

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 383 166**

51 Int. Cl.:
C01G 13/00 (2006.01)
C22B 7/00 (2006.01)
C22B 43/00 (2006.01)
B01J 19/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08021997 .5**
96 Fecha de presentación: **18.12.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2072468**
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 desecho**

30 Prioridad:
19.12.2007 DE 102007061791
25.01.2008 DE 102008006246

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
18.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
18.06.2012

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 2 383 166 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 desecho.

5 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de sulfuro de mercurio destinado a su subsiguiente eliminación como desecho, obteniéndose el sulfuro de mercurio en el curso de un proceso de reacción que tiene lugar en un reactor a partir de una reacción de mercurio elemental y un material de aportación que contiene azufre elemental y/o un compuesto de azufre.

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 ya muchos años se está recuperando mercurio secundario en plantas de reciclado a partir de desechos 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 procedente 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 desecho 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 del 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 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 desecho. 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 realizando la carga de la instalación mezcladora de forma discontinua. El inconveniente del procedimiento conocido es que el material de aportación se ha de añadir al mercurio en una proporción muy hiperestequiométrica para asegurar que se produzca 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. El funcionamiento de la instalación mezcladora por cargas da lugar en el procedimiento conocido a unos costes elevados y a unas cantidades de producción de sulfuro de mercurio relativamente pequeñas.

45 Por el documento GB 404 886 ya se conoce un procedimiento para la producción de ZnS en el cual los elementos reaccionan directamente entre sí en la fase gaseosa. Las partículas obtenidas de este modo se emplean a continuación como pigmentos. Por la publicación "Gmelins Handbuch der anorganische Chemie" (manual Gmelin de química inorgánica); 1968, editorial Chemie, Weinheim, tomo 34, pág. 554 y siguientes, se conoce que el procedimiento conocido por el documento GB 404 886 A se puede emplear también para la preparación de HgS.

50 El objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento de la clase citada inicialmente mediante el cual se pueda preparar sulfuro de mercurio de forma sencilla y económica, y a ser posible, sin que suponga una carga para el medio ambiente.

Este objetivo se resuelve mediante un procedimiento de la clase citada inicialmente que presenta las características de la reivindicación 1. Para ello se carga el reactor de forma continua con el mercurio y el material de aportación, calentándose el mercurio y el material de aportación en el reactor, pasando a un estado gaseoso, teniendo lugar la reacción entre el mercurio y el material de aportación en la fase gaseosa, realizándose la reacción en el reactor bajo depresión.

La invención se refiere a un procedimiento continuo para la inmovilización de mercurio mediante la reacción con azufre para formar sulfuro de mercurio, en el que el mercurio y el azufre se convierten mediante unos aparatos adecuados de modo continuo a la fase gaseosa, consiguiéndose una reacción continua en fase gaseosa entre el mercurio y el azufre. En comparación con el procedimiento conocido por el documento US-A-5,034,054, la preparación continua de sulfuro de mercurio da lugar a un ahorro de costes y a una simplificación del proceso. Al mismo tiempo, el procedimiento conforme a la invención está diseñado preferentemente de tal forma que el sulfuro de mercurio obtenido cumpla los requisitos para la subsiguiente eliminación como desecho, preferentemente para una eliminación bajo tierra.

Con relación a la invención se ha observado que es necesario efectuar la adición del material de aportación en proporción fuertemente hiperestequiométrica según el documento US-A-5, 034,054 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. En cambio, en el procedimiento conforme a la invención, el mercurio y el material de aportación se convierten en el reactor a la fase gaseosa, con lo cual los dos componentes de la reacción reaccionan entre sí en estado gaseoso. De este modo aumenta notablemente la reactividad del mercurio y se facilita la formación de sulfuro de mercurio.

Con 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 necesario en el reactor aumentando 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.

Especialmente al realizar el proceso conforme a la invención dentro del campo de temperaturas antes mencionado y/o en régimen de depresión se tiene la posibilidad de cargar los materiales de partida o los materiales que intervienen en la reacción en la proporción estequiométrica o ligeramente hiperestequiométrica. La proporción estequiométrica entre el azufre elemental y el mercurio está en 0,16:1. Con esta proporción existe la conversión ideal de los materiales empleados en sulfuro de mercurio. En el caso de una conversión incompleta, 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 está preferentemente entre 0,18:1 y 0,32:1, y muy especialmente entre 0,19:1 y 0,23:1.

El diseño del reactor y de 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.

5 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.

10 El reactor se puede someter a una ligera depresión por medio de una bomba de vacío o soplante de vacío para satisfacer la seguridad en el trabajo y poder excluir un 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.

15 Se entiende por depresión en el sentido de la invención cualquier presión inferior a la presión ambiental hasta descender al vacío. Basta ya con unas depresiones ligeras de 0,05 bar, lo que para una presión ambiental de 1 bar corresponde a unas presiones absolutas de 0,95 bar. El hecho de realizar la reacción en fase gaseosa en régimen de depresión da lugar a que baje correspondientemente el punto de ebullición del mercurio y que incluso a temperaturas más bajas se consiga una elevada concentración de mercurio en forma gaseosa, con lo cual se asegura una elevada tasa de conversión con un menor gasto de energía.

20 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 funcione 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.

30 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.

35 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 g/cm³ permite efectuar una separación sencilla y económica del sulfuro de mercurio y del agua de refrigeración o lavado. El sulfuro de mercurio sólido obtenido de este modo 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.

45 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 única muestra una representación esquemática de un dispositivo para la preparación de sulfuro de mercurio destinado a la subsiguiente eliminación como desecho. 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.

En la figura única está representado un dispositivo 1 para la producción de sulfuro de mercurio (HgS) a partir de mercurio (Hg) elemental y azufre elemental (S) para la eliminación final conforme al medio ambiente como desecho. El mercurio es preferentemente mercurio secundario. El dispositivo 1 comprende un reactor 2 realizado como reactor vertical con calentamiento indirecto y que está destinado a efectuar la conversión al estado gaseoso de mercurio elemental y de un azufre elemental o de un material de aportación que contenga un compuesto de azufre. No está representado con detalle que el reactor 2 presenta un dispositivo de carga que permite realizar la carga continua del reactor 2 con el mercurio y con el material de aportación desde un depósito de alimentación 3. El depósito de alimentación 3 contiene una mezcla de mercurio y azufre previamente mezclada y homogeneizada.

En el reactor 2 tiene lugar a una temperatura de trabajo que está por encima de la temperatura de ebullición o de evaporación del sulfuro de mercurio la conversión a la fase gaseosa de la mezcla de partida a base de mercurio y de azufre elemental. 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 2 después de un tiempo de permanencia calculado de los materiales de partida en el reactor 2, superior a un segundo hasta preferentemente menor que cuatro segundos, y se conduce a un enfriador brusco 4. Una conducción 5 entre el reactor 2 y el enfriador brusco 4, 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 5.

Durante la reacción en fase gaseosa que tiene lugar en el reactor 2 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.

El enfriador brusco 4 se alimenta con agua de refrigeración conducida en circuito cerrado, de modo que en el enfriador brusco 4 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 4, pudiendo estar previsto un enfriamiento intermedio del agua de refrigeración.

A continuación de la separación sólido - líquido se conduce el sulfuro de mercurio a una prensa de filtro 7. 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 8 previstos para el almacenamiento definitivo.

Además está prevista una bomba de vacío 9 para captar los componentes de sulfuro de mercurio en forma de vapor y conducirlos a un filtro de carbón activado 10. El flujo de gas que atraviesa el filtro de carbón activado 10 se puede evacuar a continuación al medio ambiente.

Lista de referencias

- 1 Dispositivo
- 2 Reactor
- 3 Depósito de alimentación
- 5 4 Enfriador brusco
- 5 Conducción
- 6 Centrifugadora
- 7 Prensa de filtro
- 8 Recipiente de almacenamiento
- 10 9 Bomba de vacío
- 10 Filtro de carbón activado

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la preparación de sulfuro de mercurio destinado a la subsiguiente eliminación como desecho, donde se obtiene el sulfuro de mercurio durante un proceso de reacción en un reactor (2) a partir de una mezcla de mercurio elemental y material de aportación a base de azufre elemental o de un compuesto de azufre, alimentándose el reactor (2) de modo continuo con el mercurio y con el material de aportación, calentando el mercurio y el material de aportación en el reactor (2) para convertirlos a una fase gaseosa, teniendo lugar la reacción entre el mercurio y el material de aportación en la fase gaseosa y realizándose la reacción en el reactor (2) en condiciones de depresión hasta en el vacío, como mínimo a 0,05 bar por debajo de la presión ambiental.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el sulfuro de mercurio que se obtiene durante la reacción en el reactor (2) se extrae del reactor (2) de modo continuo en forma gaseosa.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque** el reactor (2) trabaja a una temperatura superior a la temperatura de ebullición del sulfuro de mercurio, en particular a una temperatura de trabajo superior a 500°C y en particular superior a 580°C.
- 15 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el reactor (2) se carga con una mezcla preferentemente homogeneizada de mercurio y material de aportación.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el material de aportación y el mercurio se alimentan al reactor (2) 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.
- 20 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el tiempo de permanencia calculado del mercurio y del material de aportación en el reactor (2) es como mínimo de 1 s, preferentemente entre 1 y 6 s, más preferentemente inferior a 4 s.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el reactor (2) trabaja en un régimen estanco a los gases.
- 25 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** después de evacuar el sulfuro de mercurio del reactor (2) este es enfriado bruscamente mediante un refrigerante líquido por lo menos hasta alcanzar el estado sólido, preferentemente hasta una temperatura inferior a 50°C.
- 30 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el sulfuro de mercurio enfriado se separa del refrigerante que circula en particular en circuito cerrado mediante separación de sólido – líquido.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la separación de sólido – líquido tiene lugar mediante separación por gravedad o separación por fuerza centrífuga y porque después de la separación de sólido – líquido el sulfuro de mercurio preferentemente se prensa y eventualmente se seca.

