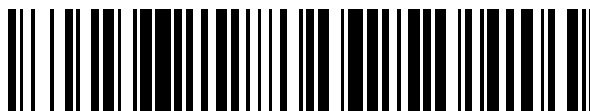


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 703 424**

51 Int. Cl.:

C01G 13/00 (2006.01)
B01D 53/64 (2006.01)
A62D 101/24 (2007.01)
A62D 101/43 (2007.01)
A62D 3/33 (2007.01)
C04B 28/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.08.2010** **PCT/ES2010/070547**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.03.2011** **WO11029970**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.08.2010** **E 10815022 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.09.2018** **EP 2476649**

54 Título: **Método de estabilización de mercurio líquido mediante cemento polimérico de azufre, a través de sulfuro de mercurio**

30 Prioridad:

09.09.2009 ES 200930672

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

08.03.2019

73 Titular/es:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTIFICAS (CSIC) (100.0%)
C/ Serrano, 117
28006 Madrid, ES**

72 Inventor/es:

**LOPEZ GOMEZ, FELIX ANTONIO;
LOPEZ DELGADO, AURORA;
ALGUACIL PRIEGO, FRANCISCO JOSE y
ALONSO GAMEZ, MANUEL**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 703 424 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 de estabilización de mercurio líquido mediante cemento polimérico de azufre, a través de sulfuro de mercurio

- 5 La presente invención se refiere a un método para estabilizar el mercurio líquido usando cementos poliméricos de azufre, y previamente transformando el mercurio líquido en sulfuro de mercurio (metacinabrio).

Estado de la técnica

- 10 La amalgamación se define como la combinación del mercurio con un reactivo metálico tal como cobre, oro, zinc, aluminio, níquel, estaño, plata o azufre originándose un producto sólido, no volátil. De hecho, las amalgamas son soluciones semisólidas obtenidas disolviendo el mercurio y un metal sólido. Este proceso se ha utilizado para la extracción de los metales preciosos de sus menas (después de la amalgamación, la amalgama se somete a un tratamiento térmico para volatilizar el mercurio y recuperar el metal precioso). Aunque la amalgamación es un
15 proceso relativamente barato y rápido para el tratamiento del mercurio líquido, las desventajas del proceso proceden de las dificultades para usarse a mayor escala y la necesidad de utilizar ácido nítrico diluido para lograr una alta eficiencia. Además, la presencia de agua en la amalgama puede dar lugar a la formación de los hidróxidos del metal amalgamante que hace que el proceso sea inadecuado para el tratamiento del mercurio contaminado, por ejemplo con elementos radiactivos. Normalmente, el método no es capaz de estabilizar adecuadamente las formas
20 inestables de mercurio en los materiales de residuos peligrosos.

- En el caso de la reacción con azufre, varios autores lo consideran como un proceso de amalgamación sin embargo, de la combinación del mercurio con azufre resulta un sulfuro metálico, el cual es un nuevo compuesto y no una amalgama o aleación. Así, los procesos que incluyen la reacción con azufre son considerados como un proceso de
25 estabilización. Normalmente, la "Mejor Tecnología Demostrada Disponible" (Best Demonstrated Available Technology - BDAT) para mezclas de residuos de mercurio elemental residual es la amalgamación, que consiste en la formación de una aleación con otros metales como el zinc, el cobre o el oro. Sin embargo, aunque la BDAT lo considere así, no se trata realmente de un proceso de amalgamación, debido a que la reacción con el azufre forma un sulfuro mercúrico

- 30 En algunos procesos el mercurio reacciona con el azufre en polvo y/o azufre líquido (polisulfuro) para formar sulfuro mercúrico. El sulfuro mercúrico, el compuesto más estable formado entre el mercurio y el azufre, existe en dos formas estables. La primera es la forma cúbica tetraédrica (metacinabrio) de color negro y la otra forma estable es la forma hexagonal de color rojo, que se encuentra en la naturaleza como cinabrio. Ambas formas son insolubles en
35 agua y en disoluciones ácidas. En disoluciones alcalinas con exceso de aniones de azufre el HgS se solubiliza según la reacción: $\text{HgS} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{HgS}_2^{2-}$.

- Otro método habitual para formar HgS consiste en disolver el mercurio en HCl , neutralizarlo para formar una solución acuosa de HgCl_2 y luego precipitar el sulfuro mercúrico mediante la adición de Na_2S . Este método no puede
40 aplicarse a gran escala debido a que el cloruro mercúrico es ligeramente soluble en agua y se origina un efluente secundario con cierta cantidad de mercurio.

- El mercurio soluble puede estar presente en materiales como los depositados en los vertederos, los sedimentos, etc., siendo a menudo física y económicamente imposible intentar eliminar el mercurio de estos materiales. Los
45 efluentes que contienen mercurio procedente de estos depósitos pueden contaminar suministros de agua y terrenos. La patente de EE.UU. US4354942 describe un proceso para estabilizar *in situ* el mercurio soluble en depósitos de materiales que contienen mercurio. El proceso comprende el tratamiento de los depósitos con una cantidad de estabilizante constituido por un compuesto inorgánico de azufre (sulfuras, tiosulfatos metálicos alcalinos, tiosulfatos metálicos de alcalinotérreos, ditionitos metálicos de álcali y ditionitos metálicos de alcalinotérreos). Los compuestos
50 inorgánicos de azufre reaccionan con el mercurio soluble para convertirlo en un compuesto de mercurio insoluble en agua.

- La reacción directa entre el mercurio elemental y el azufre elemental para formar HgS es ampliamente conocida. El inconveniente de ese método es que la reacción entre el S elemental y el Hg no es total, es decir, puede ocurrir que
55 después de la reacción, una parte del Hg elemental quede como tal, sin transformarse en HgS . El HgS es menos lixiviable que el Hg elemental y es un producto químicamente estable. Para evitar que algunos restos de mercurio queden ocluidos en el sulfuro se pueden utilizar tensioactivos para dispersar el mercurio elemental.

- Por otro lado, el documento US5562589 describe un método de estabilización para el tratamiento de suelos, arena, dragado de vías fluviales y cenizas volantes de incineración de residuos (que contienen metales pesados y
60 productos químicos orgánicos tóxicos o peligrosos, tal como los policlorobifenilos (PCB) o policlorodibenzo-p-dioxinas (PCDD)), utilizando azufre a alta temperatura. Los sustratos inorgánicos se mezclan con los residuos orgánicos y azufre, a una temperatura superior al punto de fusión de este. La mezcla resultante se mantiene entre 350-600 °C durante un tiempo suficiente para que tenga lugar la estabilización del sustrato. El vapor de azufre, generado en la reacción anterior, se puede reutilizar mediante su arrastre por un gas portador inerte (N_2 , CO_2 o un
65 flujo de vapor sobrecalentado). De este modo, los sustratos inorgánicos se convierten en materiales no lixiviables y

no peligrosos y cualquier residuo químico orgánico presente se convierte simultáneamente en un polímero de carbón y azufre, dando lugar a un material inerte.

En el documento US6403044 se describe un proceso que incluye las etapas de: combinación de un residuo inicial que contiene mercurio con un polisulfuro y con un compuesto reactivo que contiene azufre, distinto del polisulfuro, para formar un material compuesto; y mezcla del material compuesto con el mercurio o los residuos de mercurio con el fin de formar el sulfuro mercúrico. Debido a que muchos residuos de mercurio contienen agua, el compuesto reactivo que contiene azufre reacciona con el mercurio en solución acuosa. Como materiales portadores de azufre pueden utilizarse azufre elemental, azufre inorgánico (bisulfuro de metales alcalinos, mercaptanos, sulfuras de metales alcalino) y/o sus mezclas. Los polisulfuros actúan como activadores de la reacción entre el compuesto reactivo que contiene azufre y las formas inestables de mercurio, y preferentemente se seleccionan entre el grupo de los polisulfuros de calcio, polisulfuros de sodio y otros polisulfuros de alcalinotérreos y sus mezclas. Estas formas de polisulfuros son altamente solubles en agua. La etapa de mezcla se realiza mediante técnicas de mezcla intrusiva, utilizando un dispositivo que permite mezclar un material viscoso y expulsar o ventilar cualquier líquido vaporizado. Según los autores, el producto final puede pasar el Método de Lixiviación para la Caracterización de Tóxicos o test TCLP (Toxic Characterization Leach Procedure), y contener no más de 1000 ppm de mercurio elemental y/o formas ambientalmente inestables de especies de mercurio.

La reacción del azufre elemental con el mercurio es espontánea y altamente exotérmica a temperatura ambiente y su velocidad depende de la temperatura. La liberación de energía térmica de la reacción puede aumentar la temperatura de operación y, a su vez, la velocidad de reacción, por lo que aumenta la energía adicional y en consecuencia puede dar lugar a una reacción no controlada. El agua y/o el agente de carga se utilizan para controlar la temperatura durante la etapa de mezcla y para evitar que la temperatura exceda de 100-120 °C. El agente de carga (cualquier material granulado microporoso como arcillas, cementos, suelos, etc.) proporciona no sólo el control de temperatura sino también el volumen suficiente para que tenga lugar una mezcla eficiente.

El documento US3061412 desvela la preparación de sulfuro mercúrico por la reacción de sulfuro mercúrico, sulfuro sódico y mercurio en un molino de bolas durante 24 horas. Adicionalmente, dicho documento desvela que el mercurio y el azufre han de añadirse en proporciones estequiométricas.

El documento D102007061791 describe un proceso para producir sulfuro mercúrico para una eliminación posterior segura, el mercurio elemental se mezcla con el azufre elemental o un compuesto de azufre a una temperatura mayor de 50 °C y a presión reducida. Este documento describió además una realización preferida en donde el proceso de mezclado tiene lugar a una temperatura por encima de 150 °C y preferentemente al punto de fusión del mercurio.

El documento US6911570 describe un método para estabilizar metales pesados, incluido el mercurio, especialmente cuando estos metales se encuentran dispersos en el seno de un material particulado (residuos sólidos y suelos). El proceso consiste en formar un sulfuro metálico insoluble mediante la agitación de los distintos aditivos con el material particulado, insuflando oxígeno en el material particulado con el fin de favorecer que los compuestos que contienen azufre formen el sulfuro metálico insoluble. El reactivo metálico puede ser una forma elemental de Zn, Sn, Cu, Ti, Pb o sus mezclas. Los compuestos que contienen azufre pueden ser sulfuro o polisulfuro, sulfuro de hidrógeno, dimetiltiocarbamato, dietiltiocarbamato, sulfuro sódico o tiosulfato sódico, polisulfuro de calcio. A menudo, el exceso de sulfuro o polisulfuro que no ha reaccionado permanece en el material particulado después de que se haya formado el sulfuro metálico insoluble. Debido a que el contenido en sulfuro está limitado en muchas reglamentaciones ambientales, el exceso de sulfuro producido en la reacción anterior se elimina mediante su reacción con los metales reactivos que contiene el material particulado. Para ello se utiliza el hierro, ya sea hierro metálico o algunas de sus sales (cloruro, sulfato...) que reaccionen con el exceso de azufre formando sulfuras insolubles.

El documento W02006016076 describe un método para la estabilización del mercurio metálico mediante su reacción con azufre en estado sólido. La reacción tiene lugar en un reactor sellado herméticamente ajustando la rotación, lo que permite trabajar a una presión controlada superior a la atmosférica

Existen estudios acerca de la formación de sulfuro mercúrico a escala de laboratorio por agitación del mercurio elemental y el azufre en varias proporciones, como por ejemplo de LN Oji (Mercury disposal via sulfur reactions. Journal of Environmental Engineering-ASCE 124 (10) (1998) 945- 952). En este caso, la reacción entre el S elemental y el Hg se produce en un reactor cerrado y refrigerado por agua para disipar el calor generado en la reacción y en presencia de argón. El reactor dispone de un sistema de agitación consistente en una varilla de acero con aspas. La velocidad de agitación es de 1060 rpm y el tiempo de agitación puede variar entre 30 y 60 segundos, utilizando una relación molar S/Hg comprendida entre 0,20 y 0,28. En el estudio realizado por M. Fuhrmann, D. Relamed, P.D. Kalb, J.W. Adams y L.W. Milina (Sulfur polymer solidification/stabilization of elemental mercury waste. Waste Management 22 (2002) 327-333), una mezcla de Hg líquido y residuos de Hg (por ejemplo, Hg líquido contaminado con radionucleidos) se mezcla con un exceso de un cemento polimérico de azufre y aditivos sulfurados (sulfuro sódico y/o Cyanex 471 x). La mezcla se calienta a 40 °C durante varias horas hasta que todo el Hg se ha transformado en HgS. Posteriormente, la mezcla se calienta hasta 135 °C, se adiciona una nueva cantidad de cemento polimérico de azufre y se obtiene una masa fundida que al enfriarse solidifica.

Recientemente, se ha estudiado la formación de HgS a partir de HgO y Hg elemental mediante la utilización de sulfuras naturales y sintéticos (pirita y troilita) a diferentes pH y en condiciones aerobias y anaerobias (M. Svensson, B. Allard, A.Düker. Formation of HgS—mixing HgO or elemental Hg with S, FeS or FeS₂. Science of the Total Environment 368 (2006) 418-423; M. Svensson, B. Allard, A.Düker. Formation of cinnabar—estimation of favourable conditions in a proposed Swedish repository. Journal of Hazardous Materials B136 (2006) 830-836). Este tipo de procesos se realiza en “vía húmeda”, controlando el pH y en presencia o ausencia de aire y utilizando sulfuras metálicos, como por ejemplo pirita, como materiales vehículo de S.

Descripción de la invención

Los autores de la presente invención han descubierto que es posible estabilizar e inmovilizar el mercurio líquido mediante un método que comprende en primer lugar la transformación del Hg en metacinnabrio (HgS) mediante reacción con azufre elemental en un molino de bolas y a continuación, incluirlo en una matriz estable fabricada mediante una mezcla de agregados, azufre elemental y un polímero de azufre. En la presente invención se denomina cemento polimérico de azufre a una mezcla de agregados, azufre elemental y un polímero de azufre. Este método de estabilización e inmovilización supone un nuevo método de almacenamiento seguro del mercurio líquido al obtenerse materiales con propiedades físico-químicas que aseguran su durabilidad.

Existen cementos de azufre conteniendo Hg metálico en diversas cantidades y con formulaciones de matrices (mezcla de agregados, azufre y polímero de azufre) de diversas composiciones. Al mismo tiempo, los métodos existentes no utilizan CaCO₃ (carga) y los agregados que se emplean son más gruesos, es decir, tienen una distribución granulométrica diferente a la que se ha desarrollado en este método.

En la presente invención, el Hg metálico se introduce en la matriz polimérica previa transformación en sulfuro de mercurio (HgS), lo que confiere al producto final mejores propiedades físico-químicas (menor lixiviación en condiciones agresivas; mejor resistencia mecánica a la rotura por flexotracción y compresión y menor porosidad, principalmente). Todo ello hace que los materiales finales objeto de la presente invención sean considerados más estables a corto, medio y largo plazo y, por lo tanto, que el proceso desarrollado tenga ventajas para el almacenamiento seguro y permanente del Hg metálico.

La presente invención proporciona un método para transformar el Hg metálico en un producto químico de menor peligrosidad (menos lixiviable en condiciones normalizadas de ensayo internacional) y confinar este producto en una matriz fabricada con una mezcla de agregados, azufre elemental y un polímero de azufre.

Por tanto, la presente invención se refiere a un método de estabilización de mercurio líquido (en lo sucesivo en el presente documento método de la invención) que comprende: Método de estabilización de mercurio líquido que comprende una etapa (a) en la que se hace reaccionar mercurio líquido y azufre elemental en condiciones estequiométricas mediante un proceso de molienda, obteniéndose sulfuro de mercurio (metacinnabrio) como producto de reacción. La presente invención se refiere además al método como se define en la reivindicación 1.

En la presente invención “método de estabilización” significa un método físico-químico que implica también la inmovilización química por la formación de un compuesto estable o un compuesto no soluble en agua. La estabilización reduce o elimina la posibilidad de la vaporización o la lixiviación al ambiente de una sustancia peligrosa como es el Hg en condiciones normales.

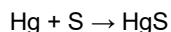
El proceso de molienda de la etapa (a) se lleva a cabo mediante cualquier proceso de molienda conocido por un experto en la materia. Preferentemente, el proceso de molienda se realiza en un molino de bolas cualquiera. Y más preferentemente, el proceso de molienda se realiza en un molino planetario de alta energía, como por ejemplo Pulverisette 6.

En una realización preferida, el método anteriormente descrito además comprende una etapa (b) en la que se añade el producto obtenido en la etapa (a) a una mezcla que comprende agregados, azufre elemental y un polímero de azufre, obteniéndose un cemento polimérico de azufre como producto final.

El mercurio líquido adecuado para su uso en el método de la invención puede proceder de cualquier proceso industrial que lo genere como residuo o subproducto. En una realización preferida del método de la invención, el mercurio líquido es un catalizador de la producción de cloro y un metal, que puede obtenerse en el reciclado de pilas y acumuladores, equipos de medida de la temperatura, o residuos de la minería del oro, entre otros. Su tratamiento mediante el método de la invención elimina su peligrosidad y permite su almacenamiento seguro.

Por tanto, en una realización preferida del método de la invención, el mercurio líquido de partida procede de la industria cloro cáustica, obteniéndose así un cemento polimérico de azufre mediante el método de la invención. Tal y como se describe en la presente invención, partiendo de mercurio líquido es posible obtener un cemento polimérico de azufre cuyas propiedades dependerán de la proporción de sulfuro de mercurio en la mezcla, de la proporción de azufre y polímero de azufre y de la proporción de agregados.

El método de la invención se lleva a cabo con azufre elemental. La siguiente ecuación (ecuación 1) refleja la reacción química que ocurre en la etapa (a):



La energía libre de Gibbs (ΔG^0) para la formación de metacinabrio (α HgS) (cfr. Hepler, L.G. y Olofsson, G. Chemical Reviews, 75(5), 582-602. 1975) conforme a la ecuación anterior, es de $-10,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$ a 25°C .

En una realización preferida del método de la invención, el azufre elemental empleado en la etapa (a) para actuar como agente formador del sulfuro de mercurio en dicho método es cualquier tipo de azufre elemental en polvo con un tamaño de partícula $< 60 \mu\text{m}$, si bien se puede utilizar cualquier azufre elemental de tamaño de partícula superior al indicado, para lo cual sería necesario molerlo hasta obtener un tamaño de partícula inferior al señalado anteriormente.

Preferentemente, se emplea un azufre elemental comercial procedente de la desulfuración de derivados del petróleo.

Preferentemente, dicha molienda se realiza en un molino de bolas a una velocidad de entre 400 y 450 rpm durante un tiempo entre 15 y 60 min. Y más preferentemente, la velocidad de molienda es 400 rpm durante un tiempo de 60 min.

En otra realización preferida del método, la proporción en peso bolas/mezcla de reacción de la etapa (a) (Hg y S) está entre 5,3 y 10,7. Y más preferentemente, la proporción en peso bolas/mezcla de reacción de la etapa (a) (Hg y S) es 5,4.

La etapa (a) del método de la invención puede ser controlada por diversas técnicas experimentales habituales conocidas por un experto en la materia. La elección de las técnicas adecuadas, así como su puesta en práctica, constituye una tarea rutinaria para el experto en la materia. Así, por ejemplo, se puede estudiar el resultado obtenido en la reacción del mercurio líquido con el azufre mediante Difracción de Rayos-X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y análisis químico para la determinación de mercurio mediante espectrometría de fluorescencia atómica.

Una vez obtenido el sulfuro de mercurio se procede a llevar a cabo la obtención de un cemento polimérico de azufre estable.

En una realización preferida del método de la invención, en la etapa (b) se calienta en un horno, a una temperatura comprendida entre 155 y 165°C , una mezcla que comprende agregados, azufre elemental y el sulfuro de mercurio obtenido en la etapa (a). Una vez que el azufre se ha fundido, se disminuye la temperatura hasta unos 130 - 150°C . La temperatura más preferida es de 140°C . Alcanzada esa temperatura, se incorpora a la mezcla caliente el polímero de azufre. La temperatura se mantiene en 140°C , agitando la mezcla hasta la completa fusión del polímero, lo que se consigue en un tiempo entre 5 y 10 min. Preferentemente, la fusión total del polímero tiene lugar en aproximadamente 6 min.

Por "polímero de azufre" se entiende, en la presente invención, un azufre modificado químicamente. La modificación es necesaria para evitar que en el enfriamiento del S, que ha sido calentado a una temperatura superior a 114°C , se forme la especie S(alfa), ortorómbica, que aparece a unos 94°C , y prevalezca la forma S(beta) monoclinica, que es la adecuada para que el S se transforme en formas poliméricas y pueda ser utilizado para la obtención de cementos de azufre.

Existen muchos métodos para modificar químicamente el azufre. La modificación puede realizarse por combinación del azufre con dicitopentadienos (DCPD), ciclopentadieno (CPD), pentadieno, dipenteno, organosilanos, glicol y petróleo, ácido fosfórico y también mediante polímeros hidrocarbonados olefínicos, que ha sido el método elegido en la presente invención para modificar el azufre conforme a la patente de EE.UU. N.º 4.058.500 de Vroom, AH (1981).

Por "agregados" se entiende en la presente invención un material granulado que se diferencia de otros materiales por su estabilidad química y su resistencia mecánica. Pueden ser agregados naturales, como por ejemplo rocas calcáreas sedimentarias (caliza o dolomita), arenas, gravas, u otro tipo de rocas como granito, basalto o cuarcita entre otros. También pueden ser de origen artificial o proceder del reciclado, como por ejemplo residuos de construcción y demolición.

En otra realización preferida de dicho método, la mezcla de agregados comprende grava, con un tamaño de grano inferior a $6,3 \text{ mm}$, en una proporción entre el 19 % y el 23 % en peso respecto del peso total de la mezcla; arena, en una proporción entre el 38 % y el 47 % en peso respecto del peso total de la mezcla; carbonato cálcico, en una proporción entre el 6 % y el 8 % en peso respecto del peso total de la mezcla; azufre elemental, en una proporción del 10 % al 15 % en peso respecto del peso total de la mezcla; polímero de azufre, en una proporción del 1 al 1,5 % en peso respecto del peso total de la mezcla; y sulfuro de mercurio, en una proporción entre el 6 % y el 30 %

en peso respecto del peso total de la mezcla.

Otra realización preferida del método, además comprende una etapa final en la que la mezcla en caliente obtenida en la etapa (b) se deposita en un molde para obtener un material con un acabado adecuado. Preferentemente, el material se dispone en una mesa vibradora con frecuencia de vibración de 3000 rpm durante un tiempo que oscila entre 30 y 60 segundos, según viscosidad de la muestra. Se alisa la superficie y se deja enfriar el material pétreo hasta temperatura ambiente. Se desmolda y se almacena a temperatura ambiente.

En conjunto, con ambas etapas del método de la invención - (a) transformación del mercurio líquido en sulfuro de mercurio (metacinabrio) mediante reacción química en condiciones estequiométricas, entre el mercurio y el azufre elemental; y (b) obtención de un cemento polimérico de azufre mediante la incorporación del sulfuro de mercurio obtenido en la etapa anterior, en una mezcla estable constituida por agregados, azufre elemental y un polímero de azufre, se puede conseguir la completa estabilización del mercurio líquido.

De esta manera, se obtienen cementos poliméricos de azufre de alta resistencia mecánica a la rotura por compresión y rotura a la tracción, que producen lixiviados que contienen Hg en contenidos muy por debajo de los límites permitidos por la legislación vigente y con elevada durabilidad, todo ello en función de las proporciones que se utilicen de los diversos materiales implicados en las etapas (a) y (b).

La presente invención se aplica para confinamiento en matrices seguras del mercurio metálico procedente de diversos sectores industriales (por ejemplo: procesos de fabricación de cloro (industrias cloro cáusticas); residuos de mercurio; suelos contaminados con mercurio).

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

Descripción de los dibujos

Figura 1: Muestra la curva granulométrica de la mezcla de agregados utilizada en el ejemplo de la invención.

Figura 2: Muestra un espectro de difracción de rayos X del producto de la reacción entre el mercurio líquido y el azufre elemental después de 1 hora de molienda.

Figura 3: Muestra microfotografías de microscopía electrónica de barrido (MEB) del producto de la reacción obtenido después de 1 hora de molienda [(a) aspecto de una partícula con recubrimiento superficial de metacinabrio, (b) aspecto de un conjunto de partículas de morfología granular irregular, recubiertas de cristales de metacinabrio].

Figura 4: Muestra la macrofotografía de algunos de los cementos poliméricos de azufre obtenidos después de las etapas (a) y (b) del método de la invención.

Ejemplos

A continuación, se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores que demuestran la efectividad del método de estabilización de mercurio líquido mediante cemento polimérico de azufre, a través de sulfuro de mercurio.

A. - Materiales utilizados.

Se utilizó un azufre elemental con un tamaño de partícula inferior a 60 µm procedente de una refinería de petróleo y un polímero de azufre (STX®). Como agregados se utilizó una mezcla de grava de tamaño de grano comprendido entre 4 y 6,30 mm y arena silíceo de machaqueo con un tamaño de grano inferior a 4 mm. Como material fino se usó carbonato cálcico de calidad analítica (99,5% de pureza) y con un tamaño de partícula inferior a 0,125 mm. Las proporciones de cada uno de ellos fueron, expresadas en % en peso, fueron del 30 - 60 - 10 (grava, arena y finos).

La curva granulométrica se recoge en la Figura 1. El mercurio utilizado en estos ejemplos, procede de una fábrica de obtención de cloro mediante electrólisis de cloruro sódico.

B. Formación del Sulfuro de Mercurio.

Se prepararon mezclas de Hg líquido y S elemental constituidas por 86,2 g de mercurio y 13,8 g de azufre por cada 100 g de mezcla. Estas proporciones se ajustaron a la reacción estequiométrica de formación del HgS (ecuación 1). La reacción de formación se llevó a cabo mediante la energía mecánica proporcionada por un molino planetario Pulverisette 6, con una relación bolas/carga de 5,4 en peso, a velocidad de 400 rpm y 1 hora de molienda.

La composición mineralógica del sulfuro de mercurio se determinó mediante Difracción de Rayos X (DRX) utilizando un difractómetro Bruker D8 Discover, con un ánodo de Cu (radiación Cu Ka). La tensión y corriente del generador

fueron 40 kV y 40 mA respectivamente.

Tal y como se observa en el espectro de difracción de rayos X (Figura 2), el producto de la reacción después de 1 hora está constituido mayoritariamente por metacinnabrio y cantidades mucho menores de azufre residual.

El análisis morfológico del producto obtenido en la reacción entre el mercurio líquido y el azufre se realizó por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) utilizando un microscopio Hitachi S-2100. Las muestras se prepararon depositando el producto de la reacción sobre cinta adhesiva y posteriormente metalizándolas con grafito.

La morfología del producto de la reacción se muestra en la Figura 3 (apartados a y b). Como puede verse, es una morfología preferentemente granular con una deposición superficial de partículas de hábito cúbico de metacinnabrio.

Para la determinación del contenido de mercurio lixiviable se siguió el protocolo TCLP (EPA Método 1311). Para ello, tres muestras de 20 g cada una del producto de la reacción, obtenido después de 1 hora de molienda, se extrajeron con 400 ml de una mezcla de ácido acético e hidróxido sódico. Las muestras se mantuvieron en agitación durante 18 horas, al cabo de las cuales se filtraron en un filtro de vacío Millipore provisto de un prefiltro con tamaño de paso de 47 mm y un filtro de fibra de vidrio de un tamaño de paso de 0,7 µm. Las soluciones filtradas se acidificaron con ácido nítrico hasta pH < 2 y se determinó el contenido en mercurio mediante análisis en un equipo Leco AMA 254 por la técnica de absorción atómica con vapor frío.

El mismo método analítico se siguió para determinar el contenido de mercurio lixiviable en una muestra del mercurio líquido inicial utilizado en la invención.

El análisis del contenido de mercurio en el producto lixiviado obtenidos del producto de la reacción entre el mercurio líquido y el azufre, después de 1 hora de molienda, da un valor medio de 31 µg/l. El mismo análisis, realizado sobre muestras de mercurio líquido, da un valor medio de 8.96 mg/l. El límite permitido para el contenido en Hg en aguas es de 200 µg/l. C. - Obtención de un cemento polimérico de azufre mediante la incorporación del sulfuro de mercurio a una mezcla estable constituida por agregados, azufre elemental y un polímero de azufre.

Se utilizó el sulfuro de mercurio (HgS) obtenido en la etapa anterior para llevar a cabo la obtención de materiales pétreos mediante su incorporación a una mezcla constituida por agregados, azufre elemental y un polímero de azufre.

La mezcla de agregados descrita en el apartado A y el azufre elemental se mantuvo entre 155-160 °C en un baño de glicerina antes de llevar a cabo la reacción de formación de los materiales pétreos. La mezcla se remueve para facilitar la homogeneización del azufre, que a esta temperatura se encuentra en fase fundida. Cuando la mezcla se encuentra a una temperatura aproximada de 150 °C, se añade el sulfuro de mercurio obtenido en la etapa anterior y a continuación el polímero de azufre, agitando y revolviendo la mezcla para facilitar su fusión y la homogeneización de todos los componentes, lo que se consigue en un tiempo de aproximadamente 6 minutos.

Sin que la temperatura descienda por debajo de 140 °C, la mezcla caliente se vuelca en moldes que son agitados en una mesa vibradora con frecuencia de vibración de 3000 rpm durante un tiempo que oscila entre 30 y 60 segundos, según viscosidad de la muestra. Se alisa la superficie y se dejan enfriar los monolitos hasta temperatura ambiente. Se desmoldan y se almacenan a temperatura ambiente.

Los moldes utilizados tenían unas dimensiones de 40 x 40 x 160 mm³ dimensiones que permiten aplicar Normas estándar para el estudio de sus propiedades físico-químicas.

Se mezclaron cantidades variables sulfuro de mercurio con la mezcla de agregados y de azufre. Las mezclas se realizaron añadiendo a todas ellas un 15 % de azufre elemental (porcentaje en peso respecto del peso total) y un 1,5 % de polímero de azufre.

Se probaron adiciones de HgS comprendidas entre 5,8 % y 23,2 % en peso respecto del peso total de las mezclas. Esas cantidades corresponden a contenidos de Hg líquido equivalente comprendidas entre 5 % y 20 % en peso respecto del peso total de las mezclas. En la Tabla 1 se recogen las composiciones de las mezclas ensayadas.

En la Figura 4 se muestran macrofotografías de los cementos poliméricos de azufre obtenidos en la etapa descrita, conteniendo diversas proporciones de sulfuro de mercurio.

Tabla 1. Composición de las mezclas ensayadas con HgS (Datos expresados en % en peso).

Componente	Mezclas				
	HGS5	HGS10	HGS15	HGS20	HGS30
Grava < 6,3	23,3	21,6	19,8	18,1	14,61
Arena	46,6	43,1	39,7	36,2	29,22
Finos	7,8	7,2	6,6	6,0	4,87
S libre	15	15	15	15	15

Componente	Mezclas				
	HGS5	HGS10	HGS15	HGS20	HGS30
HgS	5,8	11,6	17,4	23,2	30
Hg líquido equivalente	5	10	15	20	30
Polímero	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

D. - Caracterización de los cementos poliméricos de azufre conteniendo mercurio.

Se procedió al estudio de la resistencia mecánica a compresión y tensión flectora (Tabla 2), de los cementos poliméricos descritos en la Tabla 1, se determinaron en una máquina Universal Ibertest Autotest 200 - 10 - W. La velocidad de carga fue de 0,05 kN/s en flexotracción y 2,4 kN/s en compresión, conforme a la Norma UNE 196-1. La Tabla 2 recoge los resultados obtenidos. La muestra que no contiene HgS es una muestra de referencia obtenida en las mismas condiciones que el resto pero sin adición de sulfuro de mercurio.

10 Tabla 2. Resistencia a la compresión (R_c) y a flexotracción (R_F) en los cementos poliméricos de azufre conteniendo HgS.

HgS en el cemento (% en peso)	Hg líquido equivalente (% peso)	$R_F (N.mn^{-2})$	$R_c (N.mn^{-2})$
0	0	9,6 $\pm$ 0,54	58,0 $\pm$ 2,7
5,8	5	9,3 $\pm$ 0,23	56,3 $\pm$ 2,3
11,6	10	8,7 $\pm$ 0,88	54,8 $\pm$ 2,8
17,4	15	9,6 $\pm$ 1,03	55,8 $\pm$ 5,6
23,2	20	9,1 $\pm$ 1,47	58,4 $\pm$ 4,2
30	30	8,5 $\pm$ 1,17	57,2 $\pm$ 4,4

La determinación del contenido de mercurio lixiviable se realizó siguiendo el protocolo TCLP (US EPA Método 1311). Para ello, tres muestras de 20 g cada una del producto de la reacción obtenido después de 1 hora de molienda se extrajeron con 400 ml de una mezcla de ácido acético e hidróxido sódico. Las muestras se mantienen en agitación durante 18 horas, al cabo de las cuales se filtraron en un filtro de vacío Millipore provisto de un prefiltro con tamaño de paso de 47 mm y un filtro de fibra de vidrio de un tamaño de paso de 0.7 μm . Las soluciones filtradas se acidificaron con ácido nítrico hasta pH < 2 y se determinó el contenido en mercurio mediante análisis en un equipo Leco AMA 254 por la técnica de absorción atómica con vapor frío. En la Tabla 3 se recogen los contenidos en Hg en los lixiviados procedentes de los cementos poliméricos de azufre fabricados. Todos los cementos poliméricos conteniendo sulfuro de mercurio producen lixiviados con contenidos de Hg inferiores al valor determinado por la US EPA como valor límite del contenido de Hg en agua (200 $\mu g/l$).

Tabla 3. Contenidos en Hg en los lixiviados.

HgS en el cemento (% peso)	Hg líquido equivalente (% peso)	Hg en lixiviados ($\mu g l^{-1}$)
0	0	0
5,8	5	12,90
11,6	10	21,05
17,4	15	28,55
23,2	20	38,50
30	30	101,7

La densidad esquelética, p_s , y la densidad real, p_r , se determinaron mediante un picnómetro de helio AccuPyc 1330. La densidad esquelética se determinó en trozos de los cementos poliméricos de azufre y la densidad real, moliendo los cementos poliméricos hasta obtener un tamaño de partícula inferior a 50 μm . La molienda se realizó en un molino Temag. La densidad aparente, p_b , se determinó mediante la medida del volumen de envoltura de las partículas de los cementos poliméricos (volumen específico de poros) utilizando para ello un equipo GeoPyc 1360. A partir de los datos de las densidades, se obtuvieron los valores de la porosidad total (P_T), porosidad cerrada (P_c) y porosidad abierta al helio (P_{He}). La Tabla 4 recoge los resultados obtenidos en las medidas de las densidades para algunos de los cementos poliméricos de azufre obtenidos, comparando dichos valores con los de una muestra de referencia que contenía los mismos componentes excepto el sulfuro de mercurio. Las porosidades obtenidas se recogen en la Tabla 5.

La absorción de agua por capilaridad, se determinó siguiendo la Norma LINEEN 480. Diferentes muestras de cementos poliméricos de colocaron en una cámara cerrada con un 55% de humedad relativa y una capa de agua de 5 cm de espesor dentro de la cual se colocaron las probetas de cementos en posición vertical, esto es, apoyadas sobre uno de sus lados. Cada muestra se pesó individualmente antes de su colocación en la cámara. Las probetas se curaron durante 28 días y se determinó la cantidad de agua absorbida después de inmersión durante 10 min, 30 min, 1 h, 3 h, 6 h, 24 h, 72 h y 28 días.

Al cabo de 28 días, las muestras se retiraron de la cámara, se secaron con papel para eliminar el exceso de agua superficial y se pesaron, determinándose la variación de masa (AM) y la adsorción por capilaridad (W_s) respecto de la superficie de cada una de las probetas ensayadas. Esta superficie fue en todos los casos de 16 cm². La Tabla 6 recoge los resultados obtenidos en las medidas de absorción de agua por capilaridad, comparando los valores obtenidos en los cementos poliméricos de azufre que contienen sulfuro de mercurio, con una muestra de referencia que contenía los mismos componentes excepto el sulfuro de mercurio.

La absorción de agua por capilaridad es muy baja en todos los casos y es menor en los cementos poliméricos de azufre que contienen sulfuro de mercurio que en el cemento de referencia, como consecuencia de que el sulfuro de mercurio disminuye la porosidad abierta de los cementos y el volumen específico de poros (véase la Tabla 5). La absorción de agua por capilaridad es mucho menor en los cementos poliméricos de azufre fabricados que en un mortero de cemento convencional, para el cual, los valores de absorción de agua por capilaridad es de 2-3 g/cm².

Tabla 4. Densidades reales, esqueléticas y aparentes de cementos poliméricos de azufre conteniendo sulfuro de mercurio.

HgS en el cemento (% peso)	P_r (g/cm ³)	P_s (g/cm ³)	P_b (g/cm ³)
0	2,56	2,48	2,32
23,2	2,92	2,88	2,83
30	3,18	3,14	3,12

Tabla 5. Volumen específico de poros y porosidades de los cementos poliméricos de azufre conteniendo sulfuro de mercurio.

HgS en el cemento (% peso)	Volumen específico de poros (V_p) (cm ³ /g)x10 ⁻²	Porosidad Total (Pt, %)	Porosidad Cerrada (Pe, %)	Porosidad Abierta (Phe, %)
0	3,25	7,67	2,93	4,74
23,2	1,01	2,88	1,44	1,44
30	0,63	1,97	1,40	0,57

Tabla 6. Resultados de la absorción de agua por capilaridad.

HgS en el cemento (% peso)	ΔM (g)	W_s (g.cmT ²)
0	2,0	0,12
23,2	1,3	0,08
30	1,2	0,07

La absorción de agua a baja presión se determinó siguiendo la metodología adoptada del ensayo n° II.4 (Water absorption under low pressure (pipe method) de RILEM (International Union for Testing and Research Laboratories for Materials and Structures) consistente en determinar la cantidad de agua absorbida por unidad de superficie en un tiempo concreto bajo una presión equivalente a 10 cm de columna de agua. El ensayo simula situaciones reales donde la presión de la columna representa la presión producida por el choque de las gotas de agua de lluvia a alta velocidad (aprox. 140 km/h) contra el material objeto de estudio.

Los resultados obtenidos indican que no hay absorción de agua a baja presión ni en el caso de los cementos poliméricos de azufre conteniendo sulfuro de mercurio ni tampoco en el cemento polimérico de azufre de referencia.

Comparando estos resultados con otros materiales, por ejemplo, un mortero de cemento (52 ml/180 min), o un mortero cerámico (9,6 ml/180 min) o un mortero impermeable (1,96 ml/180 min) se deduce que los cementos poliméricos de azufre son materiales altamente impermeables al agua.

La absorción de agua y resistencia a los álcalis por impregnación hidrofóbica se ha determinado siguiendo la Norma UNE-EN 13580. Para ello, las probetas de cementos poliméricos de azufre conteniendo sulfuro de mercurio se colocaron en vasos individuales de 1550 ml de capacidad que contenían una cantidad suficiente de una solución de hidróxido de potasio de concentración igual a 5,6 g/l para cubrir las probetas cúbicas, colocadas en un espaciador, con un exceso de (25±5) mm. El ensayo se realizó en cámara de curado perfectamente acondicionada. Los vasos se taparon con una película de plástico transparente durante (21 ±0,1) días. Finalizado ese tiempo, las probetas cúbicas se sacaron de sus respectivos vasos y se secaron al aire, sobre una mesa de laboratorio, hasta que su peso fue igual a ±2 g con relación al peso inicial de las probetas. A continuación, cada probeta se volvió a sumergir en la solución alcalina y después de 21 días se sacaron, se secaron al aire y se pesaron.

A continuación, se realizó un segundo ensayo de inmersión y se calcularon los incrementos de peso de cada probeta cúbica tratada después del ensayo en álcalis. El coeficiente de absorción (AR_{aik}), expresado en % en gramos, puede determinarse calculando la relación entre los pesos de cada probeta después del ensayo y el peso inicial.

La Tabla 7 muestra los resultados obtenidos. Los cementos poliméricos de azufre conteniendo sulfuro de mercurio presentan muy alta resistencia a los álcalis.

Tabla 7. Resistencia a los álcalis por impregnación hidrofóbica.

HgS en el cemento (% peso)	ARalk (%)
0	
23,2	0,37
30	0,17

La resistencia en cámara de niebla salina se ha realizado conforme a la Norma UNE-EN 14147:2003. Para ello se utilizó una cámara de envejecimiento acelerado por niebla salina Ascott 450T. La solución salina se preparó disolviendo 100 g de NaCl (>95 % p/p) en por cada litro de agua desionizada, con una conductividad iónica inferior a $20 \mu\text{S}/\text{cm}^2$. La temperatura de la cámara se mantuvo constante a $35 \pm 5^\circ\text{C}$.

El ensayo consistió en someter a los cementos poliméricos de azufre conteniendo sulfuro de mercurio y al cemento polimérico de referencia a 60 ciclos de exposición en la atmósfera salina de la cámara. Cada ciclo consta de una exposición a niebla salina durante 4 horas y secado de las probetas en la cámara durante 8 h. Al final de los 60 ciclos las probetas se retiraron de la cámara y se sumergieron en agua desionizada para eliminar toda la sal depositada. El agua se cambió cada día hasta la eliminación completa de la sal, lo que se alcanza cuando la conductividad de la solución en contacto con las probetas no supera el doble del valor característico del agua del lavado inicial. Después, las probetas se secaron a temperatura de $70 \pm 5^\circ\text{C}$ hasta masa constante. Los resultados se expresan en forma de pérdida de masa (% masa). La Tabla 8 recoge las pérdidas de peso de las muestras de cemento poliméricos de azufre conteniendo sulfuro de mercurio y de referencia, después del ensayo de envejecimiento acelerado en cámara de niebla salina. Las pérdidas de masa son inferiores al 1 % en todos los casos ensayados, lo que indica que los cementos poliméricos de azufre presentan muy alta resistencia a la atmósfera salina.

Tabla 8. Variaciones de masa de los cementos poliméricos de azufre después del ensayo en cámara de niebla salina.

HgS en el cemento (% peso)	Pérdida de Masa (%)
0	0,05
23,2	0,05
30	0,05

REIVINDICACIONES

1. Método de estabilización de mercurio líquido que comprende:

- 5 una etapa (a) en la que se hace reaccionar mercurio líquido y azufre elemental en condiciones estequiométricas mediante un proceso de molienda para obtener sulfuro de mercurio (metacinabrio);
una etapa (b) en la que el producto obtenido en la etapa (a) se añade a una mezcla que comprende agregados, azufre elemental y un polímero de azufre para obtener un cemento polimérico de azufre.

10 2. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1, donde el azufre elemental empleado en la etapa (a) es azufre en polvo con un tamaño de partícula inferior a 60 µm.

3. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, donde el proceso de molienda se realiza a una velocidad entre 400 y 450 rpm durante un periodo entre 15 y 60 min.

15 4. Método según la reivindicación 3, donde la velocidad de molienda es 400 rpm durante un periodo de 60 min.

5. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde la molienda se realiza en un molino de bolas.

20 6. Método según la reivindicación 5, donde la proporción en peso bolas/mezcla de reacción está entre 5,3 y 10,7.

7. Método según la reivindicación 6, donde la proporción en peso bolas/mezcla de reacción es 5,4.

25 8. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde la etapa (b) se lleva a cabo a una temperatura de entre 130 °C y 165 °C.

9. Método según la reivindicación 8, donde la temperatura es de 140 °C.

30 10. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde los agregados comprenden grava de un tamaño de grano inferior a 6,3 mm, arena y carbonato cálcico.

35 11. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde la proporción de grava es de entre el 19 % y el 23 % en peso respecto del peso total de la mezcla final de la etapa (b); arena en una proporción de entre el 38 % y el 47 % en peso respecto del peso total de la mezcla final de la etapa (b); y carbonato cálcico en una proporción de entre el 6 % y el 8 % en peso respecto del peso total de la mezcla final de la etapa (b).

40 12. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, donde la proporción de azufre elemental de la etapa (b) es del 10-15 % en peso con respecto del peso total de la mezcla final de la etapa (b); la proporción de polímero de azufre es de 1-1,5 % en peso con respecto del peso total de la mezcla final de la etapa (b) y la proporción de producto obtenido en la etapa (a) es de entre el 6 % y el 30 % en peso respecto del peso total de la mezcla final de la etapa (b).

45 13. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que además comprende una etapa en la que la mezcla obtenida en la etapa (b) se deposita en un molde.

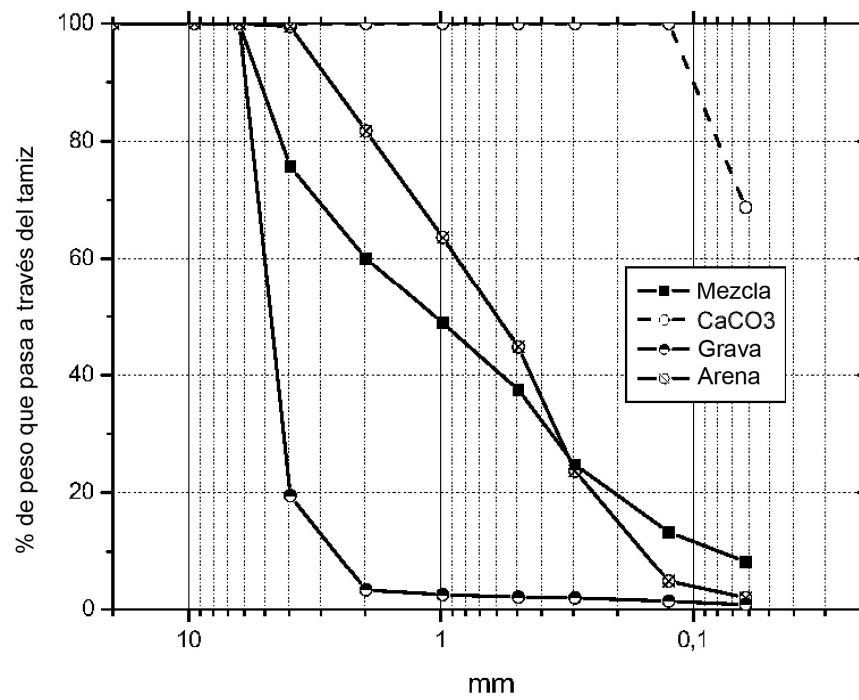


Fig. 1

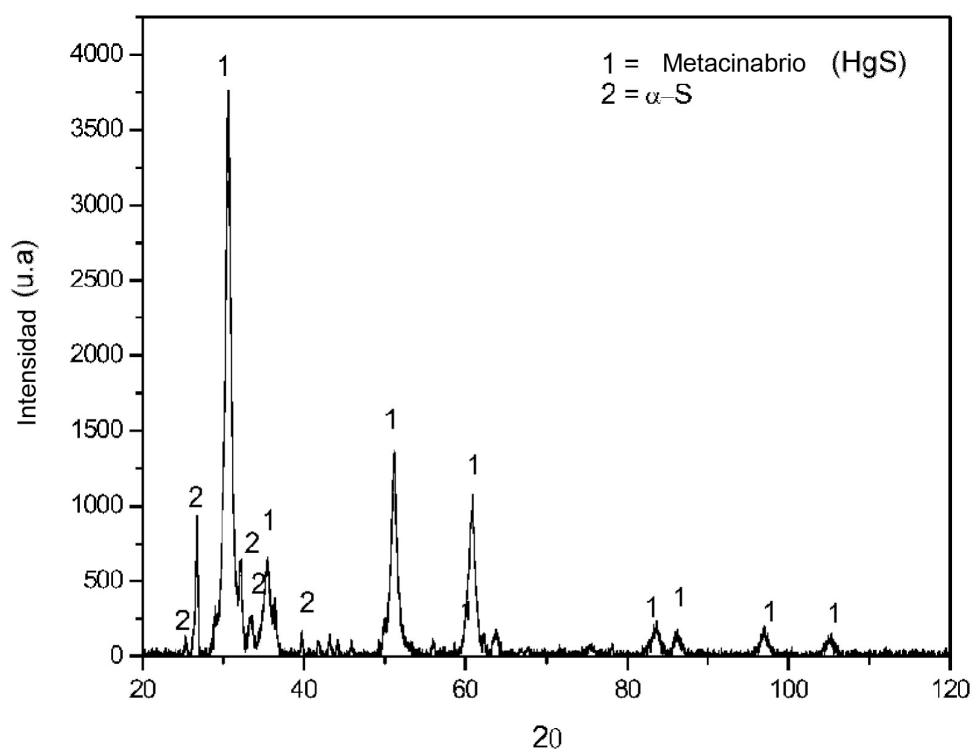


Fig. 2

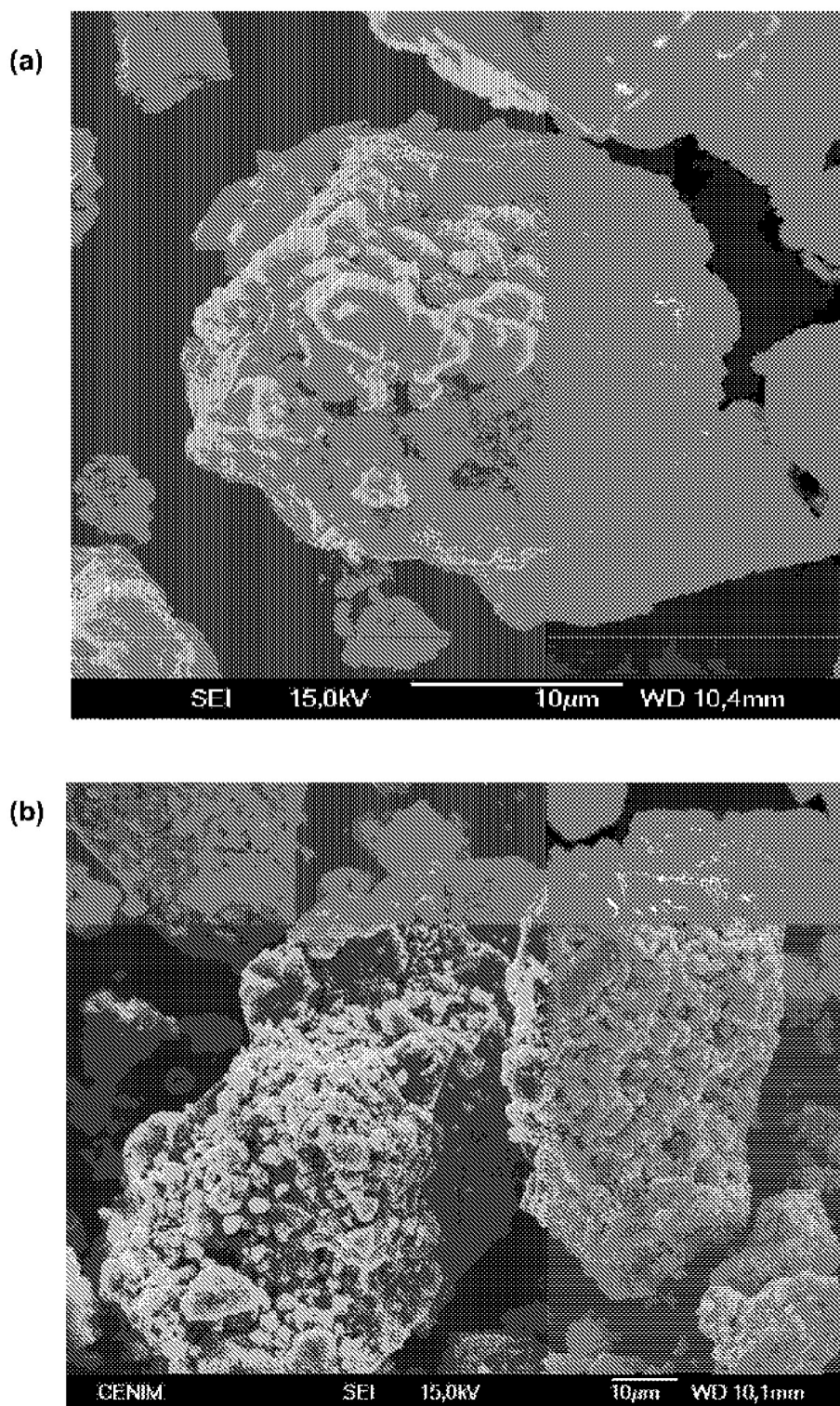


Fig. 3

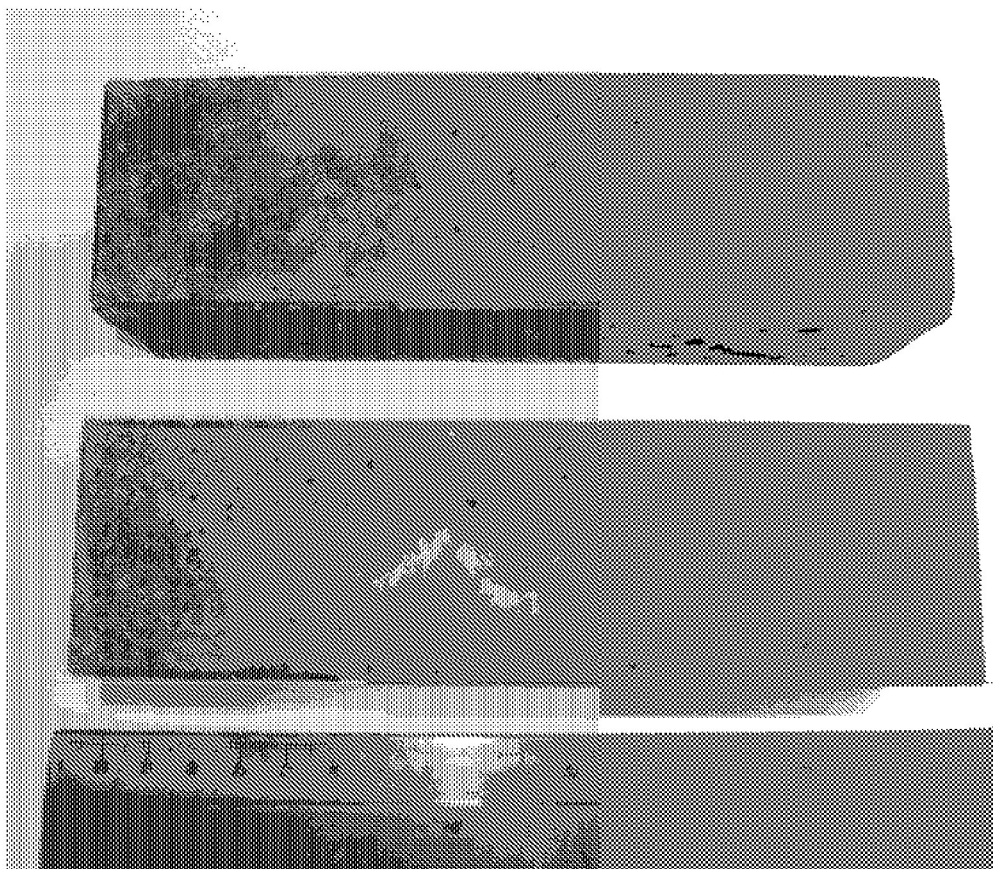


Fig. 4