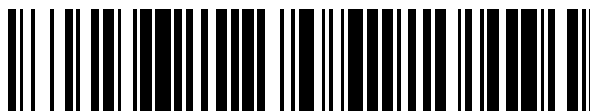


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 375 878**

51 Int. Cl.:
C01G 13/00 (2006.01)
C22B 7/00 (2006.01)
C22B 43/00 (2006.01)
B01F 13/06 (2006.01)
B01F 15/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08021961 .1**
96 Fecha de presentación: **18.12.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2072467**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.06.2009**

54 Título: **PROCEDIMIENTO Y DISPOSITIVO PARA LA PREPARACIÓN DE SULFURO DE MERCURIO DESTINADO A SU SUBSIGUIENTE ELIMINACIÓN COMO DESHECHO.**

30 Prioridad:
19.12.2007 DE 102007061791
25.01.2008 DE 102008006246

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.03.2012

73 Titular/es:
**DELA GMBH RECYCLING UND
UMWELTTECHNIK
BRÜCKENSTRASSE 9
32549 BAD OEYNHAUSEN, DE**

72 Inventor/es:
Bonmann, Christian

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 375 878 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento y dispositivo para la preparación de sulfuro de mercurio destinado a su subsiguiente eliminación como deshecho

5 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de sulfuro de mercurio destinado a su subsiguiente eliminación como residuo, de acuerdo con el preámbulo de la reivindicación 1.

10 Por sus características físicas especiales el mercurio se emplea en numerosas aplicaciones tecnológicas y en la producción industrial. Aquí hay que citar especialmente la electrolisis cloroalcalina para la obtención de cloro. Además de una multitud de propiedades positivas, el mercurio sin embargo es también una sustancia peligrosa tóxica, que debido especialmente a su tensión de vapor relativamente elevada incluso a temperatura ambiente, representa un peligro para las personas y el medio ambiente. Numerosos accidentes y daños casi irreversibles para el medio ambiente que se han producido en el pasado le han dado al mercurio una popularidad muy dudosa.

15 Teniendo en cuenta estos antecedentes, se están sustituyendo hoy día en muchos sectores el mercurio o incluso unos procedimientos completos de producción con el fin de reducir lo más posible el consumo de mercurio y por lo tanto las emisiones de mercurio. La menor demanda da lugar a una reducción que llega hasta el cese de la producción del mercurio primario en los centros de producción conocidos. Desde hace muchos años se está recuperando en plantas de reciclado, mercurio secundario a partir de residuos y se ofrece en el mercado como alternativa al mercurio primario. En el futuro se liberarán cantidades muy grandes de mercurio secundario al efectuarse la transformación a nivel mundial de las producciones de cloro existentes pasando del procedimiento de amalgama al procedimiento de membrana. A la larga no será posible que el mercurio disponible de estas plantas se emplee permanentemente en otras aplicaciones conformes para el medio ambiente. Teniendo en cuenta estos antecedentes será necesario proporcionar para el mercurio elemental una posibilidad de eliminación final como deshecho que sea conforme para el medio ambiente.

25 Una de las posibilidades de transformar el mercurio elemental en un compuesto estabilizado de mercurio consiste en la preparación de sulfuro de mercurio (cinabrio). El sulfuro de mercurio es un compuesto estable o estabilizado que debido a sus propiedades conocidas (ausencia de toxicidad, estabilidad química, incluso en condiciones agresivas) permite realizar un almacenamiento de mercurio duradero y sin peligro. Por lo demás, también es posible en principio preparar el sulfuro de mercurio mediante el empleo de compuestos de azufre.

30 Por el documento WO 2006/016076 A1 se deduce ya un procedimiento genérico para la preparación de sulfuro de mercurio mediante la reacción de mercurio líquido con azufre sólido, siendo la proporción molar Hg/S de 1:1 a 1:3. El procedimiento se lleva a cabo en un reactor rotativo que está compuesto por un émbolo, un tubo fijado al mismo y un sistema de alimentación para cargar el mercurio y el azufre. La reacción tiene lugar a presión normal y dentro de un campo de temperaturas entre 20°C y 100°C, preferentemente entre 60°C a 80°C. El inconveniente del procedimiento conocido es que es necesario girar el reactor a unas velocidades de giro relativamente elevadas durante un periodo de tiempo bastante largo dentro del campo de temperaturas antes citado.

35 Por el documento US-A-5, 034,054 ya se conoce un procedimiento para la preparación de un compuesto de mercurio estabilizado destinado a la subsiguiente eliminación como residuo. En este procedimiento se combina el mercurio en forma de una amalgama con cobre, zinc o níquel como material de aportación o también como sulfuro de mercurio en combinación con azufre como material de aportación, y a continuación se elimina de modo conforme con el medio ambiente. En el procedimiento conocido se añade el material de aportación al mercurio en una proporción estequiométrica mínima de 1:1 y preferentemente de 3:1. El proceso de mezcla se lleva a cabo a temperatura ambiente y presión ambiental. El inconveniente del procedimiento conocido es que el material de aportación se ha de añadir al mercurio en una proporción muy hiperestequiométrica para asegurar una reacción suficiente del mercurio con el compuesto del mercurio. Otro inconveniente del procedimiento conocido consiste en que debido al fuerte exceso hiperestequiométrico del material de aportación, que se añade en forma de polvo, se pueden producir durante el proceso de mezcla aerosoles, es decir partículas de material de aportación mínimas sedimentadas en el aire.

50 Por la publicación "Gmelins Handbuch del anorganische Chemie; 1968, editorial Chemie, Weinheim, tomo 34, pág. 554 y siguientes" se conoce un procedimiento para la preparación de sulfuro de mercurio negro, en el que se almacena primeramente mercurio y azufre en sendos brazos de un tubo en forma de U en el que se ha realizado un alto vacío, a temperaturas ordinarias. Si se emplea un tubo de conexión delgado entre los dos brazos, el sulfuro aparece en el tubo de conexión. Las cantidades que reaccionan son sumamente pequeñas.

El objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento mejorado para la preparación de sulfuro de mercurio.

55 Este objetivo se resuelve básicamente de acuerdo con la invención porque la mezcla en el dispositivo de mezcla se realiza con depresión. En este caso depresión se refiere a cualquier presión inferior a la presión ambiental, incluso hasta el vacío. Bastan ya unas pequeñas depresiones de 0.05 bar, lo que para una presión ambiental de 1 bar corresponde a unas presiones absolutas de 0,95 bar. La realización del proceso de mezcla bajo depresión da lugar a que tal como se ha descrito anteriormente, el punto de ebullición de mercurio disminuye correspondientemente, y a

temperaturas ya más reducidas se consigue una elevada concentración de mercurio en forma gaseosa en el recipiente mezclador del dispositivo mezclador, con lo cual el mercurio reacciona con mayor rapidez con el azufre para formar sulfuro de mercurio.

5 Con relación a la invención se ha observado que la adición del material de aportación en proporción fuertemente hiperestequiométrica según el documento US-A- 5, 034,054 es necesaria porque la reacción del azufre con el mercurio tiene lugar siempre únicamente en la superficie de las partículas de azufre que están presentes en estado sólido. Para que sea posible lograr una reacción completa del azufre con el mercurio se requiere en esta reacción de sólido - líquido un gran exceso de azufre. La mayor temperatura por encima del punto de fusión del material de aportación empleado en la presente invención durante el proceso de mezcla da lugar como tal primeramente a que se incremente más la tensión de vapor del mercurio. De este modo, pasa a la fase de vapor una mayor parte del mercurio de lo que sucede a temperatura ambiente. En conjunto se incrementa de este modo la reactividad del mercurio y se mejora la formación de sulfuro de mercurio.

10 Con vistas a lograr una conversión completa de los materiales empleados para formar el mercurio resulta especialmente ventajoso si la mezcla tiene lugar por encima del punto de fusión del material de aportación, preferentemente a una temperatura superior a 150°C y en particular dentro del campo del punto de ebullición de mercurio. El aumento de temperatura hasta los valores antes citados da lugar a lo siguiente. Primeramente cambia el estado de agregación del material de aportación pasando de sólido a líquido. Además el aumento de temperatura da lugar a un mayor aumento de la tensión de vapor del mercurio. Al mismo tiempo se forma según el nivel de temperatura también un vapor de azufre. De este modo tiene lugar en la instalación de mezcla diferentes procesos de mezcla, que son concretamente referidos al mercurio/azufre los procesos de mezcla de líquido/sólido, líquido/líquido, líquido/gaseoso, gaseoso/sólido, gaseoso/líquido, y gaseoso/gaseoso. De este modo se consigue una conversión óptima de los materiales empleados para formar sulfuro de mercurio.

15 Se prefiere especialmente realizar el proceso de mezcla dentro de la instalación de mezcla en un campo de temperaturas situado aproximadamente en la zona del punto de ebullición del mercurio, y con depresión simultánea. De este modo se puede conseguir que la totalidad de mercurio elemental todavía presente pase durante el proceso de mezcla a la fase gaseosa y pueda tener lugar de este modo una mezcla óptima con el azufre. Por otra parte también es razonable bajo aspectos de seguridad que el procedimiento conforme a la invención se lleve a cabo en un mezclador cerrado a presión reducida, de modo que incluso al alcanzar el punto de ebullición del mercurio no puedan escapar vapores de mercurio de acuerdo con la depresión que se ha ajustado o se pueda trabajar a temperaturas más bajas. Por lo demás, la realización del proceso de mezcla en régimen de depresión, aproximadamente a la temperatura de ebullición del mercurio, ofrece la ventaja de que si eventualmente aparece un aumento de presión no deseado en la instalación de mezcla, simplemente haya que ajustar la presión normal, lo que al mismo tiempo da lugar a que aumente el punto de ebullición del mercurio, lo cual da lugar a una rápida disminución de presión dado el nivel de temperatura existente.

20 Especialmente al realizar el procedimiento conforme a la invención dentro de la gama de temperaturas antes citada y/o con depresión, se tiene la posibilidad de añadir los materiales empleados en una proporción estequiométrica o ligeramente hiperestequiométrica. La relación estequiométrica entre el azufre elemental y el mercurio es de 0,16:1. Con una proporción tal se obtiene una conversión ideal de los materiales empleados formando sulfuro de mercurio. Si la conversión no es total, el valor límite superior está en 0,5:1, y por lo tanto todavía un 100% por debajo del límite inferior de la proporción de mezcla que se cita en el documento US-A-5, 034,054. La proporción entre azufre elemental y mercurio se encuentra preferentemente entre 0,18:1 a 0,32:1, y especialmente entre 0,19:1 y 0,23:1.

25 En una forma de realización preferente de la presente invención se realiza un barrido del dispositivo de mezcla con gas inerte para obtener una atmósfera exenta de oxígeno, repitiéndolo preferentemente varias veces. Mediante la atmósfera exenta de oxígeno obtenida de este modo se puede evitar durante el proceso de mezcla la formación de SO₂.

30 Por lo demás, para evitar los vapores o aerosoles que eventualmente puedan aparecer durante la mezcla, es conveniente si el proceso de mezcla se realiza en un recinto cerrado y estanco a los gases de la instalación de mezcla. Mediante esta aplicación cerrada se tiene finalmente la ausencia de emisiones en combinación con el procedimiento conforme a la invención.

35 El proceso de mezcla de los materiales empleados en la instalación mezcladora tiene lugar preferentemente porque, o bien está en rotación la carcasa del mezclador durante el proceso de mezcla, o si la carcasa del mezclador está instalada fija, está previsto un árbol del mezclador sellado de forma estanca con una pluralidad de paletas mezcladoras que giran dentro de la carcasa del mezclador. La invención no está fijada en unas revoluciones determinadas. Por principio rige que cuanto más íntima sea la mezcla tanto más intensivamente, es decir con mayor rapidez tendrá lugar la reacción entre el mercurio y el azufre.

40 En los ensayos que se han realizado se ha comprobado que el proceso de mezcla se lleva a cabo a lo largo de un tiempo de tratamiento entre 10 minutos y tres horas, en particular entre 20 minutos y dos horas y muy especialmente entre 30 minutos y una hora, para asegurar una conversión total de los materiales empleados existentes para formar sulfuro de mercurio.

En lugar de utilizar un procedimiento discontinuo existe por principio también la posibilidad de llevar a cabo un procedimiento continuo para la inmovilización del mercurio mediante la reacción con azufre para formar sulfuro de mercurio, para lo cual se carga el reactor de forma continua con el mercurio y con el material de aportación, calentándose el mercurio y el material de aportación en el reactor para pasar a un estado gaseoso, teniendo lugar la reacción entre el mercurio y el material de aportación en la fase gaseosa.

En cuanto al dispositivo, está previsto un reactor, preferentemente con calentamiento indirecto, para transformar el mercurio elemental y un azufre elemental y/o un material de aportación que contenga un compuesto de mercurio, al estado gaseoso, para cual en el reactor se puede cargar de forma continua con el mercurio y el material de aportación por medio de una instalación de alimentación realizada correspondientemente. El reactor puede ser un reactor tubular preferentemente de posición vertical, que asegura unas tasas de conversión elevadas de los componentes gaseosos. Por otra parte, el calentamiento indirecto del reactor da lugar a una simplificación del procedimiento.

En relación con la producción continua de sulfuro de mercurio está previsto además que el sulfuro de mercurio que se obtiene en el reactor durante la reacción se retire del reactor de forma continua en forma de vapor. La temperatura de trabajo en el reactor se encuentra para ello preferentemente por encima de la temperatura de ebullición del sulfuro de mercurio o por encima de su temperatura de evaporación, con el fin de que el sulfuro de mercurio formado no se condense en el interior del reactor o se vuelva a sublimar. La temperatura de trabajo en el interior del reactor debería estar por lo tanto preferentemente por encima de unos 580°, si bien se puede elegir también una temperatura más elevada para poder excluir con seguridad la posibilidad de que se produzca la condensación o resublimación del sulfuro de mercurio. Si el reactor trabaja con depresión, se puede reducir también correspondientemente la temperatura de trabajo.

El funcionamiento del reactor a temperaturas situadas dentro de un campo que queda por encima de la temperatura de ebullición del sulfuro de mercurio da por cierto lugar a que los materiales empleados pasen muy rápidamente a la fase gaseosa después de cargarlos en el reactor. De este modo se puede corregir debidamente el tiempo de permanencia necesaria en el reactor incrementando correspondientemente la cantidad producida de sulfuro de mercurio.

El reactor se puede cargar con una mezcla preferentemente homogeneizada de mercurio líquido y material de aportación en polvo. Eso permite efectuar la carga de reactor con los materiales de partida de forma continua y sencilla en cuanto a técnica del proceso. Se sobrentiende que ha de estar prevista una instalación de alimentación preparada para efectuar la carga continua del reactor con la mezcla homogeneizada. Pero por principio también puede estar prevista una instalación dosificadora con la cual se alimentan el mercurio y el material de aportación de modo separado al reactor desde unos depósitos de alimentación, en la proporción de mezcla deseada.

El diseño del reactor y los flujos de material se deben elegir de tal modo que el tiempo de permanencia calculado del mercurio y del material de aportación en el reactor sean como mínimo de un segundo a seis segundos, preferentemente inferior a cuatro segundos. De este modo queda asegurada una conversión suficiente durante la reacción en fase gaseosa entre el mercurio y el material de aportación.

El reactor y también las demás instalaciones del dispositivo conforme a la invención que participan en la preparación de sulfuro de mercurio, funcionan preferentemente de modo estanco a los gases, con el fin de que durante la preparación continua de sulfuro de mercurio no pueda llegar a producirse un escape de sulfuro de mercurio al medio ambiente. De este modo es posible producir a partir de los materiales empleados sulfuro de mercurio en forma adecuada con el medio ambiente.

El reactor se puede someter a una ligera depresión por medio de una bomba de vacío o soplante de vacío para satisfacer la seguridad de trabajo y poder excluir el escape de sulfuro de mercurio fuera del reactor. Se sobrentiende que el funcionamiento con una ligera depresión afecta a todas las instalaciones del dispositivo conforme a la invención a través de las cuales pase el sulfuro de mercurio en forma gaseosa.

También está previsto en el procedimiento conforme a la invención que después de evacuar el sulfuro de mercurio en forma gaseosa fuera del reactor este se enfríe bruscamente con un medio de refrigeración líquido o en forma de vapor, al menos hasta alcanzar un estado sólido, preferentemente hasta una temperatura inferior a 50°C, y se someta junto con el medio refrigerante a una separación de sólido - líquido. El medio refrigerante puede ser agua, pudiendo estar previsto para el enfriamiento del sulfuro de mercurio un enfriador brusco y/o una bomba de chorro de agua. Con el fin de que antes del enfriamiento brusco no se produzca una condensación indeseada o resublimación del sulfuro de mercurio se puede prever una conducción con calefacción para el sulfuro de mercurio entre el reactor y el enfriador brusco y/o la bomba de agua. Con el funcionamiento del enfriador brusco o de la bomba de chorro de agua se establece durante el funcionamiento normal un gradiente de presión suficiente hacia el reactor, de modo que existe la posibilidad de que la instalación funciones sin bomba de vacío o soplante de vacío con una ligera depresión, sin que haya que temer un escape de sulfuro de mercurio al entorno.

El enfriador brusco o la bomba de chorro de agua pueden alimentarse con agua refrigerada, lo cual da lugar a un enfriamiento brusco del sulfuro de mercurio en forma de vapor, que a continuación se conduce junto con el agua a

una etapa de separación sólido- líquido con el fin de separar el sulfuro de mercurio enfriado del medio de refrigeración. El medio de refrigeración puede estar circulando en circuito continuo lo que conduce a un ahorro de gastos de explotación.

5 La separación sólido - líquido del sulfuro de mercurio sólido y del medio de refrigeración líquido puede realizarse mediante una separación por gravedad en un tanque de sedimentación y/o mediante separación centrífuga en una centrifugadora. La elevada densidad del sulfuro de mercurio, de $8,1 \text{ g/cm}^3$ permite efectuar una separación sencilla y económica del sulfuro de mercurio y del agua de refrigeración o lavado. El sulfuro de mercurio sólido se puede prensar y eventualmente secar a continuación de la separación de sólido - líquido. A este respecto puede estar prevista una instalación de prensado, preferentemente una prensa de filtro, pudiendo secarse a continuación en un mezclador de vacío y/o en un horno de secado la torta de filtro de sulfuro de mercurio obtenida de este modo.

10 Se prefiere además que el sulfuro de mercurio preparado de acuerdo con el procedimiento conforme a la invención se evacue después de realizada la mezcla a través de una instalación de evacuación, cerrada, acoplada a la instalación de mezcla. Al realizar una instalación de evacuación cerrada se puede retirar el sulfuro de mercurio que se ha preparado sin que haya emisión de polvo, pudiendo pasarse a continuación de forma estanca al polvo a recipientes adecuados para el almacenamiento final.

15 En los ensayos que se han realizado se ha comprobado que el proceso de mezcla debería realizarse, dependiendo de las condiciones del proceso, en concreto especialmente de la temperatura y de la depresión aplicada, a lo largo de un tiempo de tratamiento entre diez minutos y tres horas, en particular entre veinte minutos y dos horas, y muy en particular entre treinta minutos y una hora, para conseguir una conversión total de los materiales empleados, formando sulfuro de mercurio. Según las dimensiones de la instalación de mezclado, se puede alimentar en cada proceso de mezcla una carga de materiales empleados entre 10 y 10.000 litros.

Igualmente puede ser procedente añadir en la instalación de mezclado, antes o durante el proceso de mezclado, por lo menos un aditivo para el acondicionamiento del sulfuro de mercurio que ha sido preparado. En particular se puede preparar un aditivo mediante el cual el sulfuro de mercurio adquiera una forma granulada.

25 Se prefiere además que el sulfuro de mercurio se evacue después de la mezcla a través de una instalación de evacuación cerrada acoplada a la instalación de mezcla. Mediante el empleo de una instalación de evacuación cerrada de esta clase se puede asegurar que durante la extracción del sulfuro de mercurio tampoco se producen emisiones, con lo cual la totalidad del proceso se puede realizar finalmente por lo menos en lo esencial de modo exento de emisiones.

30 De acuerdo con el dispositivo se ha previsto en combinación con el procedimiento antes descrito una instalación mezcladora que presenta una carcasa de mezclador para mezclar el mercurio elemental con el material de aportación. En una alternativa conforme a la invención está previsto que la carcasa del mezclador tenga asignada una instalación de calefacción para calentar los materiales de partida que se encuentran en la carcasa del mezclador, por lo menos hasta una temperatura superior al punto de fusión del material de aportación.

35 En la forma de realización alternativa que sin embargo es especialmente adecuada en combinación con la forma de realización antes descrita, la instalación mezcladora está realizada como mezcladora en vacío, con una carcasa de mezcladora estanca a la presión, correspondiéndole a la carcasa de la mezcladora una instalación de bomba de vacío.

40 A la carcasa de la mezcladora le corresponde ventajosamente una alimentación de gas inerte para inertizar la cámara de mezcla.

45 La instalación mezcladora presenta además preferentemente un accionamiento de giro, bien para la carcasa del mezclador, si esta se ha de girar o para un árbol mezclador que lleva fijadas unas paletas mezcladoras, con el fin de asegurar una mezcla intensiva del mercurio y del azufre. En una instalación que ha funcionado a título de prueba con árbol mezclador y paletas mezcladoras fijadas en este, se probaron diversas revoluciones así como distintas distancias de las paletas mezcladoras a la pared. Así se ha comprobado que al aumentar las revoluciones y al reducir la distancia a la pared de las paletas mezcladoras se observa una optimización del tiempo de reacción.

A la carcasa de la mezcladora le corresponde una instalación de evacuación cerrada para el sulfuro de mercurio. A través de esta instalación de evacuación se puede retirar de la máquina el sulfuro de mercurio sin formar polvo.

50 El dispositivo conforme a la invención presenta además una instalación de alimentación dispuesta antes de la instalación mezcladora en el sentido del proceso, a través de la cual se pueden alimentar los materiales de partida. Se sobrentiende que la instalación de alimentación representa en su conjunto un sistema cerrado por lo que aquí no pueden aparecer eventuales emisiones.

55 Se señala expresamente que todas las indicaciones relativas a campos que se citan con anterioridad y se indican en las reivindicaciones, comprenden también todos los intervalos intermedios y valores individuales que se encuentran dentro del respectivo campo, incluyendo eventuales lugares decimales, incluso si estos intervalos intermedios y valores individuales no se indican individualmente.

La figura 1 muestra una representación esquemática de un dispositivo para la preparación de sulfuro de mercurio destinado a la subsiguiente eliminación como residuo. Mediante el dibujo se describe a continuación también el procedimiento conforme a la invención. Ahora bien, es preciso señalar que la invención no se limita a la forma de realización representada.

5 Está representado un dispositivo 1 para la preparación de sulfuro de mercurio (HgS) a partir de mercurio elemental (Hg) y azufre elemental (S), para la eliminación final como deshecho de modo conforme al medio ambiente. El dispositivo 1 presenta una instalación mezcladora 2 con una carcasa de mezcladora 3. El dispositivo mezclador 1 es en este caso una mezcladora en vacío de construcción horizontal, siendo preciso señalar que son también posibles otras formas de construcción y disposiciones y no resultan menos eficaces.

10 La instalación mezcladora 2 tiene conectada delante una instalación de alimentación 4. En el ejemplo de realización representado la instalación de alimentación 4 presenta tres depósitos de alimentación 5, 6, 7. En el depósito de alimentación 5 se encuentra mercurio elemental líquido mientras que en el depósito de alimentación 6 se encuentra azufre elemental en polvo. En el depósito de alimentación 7 que puede estar previsto de modo facultativo, se encuentran aditivos para el acondicionamiento, que según necesidad se pueden añadir a la carcasa del mezclador 3
15 junto con el mercurio y con el azufre o según necesidad también únicamente durante o después del proceso de mezcla propiamente dicho.

En lugar de emplearse los depósitos de alimentación representados 5, 6, 7 se puede efectuar la alimentación de los materiales de partida opcionalmente también desde contenedores móviles, que entonces según la alimentación se colocan y vacían encima de la instalación mezcladora 2.

20 Desde la instalación de alimentación 4 o desde el respectivo depósito de alimentación 5, 6 y eventualmente 7 se transportan a la carcasa del mezclador 3 los materiales de partida en la proporción deseada mediante una técnica de dosificación automática de por sí conocida. Para ello sirve una instalación transportadora de la instalación de alimentación 4, que no está representada con detalle, que está cerrada hacia el exterior de modo que no puede producirse ni una salida al exterior de mercurio ni de partículas de azufre ni de partículas del aditivo que
25 eventualmente se cargue.

La alimentación de la instalación mezcladora 2 tiene lugar en una proporción ligeramente hiperestequiométrica del azufre elemental en polvo respecto al mercurio líquido con una relación S: Hg = $(32 + 10) : 200 = 0,21:1$. En el caso de la proporción S:Hg = $32 : 200 = 0,16:1$ se trata de la proporción estequiométrica. Se señala expresamente que el procedimiento por principio se puede realizar también con un exceso de azufre en cualquier otra proporción
30 hiperestequiométrica. Ahora bien, la dosificación antes citada, ligeramente hiperestequiométrica ofrece una unión eficaz y completa del mercurio. La dosificación como tal tiene lugar mediante una pesada independiente de las materias de partida, mercurio y azufre, así como del aditivo eventualmente alimentado desde el depósito de alimentación 7. Las correspondientes instalaciones de pesada situadas a continuación de los distintos depósitos de alimentación, no se han representado.

35 Después de llenar la carcasa del mezclador 3 con los materiales de partida con la dosificación predeterminada se cierra la carcasa del mezclador 3 de modo estanco a los gases y se barre con gas inerte, por ejemplo con nitrógeno, a través de una alimentación de gas inerte 8. Simultáneamente tiene lugar por medio de una instalación de bomba de vacío 9 la aspiración del espacio interior. El gas aspirado se conduce a continuación a una instalación de filtrado 10, que en este caso es un filtro de carbón activado. A continuación se evacua el aire de salida depurado procedente
40 de la instalación de filtrado de aire 10. La inertización del espacio de mezcla en el interior de la carcasa del mezclador 3 representa en este caso una rutina de seguridad para impedir reacciones indeseables de los materiales de partida con el oxígeno. La inertización sin embargo no es absolutamente imprescindible, pudiendo renunciarse en principio a la inertización.

45 Al mismo tiempo que se realiza la inertización o después de esta se genera en la cámara de mezcla de la carcasa del mezclador 3 una depresión por medio de la instalación de bomba de vacío 9. En este caso se ajusta una depresión de 0,1 bar para una presión absoluta de 0,9 bar en la carcasa del mezclador 3 por medio de la instalación de la bomba de vacío 9. A continuación se pone en marcha el accionamiento de la mezcladora y con ello se inicia el proceso de mezcla. El árbol mezclador 3a que lleva fijadas las paletas mezcladoras 3b comienza a girar a bajas revoluciones. De este modo se produce al cabo de poco tiempo una mezcla y una distribución fina del mercurio
50 líquido con el azufre en polvo. Debido a la depresión que está aplicada y del consiguiente aumento de la tensión de vapor del mercurio se inicia una reacción espontánea del mercurio con el azufre.

En paralelo al inicio del proceso de mezcla se calienta la carcasa del mezclador por encima de la temperatura ambiente. Para ello sirve una instalación de calefacción 1 correspondiente a la carcasa del mezclador 3. La
55 instalación de la calefacción 1 actúa directamente sobre la pared exterior de la carcasa del mezclador 3. Debido al calentamiento exterior de la carcasa del mezclador 3 se obtiene un calentamiento indirecto de la cámara de mezcla a través de las paredes de la carcasa del mezclador 3 y la transmisión de calor a los materiales de partida que se encuentran en la carcasa del mezclador 3. El calentamiento de la carcasa del mezclador 3 continúa hasta que haya alcanzado en la cámara de mezcla la temperatura de ebullición del mercurio. Dado que el procedimiento se está llevando a cabo con depresión, la temperatura de ebullición del mercurio es menor en comparación con la

temperatura de ebullición en condiciones ambientales. En una forma de realización preferente con reducida depresión se alcanzó la temperatura de ebullición en la cámara de mezcla a los 320°C. El control de la calefacción tiene lugar en función de los correspondientes sensores que están acoplados a la instalación de calefacción 1.

5 Según el vacío o la presión absoluta que se haya ajustado en la carcasa del mezclador 3 y debido a la temperatura que está aumentando hay ahora una parte del mercurio y del azufre, que tiene un punto de fusión entre 112°C y 119°C, que pasa a la fase gaseosa. Debido al alto grado de afinidad entre el mercurio y el azufre, la fase gaseosa resultante reacciona inmediatamente de modo cuantitativo para formar sulfuro de mercurio. Debido a la tensión de vapor relativamente alta del mercurio, se forman rápidamente vapores de mercurio, lo cual da lugar a una mejor distribución del mercurio y a la reacción en las superficies de las partículas de azufre. Al rebasar el punto de fusión del azufre y seguir el calentamiento se van formando entonces cada vez más también vapores de azufre que en estas condiciones óptimas reaccionan inmediatamente con los vapores de mercurio para formar el sulfuro de mercurio. La combinación de la reacción líquido - sólido con la reacción en fase gaseosa que tiene lugar en paralelo da lugar dentro de la carcasa del mezclador 103 a una transformación muy rápida y total del mercurio que está presente, formando sulfuro de mercurio. El inconveniente existente de la mala miscibilidad del mercurio líquido, con su elevada densidad y tensión superficial, con el polvo de azufre se compensa en el presente procedimiento mediante el paso al menos parcial del mercurio a la fase gaseosa y el paso parcial del azufre a la fase líquida y a la fase gaseosa.

20 En los ensayos realizados hasta la fecha se pudo demostrar que durante un proceso de mezcla tenía lugar la transformación total del mercurio contenido en una carga, es decir en la carcasa del mezclador 3 mediante las subsiguientes mediciones de la concentración de mercurio en la atmósfera por medio del sulfuro de mercurio. Para ello se cargaron muestras del sulfuro de mercurio producido en unos matraces de vidrio que se pudieran cerrar de modo estanco a los gases, y a continuación se comprobó la atmósfera que se establecía en su interior mediante espectrometría de absorción de átomos (AAS). Mediante la aplicación de este método no se pudo demostrar ya ninguna presencia de mercurio libre, es decir elemental.

25 Después de la reacción total se retira el sulfuro de mercurio a través de una trampilla de vaciado de la carcasa del mezclador 3, que no está representada. El vaciado tiene lugar a través de una instalación de descarga cerrada que no está representada, que puede ser preferentemente un sinfín transportador refrigerado. Este no solo permite enfriar el sulfuro de mercurio sino también cargarlo sin emisión de polvo desde la mezcladora directamente a unos contenedores 12 conectados de modo estanco al polvo, adecuados para el almacenamiento final.

30 Tal como ya se ha expuesto anteriormente, mediante el aditivo que se encuentra en el depósito de alimentación 7 así como otros eventuales aditivos que se encuentren en otros depósitos de alimentación, se tiene la posibilidad de acondicionar el sulfuro de mercurio dentro de la carcasa del mezclador. Así, empleando los materiales aditivos correspondientes se tiene perfectamente la posibilidad de preparar el sulfuro de mercurio con una consistencia granulosa, que no desprenda polvo, permitiendo de este modo realizar también la manipulación abierta del sulfuro de mercurio que ha sido preparado.

40 Para la preparación de sulfuro de mercurio de acuerdo con el procedimiento antes descrito se determinaron en una planta de ensayo unos tiempos de tratamiento entre 30 minutos y una hora para la transformación completa del mercurio. El rendimiento que se pudo conseguir en el dispositivo 1 depende finalmente del tamaño de la instalación mezcladora 2 empleada. Empleando instalaciones mezcladoras con una capacidad de 100 a 10.000 litros se pueden producir diariamente varias toneladas de sulfuro de mercurio.

La figura 2 muestra una representación esquemática de un dispositivo para la producción continua de sulfuro de mercurio destinado a su subsiguiente eliminación como residuo.

45 En la figura 2 está representado un dispositivo 101 para la producción de sulfuro de mercurio (HgS) a partir de mercurio elemental (Hg) y azufre elemental (S), para la eliminación definitiva conforme al medio ambiente. El mercurio es preferentemente mercurio secundario. El dispositivo 101 presenta un reactor 102 realizado como reactor tubular vertical con posibilidad de calentamiento indirecto y que está realizado para la transformación al estado gaseoso de mercurio elemental y azufre elemental o de un aditivo que contenga un compuesto de azufre. No está representado con detalle que el reactor 102 dispone de una instalación de alimentación que permite realizar la alimentación continua del reactor 102 con el mercurio y con el material de aportación desde un depósito de alimentación 103. El depósito de alimentación 103 contiene una mezcla de azufre y mercurio mezclada previamente y homogeneizada en alto grado.

55 La mezcla de partida a base de mercurio y azufre elemental alimentada de modo continuo al reactor 102 se pasa al estado gaseoso en el reactor 102 a una temperatura de trabajo situada por encima de la temperatura de ebullición o de evaporación del sulfuro de mercurio. A continuación tiene lugar una reacción en fase gaseosa que transcurre de modo continuo entre los materiales de partida que están presentes en estado gaseoso, donde el sulfuro de mercurio que se obtiene de este modo en forma de vapor se evacua de modo continuo del reactor 102 después de un tiempo de permanencia calculado de los materiales de partida en el reactor 102, superior a un segundo hasta preferentemente menor que cuatro segundos, y se conduce a un enfriador brusco 104. Una conducción 105 entre el

reactor 102 y el enfriador brusco 104, representado a título de ejemplo, se puede calentar con el fin de impedir que el sulfuro de mercurio se condense o vuelva a sublimarse en la conducción 105.

5 Durante la reacción en fase gaseosa que tiene lugar en el reactor 102 se obtiene sulfuro de mercurio cristalino rojo. El sulfuro de mercurio rojo es insoluble en agua, en ácidos (excepto en agua regia) y en álcalis, es estable y no es tóxico. Por este motivo el sulfuro de mercurio rojo es adecuado para la eliminación permanente.

10 El enfriador brusco 104 se alimenta con agua de refrigeración conducida en circuito cerrado, de modo que en el enfriador brusco 104 se produce un enfriamiento brusco del sulfuro de mercurio hasta llegar al campo de la fase sólida del sulfuro de mercurio. El sulfuro de mercurio se enfría preferentemente a una temperatura de 25°C a 50°C. A continuación se conduce el sulfuro de mercurio sólido obtenido de este modo junto con el agua de refrigeración a una etapa de separación sólido - líquido, donde en una centrifugadora 6 se separa el sulfuro de mercurio sólido del agua de refrigeración líquida. El agua de refrigeración se devuelve a continuación al enfriador brusco 104, pudiendo estar previsto un enfriamiento intermedio del agua de refrigeración.

15 A continuación de la separación sólido - líquido se conduce el sulfuro de mercurio a una prensa de filtro 107. La torta de filtro obtenida de este modo se puede secar a continuación en una instalación de secado que no está representada particularmente y se carga entonces en unos recipientes de almacenamiento 108 previstos para el almacenamiento definitivo.

También puede estar prevista una bomba de vacío 109 para captar los componentes de sulfuro de mercurio en forma de vapor y conducirlos a un filtro de carbón activado 110. El flujo de gas que atraviesa el filtro de carbón activado 110 se puede evacuar a continuación al medio ambiente.

20 En conjunto se proporciona mediante la presente invención un procedimiento y un dispositivo para la preparación de sulfuro de mercurio para la eliminación definitiva adecuada con el medio ambiente, que se caracteriza por su alto grado de eficacia al obtener una reacción total del mercurio con elevada seguridad de trabajo y de emisiones, que se caracteriza además por una complejidad técnica relativamente escasa.

Lista de referencias

- | | | |
|----|-----|-------------------------------|
| 25 | 1 | Dispositivo |
| | 2 | Instalación mezcladora |
| | 3 | Carcasa del mezclador |
| | 3a | Árbol mezclador |
| | 3b | Paleta mezcladora |
| 30 | 4 | Instalación de alimentación |
| | 5 | Depósito de alimentación |
| | 6 | Depósito de alimentación |
| | 7 | Depósito de alimentación |
| | 8 | Alimentación de gas inerte |
| 35 | 9 | Instalación de bomba de vacío |
| | 10 | Instalación de filtrado |
| | 11 | Instalación de calefacción |
| | 12 | Contenedor |
| | 101 | Dispositivo |
| 40 | 102 | Reactor |
| | 103 | Depósito de alimentación |
| | 104 | Enfriador brusco |
| | 105 | Conducción |
| | 106 | Centrifugadora |

- 107 Prensa de filtro
- 108 Recipiente de almacenamiento
- 109 Bomba de vacío
- 110 Filtro de carbón activado

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de sulfuro de mercurio destinado a la subsiguiente eliminación como deshecho, donde se obtiene el sulfuro de mercurio durante un proceso de mezcla en una instalación mezcladora (2) a partir de una mezcla de mercurio elemental y material de aportación a base de azufre elemental o de un compuesto de azufre, **caracterizado porque** la mezcla tiene lugar en la instalación mezcladora (2) en condiciones de depresión.
- 5 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la mezcla del mercurio y del material de aportación tiene lugar durante el proceso de mezcla a una temperatura que está por encima del punto de fusión del material de aportación.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque** la mezcla tiene lugar a una temperatura superior a 150°C y en particular dentro del campo del punto de ebullición del mercurio.
- 10 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el material de aportación y el mercurio se alimentan en una proporción estequiométrica o ligeramente hiperestequiométrica, preferentemente en una proporción estequiométrica entre 0,16:1 y 0,5:1, en particular entre 0,18:1 y 0,32:1, y muy preferentemente entre 0,19:1 y 0,23:1.
- 15 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la instalación mezcladora (2) se barre con gas inerte para obtener una atmósfera exenta de oxígeno.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el proceso de mezcla se lleva a cabo en una cámara cerrada de la instalación mezcladora (2), estanca a los gases.
- 20 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el proceso de mezcla se lleva a cabo a lo largo de un proceso de tratamiento entre 10 minutos y tres horas, en particular entre 20 minutos y dos horas y especialmente entre 30 minutos y una hora.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la instalación mezcladora (2) se alimenta en cada proceso de mezcla con una carga entre 10 y 10.000 litros.
- 25 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** a la instalación mezcladora se añade por lo menos un aditivo para el acondicionamiento del sulfuro de mercurio, en particular para la preparación de sulfuro de mercurio en forma granular.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** después de efectuada la mezcla, el sulfuro de mercurio se extrae a través de una instalación de evacuación en circuito cerrado, acoplada a la instalación mezcladora (2).

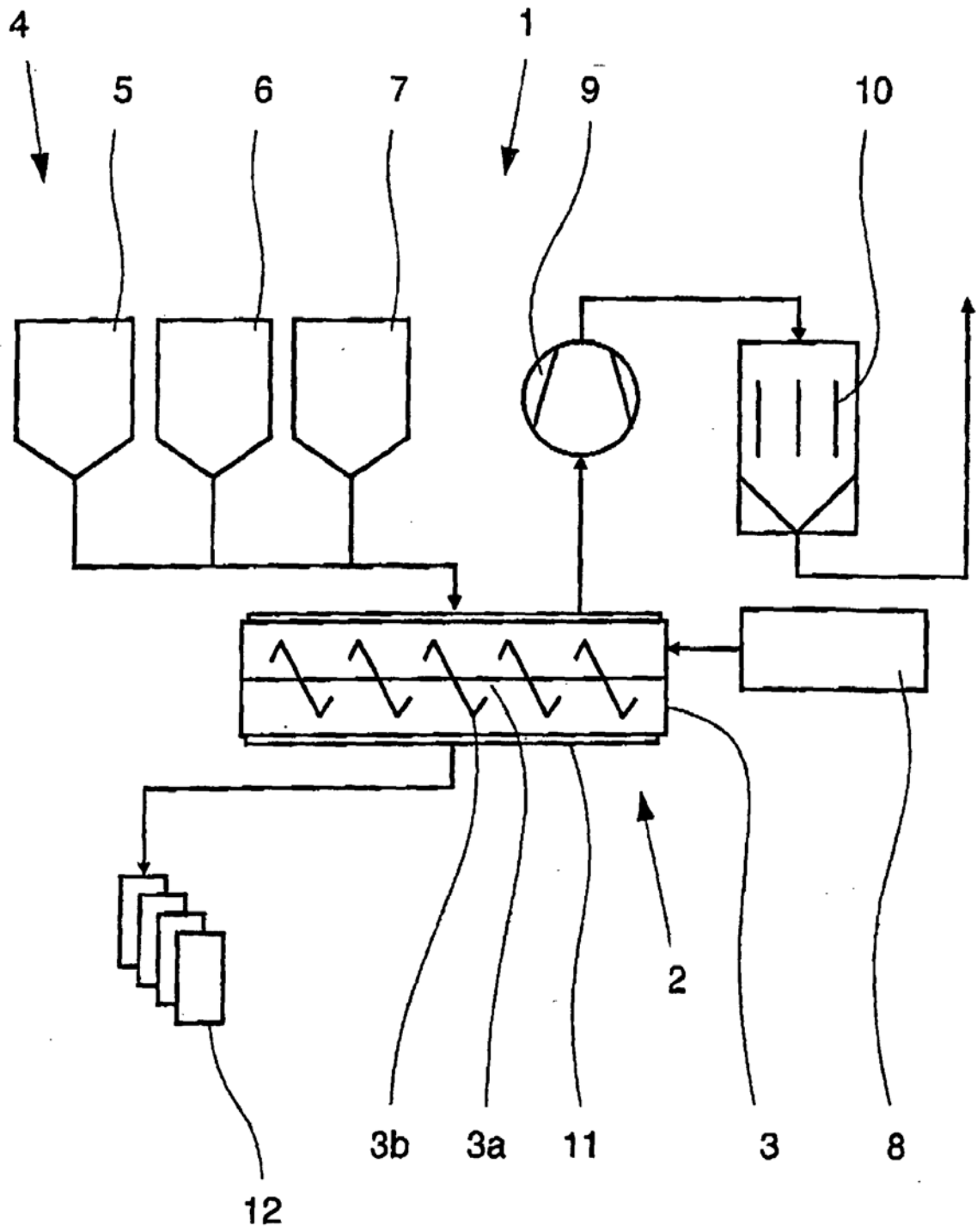


Fig. 1

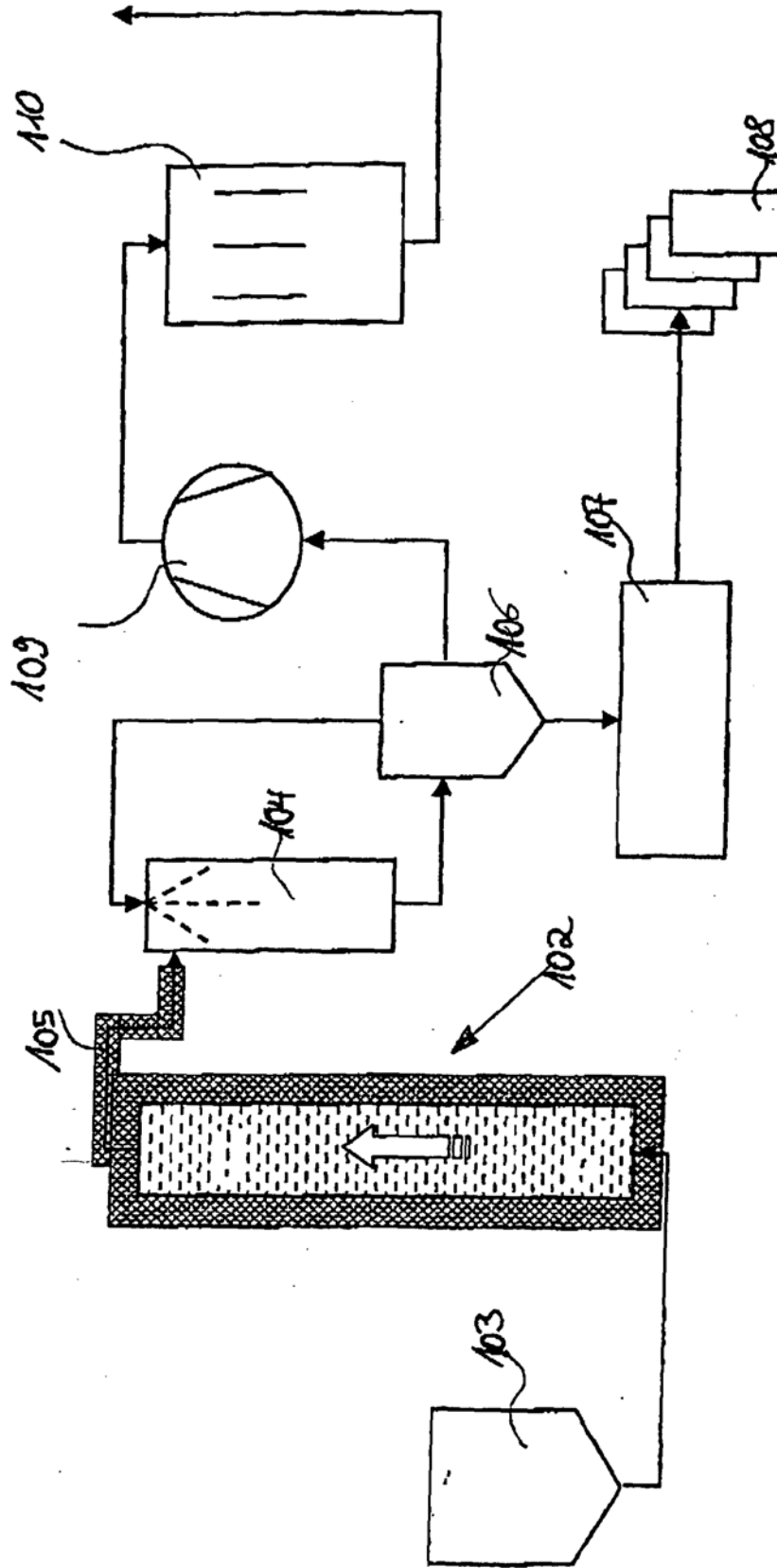


Fig. 2