

429069

CASE PM.1894+PM.1895

Int. Cl.³ CO1G 13/00, B01D 21/01

Int. Cl.³ B01D, CO1B

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

por "PROCEDIMIENTO PARA SEPARAR MERCURIO Y SALES MERCURICAS DE UN EFLUENTE LIQUIDO", a favor de la firma italiana MONTEDISON S.p.A., residente en MILAN (Italia).

= , =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para separar mercurio y sales mercuricas de efluentes líquidos.

- Son bien conocidos los perjuicios biológicos
5. que se derivan de la polución del agua debido a los efluentes procedentes de industrias que producen o utilizan mercurio metálico y/o sales mercuricas (producción de cloro-álcalis con células de cátodo de mercurio, producción de derivados de mercurio y mercurio metálico, recuperación de mercurio de desechos de elaboración, etc.).
10. Por lo general, las leyes que actualmente rigen en todo el mundo imponen tales límites ajustados de concentración que se requieren instalaciones complicadas y cos-

tosas para la purificación de los efluentes que contienen mercurio y derivados mercúricos.

5. Sabido es que el ión de mercurio, en particular en soluciones que contienen cloruros, forma una gama de compuestos como, por ejemplo, $[\text{HgCl}_4]^-$, HgClOH , $\text{HgCl}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, todos los cuales son más o menos solubles aún en un medio alcalino.

10. Por consiguiente, en la purificación de efluentes contaminados con mercurio y derivados mercúricos, siempre debe contarse con una amplia gama de compuestos más o menos solubles y ello hace que la operación resulte todavía más complicada, ya que en ciertas ocasiones implica el empleo de diversos agentes de purificación. Los actuales procedimientos de purificación química (por ejemplo
15. procedimientos que utilizan hidracina, sulfuro sódico, borohidruro sódico, metales reductores, etc.) conducen casi siempre a un producto insoluble, que es difícilmente separable del agua, por lo que se requieren complicadas y costosas operaciones de decantación, seguido por filtra-
20. ción, con el empleo de medios filtrantes.

En otros procedimientos (por ejemplo, procedimientos a base de resina) la inevitable pre--existencia de lodos y productos inertes en las aguas que han de tratarse requiere que ésta se separen primero por filtración o
25. decantación antes de llegar a la instalación de purificación.

Un primer objeto de este invento consiste en separar el mercurio de un efluente líquido que lo contiene, produciendo su precipitación con el empleo de un solo

reactivo, independientemente de la forma bajo la que está presente el mercurio en el efluente que ha de tratarse.

5. Otro objeto de este invento consiste en separar mercurio de un efluente líquido que lo contiene, produciendo su precipitación de forma que resulte separable mediante simple clarifloculación.

10. Un objeto ulterior de este invento consiste en separar el mercurio de un fluente líquido que lo contiene, mediante un procedimiento que puede llevarse a cabo aún cuando el efluente contiene lodos y productos inertes en suspensión, sin que deban separarse primero dichos lodos y productos inertes mediante filtración o decantación antes de llegar a la instalación purificadora.

15. Estos y otros objetos se obtienen con este invento que se refiere a un procedimiento para separar mercurio y sales mercúricas de un efluente líquido que también contiene, eventualmente, lodos y productos inertes en suspensión, que se caracteriza porque se hace reaccionar el efluente líquido, llevado previamente a un pH comprendido entre 9 y 14, con un compuesto elegido entre tiourea y una sal hidroxilamínica, obteniéndose así un precipitado que se separa a continuación, junto con lodos y productos inertes, caso de que existan, por medio de clarifloculación.
- 20.
- 25.

La tiourea alimentada en las aguas que contienen mercurio y/o sales mercúricas actúa, por una parte, como medio de precipitación, formando sales mercúricas altamente insoluble (en particular HgS) y, por otra parte,

5. como agente reductor frente a posibles oxidantes que estén presentes en las aguas que han de tratarse (por ejemplo cloro). Asimismo, la hidroxilamina actúa como medio de precipitación formando sales amino-mercúricas altamente insolubles y como agente reductor, ya que origina también mercurio metálico.

10. El procedimiento según este invento resulta eficaz cualquiera que sea la concentración de mercurio y sales mercúricas en los efluentes que han de purificarse.

En el caso de las plantas de cloro-sosa, las aguas residuales tienen, por lo general, una concentración de 1 a 10 ppm de Hg.

15. Según este invento, las aguas que han de purificarse, junto con sus lodos y productos inertes, caso de existir, se llevan a un pH comprendido entre 9 y 14. Para esta finalidad se adiciona, por lo general, una solución acuosa de NaOH al 10-50%.

20. Cuando se utiliza tiourea en calidad de medio de precipitación, se obtienen los mejores resultados con un pH comprendido entre 10 y 12, mientras que si se utiliza hidroxilamina los mejores resultados se obtienen con un pH comprendido entre 11 y 12.

25. En la producción de cloro-álcalis en células de cátodo de mercurio existen siempre efluentes alcalinos; por consiguiente, puede adicionarse tiourea o hidroxilamina a las aguas tal como son, sin corrección previa alguna del pH.

La tiourea se adiciona a las aguas que han de

- tratarse, por lo general, en forma de una solución acuosa. Esta se dosifica en una cantidad mínima de 0,38 g de $\text{H}_2\text{N-CS-NH}_2$ por gramo de mercurio soluble alimentado. En el caso de que el efluente contenga también cloro,
5. es necesario adicionar (además de la cantidad calculada proporcionalmente para el mercurio soluble alimentado) 0,35 g, por lo menos, de $\text{H}_2\text{N-CS-NH}_2$ por g de Cl_2 alimentado. En la práctica las operaciones se llevan a cabo con un exceso de 10-500% de tiourea.
10. La hidroxilamina se adiciona a las aguas que han de tratarse en forma de una solución acuosa de cualquier sal respectiva, por ejemplo en forma de una solución acuosa de clorhidrato o sulfato. Esta se dosifica de modo que se mantenga en las aguas, durante la total duración
15. de la reacción, un exceso de 5-200 gramos de NH_2OH por m^3 de suspensión. La reacción se lleva a cabo, de preferencia, con un exceso de 15-60 g de $\text{NH}_2\text{OH}/\text{m}^3$.
- La cantidad que debe dosificarse puede verificarse fácilmente mediante análisis palaeográfico.
20. El precipitado formado de sales de mercurio y mercurio metálico se separa mediante clarifloculación. O sea, después de transcurrido un tiempo de reacción de 1 a 15 horas (de preferencia 3 a 6 horas cuando se utiliza tiourea o 5 a 10 horas cuando se utiliza hidroxilamina), se lleva la suspensión a un clarificador en donde
25. se adiciona un coagulante ácido, por ejemplo una solución acuosa de FeCl_3 o MgCl_2 . Se utiliza, de preferencia, una solución acuosa conteniendo de 10 a 20% de Fe-Cl_3 en una cantidad de 10 a 200 g de FeCl_3/m^3 de agua.

El medio alcalino produce la precipitación instantánea del hidróxido correspondiente, con formación de copos, que se hacen más densos con la adición de co-agentes del tipo de polialcoholes, poliacrilamidas, etc., utilizados en una cantidad de 0,1-10 g/m³ del agua que ha de tratarse. Se obtienen los mejores resultados con una concentración de 0,5-3 g/m³ de co-agentes en aguas turbias, y utilizándolo en una solución acuosa al 0,1-1% en peso.

5.

10.

En caso deseado puede mejorarse la separación de mercurio adicionando arcillas de bentonita para sustituir parcialmente el coagulante ácido; por ejemplo el 40-60% del coagulante ácido puede ser substituido por una cantidad igual en peso de arcilla de bentonina.

15.

Como resultado de la operación, los lodos y los productos inertes pre-existentes, el mercurio metálico y sus sales precipitadas se incluyen en el hidróxido floculado y se separan por el fondo del clarificador.

20.

Cuando se utiliza tiourea el rebosamiento del clarificador está constituido por aguas limpiadas que contienen en total 0,01-0,05 ppm de mercurio que adopta prácticamente en su totalidad la forma iónica soluble.

25.

Cuando se utiliza hidroxilamina las aguas limpiadas no contienen más de 0,1 ppm de mercurio que adopta practicamente en su totalidad forma iónica soluble.

En caso que sea necesario reducir adicionalmente el contenido de Hg, el hecho de que el mercurio se encuentre en la forma iónica soluble permite someter el efluen-

te a una posible purificación con resinas, agentes quelantes o carbón activo.

El lodo descargado del fondo del clarificador, espesado, si se desea, se conduce a los procedimientos de recuperación de mercurio conocidos.

5.

El procedimiento antes citado puede llevarse a cabo de forma sencilla, requiere una instalación limitada e implica una economía operativa considerable debido al empleo de reactivos de bajo coste, de los que se precisan cantidades muy reducidas.

10.

Además de las ventajas antes citadas, el procedimiento según este invento proporciona las ventajas específicas siguientes con respecto a los procedimientos conocidos basados en el empleo de Na_2S o NaHS , cuyos procedimientos producen también la precipitación de sulfuros insolubles.

15.

El precipitado que se obtiene con tiourea está constituido por sulfuros de mercurio (prevalentemente metacínabarita cúbica) bajo una forma que resulta de fácil separación físicamente (decantación, filtración, etc.). Por el contrario, operando con Na_2S , el precipitado resulta de tan difícil separación física que requiere, por ejemplo en la filtración, medios filtrantes costosos.

20.

La precipitación de sulfuros de Hg con tiourea presenta, en comparación con el empleo de NaHS o Na_2S , la ventaja de alcanzar concentraciones de Hg residual en las aguas purificadas que tienen una media inferior.

25.

La operación se lleva a cabo en un medio alcalino sin un estricto control de pH. Por el contrario, cuan-

do se opera con Na_2S o NaHS se utiliza un medio ácido que se controla rigurosamente dentro de límites bien establecidos. El pH ácido del medio requiere, ineludiblemente, la expulsión del H_2S de los diversos puntos del procedimiento, que se abaten mediante lavado con álcalis.

5.

Las ventajas adicionales y las características del procedimiento de este invento se comprenderán fácilmente a partir de los ejemplos que siguen.

EJEMPLO 1

10. Las aguas que han de tratarse tienen la composición media siguiente:

total de Hg	6 g/m ³
Hg iónico soluble	3,5 "
Cl_2	10 "
15. sólidos suspendidos (esencialmente hidróxidos de Ca y Fe, carbonato de Mg básico, SiO_2 y silicatos)	200 "
NaCl	19 kg/m ³
NaOH (alcalinidad total)	3 kg/cm ³

20.

La temperatura de dichas aguas es de 20°C y el pH a dicha temperatura es de 11,3.

Se lleva 1 m³/h de dichas aguas a la reacción junto con 10 g/h de tiourea en una solución de agua al 5%.

Después de 8 horas de reacción, se lleva la sus-

25.

pensión a la clarifloculación en donde se alimenta 2 l/h de una solución acuosa de FeCl_3 a 25 g/l y 2 l/h de una solución acuosa a 0,5 g/l de co-agente (poliacrilamida Praestol 2935/74 producida por Tillmanns S.p.A.).

En la salida, la concentración de Hg residual en las

aguas que rebosan es de 0,02 a 0,04 ppm. Los lodos descargados tienen un contenido de Hg del 2,4% con respecto al peso en seco de los lodos.

EJEMPLO 2

5. Las aguas que han de tratarse tienen la composición media siguiente:
- | | |
|-------------------|--------------------|
| total de Hg | 4 g/m ³ |
| Hg iónico soluble | 2 " |
| Cl ₂ | 10 " |
10. Sólidos suspendidos (esencialmente hidróxidos de Ca y Fe, carbonato de Mg básico, SiO₂ y silicatos)
- | | |
|--------------------------|----------------------|
| NaCl | 200 " |
| NaOH (alcalinidad total) | 19 kg/m ³ |
| | 3 " |
15. La temperatura de dichas aguas es de 20°C y el pH a dicha temperatura es de 11,3.
- Se lleva 1 m³/h de dichas aguas a reacción junto con 10 g/h de tiourea en una solución acuosa al 5%.
- Después de 8 horas de reacción se lleva la suspensión a la clarificación on donde se alimenta:
20. 1 l/h de una solución acuosa de FeCl₃ a 25 g/l,
25 g/h de arcilla de bentonita Depural (producida por Cinicola),
2 l/h de una solución acuosa de co-agente Praestol
25. 2935/74 a 0,5 g/l.
- En la salida, la concentración de Hg residual en las aguas que rebosan es de 0,02-0,03 ppm.
- Los lodos descargados tienen un contenido de 1,5% de Hg con respecto al peso en seco de los propios

lodos.

EJEMPLO 3

- a) Se disuelven 5 g de HgCl_2 y 200 g de NaCl en 1000cc de agua.

5. Después de la adición de NaOH hasta un pH de 12 se adicionan 3 g de tiourea. Se deja reposar el conjunto durante 70 horas y se filtra a través de un diafragma poroso. En la solución filtrada la concentración residual de Hg es de 0,04 ppm. La relación de Hg/S en el precipitado es prácticamente igual a la relación estequiométrica de HgS. El precipitado examinado por difracción de rayos X resulta estar constituido por HgS prevalentemente en forma de metacinabarita cúbica.

10. b) Se disuelven 5 g de HgCl_2 y 200 g de NaCl en 1000 cc de agua.

15. Después de la adición de NaOH 20% hasta un pH de 12, se adicionan 3 g de Na_2S . Se deja reposar todo ello durante 70 horas y se filtra a través de un diafragma poroso.

20. La concentración residual de Hg que aparece en la solución filtrada resulta ser superior a 10 ppm.

- c) Se disuelven 5 g de HgCl_2 y 200 g de NaCl en 1000 cc de agua.

25. Después de la adición de HCl 20% hasta un pH de 1,7, se adicionan 3 g de Na_2S . Se deja reposar el conjunto durante 70 horas y se filtra a través de un diafragma poroso.

La concentración residual de Hg que aparece en la solución filtrada resulta ser de 1,5 ppm.

EJEMPLO 4

5. Se lleva 1 m³/h de las mismas aguas del ejemplo 2 (con las mismas condiciones de temperatura y pH) a reacción junto con 150 g/h de sulfato de hidroxilamina en una solución acuosa de 150 g/l.

Después de 10 horas de reacción se conduce la suspensión a la clarifloculación en donde se alimentan 2 l/h de una solución acuosa de FeCl₃ a 25 g/l y 2 l/h de una solución acuosa a 0,5 g/l de coagente (poliacrilamida Praestol 2935/74, producida por Tillmanns S.p.A). En la salida, la concentración del Hg residual en las aguas que rebosan es de 0,1 ppm. Los lodos descargados tienen un contenido de 1,5% de Hg con respecto al peso en seco de los lodos.

15. EJEMPLO 5

Las aguas que han de tratarse tienen la composición media siguiente:

	total de Hg	3 g/m ³
	Hg soluble iónico	1 "
20.	Cl ₂	10 "
	Sólidos suspendidos (esencialmente hidróxidos de Ca y Fe, carbonato de Mg básico, SiO ₂ y silicatos)	200 g/m ³
	NaCl	19 kg/m ³
25.	NaOH (alcalinidad total)	3 "

La temperatura de dichas aguas es de 20°C y el pH a dicha temperatura es de 11,3.

Se lleva 1 m³/h de dichas aguas a reacción junto con 150 g/h de sulfato de hidroxilamina en una solución

acuosa de 150 g/l.

Después de 10 horas de reacción, se conduce la suspensión a la clarifloculación en donde se alimenta:

1 l/h de una solución acuosa de FeCl_3 a 25 g/l,

5. 25 g/h de arcilla de bentonita Depural (producida por Cinicola),

2 l/h de una solución acuosa de co-agente Praestol 2935/74 a 0,5 g/l.

10. En la salida, la concentración de Hg residual en las aguas que rebosan es de 0,1 ppm.

Los lodos descargados tienen un contenido de 1,2% de Hg con respecto al peso en peso de los propios lodos.

= .. =

N O T A

15. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patentes italianas núms. 27715/A-73 del 9.8.73 y 27716/A-73 del 9.8.73.

20. 1. Procedimiento para separar mercurio y sales mercúricas de un efluente líquido, que contiene también, eventualmente, lodos y productos inertes en suspensión, caracterizado porque se hace reaccionar el efluente líquido, llevado previamente a un pH comprendido entre 9 y 14, con un compuesto elegido entre tiourea y una sal hidroxilamínica, obteniéndose así
25. un precipitado que se separa a continuación junto con los lodos y productos inertes, caso de existir, mediante

clarifloculación.

5. 2. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la citada clarifloculación se verifica floculando el precipitado mediante la adición a la suspensión de un coagulante ácido que precipita en forma de un hidróxido con formación de copos los cuales se espesan mediante la adición de un coagente elegido entre los polialcoholes y las poliacrilamidas.
10. 3. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 2, caracterizado porque el citado coagulante ácido es una solución acuosa de cloruro férrico utilizado en una cantidad de 10-200 gramos de $FeCl_3$ por m^3 de suspensión.
15. 4. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 2, caracterizado porque el citado co-agente se utiliza en una cantidad de 0,1-10 gramos por m^3 de suspensión.
20. 5. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 2, caracterizado porque el ácido coagulante se sustituye parcialmente por una bentonita.
25. 6. Procedimiento, de conformidad con una o más de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el pH del efluente líquido que ha de purificarse se ajusta de preferencia, mediante la adición de una solución acuosa de NaOH.

5. 7. Procedimiento, de conformidad con una o más de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque, cuando se utiliza tiourea como medio de precipitación, el pH del efluente líquido que ha de purificarse se lleva, de preferencia a un valor que oscila entre 10 y 12.

8. Procedimiento, según una o más de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se dosifica la tiourea en una cantidad mínima de 0,38 gramos de $H_2N-CS-NH_2$ por gramo de mercurio soluble en el efluente.

10. 9. Procedimiento, de conformidad con una o más de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque cuando el efluente líquido contiene también cloro, se aumenta la cantidad de tiourea alimentada mediante la adición de, por lo menos, 0,35 gramos más de $H_2N-CS-NH_2$ por gramo de Cl_2 en el efluente.

15. 10. Procedimiento, de conformidad con una o más de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque, cuando se utiliza una sal hidroxilamínica en calidad de medio de precipitación, el pH del efluente líquido que ha de purificarse se lleva, de preferencia, a un valor comprendido entre 11 y 12.

20. 11. Procedimiento, de conformidad con una o más de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la sal hidroxilamínica se dosifica de modo que se mantenga un exceso de 5 a 200 gramos por m^3 de efluente.

25. 12. Procedimiento, de conformidad con una o

más de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se hace reaccionar el efluente líquido con una solución acuosa de sulfato de hidroxilamina.

5. 13. Procedimiento, de conformidad con una o más de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se hace reaccionar el efluente líquido con una solución acuosa de clorhidrato de hidroxilamina.

10. 14. Procedimiento, de conformidad con una o más de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la sal hidroxilamínica se dosifica, de preferencia, de modo que se mantenga un exceso de 15-60 gramos de NH_2OH por m^3 de efluente.

15. Procedimiento para separar mercurio y sales mercuríicas de un efluente líquido.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 15 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 8 de Agosto 1974
p.a.

JAIME ISERN

p. p.



Firmado: FELIPE PRIETO