



ES	(11) NUMERO	A 1
	(21) 453.966	
	(22) FECHA DE PRESENTACION	
	4.12.1976	

**PATENTE DE INVENCION**

P.- 64.590  
HOE 75/F 922

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
P 25 55 693.8	11-12-75	R.F.A.

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO2C	

(54) TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION DE MERCURIO DESDE SOLUCIONES ACUOSAS"

(71) SOLICITANTE (S)
HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
6230 Frankfurt/Main 80, República Federal Alemana

(72) INVENTOR (ES)
Dieter Fenchel, Werner Schmidt y Peter Pfüller

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
LON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ

1                   Es objeto de la invención, un procedimiento para  
la separación de mercurio desde soluciones acuosas, en el  
que se mezcla una fase orgánica, consistente en un agente de  
extracción disuelto en un disolvente no miscible con agua,  
5 con una fase acuosa que contiene el mercurio en forma de una  
sal, uniéndose el mercurio al agente de extracción y separán-  
dose con ello de la fase acuosa, el cual se caracteriza por  
que, como agente de extracción, se utilizan trialcoholami-  
nas con radicales alcoholilo de 8 a 13 átomos de carbono, en  
10 forma de sus sales de ácidos minerales, porque se mantiene  
en la fase acuosa una concentración de iones cloruro de por  
lo menos 2 moles por cada mol de mercurio y un valor de pH  
inferior o igual a 3, y porque el mezclado de ambas fases,  
independientemente del contenido de mercurio de la fase acu-  
15 sa, se efectúa en una proporción de 10:1 a 1:10, separándo-  
se, en una primera etapa de reacción (ciclo de extracción I),  
la cantidad principal del mercurio presente en la fase acuo-  
sa, y reduciéndose, en una segunda etapa de reacción (ciclo  
de extracción II), el contenido restante de mercurio hasta  
20 un valor inferior o igual a 0,01 mg/l, y la fase orgánica  
de la segunda etapa permanece en el ciclo de extracción II,  
hasta que el contenido de mercurio del producto refinado sa-  
liente sobrepase el valor de 0,01 mg Hg/litro, conduciéndose  
se entonces la fase orgánica de la segunda etapa de reacción  
25 a la primera etapa de reacción para su enriquecimiento adi-

1 cional con mercurio, mientras que la fase orgánica de la primera etapa de extracción se somete a una operación de recuperación de mercurio de naturaleza tal que la fase orgánica que contiene por lo menos 10 g Hg/litro, se trata con una  
5 solución acuosa de salmuera de 250 a 300 g NaCl/litro, con adición de lejía de sosa en una proporción de fase orgánica a fase acuosa de 1:1 a 3:1, dosificándose la cantidad de lejía de sosa de manera tal que la sal de amina terciaria que se encuentra en la fase orgánica se transforme cuantitativa  
10 mente en la amina libre, y la solución acuosa de salmuera que contiene ahora la totalidad del mercurio, se introduce directamente en las celdas de electrólisis de cloruros alcalinos y la fase orgánica, después de tratamiento con ácido mineral acuoso, se devuelve a la etapa de extracción II.

15 En la técnica, por ejemplo, en las electrólisis de cloruros alcalinos, que trabajan según el procedimiento de amalgama, se obtienen grandes cantidades de soluciones acuosas que contienen cantidades relativamente pequeñas de mercurio en forma de cloruro de mercurio divalente (1 a 3  
20 mg Hg/litro), cuya recuperación no merece la pena, considerada desde un punto de vista económico. Por otra parte, los compuestos de mercurio son tóxicos y, por ello, no pueden ser vertidos a los ríos, sin precauciones, junto con las aguas residuales. Por ello, se pretende separar el mercurio  
25 lo más cuantitativamente posible desde el agua residual, sin

1 que, al mismo tiempo, se originen contaminaciones secunda-  
rias del medio ambiente, que se pueden observar separando  
el mercurio desde el agua residual, por ejemplo con ayuda  
de carbón activo y conduciendo luego los lodos de filtra-  
5 ción obtenidos a un vertedero.

Existen ya una serie de procedimientos que inten-  
tan resolver este problema, tales como, por ejemplo, la re-  
ducción del mercurio presente como  $Hg^{2+}$ , con hidrazina o  
con un metal no noble, y la filtración a través de carbón  
10 activo del mercurio elemental que resulta. Este procedimien-  
to adolece, por un lado, de los defectos de la contaminación  
secundaria del medio ambiente y, por otro lado, de que el  
agua residual se carga con otras sustancias indeseables.

Es posible, además, hacer precipitar el  $Hg^{2+}$  como  
15 sulfuro y filtrar el precipitado que se produce. Aquí apare-  
ce, como desventaja, la molestia del olor y la toxicidad  
del sulfuro de hidrógeno utilizado como agente de precipita-  
ción, así como la contaminación secundaria del medio ambien-  
te como consecuencia del almacenamiento del sulfuro de mer-  
20 curio.

Además, se conocen también procedimientos para la  
separación de mercurio con resinas cambiadoras de iones. Las  
resinas contienen grupos SH que fijan el mercurio, los cua-  
les reaccionan con extraordinaria sensibilidad a contenidos  
25 de cloro, con los que hay que contar siempre en las aguas

1 residuales, y se inutilizan por ataque oxidante. Además de  
ello, la recuperación del mercurio es problemática.

5 En la DT-OS 2.310.341 se describe un procedimiento  
para la separación y recuperación de mercurio desde solu-  
ciones acuosas, que hace uso de la extracción con ayuda de  
sales de amonio cuaternario.

10 En este caso, el mercurio de que se ha enriqueci-  
do la fase orgánica se recupera por tratamiento con solucio-  
nes acuosas de etilendiamina o de propilendiamina, o con  
aluminio, hierro, cobre o zinc, finamente divididos. Las so-  
luciones o suspensiones de mercurio, acuosas y enriquecidas  
obtenidas de esta manera, adolecen del defecto decisivo de  
que no pueden ser introducidas directamente en las celdas  
de electrólisis, ya que, por un lado, las sustancias nitro-  
15 genadas arrastradas con ellas forman  $NCl_3$  explosivo en las  
condiciones de la electrólisis o por otro lado, se introdu-  
cen en la electrólisis cantidades mayores de iones aluminio,  
cobre, hierro o zinc, los cuales perturbarían sensiblemente  
el funcionamiento de la electrólisis de cloruros alcalinos.

20 Se planteó, por lo tanto, la misión de desarrollar,  
con ayuda del enriquecimiento por extracción, un procedimien-  
to sencillo y carente de nocividad para el medio ambiente,  
con cuya ayuda se separara el mercurio desde el agua resi-  
dual de manera prácticamente cuantitativa, y se hiciera de  
25 nuevo accesible a la electrólisis.

1 Esta misión se resolvió con el procedimiento re-  
producido en las reivindicaciones.

De acuerdo con la invención, como agente de ex-  
tracción, se utilizan trialcoholaminas insolubles en agua  
5 con radicales hidrocarbonados de cadena larga. Son adecua-  
das trialcoholaminas que llevan 3 radicales hidrocarbonados  
cada uno de 8 a 13 átomos de carbono, pudiendo ser éstos de  
cadena recta o ramificada. Las trialcoholaminas que contie-  
nen radicales alcoholilo con menos de 8 átomos de carbono, son  
10 ya apreciablemente solubles en agua y, por ello, inadecua-  
das, mientras que las que tienen más de 13 átomos de carbono  
poseen un poder de captación de mercurio demasiado bajo, de-  
bido a su elevado peso molecular, puesto que la unión del  
mercurio con la amina se efectúa en proporciones estequiomé-  
15 tricas, y, por lo tanto, son igualmente inadecuadas.

Pueden emplearse igualmente con ventaja mezclas  
de trialcoholaminas que se forman, empleando para su prepa-  
ración un material de partida barato (alcoholes, ácidos gra-  
sos de longitudes de cadena mixtas), si el material de par-  
20 tida está constituido de manera tal que la mayor parte de  
la trialcoholamina mixta formada lleva cadenas de alcoholilo  
de 8 a 13 átomos de carbono. De acuerdo con la invención,  
son compuestos adecuados, por ejemplo: tri-isooctilamina,  
tri-n-octilamina, tri-isononilamina, tri-n-octil/-n-decila-  
25 mina, tri-n-decilamina, tri-isodecilamine, tri-n-dodecilami

1 na, tri-isotridecilamina, tri-n-octil/-n-decil/-dodecilami-  
na.

Las tridecilaminas o sus sales de ácidos minera-  
les, no pueden ser empleadas en forma pura, debido a su cris-  
5 talinidad. Para la producción de una fase orgánica líquida  
es necesario, por lo tanto, preparar soluciones en los di-  
solventes que no sean miscibles con agua.

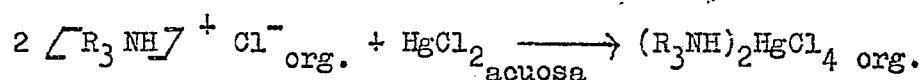
Como disolventes de acuerdo con la invención, son  
adecuados: fracciones de hidrocarburos alifáticos de alto  
10 punto de ebullición, tales como por ejemplo, petróleo, quere-  
seno, o hidrocarburos aromáticos, tales como, por ejemplo,  
tolueno, xileno, o fracciones de hidrocarburos aromáticos  
usuales en el comercio, así como hidrocarburos clorados.

Sobre todo al utilizar fracciones de hidrocarbu-  
15 ros alifáticos como disolvente, es necesario, para evitar  
la separación del complejo de mercurio-amina en la fase or-  
gánica, emplear un inductor de disolución. Inductores de di-  
solución adecuados son, por ejemplo, alcoholes de cadena  
larga, tales como isodecanol, isotridecanol y otros. Conve-  
20 nientemente, se añade de 5 a 30%, referido a la cantidad to-  
tal de la fase orgánica.

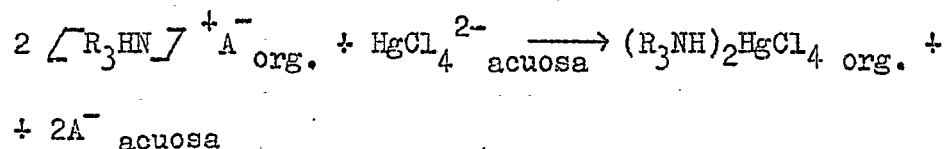
La concentración de trialcohilamina en el disol-  
vente orgánico se ajusta al grado de enriquecimiento desea-  
do del mercurio en la fase orgánica. Puesto que en la extrac-  
25 ción se forma un complejo de mercurio-amina de la fórmula

1  $(R_3NH)_2HgCl_4$  (R = alcoholo), y por lo tanto la unión o fija  
 ción del mercurio tiene lugar estequiométricamente en una  
 proporción molar de trialcoholamina a mercurio de 2:1, para  
 la fijación de 10 g Hg/litro de fase orgánica (= 1/20 moles  
 5 de Hg), es necesaria una concentración de amina de 1/10 mo-  
 les/litro en la fase orgánica. En general, no es convenien-  
 te emplear fases orgánicas con más de 30% de proporción de  
 trialcoholamina; ya que la separación de la fase orgánica  
 desde la fase acuosa, después del mezclado y sobre todo en  
 10 el caso de elevadas cargas con mercurio, transcurre con más  
 lentitud y, por consiguiente, la superficie del sedimenta-  
 dor debe estructurarse mayor.

El proceso de extracción se desarrolla si los io-  
 nes cloruro están presentes por lo menos en una proporción  
 15 tal que la totalidad del  $Hg^{2+}$  se transforma en  $HgCl_2$  sin di-  
 sociar, es decir, 2 moles de cloruro por mol de Hg. Enton-  
 ces, tiene lugar probablemente la siguiente reacción:



20 En el caso de presencia de iones cloruro en exce-  
 so, el Hg está presente en forma de  $HgCl_4^{2-}$  y tiene lugar el  
 siguiente intercambio de aniones:



1 R = alcoholo

A = Anión, p. ej.  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$

5 Por consiguiente, el procedimiento es adecuado en grado especial para la separación de mercurio desde aguas residuales de la electrólisis de cloruros alcalinos, que ya contienen iones cloruro en la cantidad exigida. Es ventajoso ajustar el valor del pH de la fase acuosa a un valor inferior a 3 en el procedimiento de extracción, para disolver  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ó  $\text{Al}(\text{OH})_3$  coloidales eventualmente presentes, los  
10 cuales, después de enriquecimiento en la capa límite entre la fase orgánica y la fase acuosa, conducirían a perturbaciones sensibles de la separación de fases.

El  $\text{Fe}^{3+}$  presente en la fase acuosa, forma, en presencia de iones cloruro en exceso, complejos del tipo  
15  $\text{FeCl}_4^-$  -  $\text{FeCl}_6^{3+}$ , los cuales, al igual que el mercurio, son fijados por trialcoholaminas y, por ello, pasan a la fase orgánica. En el procedimiento de la separación del mercurio enriquecido desde la fase orgánica, es decir el procedimiento denominado de "stripp" (separación con agotamiento), el  
20 cual, como se describe a continuación, se realiza en medio alcalino, se forman en presencia de  $\text{Fe}^{3+}$  en la fase orgánica, lodos de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  difícilmente filtrables. Por ello, es conveniente en este caso, que el  $\text{Fe}^{3+}$  se retire por lavado, de manera selectiva, en una etapa de lavado separada. Se  
25 contró que, para ello, son adecuadas las soluciones diluidas

1 de ácido nítrico o sulfúrico. También son adecuadas solucio-  
nes de bisulfito, las cuales reducen el ión férrico a ión  
ferroso.

5 Si el mercurio ha alcanzado en la fase orgánica  
el grado de enriquecimiento deseado superior a 10 g/l, se  
efectúa seguidamente una etapa de regeneración para la sepa-  
ración del mercurio desde la fase orgánica, con lo que se  
destruye de nuevo el complejo de mercurio-amina formado en  
la extracción. En tal caso, se procede preferiblemente mez-  
10 clando la fase orgánica con una solución de salmuera, que  
usualmente sirve de alimentación a las celdas de electrólisis  
de cloruros alcalinos, o con una solución denominada de  
anolito (\*) que sale de las celdas de electrólisis, para  
ser cargada de sal común y que posee aproximadamente un con-  
15 tenido de sal común de 250 a 300 g, añadiendo una cantidad  
de NaOH que basta para transformar en la amina libre la to-  
talidad de las sales amínicas presentes en la fase orgánica.  
La adición simultánea de solución de salmuera a la lejía de  
sosa debe evitar que se forme óxido de mercurio. La canti-  
20 dad necesaria de NaOH puede ser añadida tanto antes del mez-  
clado con fase orgánica de la solución de salmuera, como  
también durante el procedimiento de mezclado. Para el enri-

25 (\*) Por anolito se entiende la solución de sal común empo-  
brecida, que sale de las celdas de mercurio, la cual  
vuelve a emplearse en la electrólisis, añadiéndole sal  
común sólida.

1 quecimiento adicional de Hg en la solución acuosa de salmuer  
ra, la proporción de fase de solución de salmuera a fase or  
gánica asciende preferentemente a 1:1 hasta 1:3. El procedi  
5 miento de regeneración se realiza, para acelerar la separa  
ción de fases, ventajosamente a temperaturas elevadas, pre  
ferentemente a 50-100°C. La fase acuosa obtenida después de  
la regeneración, que contiene disuelto el mercurio en forma  
del complejo  $\text{Na}_2 \left[ \text{HgCl}_4 \right]$ , puede ser introducido directa  
10 mente o, eventualmente, después de un enriquecimiento adi  
cional con sal común, en las celdas de electrólisis de clo  
ruros alcalinos, separándose, en las condiciones de la elec  
trólisis, mercurio elemental y reuniéndose éste con el mer  
curio presente en las celdas.

El procedimiento de regeneración puede realizarse  
15 tanto de manera continua como de manera discontinua. En tal  
caso, convenientemente, se retira en cada caso sólo una co  
rriente parcial de fase orgánica desde el ciclo de extrac  
ción I, reponiéndose la pérdida producida de este modo, me  
diante adición de fase orgánica desde el ciclo de extracción  
20 II. La amina libre que se encuentra en la fase orgánica des  
pués del procedimiento de regeneración, debe transformarse  
luego en la forma salina activa para la extracción, preferen  
temente en el clorhidrato.

Esto puede suceder de manera discontinua, mezclan  
25 do la fase orgánica, en un recipiente con sistema de agita

1 ción, con ácido mineral acuoso, preferentemente con ácido  
clorhídrico. Ventajosamente, la transformación de la amina  
en la sal se realiza de manera continua, introduciendo con-  
tinuamente la fase orgánica regenerada en el ciclo de extrac-  
5 ción II, con lo que la amina se transforma en la forma sali-  
na por reacción con el ácido libre presente en el agua resi-  
dual.

El procedimiento para la extracción de mercurio  
desde soluciones acuosas, que es objeto de esta invención,  
10 se realiza de acuerdo con el esquema de flujo adjunto. El  
agua residual (a) que contiene Hg y la fase orgánica (b), se  
bombean al mezclador ( $M_1$ ) y se mezclan con ayuda del agita-  
dor. Aquí tiene lugar la reacción ya descrita del mercurio  
con la sal de trialcoholamina de la fase orgánica, separán-  
15 dose cerca de 99% del mercurio contenido en el agua residual.  
En el caso de un contenido de 10 mg Hg/l de agua residual,  
quedan todavía aproximadamente 0,1 mg en la fase acuosa. La  
emulsión inestable, producida en el mezclador ( $M_1$ ), de ambas  
fases líquidas, se hace circular al sedimentador ( $S_1$ ) y allí  
20 se descompone en las fases de partida. La fase orgánica que  
se encuentra muy por debajo del límite de saturación en lo  
que se refiere a la capacidad de captación de mercurio, flu-  
ye al recipiente ( $B_1$ ), se bombea a través de  $\underline{c}$  nuevamente  
al mezclador ( $M_1$ ) y se mezcla con agua residual de nueva  
25 aportación. El retorno de la fase orgánica tiene lugar hasta

1 que ésta haya alcanzado un contenido superior a 10 g Hg/litro. El volumen de la fase orgánica de este ciclo de extracción I puede mantenerse tan pequeño que se mantenga justamente la circulación en circuito. De ello resulta, como ven  
5 taja, que con una pequeña cantidad de fase orgánica se puede purificar una cantidad muchísimo mayor de agua residual. Una vez que la fase orgánica del ciclo de extracción I posee un contenido de más de 10 g Hg/litro, se retira una corriente parcial de  $B_1$  y, a través de  $c$  y  $d$ , se lleva al recipiente ( $B_3$ ) para su regeneración. La pérdida de fase orgánica que de este modo se ha producido es repuesta mediante  
10 retirada de fase orgánica pobre en Hg desde el ciclo de extracción II, a través de  $e$ , mientras que la fase orgánica libre de mercurio obtenida después de la regeneración, completa nuevamente el ciclo de extracción II, a través de  $f$ . El agua residual empobrecida en mercurio hasta en 99% (producto refinado 1º) que sale del primer ciclo de extracción, se introduce, a través de  $g$ , a una segunda etapa de extracción, en la que se la mezcla en el mezclador ( $M_2$ ) con fase orgánica del ciclo de extracción II ( $e + h$ ) y el contenido  
20 de mercurio del agua residual se lleva a un valor inferior o igual a 0,01 mg/litro. Este agua residual (producto refinado 2º) puede después verterse al río, a través de  $i$ , bien sea directamente bien sea mezclada con aguas de refrigeración.  
25

1 La regeneración de la fase orgánica rica en Hg,  
que se encuentra en el recipiente (B<sub>3</sub>), tiene lugar median-  
te adición de salmuera pura o anolito (250 a 300 g NaCl/li-  
tro), a través de k, en la proporción de fase acuosa a fase  
5 orgánica de 1:1 a 1:3, con agitación, calentándose la mezcla  
a 50 hasta 100°C. La lejía de sosa necesaria para la trans-  
formación en la amina libre puede añadirse a la salmuera an  
tes del mezclado o, preferentemente, después de alcanzar la  
temperatura deseada de la mezcla. La fase orgánica se devuel-  
10 ve, a través de f, al ciclo de extracción II, transformándo-  
se la amina, por reacción con el ácido clorhídrico contenido  
en el agua residual, en el clorhidrato activo para la extrac-  
ción. La fase acuosa rica en Hg se introduce, a través de f  
y l, en las celdas de electrólisis.

15 Si el contenido de ión férrico en la fase orgánica  
que está en B<sub>3</sub>, que pasa a la regeneración, es mayor de 50  
partes por millón, es conveniente intercalar una etapa de  
lavado para su separación. En tal caso, se mezcla con agita-  
ción fase orgánica, por ejemplo, con ácido sulfúrico o nítri-  
20 co, acuoso, 1/10 normal. De este modo, el hierro se trasla-  
da selectivamente a la fase acuosa, mientras que el mercurio  
permanece en la fase orgánica.

#### Ejemplo 1

La instalación consistía, análogamente al esquema  
25 I, en dos etapas de mezclador-sedimentador, con un volumen

1 de 196 litros cada una. Los ciclos de extracción I y II se  
hicieron funcionar cada uno de ellos, con 180 litros de una  
fase orgánica, consistente en 10% en peso de triisooctilami  
na, 10% en peso de isodecanol y 80% en peso de petróleo (mar  
5 gen de ebullición 175 a 255°C), la cual había sido tratada  
previamente con ácido clorhídrico acuoso 1:8. Como fase  
acuosa sirvió un agua residual procedente de la sala de cel  
das de la electrólisis de cloruros alcalinos, con concentra  
ciones de iones cloruro y Hg muy intensamente oscilantes:

10

Hg:	mínima 1,0 mg/l	máxima 19 mg/l
Cl:	mínima 4,8 g/l	máxima 44 g/l

15

El agua residual se llevó con ácido clorhídrico a  
un valor de pH 2 antes de la extracción. El caudal ascendía  
en ambos ciclos de extracción, a 250 litros/hora de fase or  
gánica y 500 litros/hora de fase acuosa, cada uno de ellos.

20

La fase acuosa que salía del ciclo de extracción  
I (producto refinado 1º) contenía como mínimo 0,02 mg Hg/li  
tro y como máximo 0,63 mg de Hg/litro, que correspondía a  
una separación de 98 a 99% del mercurio, mientras que el  
agua residual que salía del ciclo de extracción II, después  
de la extracción (producto refinado 2º), tenía un contenido  
inferior a 0,01 mg Hg/litro.

25

Después de que se hubieron hecho pasar en total  
192 m<sup>3</sup> de agua residual a través de la instalación, la fase

30

1 orgánica del ciclo de extracción I, tenía un contenido de  
Hg de 11,2 g/litro. Luego, se derivaron 50 litros de esta  
fase orgánica y se bombearon al recipiente B<sub>3</sub>. La cantidad  
retirada del ciclo de extracción I, se repuso y compensó se  
5 seguidamente mediante adición de 50 litros de fase orgánica  
procedente del ciclo de extracción II, la cual tenía un con-  
tenido de 0,3 g de Hg/litro de fase orgánica.

A la cantidad de fase orgánica cargada con mercurio  
previamente dispuesta en el recipiente B<sub>3</sub>, se le añadi-  
10 ron luego 50 litros de salmuera pura (300 g de NaCl/litro)  
y, mediante introducción de vapor de agua, con agitación, se  
calentó a 80°C. Seguidamente, se añadieron 775 ml de NaOH al  
50% y se agitó durante otros 15 minutos más.

Después de desconectar el agitador, se separaron  
15 ambas fases cuantitativamente, en el espacio de 5 minutos.  
La fase acuosa inferior contenía 9,1 g de Hg/litro y se añadió  
a la salmuera pura, que servía de alimentación para las  
celdas de electrólisis. La fase orgánica superior, que con-  
tenía 0,05 g Hg/litro, se devolvió al ciclo de extracción  
20 II sin ninguna clase de tratamiento posterior, en el espacio  
de 5 horas.

#### Ejemplo 2

Los ciclos de extracción I y II se hicieron fun-  
cionar, análogamente al Ejemplo 1, cada uno de ellos con 180  
25 litros de fase orgánica con la composición:

1                   10% en peso de tri-isotridecilamina y 90% en peso de xileno.

5                   Antes de su empleo para la extracción, la fase orgánica se trató con ácido clorhídrico 1:8 para la transformación de la tri-isotridecilamina en la forma de clorhidrato.

10                   La fase acuosa, un agua residual procedente de la sala de celdas de la electrólisis de cloruros alcalinos, tenía concentraciones de iones Hg e iones cloruro que estaban dentro de los siguientes límites:

Hg: mínima	0,65 mg/l	máxima	7,1 mg/l
Cl <sup>-</sup> : mínima	1,6 g/l	máxima	6,5 g/l

15                   El valor de pH de la fase acuosa era de 2. El caudal ascendió a 250 litros de fase orgánica y a 500 litros de fase acuosa, ambas por hora. Después del procedimiento de extracción, la fase acuosa saliente del ciclo de extracción (producto refinado 1º) contenía Hg en una cantidad de 0,05 mg/litro como mínimo y 0,34 mg/litro como máximo. Esto correspondía a una separación de 93 a 96% del mercurio en la primera etapa de extracción. El agua residual que salía de la etapa de extracción II (producto refinado 2º) poseía siempre un contenido inferior a 0,01 mg Hg/litro. Después del paso de un caudal de 378 m<sup>3</sup> en total, la fase orgánica del ciclo de extracción I había captado 10,3 g Hg/litro. El

20

25

1 contenido de ión férrico ascendía a 69 mg/litro.

Luego, se bombearon al recipiente B<sub>3</sub>, 50 litros de fase orgánica cargada con mercurio procedente del ciclo de extracción I. La cantidad de fase orgánica retirada del  
5 recipiente B<sub>3</sub>, se sustituyó, seguidamente, mediante introducción de 50 litros de fase orgánica (0,15 g Hg/litro) procedente del ciclo de extracción II.

En el recipiente B<sub>3</sub> se añadieron luego 50 litros de ácido nítrico 0,1 n y se mezclaron con agitación durante  
10 10 minutos con la fase orgánica. Después de la separación de ambas fases, la fase acuosa contenía 54 mg de ión férrico/litro y 0,05 mg de Hg/litro. Esto significa que mediante el procedimiento de lavado, se eliminó el ión férrico casi  
15 totalmente desde la fase acuosa, mientras que el mercurio permaneció cuantitativamente en la fase orgánica.

Se descargó la fase acuosa y se añadieron al recipiente B<sub>3</sub> 50 litros de salmuera pura, con un contenido de cloruro sódico de 295 g/litro. La mezcla se calentó a 80°C con agitación, mediante la introducción de vapor de agua.  
20 Después de adición de 720 ml de NaOH al 50%, se continuó agitando durante otros 15 minutos.

Después de desconectar el agitador, la fase acuosa inferior que poseía un contenido de 8,9 g Hg/litro, se añadió a la salmuera pura, que se introdujo en las celdas  
25 de electrólisis.

1 La fase orgánica superior, que contenía 0,02 g Hg/  
litro, se devolvió al ciclo de extracción II, en el espacio  
de 2 horas, sin ninguna clase de tratamiento posterior.

5

- REIVINDICACIONES -

10 Los puntos de invención propia y nueva que se pre-  
sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de  
Invención en España, por VEINTE años, son los que se reco-  
gen en las reivindicaciones siguientes:

15 1ª.- Procedimiento para la separación de mercurio  
desde soluciones acuosas, mezclando una fase orgánica, con-  
sistente en un agente de extracción disuelto en un disolven-  
te no miscible con agua, con una fase acuosa que contiene el  
mercurio en forma de una sal, uniéndose el mercurio al agen-  
te de extracción y siendo, con ello, separado de la fase  
acuosa, caracterizado porque, como agente de extracción, se  
20 utilizan trialcoholaminas con radicales alcoholilo de 8 a 13  
átomos de carbono, en forma de sus sales de ácidos minerales,  
porque se mantiene en la fase acuosa una concentración de iones  
cloruro de por lo menos 2 moles por mol de mercurio y un  
valor de pH inferior o igual a 3, y porque el mezclado de  
25 ambas fases, independientemente del contenido de mercurio de

30

1 La fase acuosa, se efectúa en la proporción de 10:1 a 1:10,  
siendo separada, en una primera etapa de reacción (ciclo de  
extracción I), la cantidad principal del mercurio presente  
en la fase acuosa, y reduciéndose, en una segunda etapa de  
5 reacción (ciclo de extracción II), el contenido restante del  
mercurio hasta un valor inferior o igual a 0,01 mg/l, y por  
que la fase orgánica de la segunda etapa permanece en el ci-  
clo de extracción II hasta que el contenido de mercurio del  
producto refinado saliente sobrepase el valor de 0,01 mg Hg/  
10 litro, introduciéndose luego la fase orgánica de la segunda  
etapa de extracción en la primera etapa de extracción para  
su enriquecimiento adicional con mercurio, mientras que la  
fase orgánica de la primera etapa de extracción se somete a  
una operación de recuperación de mercurio, tratando la fase  
15 orgánica que contiene por lo menos 10 g Hg/litro, con una  
solución acuosa de salmuera de 250 a 300 g de NaCl/litro,  
con adición de lejía de sosa en una proporción de fase orgá-  
nica a acuosa de 1:1 a 3:1, dosificándose la cantidad de le-  
jía de sosa de manera tal que la sal de amina terciaria que  
20 se encuentra en la fase orgánica se transforme cuantitativa-  
mente en la amina libre, y la solución acuosa de salmuera,  
que contiene ahora la totalidad del mercurio, se introduce  
directamente en las celdas de cloruro alcalino, y la fase  
orgánica, después de tratamiento con ácido mineral acuoso,  
25 se devuelve a la etapa de extracción II.

1                    2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, ca-  
racterizado porque, en presencia de más de 50 partes por mi-  
llón de  $Fe^{3+}$  en la fase orgánica, ésta se libera de hierro  
por lavado con ácido sulfúrico o ácido nítrico acuosos.


5                    3ª.- Procedimiento para la separación de mercurio  
desde soluciones acuosas.

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

10                   Esta Memoria consta de veintiuna hojas escritas a  
máquina por una sola cara.

Madrid, 27.DIC.1976

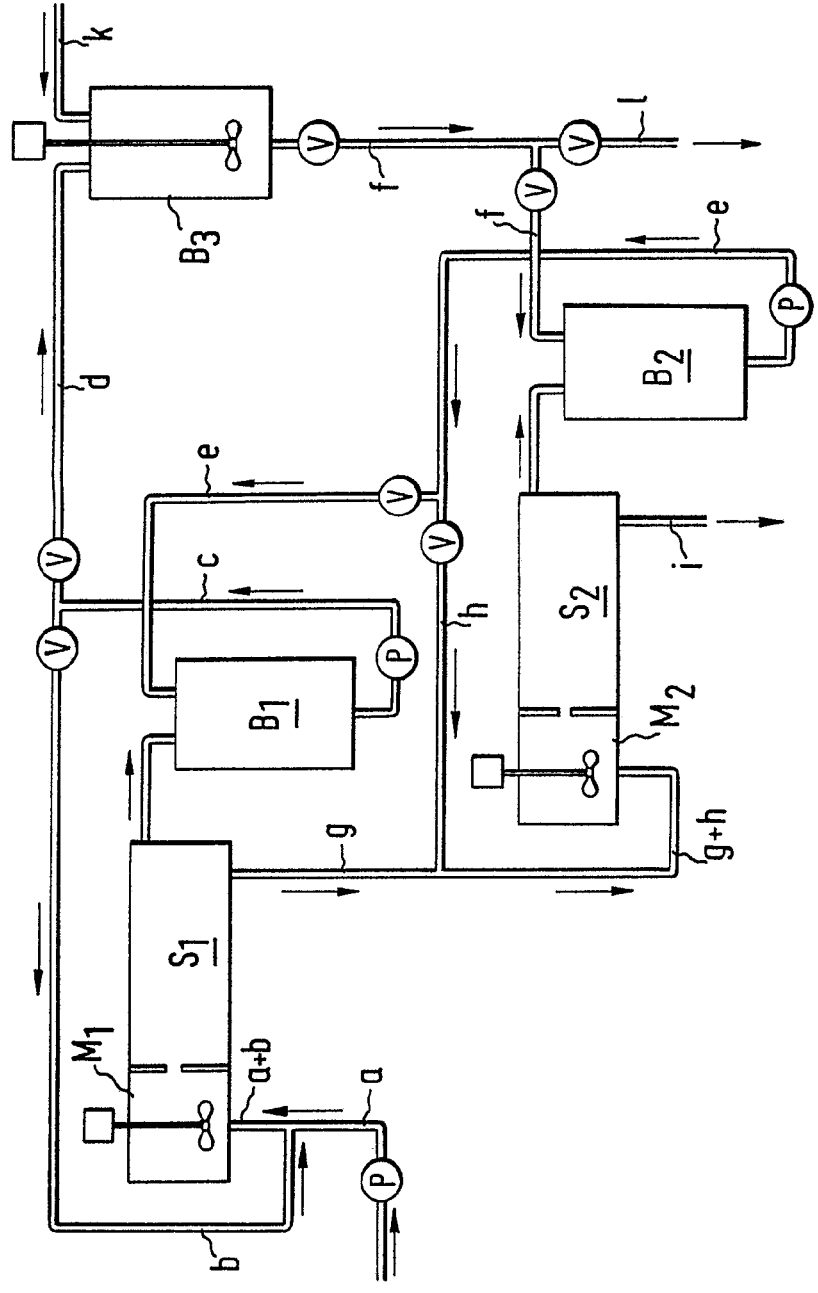
P.A.

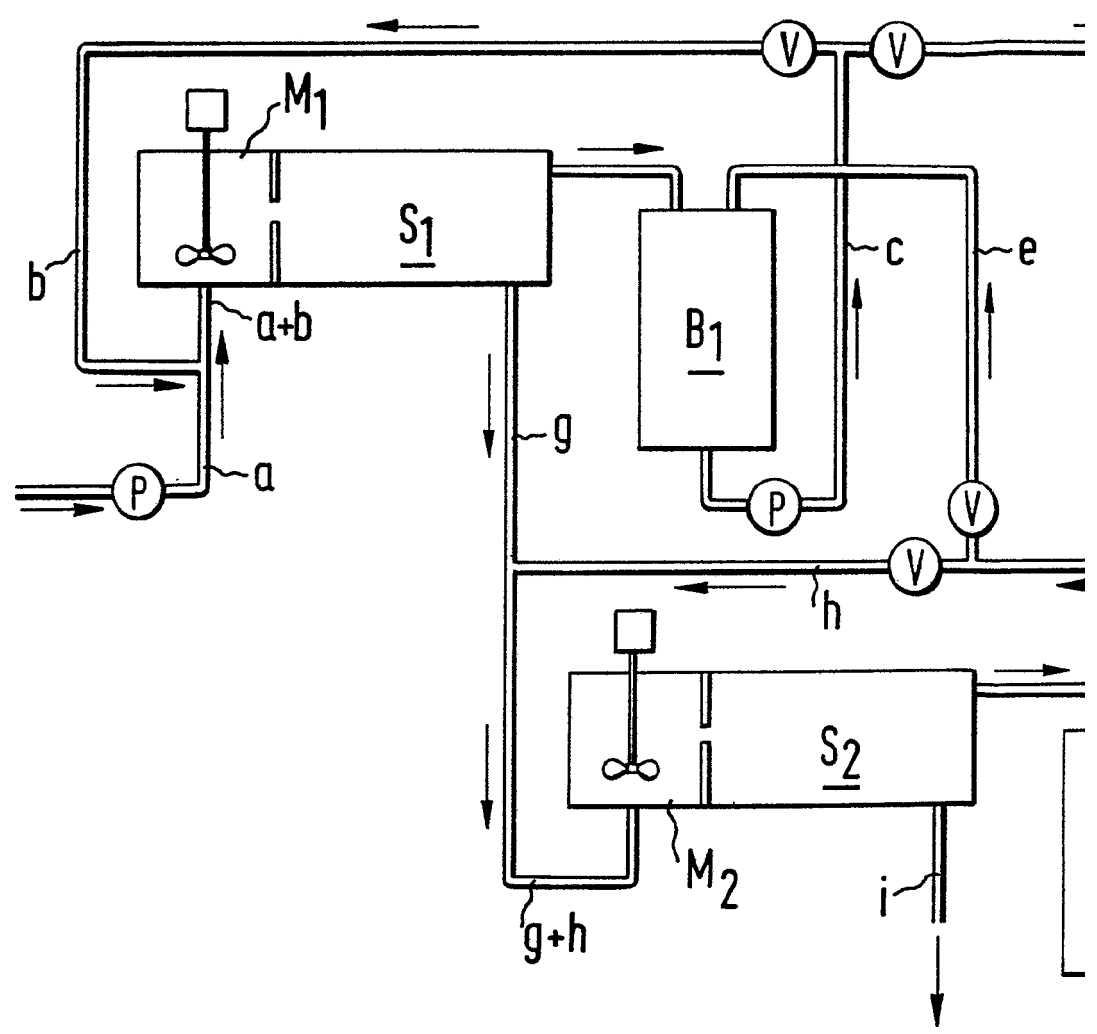
15                   **Fernando de Elizaburu**  
Por Poder. 

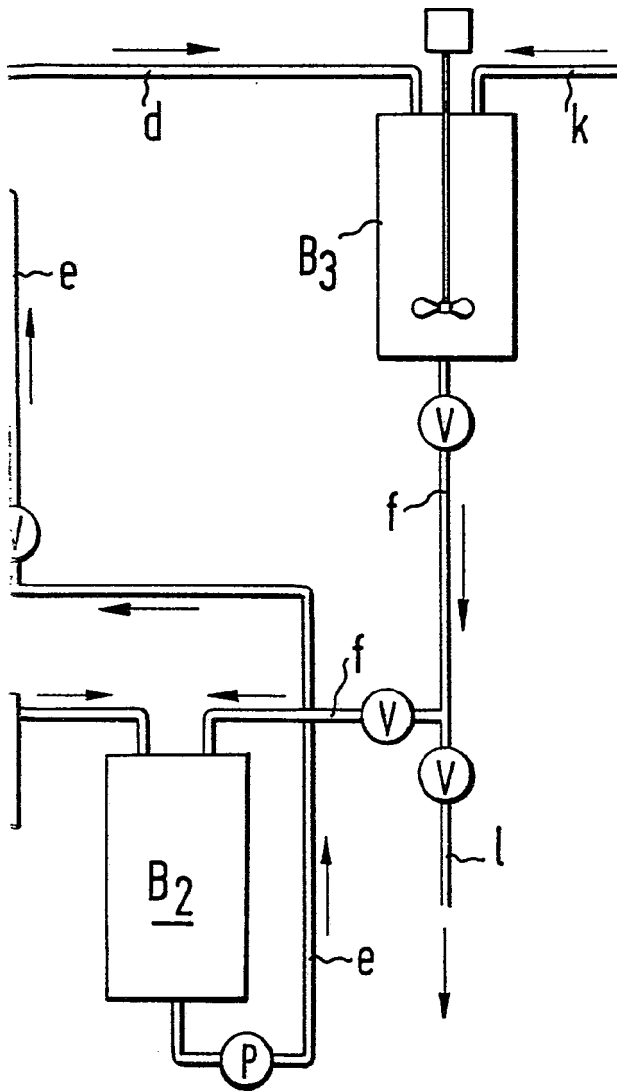
20

DNM 23

30







Fernando de Elzaburú  
Por Poder. *[Signature]*