

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 376 993**

51 Int. Cl.:  
**B01D 53/64** (2006.01)  
**C01B 17/56** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **01999417 .7**  
96 Fecha de presentación: **07.12.2001**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1347818**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.10.2003**

54 Título: **Método para retirar mercurio de un gas**

30 Prioridad:  
**08.12.2000 FI 20002698**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**21.03.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**21.03.2012**

73 Titular/es:  
**Outotec Oyj**  
**Riihitontuntie 7**  
**02201 Espoo, FI**

72 Inventor/es:  
**PELTOLA, Heljä;**  
**TASKINEN, Pekka;**  
**TAKALA, Heikki;**  
**NYBERG, Jens;**  
**NATUNEN, Harri y**  
**PANULA, Jorma**

74 Agente/Representante:  
**García-Cabrerizo y del Santo, Pedro**

ES 2 376 993 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

Método para retirar mercurio de un gas.

La presente invención se refiere a un método para la retirada de mercurio de un gas que contiene dióxido de azufre y oxígeno y del vapor de ácido sulfúrico contenido en el gas. De acuerdo con el método, el gas se lava con una solución de agua pura que contiene iones de selenio, con lo cual se forma selenio metálico en presencia de oxígeno, lo que hace precipitar al mercurio en el gas y el vapor como un seleniuro o, en un entorno que contiene cloro, como un cloruro doble de mercurio y selenio. El lavado del gas se produce a baja temperatura, por debajo de 50°C.

El ácido sulfúrico se produce habitualmente a partir de gases que contienen dióxido de azufre, tales como los procedentes de la calcinación y la fusión de concentrados de zinc y cobre. El contenido de Hg de los gases generados en la calcinación es del orden de 5 - 500 mg/Nm<sup>3</sup>. La retirada más concienzuda del mercurio de los gases es un prerrequisito para la producción de ácido sulfúrico de alta calidad. Esto significa que el contenido máximo de mercurio del ácido sulfúrico puede ser del orden de 0,1 mg/kg de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

La retirada de mercurio de un gas se ha realizado de muchas maneras, que pueden dividirse, de acuerdo con su principio operativo, en dos grupos. El primero incluye métodos basados en adsorción y filtración y el segundo métodos basados en precipitación y filtración.

Los métodos de adsorción-filtración son aplicables solamente a condiciones en las que el contenido de mercurio del gas es bajo, es decir típicamente del orden de menos de 10 mg/Nm<sup>3</sup>. En estos métodos, el gas es enviado a través de un filtro y el mercurio es adsorbido en las superficies de contacto. Filtros de zeolita de tipo Y impregnada con azufre, carbón activado y selenio se han usado como adsorbentes. El uso de un filtro de selenio se describe, por ejemplo, en la Patente de Estados Unidos N° 3.786.619, donde el método se basa en la reacción entre mercurio gaseoso y selenio sólido. Un material de filtro poroso inerte se usa en este método, sobre el cual se adsorbe y se seca una solución que contiene dióxido de selenio, SeO<sub>2</sub>. El dióxido de selenio se reduce, mediante el efecto del dióxido de azufre en el gas a lavar, a selenio elemental, que reacciona adicionalmente con el mercurio, formando seleniuros HgSe.

Los métodos de precipitación-filtración se usan en procesos en los que la carga de mercurio contenida en el gas es grande,  $\geq 800$  mg/Nm<sup>3</sup>. En estos métodos, el mercurio precipita en forma de un compuesto insoluble y es retirado de las torres de lavado en forma de una suspensión que se filtra. Un método de filtración se describe, por ejemplo, en la Patente de Estados Unidos N° 3.677.696, el la que el mercurio se sulfata en ácido de lavado concentrado a temperaturas de 160 - 200°C y precipita a partir de la solución de ácido sulfúrico circulante. Se conoce un método de la Patente de Estados Unidos N° 4.640.751, en el que los gases se lavan con una solución de cloruro y el mercurio precipita en forma de calomel (cloruro de mercurio) Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

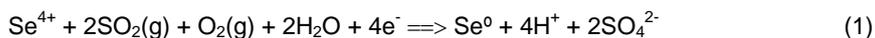
La patente canadiense N° 934 131 presenta un método mediante el cual gases que contienen mercurio se limpian usando el 1-67 por ciento en peso de ácido sulfúrico a temperaturas de 50 - 110°C. El líquido de lavado usado es, de este modo, una solución de ácido sulfúrico, saturada con azufre o selenio activo, presente en forma sólida en suspensión. En la connotación usada en este caso, la palabra activo significa que el compuesto puede estar presente en una forma dividida muy finamente, preferentemente en un estado recientemente generado. Es beneficioso añadir azufre o selenio al gas de calcinación antes del lavado o también directamente al ácido de lavado. El selenio puede añadirse en forma de dióxido de selenio, por ejemplo. Cuando este compuesto entra en contacto con el dióxido de azufre en el gas de calcinación, el dióxido de azufre reduce el dióxido de selenio a selenio elemental en el ácido diluido en una forma especialmente activa "in situ". Se ha descubierto que el azufre y el selenio tienen un efecto sorprendente en combinación. Este método ha hecho posible reducir el contenido de mercurio en el ácido sulfúrico hasta un valor de 0,2 mg de Hg/kg de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Además, el documento WO 98/06478 representa un método para la retirada de mercurio en gases calientes, de acuerdo con el cual dicho selenio se añade en primer lugar a agua en una relación de aproximadamente 150 g/l, en el que esta pasta se inyecta a continuación en el gas procedente de una estación de depuración referenciada a, por ejemplo, un proceso de fusión de cobre. Para mantener al selenio volatilizado en la mezcla, deben mantenerse altas temperaturas superiores a 685 grados. Debido a una presencia de oxígeno en los gases calientes procedentes del proceso de fusión, el selenio se oxida fácilmente a SeO<sub>2</sub>. A continuación dicho SeO<sub>2</sub> se reducirá de nuevo por medio de un ácido débil que actúa como medio reductor y que conduce a un selenio metálico naciente - que, a su vez, reacciona con el mercurio en cuestión.

Se conoce un método de la patente canadiense N° 983 671, mediante el cual se retira mercurio de una solución de ácido sulfúrico producida a partir de gas de dióxido de azufre, añadiendo tiosulfato al ácido y separando el sulfuro de mercurio formado de este modo, por ejemplo mediante flotación o filtración.

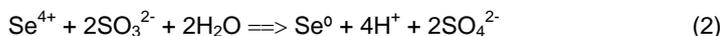
Esta invención se refiere a un método mediante el cual se retira mercurio de un gas que contiene dióxido de azufre y oxígeno y del vapor de ácido sulfúrico contenido en el gas, usando selenio. El hecho bien conocido de que el ión de selenio es reducido fácilmente a metal por dióxido de azufre se utiliza en esta invención. De acuerdo con la invención, agua pura, a la que se le añade una solución que contiene iones de selenio, se usa como agua

de lavado para el gas de dióxido de azufre que contiene oxígeno tal como gas calcinador. Las reacciones entre el dióxido de azufre y el oxígeno contenido en el gas y el compuesto de selenio en el agua de lavado generan selenio metálico y ácido sulfúrico. Además, vapor de ácido sulfúrico está presente en el gas. En la práctica, se ha descubierto que el gas que llega a la planta de ácido procedente del calcinador incluye la mayoría del mercurio en forma disuelta en el vapor de ácido y solamente una fracción muy pequeña de éste (menos del 10%) está presente como mercurio gaseoso o compuestos de mercurio. El ácido sulfúrico disuelve el mercurio de los gases en el agua de lavado y el mercurio que se disuelve reacciona con las partículas de selenio en el agua de lavado adicionalmente para formar compuestos de Se, Hg ligeramente solubles. La reacción se produce a bajas temperaturas, por debajo de 50°C. El contenido de selenio del agua de lavado se ajusta en el intervalo de 100 - 1000 mg de Se/l. Las características esenciales de la invención se pondrán en evidencia en las reivindicaciones adjuntas.

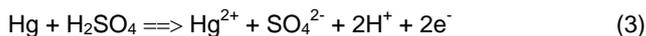
La reducción del compuesto de selenio contenido en el agua de lavado usando el gas calcinador puede describirse mediante la siguiente reacción:



El ácido sulfúrico en forma de gotas (vapor) reacciona con el compuesto de selenio en el agua de lavado de acuerdo con la siguiente reacción:



El lavado del mercurio a partir del gas se produce con ayuda del ácido sulfúrico formado de este modo, de modo que el mercurio que se disuelve en el agua de lavado reacciona adicionalmente para formar compuestos de Se, Hg ligeramente solubles en la superficie de las partículas de selenio. La fase de lavado puede presentarse con una reacción completa, por ejemplo respecto al mercurio elemental:



Las reacciones, que se producen en la superficie del selenio elemental formado en el lavado, dependen de si la retirada de mercurio se realiza en un entorno sin cloro o que contiene cloro. Cuando hay un entorno sin cloro, el mercurio reacciona sobre la superficie de las partículas de selenio formando un seleniuro de mercurio ligeramente soluble. En un entorno que contiene cloro, el producto es un cloruro doble de Hg, Se. Las reacciones pueden expresarse de la siguiente manera:



Se ha observado en experimentos que la retirada de mercurio funciona mejor cuando se mantiene un alto contenido de selenio en la solución de lavado, tal como 100 - 1000 mg de Se/l. La cantidad de selenio se ajusta de modo que el contenido de selenio esté saturado en todas las condiciones con respecto al selenio metálico formado a partir del líquido. La regulación del contenido de selenio se realiza con una alimentación continua. En la fase de lavado, no se añade ácido sulfúrico a la solución de lavado sino que, en su lugar, el líquido de lavado requerido para el lavado es agua pura y el ácido necesario en todas las reacciones está presente como vapor de ácido en el gas o se genera como resultado de las reacciones del dióxido de azufre e iones de selenio en el gas. Un alto nivel de selenio y el ácido producido en la reacción (2) son suficientes para producir un entorno adecuado para la retirada eficaz de mercurio. Por lo tanto, el método funciona en agua casi pura, dado que el ácido producido por la reacción de reducción del selenio crea las condiciones mediante las cuales el selenio elemental permanece (meta)estable durante periodos de tiempo suficientemente largos desde el punto de vista de la retirada de mercurio. En la práctica, se ha descubierto que es posible, con el presente método, producir ácido sulfúrico a escala comercial con un contenido de mercurio de menos de 0,1 mg/kg de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un método para la retirada de mercurio de un gas que contiene dióxido de azufre y oxígeno y del vapor de ácido sulfúrico contenido en el gas, en el que el gas se lava por medio de un líquido de lavado que contiene selenio, **caracterizado porque** el gas se lava usando agua pura como líquido de lavado y que un compuesto de selenio líquido se introduce en el líquido de lavado, obteniendo un contenido de selenio en el intervalo de 100 - 1000 mg de Se/l para realizar una reacción de retirada de mercurio de una temperatura por debajo de 50°C.
2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la cantidad de selenio se ajusta, de modo que el contenido de selenio esté saturado en todas las condiciones con respecto al selenio metálico formado a partir del líquido.
- 10 3. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la regulación del contenido de selenio tiene lugar usando una alimentación continua.
4. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque**, en un entorno sin cloro, el mercurio se recupera en forma de seleniuro de mercurio HgSe.
- 15 5. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque**, en un entorno que contiene cloro, el mercurio se recupera en forma de cloruro doble HgSe \* HgCl<sub>2</sub>.