

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

451533

⑩ ES	⑪ NUMERO 451.533	⑬ A1
	⑫ FECHA DE PRESENTACION 15-9-76	

P.- 64.056

PATENTE DE INVENCION

⑯ PRIORIDADES:	⑳ FECHA	㉑ PAIS
⑰ NUMERO 75/10341-6	16-9-75	Suecia

④7 FECHA DE PUBLICIDAD	④8 CLASIFICACION INTERNACIONAL C22B	④9 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

④4 TITULO DE LA INVENCION

"UN METODO DE EXTRACCION Y RECUPERACION DE MERCURIO A PARTIR DE GASES QUE CONTIENEN MERCURIO ELEMENTAL GASEOSO".

⑦1 SOLICITANTE (S)

BOLIDEN AKTIEBOLAG

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Sturegatan 22, 114 85 Estocolmo, Suecia.

⑦2 INVENTOR (ES)

Torkel Allgulin.

⑦3 TITULAR (ES)

⑦4 REPRESENTANTE

DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ

LFG

P-64056

1 La presente invención se refiere a un
método de extraer y recuperar mercurio a partir de gases
que contienen mercurio elemental gaseoso, Hg^0 . El método
es particularmente adecuado para recuperar mercurio de ga-
5 ses producidos en la tostación de menas sulfídicas que con-
tienen mercurio. Sin embargo, también puede usarse venta-
josamente el mismo método para recuperar mercurio de otros
gases.

10 Se ha demostrado, especialmente en los
últimos años, que la presencia de mercurio en los procesos
industriales puede causar riesgos de inmisión por despren-
dimiento de gases y otros productos residuales, y por con-
taminación con mercurio del producto fabricado. Esto últi-
15 mo es de importancia particularmente grande cuando se re-
fiere a productos tales como fertilizantes y piensos ani-
males, cuya producción requiere cantidades muy grandes de
ácido sulfúrico, que con frecuencia se ha preparado a par-
tir de gases de tostación, y en los que se ha hecho más
importante la necesidad de un bajo contenido de mercurio
20 en el ácido. Sin embargo, y por otro lado, no debe olvidar-
se que el mercurio es también un valioso producto indus-
trial con una gama de usos muy diversa.

Es ya conocida la recuperación de mercurio elemental por medio de absorción y oxidación en forma
25 de disoluciones. Puede citarse, por ejemplo, el tratamien-
to de gases que contienen mercurio con disolución de hipoclorito que tiene un valor pH de 4,5-9,0. Véase, por ejem-
plo, la patente de los EE. UU. nº 3.476.552. Puede citar-
se también que se han usado disoluciones de permanganato
30 de potasio para absorber mercurio elemental, especialmente

1 con fines analíticos. Véase, por ej., Amer. Ind. Hyg. Assoc.
J. 17, 418-20 (1956).

5 Hay también varios métodos de adsorción
de mercurio elemental contenido en gases sobre un material
sólido, tal como el carbón y otros soportes, que, por ejem-
plo se ha impregnado con sulfuros (véase, por ejemplo, la
Patente Alemana 1.075.953 o la patente de los EE. UU. nº
3.194.629).

10 También se obtienen gases que contienen
mercurio elemental, aparte de la tostación de minerales,
que contienen mercurio, y entre otros, de los procesos al-
calinos de obtención de cloro y de la regeneración de cier-
tos catalizadores que contienen mercurio que se usan en
síntesis orgánica.

15 En la tostación de minerales sulfídicos
que contienen compuestos de mercurio, una gran proporción
de los compuestos de mercurio presentes en los gases de
tostación se separa en forma de partículas por medio de mé-
todos convencionales de purificación de gases. Sin embargo,
20 con mucha frecuencia es imposible controlar los procedimien-
tos de tostación y de limpieza de gases para conseguir un
gas exento de polvo con un contenido suficientemente bajo
de mercurio gaseoso elemental que pudiera emplearse direc-
tamente en otros procedimientos o llevarse a un recipien-
25 te. Normalmente no hay dificultad alguna en extraer los
compuestos de mercurio del material de tostación, y, por
lo tanto, el mercurio presente en el material irá normal-
mente incluido en gran proporción en el gas del tostador en
forma de compuestos de mercurio y de mercurio elemental en
30 forma de partículas o de vapor. En la práctica, el mercurio

1 en partículas puede eliminarse por medios convencionales
de separación de polvo, mientras que el mercurio en vapor
sigue con el gas a través de todo el proceso de ácido sul-
fúrico y entre a formar parte del producto acabado de áci-
5 do sulfúrico. Esto causa tanto la contaminación del áci-
do como la pérdida de mercurio valioso.

La tostación de menas sulfídicas produ-
ce un gas de tostador que contiene dióxido de azufre, con
frecuencia hasta en un 4-16%, que, dependiendo de la com-
10 posición de la mena, contiene cantidades variables de com-
puestos volátiles. Los compuestos que se encuentran co-
rrientemente en estos casos, son, por ejemplo, los de
arsénico, plomo y antimonio, así como mercurio, tanto li-
bre como combinado químicamente. El gas de tostador que
15 contiene dióxido de azufre obtenido se usa normalmente en
la producción de trióxido de azufre, ácido sulfúrico y/o
dióxido de azufre líquido. Este procedimiento requiere
una materia prima extremadamente pura en forma de dióxido
de azufre gaseoso, ya que la presencia de otros compues-
20 tos en el gas puede tener, en ciertos casos, un efecto
perjudicial en las reacciones, y causar la contaminación
del producto acabado y de los gases de escape finales.

Los gases del tostador formados en la
tostación de material sulfídico se llevan desde el horno
25 a un ciclón, por ejemplo, donde los gases se limpian se-
parando las partículas de polvo arrastradas en el gas por
un sistema convencional. Después, los gases se enfrían
y se purifican en seco, por ejemplo, en un precipitador
electrostático. La purificación final del gas se realiza,
30 por ejemplo, por medio de un lavado en un depurador, se-

1 guido de una precipitación eléctrica en húmedo. Sin embar-
go, no es posible la recuperación de un mercurio gaseoso
elemental, en el grado requerido, con los métodos antedi-
chos.

5 Se ha encontrado ahora que el mercurio ele-
mental gaseoso contenido en los gases pueda recuperarse a
partir de estos gases por un método que da excelentes re-
sultados y que se caracteriza por

a) tratar el gas que contiene mercurio con
10 una disolución acuosa en un circuito cerrado, conteniendo
la disolución de 0,1 a 300 mmoles/l de iones mercurio (II),
y al menos el doble de ésa contenido de iones que tienen
capacidad para formar complejos solubles con los iones mer-
curio (II), con lo que el mercurio existente en el gas se
15 absorbe en la disolución,

b) liberar la disolución obtenida del mer-
curio absorbido sacando al menos parte de la disolución y
eliminando los compuestos de mercurio precipitados, y/o pre-
cipitando y eliminando los compuestos de mercurio, y

20 c) devolver la solución, después de la pre-
cipitación del mercurio, los iones formadores de complejos
y los iones mercurio (II), al circuito cerrado, en una can-
tidad suficiente para mantener dicha concentración en la
disolución acuosa.

25 Durante el tratamiento, la temperatura del
líquido tiene que mantenerse entre 0 y 70°C. Es particular-
mente ventajosa una temperatura inferior a aproximadamente
40°C. El método se caracteriza, pues, por el hecho de que
la disolución contiene un agente oxidante para el mercurio
30 elemental y los iones mercurio (II) en forma de complejo

1 (Hg^{2+})-X, donde X indica un halogenuro o pseudohalogenuro,
tal como cloro, bromo, yodo, ión rodúro ó ión cianuro.
Se ha demostrado que los iones mercurio (II) en presencia
de un exceso de X^- son particularmente selectivos y acti-
5 vos en la absorción y oxidación de mercurio elemental. En
ciertos casos pueden usarse también ventajosamente otros
agentes oxidantes, tales como iones sulfito y iones en
equilibrio con ellos en una disolución acuosa. Otros ejem-
plos de agentes oxidantes son el peróxido de hidrógeno,
10 el oxígeno, el ozono, el ácido peroxidisulfúrico, el pero-
xidisulfato de amonio y el cloro.

La presencia de iones halogenuro o pseudo-
halogenuro, X^- , significa que se evita total o parcialmen-
te una reducción, posible por sí misma, de iones mercurio
15 (II) con los componentes reductores gaseosos, por el hecho
de que los iones mercurio (II) forman un complejo estable,
 HgX_n^{2-n} , donde n simboliza un número entero entre 0 y 4,
pero en el que la mayoría de los iones mercurio (II) exis-
te en forma de complejo en el que n simboliza 2, 3 ó 4.
20 Los iones halogenuro también precipitan los iones mercurio
(I) en una forma fácilmente recuperable. Si se usan pseudo-
halogenuros como formadores de complejos pueden añadirse
otros reactivos precipitantes tales como iones sulfuro o
compuestos de azufre que forman iones sulfuro.

25 Como también pueden usarse halogenuros
como iones precipitantes, es posible usar pseudohalogenuros
juntamente con halogenuros en diferentes combinaciones. La
diferente presión de vapor de los complejos de mercurio
(II) influye en el contenido de mercurio del gas lavado
30 de salida, y por lo tanto en el resultado de la operación

1 de lavado a la temperatura de trabajo. Por lo tanto, los
halogenuros y pseudohalogenuros pueden usarse en combinación
en una sola operación o en circuitos de lavado separados,
en los que, en un primer circuito, el gas se lava por ej.
5 con complejos con cloruros, y en segundo circuito por ej.
con complejos con rodriuro juntamente con iones precipitan-
tes, ya que la presión de vapor del mercurio es algo menor
con relación a los complejos de rodriuro, lo que permite
una mayor temperatura de trabajo sin perjuicio de la pro-
10 ducción de mercurio.

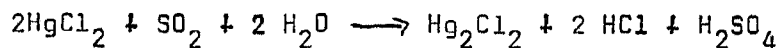
Los pseudohalogenuros son útiles a tempera-
turas de lavado algo mayores que los halogenuros, y ésto es
importante porque la reactividad de los pseudohalogenuros
es menor, por razones cinéticas. Así pues, cuando se dispo-
15 ne de suficiente capacidad de enfriamiento, los halogenuros
son favorables para el procedimiento según la invención,
por su mayor reactividad y menor coste. Sin embargo, en
ciertos casos, cuando la capacidad de enfriamiento de gas
es limitada, puede ser favorable el uso de pseudohalogenuros,
20 aunque puede haber ciertos problemas por el hecho de que
pueden formarse compuestos tóxicos en el proceso, y por
lo tanto se requieren medidas exigentes de seguridad.

El mercurio transformado en la operación
de lavado en Hg_2X_2 tiene, como tal tanto en disolución en
25 el líquido de lavado como sólido, una presión de vapor tan
baja que el gas de tostador de salida está prácticamente
exento de mercurio.

Para conseguir los favorables resultados
que puede aportar la presente invención, es necesario man-
30 tener una cierta cantidad de iones mercurio (II) en el lí-

1 quido de lavado, Esto puede hacerse añadiendo iones mercurio (II), y lo más adecuado es hacerlo en operación continua oxidando el Hg_2X_2 precipitado a una sal soluble en la que hay presentes iones mercurio (II), y devolviéndola al
5 líquido de lavado. Esto puede lograrse por adición de un agente oxidante tal como oxígeno o cloro gaseoso.

Si se añaden iones mercurio (II) en forma de cloruro de mercurio (II), en ciertos casos puede alcanzarse un exceso indeseable en el estado de régimen, porque
10 no puede evitarse enteramente la reacción siguiente:



Sin embargo, este exceso puede regularse por eliminación regular de líquido del circuito cerrado. El líquido separado puede liberarse de mercurio por tratamiento con un agente reductor, con lo que la cantidad restante
15 de mercurio divalente puede transformarse en el compuesto cloruro de mercurio (I) monovalente, que se disuelve con dificultad. Como agente reductor pueden usarse, por ejemplo, zinc, aluminio, hierro, silicio, dióxido de azufre o hidrógeno
20 naciente. Después de la eliminación del cloruro de mercurio (I) precipitado, la disolución residual puede desecharse.

En otros casos, especialmente cuando se trabaja a baja temperatura, puede llegarse a una deficiencia de
25 iones cloruro, causada, entre otras cosas, por la pérdida de cloruro en la separación de lodo. Esto puede contrarrestarse por introducción de cantidades adecuadas de, por ejemplo, agua de mar en la disolución acuosa del circuito cerrado. La recuperación aquí descrita de mercurio elemental a partir de
30 gases puede tener lugar, adecuadamente, en una torre de absor

1 ción convencional, pero si es grande la cantidad de mercurio en partículas en el gas, es mejor usar un sistema que consta de un depurador Venturi seguido de una columna de relleno y un separador de gotas. La disolución en tratamiento circula en lo que básicamente es un circuito cerrado, del que, tras la purificación, se elimina más o menos continuamente una pequeña cantidad para desecharla. La totalidad, o parte, de la disolución de tratamiento circulante, se purifica de compuestos de mercurio precipitados por sedimentación, separación centrífuga, o filtración. Después, el Hg_2X_2 precipitado se oxida de modo que se obtiene una cantidad suficiente de iones mercurio (II) para su recirculación en el sistema de lavado.

La oxidación de Hg_2X_2 a iones mercurio (II) se realiza de modo conocido per se. Por ejemplo, puede usarse un halógeno correspondiente como agente oxidante, pero también pueden emplearse peróxido de hidrógeno, oxígeno gaseoso, ozono, ácido peroxidisulfúrico y peroxidisulfato de amonio. El lodo separado del líquido de lavado puede ponerse en contacto, después de la separación de dióxido de azufre residual, con, por ejemplo, Cl_2 a una temperatura de 20-60°C. La reacción es rápida y más o menos completa con respecto a Cl_2 . De este modo, el Hg_2Cl_2 sólido se transforma en una disolución acuosa de $HgCl_2$ según la ecuación H

25 $Hg_2Cl_2 + Cl_2 \rightleftharpoons HgCl_2$. A una temperatura algo mayor, la solubilidad del Hg_2Cl_2 es de aproximadamente 100 g/l. Si es particularmente importante que el gas que sale del proceso contenga una cantidad muy pequeña de mercurio, se ha visto también que es favorable realizar el tratamiento

30 en varias etapas en las que el gas se trata con disolu-

1 ciones acuosas que contienen cantidades decrecientes de
iones mercurio (II) en cada etapa consecutiva. De este mo
do, el contenido puede ser hasta 3000 veces mayor en el
primer circuito que en el último. Es mejor mantener el con
5 tenido en el primer circuito entre 10 y 300 mmoles/l., y
preferiblemente entre 50 y 200 mmoles/l, mientras que en
el último circuito el contenido de mercurio (II) puede
mantenerse como mínimo en 0,1 mmoles/l. Esto da la sor-
prendente ventaja de que la recuperación de mercurio es
10 prácticamente completa. Esto se debe, tanto a que se evi-
tan las gotas de disolución con un contenido de mercurio
relativamente alto en el gas, como al hecho de que la pre-
sión de vapor, sobre todo del cloruro de mercurio (II), y
desde un punto de vista relativo, afecta cada vez más al
15 contenido en el gas de salida cuanto menor es el conteni-
do total de mercurio. Si, no obstante, el contenido de
iones mercurio (II) en la disolución de tratamiento es de-
masiado bajo, el mercurio ya no podrá absorberse. Si el
tratamiento del gas tiene lugar en dos etapas, lo mejor es
20 mantener el contenido de mercurio (II) en la segunda eta-
pa del tratamiento entre 0,1 y 100 mmoles/l, y preferible-
mente entre 10 y 50 mmoles/l. En la primera etapa lo me-
jor es usar un depurador Venturi, y en la segunda una to-
rre de absorción convencional.

25 Para ilustrar la invención con más deta-
lle, se hace ahora referencia a la Figura, que muestra una
instalación para separar y recuperar mercurio de gases
de tostación.

30 En la Figura se muestra una torre de ab-
sorción (1) equipada con un entrada (2) para el gas que

1 contiene mercurio, y una salida (3) para el gas tratado.
La disolución se inyecta en la torre de absorción a tra-
vés de toberas (4) que la dirigen sobre un relleno (5),
tras lo cual la disolución se recoge en el fondo (6) de
5 la torre. Para impedir que la disolución sea arrastrada
por el gas, la torre está equipada con un separador de go-
tas (7). Desde la torre, la disolución se lleva por una
conducción (8) a una bomba (9) para su recirculación a la
torre por la conducción (10). Por una conducción (11) pue-
10 den introducirse en el sistema disolución fresca y agua.
Parte de la disolución de la conducción (8) se saca por
la conducción (12) y se lleva a un separador de lodo (13)
que puede consistir en un dispositivo de sedimentación,
un filtro o un separador centrifugo. Después de separar
15 el lodo, la disolución se devuelve por la conducción (14)
o se separa por la conducción (15), y se purifica comple-
tamente por precipitación. Del separador de lodo (13) el
lodo separado se lleva a través de unas conducciones
(16, 17) a un silo de lodo o a un dispositivo de regenera-
20 ción (18) por las conducciones (16, 21). Desde el disposi-
tivo de regeneración (18), la disolución regenerada se con-
duce por la conducción (19) a la bomba (9). En el dispo-
sitivo de regeneración, los iones solubles en agua pueden
separarse selectivamente precipitando cuantitativamente,
25 tras la reducción, mercurio en forma de Hg_2Cl_2 , tras lo
cual puede separarse por la conducción (20) una disolución
exenta de mercurio que contiene cualquier ión acumulado en
el circuito. En la operación de regeneración, cualquier
cantidad de mercurio presente se oxida hasta el contenido
30 deseado de iones mercurio (II) y se hace volver al circui-

1 to. Cuando se desea separar el mercurio enteramente del
gas, puede disponerse en el circuito (3) una etapa de ab-
sorción análoga, con un circuito que contiene una disolu-
ción de tratamiento con un contenido considerablemente me-
5 nor de iones mercurio (II).

Ejemplo 1

En un dispositivo para recuperar mercurio de gases de tostador se trataron 30.000 m³ normales/h. El gas de tostador contiene 6 por ciento en volumen de dióxido de azufre y 4 mg de Hg⁰/m³ en condiciones normales de gas. El gas se introdujo en la torre de absorción a una temperatura de 32°C y se trató con una disolución acuosa que contenía 3 g de Hg²⁺/l y 4 g de Cl⁻/l. Después del tratamiento, el gas contenía 0,02 mg de Hg⁰/m³ en condicio-
10 nes normales de gas. La disolución de tratamiento se llevó a un circuito, y, en el equilibrio, se eliminó continuamente el 30% de la cantidad en circulación, por medio de una toma lateral. El Hg₂Cl₂ precipitado se dejó sedimentar en un dispositivo separador de lodo. Los iones mercurio
15 (II) consumidos se compensaron devolviendo disolución de tratamiento en forma concentrada que contenía 30 g de Hg²⁺/l y 40 g de Cl⁻/l, después de regenerar una parte del lodo de cloruro de mercurio (I) separado. El resto del lodo separado se mezcló con mercurio en partículas separado,
20 en un dispositivo de purificación de gas situado antes de la torre de tratamiento, y se llevó a una instalación para la recuperación del mercurio metálico.

Ejemplo 2.

Después de sustituir los iones cloruro
30 como formador de complejo en la disolución del Ejemplo 1

1 por una proporción equimolar correspondiente de iones ro-
diuro, se pudo alcanzar el mismo bajo contenido de mercurio
en el gas tratado, pero tras reducir primero la veloci-
dad del gas, y con ello la capacidad a aproximadamente la
5 mitad de lo indicado en el Ejemplo 1.

Reivindicaciones

10 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:

15 1ª. Un método de extracción y recuperación de mercurio a partir de gases que contienen mercurio elemental gaseoso, que comprende a) tratar el gas que contiene mercurio con una disolución acuosa en un circuito cerrado, conteniendo la disolución de 0,1 a 300 mmoles/l de iones mercurio (II) y al menos el doble de esta proporción de iones que son capaces de formar complejos solubles con iones de mercurio (II), con lo que el mercurio del gas es absorbido en la disolución, b) liberar la disolución obtenida del mercurio absorbido sacando al menos parte de la disolución y eliminando los compuestos de mercurio precipitados y/o precipitando y eliminando los compuestos de mercurio, y

20 c) devolver, después de la precipitación del mercurio, la disolución, los iones formadores de complejos y los iones de mercurio (II) al circuito cerrado, en cantidad suficiente para mantener las concentraciones citadas en la disolución acuosa.

25 2ª. Un método según la reivindicación 1ª, en el que se usa

 30

1 ión de halogenuro y/o ión de pseudohalogenuro como ión formador de complejos.

3ª. Un método según la reivindicación 2ª, en el que se usan iones cloruro como iones formadores de complejo.

5 4ª. Un método según la reivindicación 2ª, en el que se usan iones bromuro como iones formadores de complejo.

5ª. Un método según la reivindicación 2ª, en el que se usan iones yoduro como iones formadores de complejo.

10 6ª. Un método según la reivindicación 2ª, en el que se usan iones cianuro como iones formadores de complejo.

7ª. Un método según la reivindicación 2ª, en el que se usan iones rodriuro como iones formadores de complejo.

15 8ª. Un método según la reivindicación 2ª, en el que se usan iones halogenuro como iones formadores de complejo, que comprende tratar la disolución sacada con un agente reductor, y separar el precipitado así formado que contiene mercurio para su posible recuperación.

20 9ª. Un método según la reivindicación 2ª, en el que se usa pseudohalogenuro como iones formadores de complejo, que comprende precipitar mercurio de la disolución por adición de un compuesto de azufre, con lo que se forman iones sulfuro o un sulfuro.

10ª. Un método según la reivindicación 1ª, en el que se añade un agente oxidante a la disolución acuosa.

25 11ª. Un método según la reivindicación 10ª, en el que se usa peróxido de hidrógeno como agente oxidante.

12ª. Un método según la reivindicación 10ª, en el que se usa ozono como agente oxidante.

30 13ª. Un método según la reivindicación 10ª, en el que se usa peroxidisulfato de amonio como agente oxidante.

1 14ª. Un método según la reivindicación 10ª, en el que se usa ácido peroxidisulfúrico como agente oxidante.

15ª. Un método según la reivindicación 10ª, en el que se usa cloro como agente oxidante.

5 16ª. Un método según la reivindicación 10ª, en el que se usa oxígeno como agente oxidante.

17ª. Un método según la reivindicación 1ª, que comprende tratar el gas en varias etapas, de modo que la disolución acuosa tiene, en cada etapa, un contenido de iones mercurio (II) en el circuito menor que en cada etapa anterior.

18ª. Un método según la reivindicación 1ª, en el que el contenido de iones cloruro en la disolución acuosa se mantiene por adición de agua de mar.

15 19ª. Un método de extracción y recuperación de mercurio a partir de gases que contienen mercurio elemental gaseoso.


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

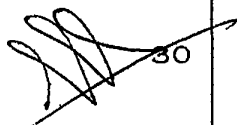
20 Esta Memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

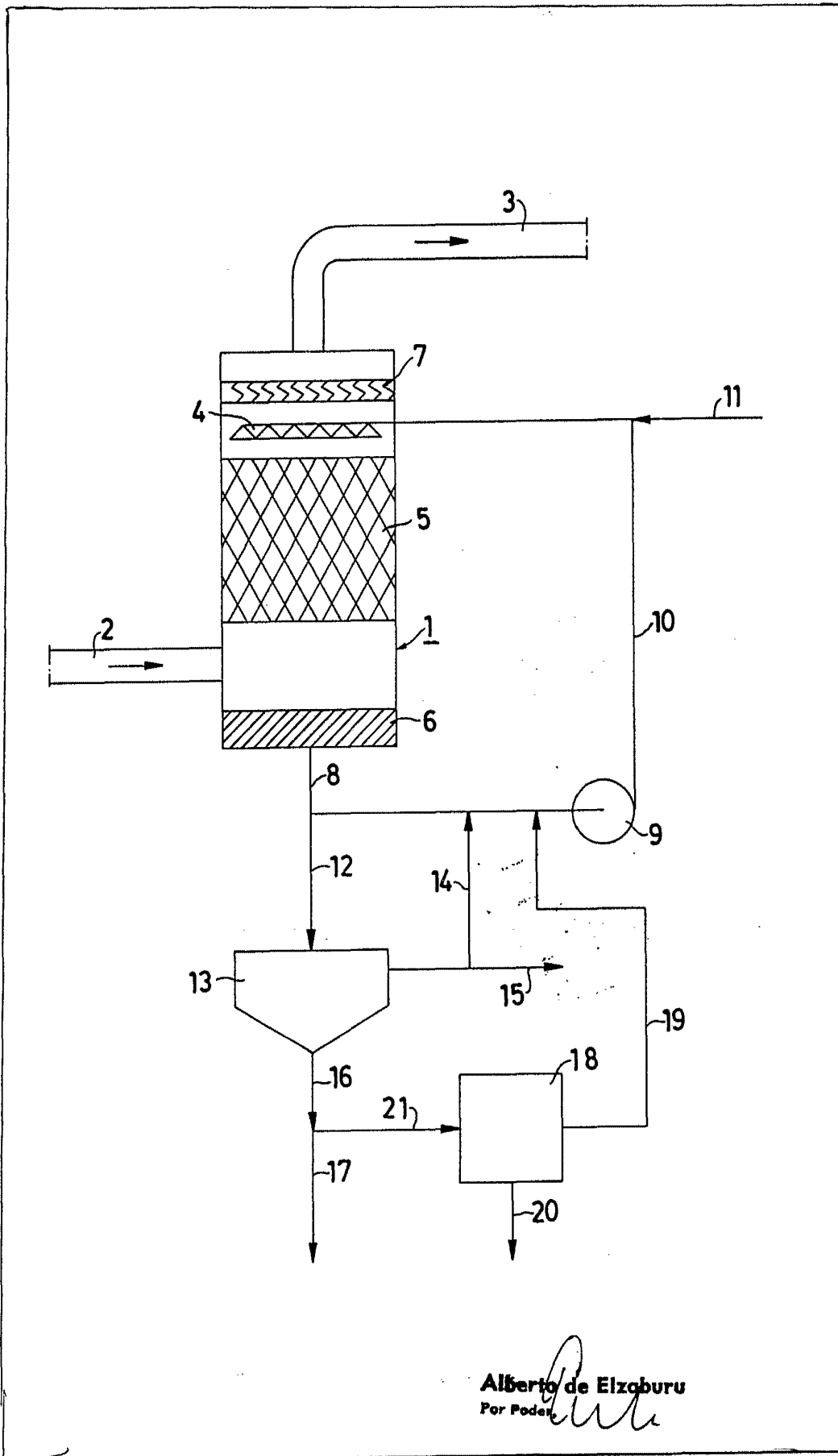
Madrid, 18. OCT. 1975

P.A.

25

Alberto de Elizaburu
Por Poder, 

 30



Alberto de Elzoburu
Por Poder