

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



10 ES	11	NUMERO	451331	10 AI
	21			
	22	FECHA DE PRESENTACION	8-9-76	

PATENTE DE INVENCION

P.- 63.916
30 689 K

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
P 25 58 115.1	23-12-75	Rep. Fed. Alemana

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	COIB; C22B	

54 TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE SELENIO Y MERCURIO A PARTIR DE PRODUCTOS INTERMEDIOS, SECUNDARIOS Y RESIDUALES DE INSTALACIONES METALURGICAS"

71 SOLICITANTE (S)
PREUSSAG AKTIENGESELLSCHAFT - METALL

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Rammelsberger Strasse 2, D-3380 Goslar, República Federal Alemana.

72 INVENTOR (ES)
Günter Heyer.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ

5 El invento concierne a un procedimiento para la obtención de selenio y mercurio a partir de productos intermedios, secundarios y residuales de instalaciones metalúrgicas, especialmente a partir de un lodo que resulta en la purificación del gas de tostación procedente de la tostación de concentrados de zinc.

10' Mientras que la parte predominante del mercurio procede de minerales naturales con contenido de mercurio, el selenio, exceptuando algunos minerales raros, se encuentra en minerales naturales sólo en concentración extremadamente pequeña. Por lo tanto, en el caso de la obtención de selenio pasan a emplearse en lo esencial productos intermedios, secundarios y residuales de instalaciones metalúrgicas, en los cuales el selenio ya se presenta enriquecido en concentraciones más altas. Principalmente, en estos materiales de 15 partida el selenio y el mercurio aparecen combinados en forma de seleniuro de mercurio, pero en parte también se presentan en forma elemental.

20 Ya se conocen procedimientos para la obtención de selenio a partir de productos intermedios de instalaciones metalúrgicas, a partir de las memorias de patente alemanas 656.100 y 1.201.069, de las memorias de publicación alemanas 2.053.334 y 2.406.119, de la memoria de patente japonesa 2455/56, de la memoria de patente soviética 174.794, de 25 la memoria de patente de los Estados Unidos 3.288.561, así como del artículo de S. Löschau, Erzmetall 12, 1959, 21. Estos procedimientos consisten en lo esencial en

- 30
- (a) una tostación sulfatante;
 - (b) una tostación con carbonato de sodio o con óxidos o carbonatos de metales alcalinotérreos;

- (c) una disgregación alcalina o ácida a presión;
- (d) una fusión con hidróxidos de metales alcalinos con adición de agentes reductores; o
- (e) una cloración con cloro gaseoso a 300 hasta 500°C o en una masa fundida de cloruro de potasio/cloruro de sodio.

No obstante, los procedimientos conocidos tienen ciertas desventajas. Así, en los procedimientos según (c) y (d) resulta un selenio muy impurificado con mercurio. En los procedimientos según (a) y (e) se volatiliza una parte del mercurio y en el procedimiento según (b) debido a la adición de reactivos, que se combinan con el selenio al volatilizarse el mercurio, se reduce el contenido de selenio, relativamente alto, en los materiales de partida a un contenido menor, por lo que es antieconómica la obtención de selenio.

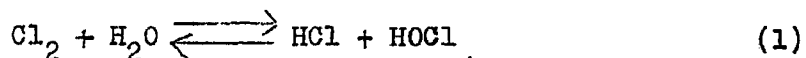
Por lo tanto, el invento está basado en la misión de desarrollar un procedimiento rentable para obtener selenio y mercurio mediante separación de ambos elementos a partir de productos intermedios, secundarios y residuales de instalaciones metalúrgicas, en el cual resulte un selenio casi exento de mercurio, al mismo tiempo que se obtenga mercurio por otro lado.

La solución de esta misión consiste en que el material de partida es suspendido en agua o en ácido clorhídrico diluido y se introduce cloro gaseoso en la suspensión acuosa hasta que el mercurio combinado con selenio y azufre así como el selenio combinado con mercurio y el selenio elemental hayan pasado a disolución, el mercurio es precipitado por alcalinización de la solución en forma de

óxido de mercurio, y después de filtración y acidificación el selenio es precipitado a partir del producto filtrado mediante agentes reductores.

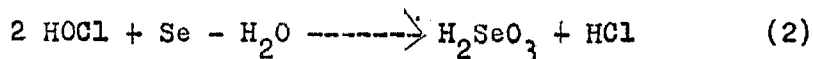
5 El ácido selénico que se forma al introducir el cloro gaseoso puede ser reducido poniendo en ebullición la solución. Además de ello, después de la alcalinización de la solución, se pueden añadir pequeñas cantidades de una solución de hidróxido amónico para precipitar el mercurio restante. Cantidades mayores de azufre elemental no perturban al trans-
10 curso del procedimiento.

La reacción fundamental del procedimiento de acuerdo con el invento para la disgregación de seleniuro de mercurio sulfuro de mercurio y selenio elemental como componentes principales de los materiales de partida, es la oxidación de
15 estos compuestos mediante el ácido hipocloroso que resulta a partir del cloro gaseoso y agua.

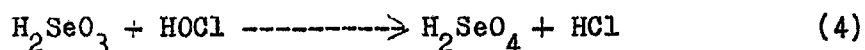


20 El ácido hipocloroso que se consume constantemente en la oxidación del selenio es reemplazado constantemente de acuerdo con la ecuación de equilibrio (1) a partir de cloro disuelto y agua.

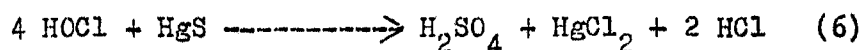
La oxidación de selenio y de seleniuro de mercurio dis-
25 curre, cuando se escoge un perfil adecuado de temperaturas, hasta la etapa del ácido selenioso, del siguiente modo:



5 En una reacción subsiguiente (4), el ácido selénico, que resulta en una pequeña porción, puede ser reducido de nuevo para formar ácido selenioso mediante puesta en ebullición de toda la solución de reacción, ya que existe a disposición suficiente cantidad de cloruro de hidrógeno disuelto como agente reductor.



15 Pequeñas porciones de sulfuro en el material de partida en forma de sulfuro de mercurio son oxidadas por ácido hipocloroso para formar sulfato, de acuerdo con la reacción (6).

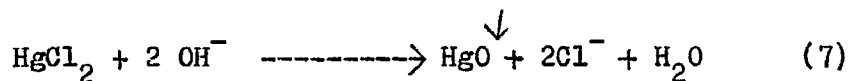


20 El azufre elemental, por el contrario, no es atacado por ácido hipocloroso en las condiciones de reacción escogidas hasta 50°C y queda en el residuo, igual que el mercurio elemental.

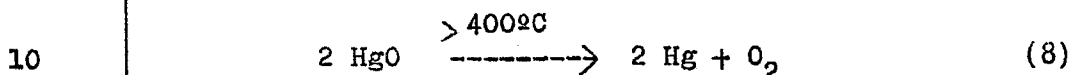
25 Después de la separación de las sustancias sólidas no disueltas, a la solución acuosa, que contiene principalmente cloruro de mercurio, cloruro de hidrógeno y ácido selenioso, se le añade una cantidad de hidróxido de metal alcalino equivalente al contenido de cloruro de hidrógeno y de mercurio. En este caso, de acuerdo con la reacción (7), precipita cuantitativamente óxido de mercurio divalente amarillo, que después de la separación y del lavado posterior

30

con agua contiene todavía sólo vestigios de iones cloruro.



5 El óxido de mercurio amarillo se descompone de acuerdo con la reacción (8), a temperaturas superiores a 400°C para formar oxígeno y mercurio elemental, que es condensado y separado.



Para precipitar el mercurio restante desde la solución que contiene ácido selenioso, se puede añadir eventualmente al medio alcalino algo de hidróxido de amonio, precipitando de acuerdo con la reacción (9) cloruro de diamercurio (divalente), que es un precipitado fusible y blanco.



20 El selenio es precipitado luego de modo usual en un medio de ácido clorhídrico con dióxido de azufre, hidrato de hidrazina o Rongalit R (formaldehidosulfoxilato de sodio).

25 El selenio obtenido de este modo posee un grado de pureza superior a 99% y un contenido de mercurio inferior a 20 ppm.

30 Dentro del marco de un experimento se suspendieron con agitación 100 g de material de partida con mercurio y selenio en 500 ml de agua y se introdujeron en la suspensión 40 g de cloro gaseoso en el transcurso de 25 minutos,

subiendo la temperatura a 42°C. El residuo no disuelto fue separado por filtración. Al producto filtrado se añadieron 250 ml de una solución al 22% de hidróxido de sodio, precipitando óxido de mercurio amarillo, que fue separado por filtración y secado; éste pesó 28,2 g. A continuación la solución fue mezclada con 1 ml de una solución al 10% de hidróxido de amonio. El precipitado blanco fue separado por filtración y secado; éste pesó 18 mg. El producto filtrado fue acidificado con 30 ml de ácido clorhídrico concentrado y fue mezclado a 50°C con 20 ml de solución al 80% de hidrato de hidrazina. El selenio rojo resultante fue transformado mediante puesta en ebullición de la solución en selenio negro, cuya cantidad era de 11,7 g de selenio bruto.

Análisis del material

de partida : 36 % de humedad
 39,4 % de Hg)
 19,27 % de Se } en el material seco

Análisis del óxido
de mercurio

: 85,7 % de Hg
 < 10 ppm de Cl⁻

Análisis del cloruro
de diamin-mercurio
(divalente)

: 73,7 % de Hg

Análisis del selenio
bruto

: 99,14 % de Se
 15 ppm de Hg

Balance

	<u>Material de partida</u>	<u>Rendimiento</u>	
	(g)	(g)	(%)
Hg	25,22	24,17	95,8
Se	12,33	11,6	94,1

-REIVINDICACIONES-

Los puntos de invención propia y nueva que se presenten 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:

5 1ª.- Procedimiento para la obtención de selenio y mercurio a partir de productos intermedios, secundarios y residuales de instalaciones metalúrgicas, caracterizado porque el material de partida es suspendido en agua o en ácido clorhídrico diluido y se introduce cloro gaseoso en
10 la suspensión acuosa hasta que el mercurio combinado con selenio y azufre y el selenio combinado con mercurio y el selenio elemental hayan pasado a disolución, porque el mercurio es precipitado en forma de óxido de mercurio por alcalinización de la solución y después de una filtración y
15 una acidificación el selenio es precipitado a partir del producto filtrado mediante agentes reductores.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la solución mezclada con cloro gaseoso es puesta en ebullición.

20 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizado porque a partir de la solución, después de la alcalinización, se precipita mercurio restante mediante una solución de hidróxido de amonio.

25 4ª.- Procedimiento para la obtención de selenio y mercurio a partir de productos intermedios, secundarios y residuales de instalaciones metalúrgicas.

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

30 Esta Memoria consta de ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

08.01.1976

P.A.

Alberto de Elzaburu
Per Poder

MTS.