



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO	10 AI
21	450804	
22	FECHA DE CONSECUCION	

PATENTE DE INVENCION

10 PRIORIDADES		
21 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 25 36 969.1	20.8.75	REP. FEDERAL ALEMANA

73 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07B, C07C	

64 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA ELIMINACION DE SULFUROS DE METAL PESADO DE SISTEMAS ACUOSOS DILUIDOS.

71 SOLICITANTE (S)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.
72 INVENTOR (ES)
Dr. Guido Steffan., DI. Ernst Borgmann., Peter Büchel., Dr. Wolfgang Harms
73 TITULAR (ES)
74 REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO

Los metales pesados se emplean en numerosos procesos químicos como catalizadores o reactantes; una vez efectuada la reacción es imprescindible su eliminación lo más total posible de los productos y de las aguas residuales por razones de protección del medio ambiente. Debido a la extremada difícil solubilidad y la presión de vapor extremadamente reducida de la mayoría de los sulfuros de metal pesado se ofrece la precipitación de sulfuro a partir de solución ácida como un medio especialmente adecuado para la eliminación lo más amplia posible exigida de los metales pesados. El precipitado de sulfuro se puede realizar en forma en sí conocida, por ejemplo, con sulfuro de hidrógeno, sulfuros alcalinos y alcalinotérreos así como con distintas sustancias disociadoras de sulfuro de hidrógeno, tales como tioacetamida y pentasulfuro de fósforo, según se describe en las publicaciones alemanas DOS 2 124 261 y 2 163 674. Debido a su difícil solubilidad se obtienen los sulfuros de metal pesado en su precipitación en la mayoría de los casos en forma fina extremadamente repartida, por lo que su eliminación de las soluciones de producto y aguas residuales en escala industrial, por ejemplo, por filtración, ofrece considerables dificultades.

La separación por filtración de sulfuros de metal pesado en presencia de absorbentes, tales como carbón activo, óxido de aluminio, gel de sílice, tierra de infusorios y otras sustancias de gran superficie, tal y como se propone en las publicaciones alemanas 2 247 329 ó 1 593 761 y en la patente japonesa 71 22 335, si bien es posible en escala de laboratorio industrialmente no se puede realizar en forma económica. Bajo una filtración de larga duración pasa el sulfuro de metal pesado bien a través del elemento filtrador, con lo que no se logra el resultado deseado, es decir, la eliminación prácticamente total

del metal pesado, o lentamente se taponan los poros del medio filtrador, con lo que se reduce considerablemente el rendimiento filtrador, con lo que el proceso resulta antieconómico; en la mayoría de los casos se presentan ambos efectos conjuntamente, tal y como ha podido ser comprobado por propios ensayos con un gran número de absorbentes y agentes auxiliares de la filtración.

Esto se explica fácilmente mediante la observación de que, en estos absorbentes, el sulfuro de metal pesado aparentemente "absorbido" en la mayoría de los casos se puede retirar relativamente fácil por lavado, es decir, por un suave enjuagado con agua, es decir, que no existe ninguna unión sólida; el agente auxiliar de filtración sirve sólo como filtro fino.

Sorprendentemente se ha descubierto ahora que con ayuda de polímeros ionógenos o combinaciones de polímeros ionógenos se logran aglomerar los sulfuros de metal pesado, tales como sulfuro de mercurio, sulfuro de cobre y sulfuro de molibdeno en suspensiones acuosas ácidas a copos bastos que son tan estables que, preferentemente de agregar agentes auxiliares de filtración, permiten una eliminación total de los sulfuros por filtración con un buen rendimiento filtrador. Las cantidades de polímeros ionógenos necesarios para lograr este efecto, referido a la cantidad de solución o bien de agua residual, se encuentran en la zona de pocos ppm. Sorprendentemente se pueden emplear con éxito estas combinaciones de polímeros también en ácidos fuertes, por ejemplo, en ácido sulfúrico hasta un 50 % y a temperaturas de, por ejemplo, hasta 100°C.

Como agente auxiliar para los sulfuros de metal pesado coagulantes se pueden emplear, por ejemplo, carbones activos, materiales de celulosa, tierra de infusorios, óxidos de aluminio,

polvo de lignito, kok de lignito y otros medios permeables.

5 La mezcla de sulfuro de metal pesado coagulado y, en caso dado, agente auxiliar de filtración se puede aislar con una prensa de filtrado dotada de tela. Una filtración especial-
mente favorable desde el punto de vista técnico con respecto a la recuperación de los metales pesados es la separación por
10 filtración continua de la mezcla de poco agente auxiliar de filtración y sulfuro de metal pesado coagulado a través de un filtro giratorio con una capa precoat aplicada de agente auxi-
liar de filtración puro. Aquí se retira con un rascador siempre la capa de sulfuro de metal pesado y poco agente de filtración recuperándose un sulfuro de metal pesado relativamente concen-
15 trado; además el rendimiento de filtración se mantiene especial-
mente alto por la constante liberación de una superficie de buena permeabilidad, lo que desarrolla muy favorablemente la economía de la filtración.

Los polímeros ionógenos forman en los sistemas acu-
sos ácidos unos copos, que ligan los sulfuros de metal pesado.

20 Se pueden emplear, por ejemplo, polímeros catión-
y anión-activos orgánicos, tal y como se describen en Encyclope-
dia of Polymer Science and Technology Vol. 7, páginas 64 y si-
guientes (Interscience Publishers New York-London-Sydney), pero preferentemente combinaciones de polímeros catión y anión-acti-
vos.

25 La obtención de los polímeros empleados para la coa-
gulación del sulfuro de metal pesado se efectúa según métodos conocidos por la literatura y que se describen especialmente en la siguiente literatura:

Polímeros aniónicos:

30 Bull. Soc. chim. France (5) 22, 485 (1955), Journ. Polym.

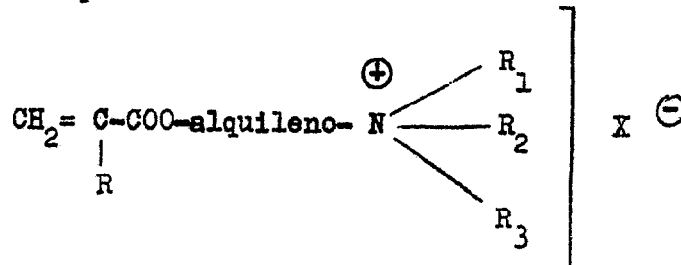
Science 10, 379 (1953), Trans.AIME 217, 364 (1960), Tappi 44 (9), 156 A (1961), US-PS 3 714 136, DT-OS 2 135 742, Journ. Polym. Science 54, 411 (1961).

Polímeros catiónicos:

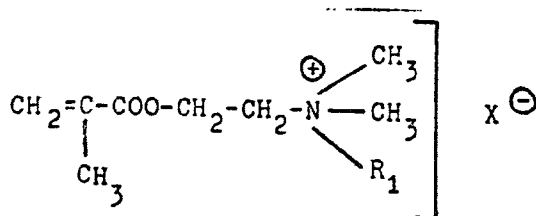
5 DT-OS 2 255 391, Amer. Chem. Soc. 74, 2027 (1952), US-PS 2 471 959, US-PS 2 744 886, Ind. and Engng. Chem. 48, 2132 (1956), US-PS 3 323 979, DT-OS 2 156 858, DT-OS 2 345 922, GB-PS 829 696, US-PS 2 591 573, Journ. Prakt. Chem. 159, 193 (1944), Journ. Prakt. Chem. 6, 289 (1958), Journ. Org. Chem. 9, 125 (1944).
10

Como ejemplos sean mencionados: las sustancias de la clase de los compuestos de los homo- o copolímeros de vinilo con grupos catiónicos, así como polietileniminas y derivados, de éstos, por otra parte, los compuestos homo- y copolímeros con grupos aniónicos.
15

Como polímeros de vinilo con grupo catión-activo son de mencionar las piridinas de polivinilo y, en especial, los derivados polímeros del ácido (met)acrílico o del estireno con grupos amino o grupos amonio, tales como poliaminometilestirenos o poliacrilatos conteniendo grupos amino o amonio, preferente-
20 mente, sin embargo, los homo- o copolímeros de los derivados del ácido acrílico o ácido metacrílico con grupos amonio cuaternarios, especialmente los polímeros a base de ésteres alquílicos de trialquilamonio del ácido acrílico o metacrílico, también
25 los polímeros generales, que se han de considerar como homo- o copolímeros del tipo



5 donde R significa H o CH₃ y R₁, R₂, R₃, independientes entre sí, significan H o alquilo, especialmente CH₃, C₂H₅, C₃H₇, alquilenos, un resto alquilenos conteniendo dos a cinco átomos de carbono y X[⊖] un grupo aniónico, tal como Cl[⊖], Br[⊖], CH₃SO₄[⊖], HSO₄[⊖] o SO₄^{2⊖}. Preferentemente entran en consideración los homopolímeros de los siguientes compuestos:



especialmente aquéllos donde R₁ significa CH₃ y X[⊖] tiene el significado arriba indicado.

10 Los pesos moleculares de los polímeros de vinilo catión-activos arriba descritos se encuentran entre 20.000 hasta 300.000, preferentemente entre 40.000 hasta 100.000.

15 También se pueden emplear ventajosamente los copolímeros de acrilamida y dimetilaminoetilmetacrilato, tal y como se describen en la publicación alemana DOS 2 255 391, así como las bases de Mannich que se obtienen de ellos por reacción con formaldehído y dimetilamina, asimismo los copolímeros que además contienen ácido acrílico. Los pesos moleculares pueden ascender hasta 20 millones.

20 Como polímeros de vinilo con grupos anión-activos sean mencionados como ejemplo: los polímeros de vinilo con grupos carboxilo y/o grupos ácido sulfónico, tales como los homo- o copolímeros del ácido (met)acrílico o de los ácidos estirenosulfónicos.

5

Con preferencia se emplean los copolímeros ácido acrílico-acrilamida, o bien los copolímeros ácido metacrílico-metacrilamida, o bien los correspondientes copolímeros mixtos con otros monómeros de vinilo. Los pesos moleculares de los polímeros o bien copolímeros anión-activos mencionados se encuentran en unos 300.000 hasta 12.000.000, preferentemente entre 2.000.000 y 10.000.000.

10

Los polímeros catiónicos y aniónicos se emplean, referido a la cantidad de las aguas residuales a desmetalizar en una cantidad total de 1 a 100 ppm ($\hat{=}$ 1 hasta 100 g/m³), preferentemente, sin embargo, entre 10 y 50 ppm.

15

La proporción en peso de los polímeros catiónicos y los polímeros aniónicos en las mezclas a emplear preferentemente de polímeros catiónicos y aniónicos se encuentra, por lo general, entre 5 : 1 y 1 : 5 según el número de los grupos catiónicos y aniónicos por macromolécula, se encuentra, sin embargo, preferentemente, en la zona entre 1 : 1 y 5 : 1.

20

La proporción en peso entre polímero y sulfuro de metal puede oscilar entre amplios límites. Por lo general se encuentra en 1 : 2 hasta 1 : 200.

25

Para lograr la eficacia total de los agentes de floculación deberá efectuarse la precipitación de los sulfuros de metal pesado en la zona ácida en un pH < 2, preferentemente, sin embargo, por debajo de 1. Las concentraciones de ácido mineral pueden oscilar en amplios límites entre 0,1 % hasta 50 %.

Los contenidos en metal pesado de los sistemas acuosos ácidos que entran en consideración, por ejemplo, las aguas residuales de los colorantes y de sus productos previos pueden oscilar en los límites entre 5 y 10.000 ppm.

La precipitación de sulfuro de metal pesado se puede realizar, según el medio y el donador de sulfuro de hidrógeno a 20-150°C, preferentemente, sin embargo, entre 60 y 120°C.

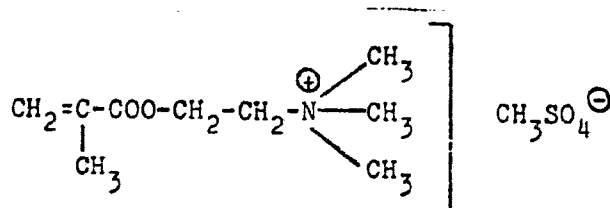
5 Mediante el procedimiento de la presente invención se logra en forma sencilla reducir los contenidos de metal pesado en los sistemas acuosos, especialmente en la síntesis de colorantes a base de sulfuración de antraquinona en presencia de catalizadores de mercurio, el contenido en mercurio a valores de aproximadamente 1 ppm y menos.

10 Ejemplo 1

A 1000 l de una lejía madre acuosa, fuertemente ácida, (pH < 1), tal y como se obtiene, por ejemplo, después de la reacción de ácido 1-amino-4-bromoantraquinon-2-sulfónico (ácido bromamínico) con 4-aminoacetanilida y cuyo contenido en 15 iones de cobre debido al empleo de un catalizador de sal cúprica asciende entre 1000 hasta 1300 ppm, se agrega a 70°C en el transcurso de unos 30 minutos una solución de 5,5 kg de sulfuro sódico en escamas ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$; 60 % Na_2S) en 25 l de agua. Se agregan 2,5 kg de carbón activo para aclarar el color y se 20 sigue agitando durante 1 hora. A la temperatura de arriba se agregan consecutivamente cada vez 0,5 l de la solución acuosa al 0,5 % de dos componentes de agente de floculación de la siguiente composición:

25 a) Copolímero de acrilamida y ácido acrílico en proporción molar de 2 : 1, peso molecular 5.000.000 hasta 10.000.000

b) Homopolímero del compuesto de fórmula



peso molecular 60.000 hasta 80.000.

La cantidad de componente de agente de floculación
adicionada en cada caso asciende a 2,5 ppm, referido a la canti-
dad de la lejía madre. Después de seguir agitando brevemente
5 se clarifica la lejía madre que contiene sulfuro de cobre a
través de una capa doble de papel filtrante normal, por ejemplo,
Nr . BF de la firma Schleicher und Schüll, o a través de una
capa doble de una tela de filtración de polipropileno fijamente
tensada (urdimbre 22 hilos/cm, NM 28/2, trama 13 hilos/cm,
10 NM 28/2, peso 275 g/m²), por ejemplo, en una prensa de filtrado.

El filtrado de lejía madre tratado de esta manera
contiene menos de 1 ppm de cobre.

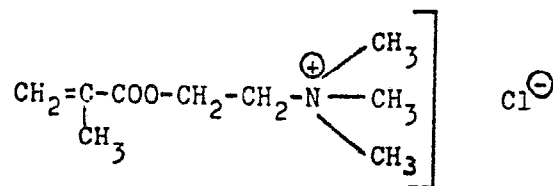
Un resultado igual se obtiene si el precipitado del
sulfuro de cobre y del aditivo de agente de floculación se efec-
15 túa entre 90 y 95°C.

Ejemplo 2

A 1000 l de una lejía madre acuosa, fuertemente ácida
(ácido clorhídrico del 1 al 5 %), tal y como se obtiene en la
obtención de ftalocianina de cobre, con un contenido en metal
20 pesado de 2000 hasta 2500 ppm de cobre y unos 100 ppm de molib-
deno en forma disuelta, se le agregan 15,7 l de una solución
industrial al 18 % de sulfuro de hidrógeno sódico (NaSH),
d = 1,25, en el transcurso de 30 minutos a 70-75°C. Se sigue
agitando durante 1 hora y después se agregan a 70-75°C consecu-
25 tivamente cada vez 0,5 l de las soluciones acuosas de agentes
de floculación, que en cada caso contienen 0,5 % de los componen-
tes, esto significa cada vez 2,5 ppm de sustancia de agente de
floculación, referido a la cantidad de la lejía madre, de la si-
guiente composición:

a) Copolímero de acrilamida y ácido acrílico en proporción molar 2 : 1, peso molecular 5.000.000 hasta 10.000.000 así como

b) Homopolímero del compuesto de fórmula



5 del peso molecular 60.000 hasta 80.000.

Después de la adición de los componentes de agente de floculación se observa en el precipitado sulfuro de los metales pesados una destacada conglomeración. Después de filtrar la suspensión a través de una capa doble de papel filtrador normal muy adosado, por ejemplo, número BF de la Fa. Schleicher y Schüll, contiene el filtrado menos de 1 ppm de cobre y menos de 2 ppm de molibdeno.

10 En lugar de a través de un filtro de papel se puede efectuar la filtración también a través de un filtro giratorio precoat, que está revestido de una capa de 50 mm de espesor de tierra de infusorios.

15 El mismo resultado se logra si en lugar de la solución industrial de hidrógenosulfuro sódico se emplea una solución de 9,2 kg de sulfuro sódico (contenido en Na_2S 60 %) y 2,1 kg de azufre sublimado, es decir, una solución de disulfuro sodico (Na_2S_2) en 90 l de agua para la precipitación de los iones de metal.

20 Ejemplo 3

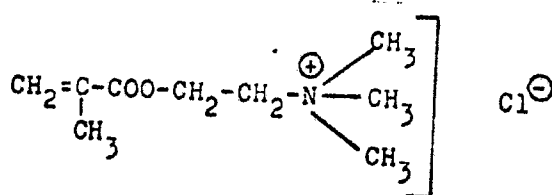
A 1000 l de una lejía madre acuosa, fuertemente ácida

con un contenido en ácido clorhídrico de un 10 hasta 20 % y un contenido en cobre de 4000 hasta 5000 ppm, tal y como se obtiene, por ejemplo, en los productos que se obtienen por introducción de cloro según la reacción de Sandmeyer, se agregan a 70°C

5 1 kg de carbón activo y después en el transcurso de unos 30 minutos 32 l de una solución industrial de hidrógenosulfuro sódico al 18 % (d = 1,25) o una solución de 16,6 kg de sulfuro sódico (en escamas, contenido en Na₂S 60 %) en 83 l de agua. Después de seguir agitando durante 1 hora se agrega una combinación de
10 agentes de floculación agregando consecutivamente cada vez 0,5 l de una solución al 0,5 % de los siguientes agentes de floculación:

a) Copolímero de acrilamida y ácido acrílico en proporción molar 2 : 1, peso molecular 5.000.000 hasta 10.000.000

15 b) Homopolímero del compuesto de fórmula



Peso molecular 60.000 hasta 80.000.

20 Por filtración de la suspensión después de agitar brevemente a través de una capa doble de papel filtrante normal, por ejemplo, Nr. BF de la firma Schleicher y Schüll o tela de filtración de polipropileno fijamente tensada (características véase el ejemplo 1) en una prensa de filtración se obtiene un filtrado cuyo contenido en cobre es inferior a 1 ppm.

Ejemplo 4

5 A 1000 l de una lejía madre fuertemente ácida, que se
obtiene en el transcurso de la elaboración de antrimidias
(obtención por condensación según Ullmann de α -halógeno-
con α -aminoantraquinonas) con un contenido en cobre de 900
hasta 1000 ppm se vierte lentamente a 70°C 5,9 l de solución
industrial al 18 % de hidrógenosulfuro sódico o una solución
10 da 3,1 kg de sulfuro sódico (en escamas, $\text{Na}_2\text{S} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$) en 15 l
de agua. Se agregan 2 kg de carbón activo y se sigue agitando
durante 1 hora.

15 El sulfuro de cobre precipitado se liga ahora mediante
adición de 2,5 l de una solución al 0,1 % de un agente de floccu-
lación, que representa un copolímero de ácido acrílico en pro-
porción molar de 2 : 1 con el peso molecular 5.000.000 hasta
10.000.000 y 2,5 l de una solución al 0,5 % de un agente de flo-
culación, que representa un polímero de cloruro de trimetilamo-
nioetilmacetato del peso molecular 60.000 hasta 80.000.
Después de agitar brevemente y filtrar a través de un papel
filtrador normal doble o una tela de filtro de polipropileno
20 doble fijamente tensada (características véase ejemplo 1), por
ejemplo, en una prensa de filtrado se obtiene un filtrado con
un contenido en cobre de <1 ppm.

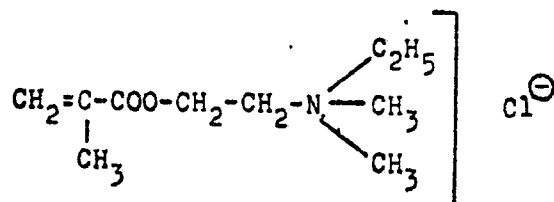
Ejemplo 5

25 A 1000 l de una lejía madre acuosa, fuertemente ácida,
de la obtención de ftalocianina de cobre con un contenido en me-
tal pesado de 2000 ppm de cobre y 100 ppm de molibdeno se intro-
ducen a 80-90°C 4,2 kg de pentasulfuro de fósforo (P_2S_5). Para
completar la hidrólisis del pentasulfuro de fósforo y de la pre-
cipitación del sulfuro de metal pesado se sigue agitando duran-
30 te 1 a 2 horas, se agregan entonces 2 l de una solución al 0,1 %

de un agente de floculación, que se ha de considerar un copolí-
mero de acrilamida y ácido acrílico en proporción molar de 6 : 4
del peso molecular 5.000.000 hasta 10.000.000, esto es, 2 ppm
de agente de floculación, referido a la lejía madre, así como
5 2 l de una solución al 0,5 % de un agente de floculación, es
decir, 10 ppm, que se ha de considerar como polímero del hidró-
genosulfato de trimetilamonimetacrilato del peso molecular
60.000 hasta 80.000. Después de seguir agitando brevemente se
separa por succión la mezcla de sulfuro de metal pesado aglome-
10 rada con ayuda del agente de floculación y se filtra después de
agregar 2 kg de carbón activo o celita a través de un papel de
filtración normal doble herméticamente cerrante o una tela fil-
tradora de polipropileno doble, fijamente tensada (característi-
cas véase el ejemplo 1), y se obtiene un filtrado con un conte-
15 nido en metal pesado inferior a 1 ppm de cobre y menos de 2 ppm
de molibdeno.

Ejemplo 6

A 1000 l de una lejía madre acuosa, fuertemente ácida,
tal y como se obtiene después de la reacción de ácido 1-amino-4-
20 bromo-antraquinon-2-sulfónico con N-(4-amino-bencil)-N,N-dime-
tilamina con un contenido en metal de 900 - 2000 ppm de cobre,
se agregan a 70-80°C lentamente 5,9 l de solución industrial
al 18,5 % de hidrógenosulfuro sódico, (d = 1,25), y 2 kg de
carbón activo. Después de seguir agitando durante 1 hora se
25 agregan 2,5 l de la solución acuosa al 0,1 % de un copolímero
de acrilamida y ácido acrílico en proporción molar 3 : 5 con el
peso molecular 5.000.000 hasta 10.000.000 y 0,5 l de la solu-
ción acuosa al 0,1 % de un homopolímero del compuesto de fórmu-
la

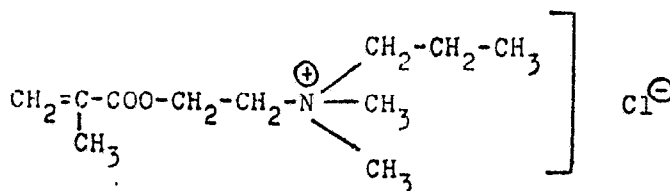


con el peso molecular 70.000 hasta 100.000.

Separando por succión el aglomerado de sulfuro de cobre después de una breve agitación ulterior a través de un papel filtrador doble, por ejemplo, Nr. BF de la firma Schleicher y Schüll o a través de una tela filtradora de dralon herméticamente tensada, que está recubierta de una capa de 2 mm de espesor de carbón activo, presenta el filtrado un contenido en cobre inferior a 1 ppm.

Ejemplo 7

A 1000 l de una lejía madre acuosa, fuertemente ácida, tal y como se obtiene, por ejemplo, después de la reacción de ácido 1-amino-4-bromoantraquinon-2-sulfónico con ácido 2,6-diamino-tolueno-5-sulfónico con un contenido en cobre de 200 a 300 ppm, se agregan 2 kg de carbón activo para aclarar el color. A 70-80°C se introducen en el transcurso de unos 30 minutos 2,5 kg de sulfuro sódico (en escamas, 60 % de Na₂S) en 12,5 l de agua ó 4,7 l de una solución industrial al 18 % de hidrógenosulfuro sódico (d = 1,25). Se introducen entonces consecutivamente 1 l de la solución acuosa al 0,2 % de un agente de floculación, que se puede describir como un copolímero de acrilamida y ácido acrílico en proporción 2 : 1 con el peso molecular 5.000.000 a 10.000.000 y 0,5 l de la solución acuosa al 0,5 % de un agente de floculación, que se puede considerar como polímero del siguiente compuesto

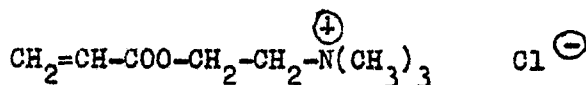


del peso molecular 40.000 hasta 60.000.

Después de separar por filtración el aglomerado de sulfuro de cobre en una de las formas descritas en los ejemplos anteriores contiene el filtrado menos de 1 ppm de cobre.

Ejemplo 3

A 1000 l de una lejía madre acuosa, fuertemente ácida, tal y como se obtiene después de la reacción de ácido 1-amino-4-bromoantraquinon-2-sulfónico con p-anisidina con un contenido en cobre de 500 ppm, se agregan a 70-75°C 2,1 kg de sulfuro sódico (Na₂S . 3 H₂O), disueltos en 10 l de agua. Para descolorar el caldo de colorante se agregan aún 2 kg de carbón activo y se sigue agitando durante 1 hora a 70°C. Antes de la filtración se le agregan a la suspensión de sulfuro de cobre 2,5 l de la solución acuosa al 0,1 % de un agente de floculación, que es un copolímero de acrilamida y ácido acrílico en proporción molar de 2 : 1 con el peso molecular 5.000.000 hasta 10.000.000, así como 0,5 l de la solución acuosa al 0,5 % de un homopolímero del compuesto de fórmula



del peso molecular 40.000 hasta 60.000.

La filtración del sulfuro de cobre conglomerado a través de capas de filtración como descritas en los ejemplos ante-

riores se obtiene un filtrado con un contenido en cobre inferior a 1 ppm.

Ejemplos 9 hasta 14

5 Al mismo contenido en cobre de los filtrados (< 1 ppm) se llega si en el ejemplo 1 en lugar de la combinación de agente de floculación allí mencionada de componente catiónico y aniónico se emplean las combinaciones mencionadas en la tabla 1, donde la indicación del componente de floculación se refiere en ppm a la cantidad de la lejía madre que contiene el metal pesado.

Tabla 1

Ejem plo Nº.	ppm	Componente catiónico Polímero de	Peso mole- cular	ppm	Componente aniónico Copolímero de	Propor- ción molar	Peso mole- cular
9	12.5	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{COO}-\text{CH}_2-\overset{\oplus}{\text{CH}_2}-\text{N}(\text{CH}_3)_3$ HSCl_4	60-80,000	2.5	Acrilamida- ácido acrílico	2 : 1	5-10 mill
10	5.0	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{COO}-\text{CH}_2-\overset{\oplus}{\text{CH}_2}-\text{N}(\text{CH}_3)_3$ Cl^\ominus	60-80,000	2.5	Acrilamida- ácido acrílico	3 : 5	5-10 mill
11	4.0	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HCl}$	60-80,000	4	Acrilamida- ácido acrílico	1 : 1	10-12 mill.
12	7.0	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ Cl^\ominus	80-100,000	3.5	Acrilamida- ácido acrílico	3 : 1	5-10 mill
13	10.0	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-\overset{\oplus}{\text{CH}_2}-\text{N}(\text{CH}_3)_3$ Cl^\ominus	40-60,000	2.5	Acrilamida- ácido acrílico	2 : 1	5-10 mill
14	10.0	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{COO}-\text{CH}_2-\overset{\oplus}{\text{CH}_2}-\text{N}(\text{CH}_3)_3$ Cl^\ominus	60-80,000	10.0	Acrilamida- ácido acrílico	3 : 5	1-3 mill

Tabla 1

Ejem plo Nº.	ppm	Componente catiónico Polímero de	Peso mole- cular	ppm	Com Cop
9	12.5	$\begin{array}{c} \oplus \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ HSCl_4^\ominus	60-80,000	2.5	Acri- ácido
10	5.0	$\begin{array}{c} \oplus \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ Cl^\ominus	60-80,000	2.5	Acri- ácido
11	4.0	$\begin{array}{c} \oplus \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $\cdot \text{HCl}$	60-80,000	4	Acri- ácido
12	7.0	$\begin{array}{c} \oplus \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ Cl^\ominus	80-100,000	3.5	Acri- ácido
13	10.0	$\begin{array}{c} \oplus \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ Cl^\ominus	40-60,000	2.5	Acri- ácido
14	10.0	$\begin{array}{c} \oplus \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ Cl^\ominus	60-80,000	10.0	Acri- ácido

	Componente aniónico Copolímero de	Propor- ción molar	Peso mole- cular
5	Acrilamida- ácido acrílico	2 : 1	5-10 mill
5	Acrilamida- ácido acrílico	3 : 5	5-10 mill
	Acrilamida- ácido acrílico	1 : 1	10-12 mill.
5	Acrilamida- ácido acrílico	3 : 1	5-10 mill.
5	Acrilamida- ácido acrílico	2 : 1	5-10 mill
0	Acrilamida- ácido acrílico	3 : 5	1-3 mill

Ejemplo 15

Una solución acuosa de ácido antraquinon-1-sulfónico con un contenido de aproximadamente un 10 % de ácido antraquinon-1-sulfónico y un 20 % de ácido sulfúrico así como aproximadamente 100 ppm de Hg en forma de HgS se mezcla con 0,2 kg de tierra de infusorios (por ejemplo, Celite 535 de la firma Johns-Manville) por m³.

La corriente de la suspensión que fluye hacia el filtro giratorio se mezcla a una temperatura de 80-90°C en forma continua primero con 20 l por m³ de suspensión de una solución acuosa al 0,1 % de un copolímero de un 70 % de acrilamida y 30 % de ácido acrílico con un peso molecular de 5 a 10 millones; pocos segundos después se mezcla en forma continua asimismo con 20 l por m³ de suspensión de una solución acuosa al 0,1 % de un cloruro o sulfato de éster etílico de ácido metacriltrimetilamónico con un peso molecular de 40.000 a 60.000. La suspensión caliente así obtenida se filtra en forma continua a través de un filtro giratorio con una capa de precoat de 20 a 80 mm de espesor de tierra de infusorios (por ejemplo, Celite 535); el filtrado contiene 1 ppm de Hg o menos. La capa de celite y HgS se lava sobre el filtro con agua, preferentemente agua caliente, hasta estar casi libre de ácido y se extrae en forma continua con un rascador. La mezcla rascada pasa a la recuperación del mercurio.

La velocidad de filtración asciende a unos 1,5 m³/m² .

h.

Ejemplo 16

Solución de ácido tióico (ácido antraquinon-1,5-disulfónico) con un contenido de aproximadamente un 20 % de ácido tióico y un 3 a 4 % de ácido sulfúrico así como 2000 has-

ta 2500 ppm de Hg en forma de HgS se mezcla con unos 4 kg de tierra de infusorios por m³ (por ejemplo, Celite 545 de la firma Johns-Manville).

5 A la corriente de la suspensión que fluye hacia el filtro giratorio se le agregan a una temperatura de 70-80°C en forma continua primeramente unos 20 l por m³ de suspensión de una solución acuosa al 0,1 % de un copolímero de un 70 % de acrilamida y un 30 % de ácido acrílico con un peso molecular de 5 a 10 millones; unos 20 segundos más tarde se agregan adicionalmente 20 l por m³ de suspensión de una solución acuosa al 0,1 % de un cloruro o sulfato de éster de trimetilamonio-etilo de ácido metacrílico con un peso molecular de 40.000 hasta 60.000. La suspensión así obtenida se filtra en forma continua a través de un filtro giratorio con una capa precoat de tierra de infusorios de 20 a 80 mm de espesor; el filtrado contiene 0,06 a 0,24 ppm de Hg. La capa filtrada se lava sobre el filtro con agua, preferentemente agua caliente, casi libre de ácido y se retira en forma continua con un rascador. La mezcla así obtenida de tierra de infusorios y HgS se conduce a la recuperación del mercurio.

10

15

20

La velocidad de filtración asciende aproximadamente a 1 m³/m².h.

Ejemplo 17

25 Una solución de ácido azínico (ácido antraquinon-1,8-disulfónico) con un contenido de aproximadamente un 6 % de ácido azínico y un 8 % de otros ácidos antraquinondisulfónicos así como un 30-40 % de ácido sulfúrico y unos 1500 hasta 2000 ppm de Hg en forma de HgS se mezcla con 3 a 4 kg de tierra de infusorios (por ejemplo, Celite 535 de la firma Johns-Manville) por

m³.

5 A la corriente de la suspensión que fluye hacia el filtro giratorio se le mezclan a una temperatura de 85-95°C en forma continua primeramente 20 l (por m³ de suspensión) de una solución acuosa al 0,1 % de un copolímero de un 70 % de acrilamida y 30 % de ácido acrílico con un peso molecular de 5 a 10 millones; unos 20 segundos más tarde se agregan en forma continua adicionalmente 20 l (por m³ de suspensión) de una solución acuosa al 0,1 % de un cloruro o sulfato polímero de éster de etilo de trimetilamonio de ácido metacrílico con un peso molecular de 40.000 hasta 60.000. La suspensión así obtenida se filtra, tal y como se describe en el ejemplo 15 y 16. El filtrado contiene aún 0,2 a 0,8 ppm de Hg.

La velocidad de filtración asciende a unos 1,2 m³/m².h.

15 Ejemplos 18 a 56

Una solución azínica de la misma composición como en el ejemplo 17 se trató empleando distintas combinaciones de polímeros y empleando distintos agentes auxiliares de filtración como descrito en el ejemplo 17.

20 En la tabla a continuación se han representado las sustancias empleadas y los resultados logrados.

Demostó ser conveniente agregar, primeramente, a la solución el polímero aniónico, y después el polímero catiónico.

25 La composición de los polímeros figura en la tabla 3.

Tabla 2

Polímeros

Ejem- plo Nr.	anió- nicos Clase	Canti- dad (g/m ³)	Clase	cati ^o nicos Cantidad (g/m ³)	Contenido en H ₂ O de la solución filtrada (ppm)
18	I	20	III	20	0,8
19	I	20	IV	20	0,9
20	I	20	V	20	0,5
21	VII	60	II	60	1,5
22	VI	40	II	40	1,5
23	I	40	XIII	40	1,1
24	I	40	XIV	40	1,0
25	I	40	VIII	40	0,8
26	I	40	XXII	40	0,5
27	I	40	XXIII	40	0,5
28	XI	20	II	20	0,7
29	IX	20	II	20	0,7
30	X	20	II	20	1,2
31	XV	20	II	20	0,8
32	XII	20	II	20	0,6
33	XVIII	20	II	20	0,8
34	XIX	20	II	20	1,1
35	XX	20	II	20	0,5
36	XXI	20	II	20	0,5
37	IX	20	XXII	20	0,7
38	XII	20	XXII	20	0,5
39	IX	20	XXIII	20	1,0
40	XII	20	XXIII	20	0,9
41	XX	20	XXIII	20	0,8
42	XVII	20	II	20	1,5

Ejem- plo Nr.	Polímeros				Contenido en Hg de la solución filtrada (ppm)
	anió- nicos Clase	Canti- dad (g/m ³)	Clase	cati- óni- cos Cantidad (g/m ³)	
43	I	20	XVI	20	0,9
44	XX	20	XXII	20	0,8
45	XXI	20	XXII	20	0,8
46	XVIII	20	XXII	20	0,8
47	XIX	20	XXII	20	0,6
48	X	20	XXII	20	0,5
49	XI	20	XXII	20	0,4
50	XV	20	XXII	20	0,4
51	XX	20	XXIII	20	0,5
52	XXI	20	XXIII	20	0,7
53	XVIII	20	XXIII	20	0,6
54	X	20	XXIII	20	1,2
55	XI	20	XXIII	20	0,9
56	XV	20	XXIII	20	0,8

Tabla 3

Composición de los polímeros

Nr.	Composición	Peso molecular
I	Acrilamida/ácido acrílico 70:30	5-10 Mill.
II	Cloruro de etilmetacrilato de trimetilamonio	50.000
III	Cloruro de etilacrilato de trimetilamonio	50.000
IV	Cloruro de etilmetacrilato de trimetilamonio	2 Mill.
V	Sulfato de metilestireno de 4-trimetilamonio	> 10 Mill.
VI	Acido poliestirenosulfónico	20.000
VII	Acido poliestirenosulfónico	800.000
VIII	Poli(etil)enimina	20.000
IX	Acrilamida	unos 5 Mill.
X	Acido acrílico	unos 5 Mill.
XI	Acrilamida/ácido acrílico 50 : 50	unos 5 Mill.
XII	Acido acrílico/metacrilato de dimetilaminoetilo 50 : 50	unos 1 Mill.
XIII	Metacrilato de dimetilaminoetilo	unos 2 Mill.
XIV	Acrilamida/metacrilato de dimetilaminoetilo 50 : 50	unos 2 Mill.
XV	Acrilamida/metacrilato de dimetilaminoetilo 90 : 10	unos 1 Mill.
XVI	Producto de condensación de diciandiamida/formaldehído/sulfato amónico	?
XVII	Acido metacrílico/acrilato de butilo 40 : 60	0,5 - 1 Mill.
XVIII	Acrilamida/ácido acrílico 72 : 28	1 - 5 Mill.
XIX	Acrilamida/ácido acrílico 88 : 12	1 - 5 Mill.
XX	Acrilamida/ácido metacrílico 88 : 12	1 - 5 Mill.
XXI	Acrilamida/ácido metacrílico 96 : 4	1 - 5 Mill.

Nr.	Composición	Peso molecular
XXII	Acrilamida/metacrilato de dimetilaminoetilo 80 : 20	10 - 15 Mill.
XXIII	Base de Mannich de acrilamida/metacrilato de dimetilaminoetilo 80 : 20 con dimetilamina y formaldehído	15 - 20 Mill.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la eliminación de sulfuros de metal pesado de sistemas acuosos diluidos, caracterizado porque se agregan polímeros ionógenos y a continuación se filtra.

5

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como polímeros ionógenos se agregan polímeros hidrosolubles con grupos catiónicos o aniónicos o combinaciones de tales polímeros.

10

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque como polímeros catiónicos se emplean polietileniminas y sus derivados o polímeros de vinilo, especialmente homo- o copolímeros de los derivados del ácido acrílico o ácido metacrílico con grupos amónicos cuaternarios o grupos amino terciarios y pesos moleculares entre 20.000 y 10 millones.

15

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque como polímeros con grupos aniónicos se emplean homo- o copolímeros del ácido acrílico o ácido metacrílico, especialmente los copolímeros con acrilamida o metacrilamida o los homo- o copolímeros de ácido estirenosulfónico, ascendiendo los pesos moleculares de los polímeros entre unos 200.000 hasta 20 millones.

20

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque como polímeros ionógenos se emplean mezclas de

25

- a) homo- y copolímeros de derivados del ácido acrílico o ácido metacrílico con grupos amonio cuaternarios y
- b) homo- o copolímeros del ácido acrílico o ácido metacrílico, especialmente copolímeros con acrilamida o metacrilamida.

30

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque la proporción en peso entre a y b es de 5 : 1 has-

ta 1 : 5.

7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se agregan los polímeros a temperaturas entre 20 y 150°C, preferentemente entre 60 y 120°C y valores pH 2.

5 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se emplean hasta 0,01 partes en peso de polímero iónico por parte en peso de sulfuro de metal pesado.

10 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque adicionalmente se emplean agentes auxiliares de filtración.

10.- Procedimiento para la eliminación de sulfuros de metal pesado de sistemas acuosos diluidos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15 Esta Memoria consta de 26 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

GOMEZ ACEBO Y MODEI

Ap. Firmado: L. Goetz Forstner

