

125. Se dispone de un mineral de mercurio que por ejemplo, tiene una riqueza del 1,16 %. Se tratan 100 Kg. de este mineral equivalente a 1,16 Kg. de cinabrio, y este a su vez a un Kg. de mercurio con una dosolución que contiene 103 gr. por litro de bromuro sódico, y a un pH entre 0 y 1. Se procede a una lixiviación del mineral con esta solución durante el tiempo suficiente (normalmente hasta una hora) y una temperatura suficiente (a 15-30°C., ya se produce la reacción con bastante rapidez) . La lixiviación se efectúa en un reactor cerrado para poder recoger el gas sulfhídrico que se desprende y se conduce a la planta de recuperación de azufre o a la cámara de combustión.
- 130.
- 135.

- Una vez cargado de mineral, el reactor de lixiviación, y después de cerrado, se bombea por otro tubo la disolución ácida de bromuro sódico. Al cabo de una hora la reacción ha cesado totalmente, pudiendo arrastrarse con otro gas los últimos restos de gas sulfhídrico antes de abrir el reactor. La disolución se bombea a un tanque de almacenamiento, después de una sencilla operación de clarificado, y el residuo mineral después de ser lavado varias veces con la mínima cantidad de agua, se deshecha. Las aguas de lavado que pueden llevar aún bromuros y complejos se almacenan sirvan para compensar las pérdidas por evaporación de las soluciones o para preparar nuevas soluciones lixiviantes en lugar de partir de agua.
- 140.
- 145.

- La solución puede contener aproximadamente 17 gr./ litro de bromomercuriato, a un pH entre 0 y 1. Se almacena, clarifica
- 150.

423016



- 8

- y pasa a unas células electrolíticas en las que se electrodeposita en el cátodo el mercurio; según sea el complejo formado al ser el potencial aún positivo, o en el caso del iodomercuriato, que ya es negativo, el mercurio se deposita como gotas o como una capa fina que, en cualquier caso, escurre y se recoge en una bandeja colectora que puede ser el mismo fondo de la célula electrolítica, si esta es un tanque metálico de tal manera que las paredes del mismo y el fondo también actúan de cátodos, conteniendo interiormente cátodos y ánodos separados a una distancia de 5 cm. La superficie de los cátodos conviene que sea de chapa ondulada para que el desarrollo catódico por célula sea muy grande, con lo cual para una baja densidad de corriente el volumen de disoluciones y células electrolíticas siempre es el mínimo posible.
- 155.
- 160.
165. El mercurio recogido en el fondo puede extraerse mediante un sifón. La tensión en las células en las peores condiciones (es decir, cuando se emplea un diafragma poroso para evitar que en el ánodo se formen hipobromitos o hipioditos) es muy baja (unos 2 voltios pueden ser suficientes). Cuando la electrólisis se efectúa sin diafragma poroso, se forman además de oxígeno, como en el caso anterior en el que se emplea un anolito isotónico en ácido sulfúrico y ánodos de plomo hipobromitos y éstos, al pasar a una nueva lixiviación, oxidarían en parte el ión sulfuro del cinabrio a azufre elemental, pasando de nuevo a bromuros que en medio ácido regenerar el lixivante original. En este segundo caso, la tensión en las células electrolíticas no llega a un voltio. Continuando con el caso más desfavorable de emplear un diafragma poroso con un anolito isotó-
- 170.
- 175.

423016



- 9

180. nico, en ácido sulfúrico respecto al cátodo, para prevenir difusiones, el oxígeno que se desprende en el ánodo peroxidado de plomo se puede recoger, secar, comprimir y embotellar, o se puede emplear para la combustión del sulfhídrico. Para un rendimiento catódico entre el 25 y 50 %, y tomando el caso más desfavorable, el consumo de energía oscila entre menos de 1 y 5 Kw-h/ Kg. de mercurio depositado. Una vez realizada la electrólisis, la disolución de bromomercuriato -exenta prácticamente de mercurio- libera todo el bromuro que formaba el complejo y estas soluciones agotadas de metal, formadas de nuevo por bromuros, son las que se recirculan para las sucesivas lixivitaciones de mineral,
185. después de acidular parcialmente con disolución sulfúrica del anolito, donde se produce un aumento de acidez, debido al desprendimiento de oxígeno anódico.
- 190.

- Las ventajas que se derivan de este procedimiento son las inherentes a todo proceso de vía húmeda es decir: (a) el
195. manejo de soluciones acuosas a la temperatura ambiente o a temperaturas próximas a ella; (b) un ahorro considerable de energía o de combustibles; (c) total ausencia de toda clase de humos, hollines, nieblas de mercurio etc., de difícil condensación, que originan pérdidas y productos gaseosos peligrosos por nocivos e insalubres y contaminantes, que exigen tomar precauciones, que hacen aun más costosos estos procedimientos de vía seca; (d) la ausencia de productos que han de ser reciclados, precisamente para ser tratados por el procedimiento que los produjo,
200. con la consiguiente pérdida en los rendimientos del proceso global en el aprovechamiento de la riqueza minera, dando lugar a
- 205

423016



- 10

escombreras que aún tienen mercurio suficiente para beneficiarse y que no se producirían si se emplease un procedimiento como el que aquí se propugna.

210. Mediante este procedimiento, es posible la depuración y tratamiento de residuos, y la recuperación del mercurio de las escombreras producidas por el hemeficio incompleto de los minerales, y que se vienen acumulando desde hace muchos años.

215. Este procedimiento proporciona un mercurio de gran pureza, ya que solo el metal, o sus compuestos, son los que constituyen estos complejos tan estables; y, además, porque el potencial de separación electrolítica evita el depósito de otros posibles iones metálicos que, por cualquier razón imprevisible, pudieran aparecer en las células electrolíticas.

220. El procedimiento complejante es igualmente aplicable, tanto a minerales ricos como pobres, o muy pobres, dada la enorme avidez por el mercurio de los agentes complejantes.

225. Descrita suficientemente la naturaleza de esta invención, así como la manera de realizarla en la práctica, debe hacerse constar que las especificaciones anteriormente mencionadas son susceptibles de numerosas modificaciones de detalle en cuanto no se altere, cambio o modifique la esencia y principios fundamentales en la que se base y para la que se solicita patente de invención por veinte años en España, según las siguientes:

423016



- 11

REIVINDICACIONES

230. 1ª.- "Procedimiento para extraer el mercurio de sus minerales mediante el empleo de agentes complejantes", caracterizado por el uso de reactivos que forman complejos estables con los iones del mercurio en disoluciones acuosas y a temperaturas próximas a la ambiente, que permite la obtención del metal o sus compuestos.

235. 2ª.- "Procedimiento para extraer el mercurio de sus minerales mediante el empleo de agentes complejantes", según la reivindicación primera, y caracterizado porque las reacciones de formación de complejos se pueden realizar a diferentes pH, pero preferentemente en medio ácido.

240. 3ª.- "Procedimiento para extraer el mercurio de sus minerales mediante el empleo de agentes complejantes" según la reivindicación primera y caracterizado porque los reactivos complejantes son preferentemente aniones de ácidos fuertes que, a la vez, forman complejos muy estables con los iones del mercurio.

245. 4ª.- "Procedimiento para extraer el mercurio de sus minerales mediante el empleo de agentes complejantes" según la reivindicación primera y caracterizado porque los complejos formados pueden ser tratados directamente en las soluciones de lixiviación, o bien pueden ser separados de ellos.

5ª.- "Procedimiento para extraer el mercurio de sus mi-



423016



- 12

255. nerales mediante el empleo de agentes complejantes", según la reivindicación cuarta, y caracterizado porque las disoluciones lixiviantes pueden ser tratadas químicamente mediante reacciones de óxido-reducción, ácido-base, o precipitación, solas o combinadas, bajo la influencia de presión o no, y para obtener compuestos solubles o insolubles de mercurio o el metal mismo.

260. 6ª.- "Procedimiento para extraer el mercurio de sus minerales mediante el empleo de agentes complejantes", según la reivindicación cuarta y caracterizado porque los complejos de mercurio de las disoluciones lixiviantes pueden ser separados de ellas, por extracción líquido-líquido, resinas de intercambio iónico, o por simple cristalización.

265. 7ª.- "Procedimiento para extraer el mercurio de sus minerales mediante el empleo de agentes complejantes", según la reivindicación sexta, y caracterizado porque los complejos separados pueden ser tratados por vía química, electroquímica a presión o por vía térmica, para obtener compuestos de mercurio, o el metal mismo.

270. 8ª.- "Procedimiento para extraer el mercurio de sus minerales mediante el empleo de agentes complejantes", según la reivindicación primera ya caracterizado porque las disoluciones lixiviantes se electrolizan para obtener mercurio metálico en el cátodo, o compuestos de mercurio por oxidación anódica, a partir de los mencionados complejos.

275.

ⓧ

423016



- 13

280. 9ª.- "Procedimiento para extraer el mercurio de sus minerales mediante el empleo de agentes complejantes", según la reivindicación primera, y caracterizado porque de las soluciones lixiviantes que contienen los complejos, se puede separar el mercurio mediante cementación o desplazamiento por un metal más electronegativo.

285. 10ª.- "Procedimiento para extraer el mercurio de sus minerales mediante el empleo de agentes complejantes" según la reivindicación primera y caracterizado porque, una vez extraído el mercurio de las soluciones complejantes, o habiendo extraído alguna de sus sales, es posible el empleo de la solución de nuevo como lixiviante.

290. 11ª.- "Procedimiento para extraer el mercurio de sus minerales mediante el empleo de agentes complejantes", según la reivindicación octava y caracterizado por el empleo de diafragmas porosos en las células electrolíticas donde se electroliza la solución que contiene el complejo de mercurio.

295. 12.- "Procedimiento para extraer el mercurio de sus minerales mediante el empleo de agentes complejantes", según la reivindicación primera y caracterizado porque se recupera el oxígeno producido en el ánodo en el transcurso de la electrolisis.

300. 13ª.- "Procedimiento para extraer el mercurio de sus minerales mediante el empleo de agentes complejantes según la reivindicación segunda, caracterizado porque, a pH ácido, se desprende gas sulfhídrico y que en forma gaseosa se separa fácilmente del



423016



- 14

mineral y permite el beneficio del azufre o su combustion.

14ª.- "Procedimiento para extraer el mercurio de sus minerales mediante el empleo de agentes complejantes".

Tal y como se describe en la presente Memoria y queda reivindicado en las anteriores notas.

Esta Memoria consta de catorce hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

Madrid, 7 de febrero de 1974

LACRUZ
P. P.

