

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 011 207**

51 Int. Cl.:

C01G 13/00 (2006.01)

A62D 3/33 (2007.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.06.2016** **PCT/FR2016/051465**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.12.2016** **WO16203162**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.06.2016** **E 16739225 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.11.2024** **EP 3310713**

54 Título: **Procedimiento de estabilización de mercurio metálico**

30 Prioridad:

17.06.2015 FR 1555521

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.04.2025

73 Titular/es:

SARP INDUSTRIES (100.00%)
427 Route du Hazay Zone Portuaire
78520 Limay, FR

72 Inventor/es:

HYVRARD, FRANÇOIS;
BORRINI, JULIEN;
OFFENTHALER, DIETER y
IBARZ FORMATGER, XAVIER

74 Agente/Representante:

VEIGA SERRANO, Mikel

ES 3 011 207 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 de estabilización de mercurio metálico

5 **Sector de la técnica**

La presente invención se refiere a un procedimiento de estabilización del mercurio metálico en forma de sulfuro de mercurio, en particular con vistas a su almacenamiento permanente o reversible.

10 **Estado de la técnica**

El mercurio se ha utilizado ampliamente en la historia reciente para aplicaciones industriales y domésticas: química (en particular, química de cloro y de polímeros), pilas y baterías, instrumentos de medición, amalgamas dentales. La extracción de petróleo y gas se enfrenta a la contaminación natural de ciertos yacimientos por este compuesto, que debe extraerse y eliminarse de los hidrocarburos. Las actividades de extracción mineras también se ven afectadas, así como las actividades, a menudo ilegales, de minería artesanal de oro.

La toxicidad del mercurio para los entornos naturales y los organismos vivos es bien conocida. El mercurio metálico o elemental es tóxico para los sistemas nerviosos central y periférico. La inhalación de vapores de mercurio puede tener efectos nocivos en los sistemas nervioso, digestivo e inmunitario, así como en los pulmones y los riñones, y puede ser mortal.

Pueden observarse trastornos neurológicos y del comportamiento tras la exposición al mercurio metálico por inhalación. Los síntomas son, en particular, los siguientes: temblores, insomnio, pérdida de memoria, efectos neuromusculares, dolores de cabeza y disfunciones motoras y cognitivas. Pueden observarse signos subclínicos moderados en personas que han estado expuestas en el trabajo a una concentración de mercurio metálico en el aire igual o superior a $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ durante varios años. También se han observado repercusiones en los riñones, que van desde el aumento de los niveles de proteínas en la orina hasta la insuficiencia renal.

Se han adoptado medidas a escala internacional para controlar y limitar el uso del mercurio metálico y sus compuestos. Pueden mencionarse el Convenio de Minamata, en el marco del Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente, que solicita la adopción de una acción internacional para gestionar el mercurio de manera eficiente, eficaz y coherente, decisión 25/5 adoptada el 20 de febrero de 2009. A escala europea, puede mencionarse el Reglamento (CE) n.º 1102/2008 del Parlamento Europeo y del Consejo del 22 de octubre de 2008, relativo a la prohibición de la exportación de mercurio metálico y ciertos compuestos y mezclas de mercurio y al almacenamiento totalmente seguro de esta sustancia.

Como consecuencia de estos compromisos, una cantidad significativa de mercurio ya no podrá reciclarse ni reutilizarse, en particular el mercurio procedente de la industria del cloro y la sosa, la purificación de gas natural, las operaciones de extracción y fundición de metales no ferreos y la extracción de mineral de cinabrio en la Unión Europea. La cantidad de mercurio metálico líquido afectada se estima en aproximadamente 12.000 toneladas para 2020-2025.

En este contexto, es conveniente desarrollar procedimientos industriales que permitan solidificar y estabilizar este metal en una forma que permita un almacenamiento y manipulación con total seguridad. A continuación, el compuesto de mercurio obtenido puede almacenarse en instalaciones de almacenamiento de residuos peligrosos, como por ejemplo sitios de almacenamiento subterráneos.

En cuanto a las diferentes tecnologías que permiten estabilizar el mercurio metálico, pueden distinguirse tres grandes principios: la formación de una amalgama con otro metal, la inclusión del mercurio en una matriz, generalmente mineral pero a veces orgánica, y, por último, la formación de sulfuro de mercurio.

Los procedimientos de estabilización del mercurio metálico basados en la formación de una amalgama con cobre se describen, por ejemplo, en la patente de EE. UU. 6,312,499 y en la solicitud de patente US 2008/0234529. Este tipo de método exige una fuente de metal noble, lo que no es favorable para el equilibrio medioambiental global ni para la economía del sistema. La cantidad de residuo final que debe almacenarse puede ser significativa. Otra desventaja de este tipo de método es que las amalgamas, aunque sólidas, muestran una presión de vapor y una solubilidad del mercurio significativas y, por tanto, plantean problemas en cuanto a su estabilidad.

El método más utilizado para tratar el mercurio es la transformación del mercurio en sulfuro de mercurio. El sulfuro de mercurio es una forma estable de mercurio que se encuentra en los minerales. Se observan dos formas cristalinas principales: una de color rojo, el cinabrio (el pigmento bermellón tan buscado desde la antigüedad), y la de color negro, el metacinabrio. Su estructura cristalina es diferente: el cinabrio es hexagonal y el metacinabrio es cúbico. Sin embargo, sus propiedades químicas y físicas son muy similares. Ambos compuestos son insolubles en agua fría y ácido nítrico y solubles en agua regia.

Las solicitudes de patente WO 2006/016076, DE 102012102981, DE 102007061791 y EP 2072468 describen procedimientos que implican la reacción entre mercurio metálico y azufre elemental. Por lo general, estos procedimientos requieren medidas complicadas y de alto consumo energético, así como un gran exceso de azufre para lograr una conversión completa.

La solicitud WO 2006/016076 describe, por ejemplo, un procedimiento para estabilizar mercurio metálico con azufre en estado sólido en un reactor rotativo que permite mezclar el mercurio y el azufre de forma no intrusiva. A pesar de obtener un sulfuro de mercurio que parece cumplir las exigencias reglamentarias francesas en materia de lixiviación, en algunos ensayos se observaron gotitas de mercurio en el producto final y la presión de vapor de mercurio en el reactor sigue siendo significativa.

La solicitud de patente DE 102012102981 describe la estabilización de mercurio metálico en forma de sulfuro de mercurio mediante una reacción líquido-líquido de mercurio metálico con azufre en estado fundido a una temperatura de 120-150 °C en un reactor de contracorriente. Además del coste energético aparente de este procedimiento, la solicitud no proporciona ningún dato que permita evaluar el rendimiento de la transformación y la calidad del sulfuro de mercurio obtenido.

La solicitud de patente DE102007061791 describe un procedimiento para preparar sulfuro de mercurio a partir de mercurio metálico y azufre elemental. Este procedimiento se lleva a cabo a temperaturas elevadas, en particular en torno a la temperatura de ebullición del mercurio, ventajosamente acopladas a una presión ligeramente inferior a la atmosférica. Se recomienda un exceso de azufre del 18 al 44 % por encima de la estequiometría para garantizar la reacción completa del mercurio.

La solicitud de patente EP2072468 A1 describe un procedimiento para transformar mercurio metálico y azufre en sulfuro de mercurio en fase gaseosa. La temperatura del procedimiento es superior a 500 °C o incluso 580 °C, por encima del punto de ebullición del sulfuro de mercurio. A continuación, el sulfuro de mercurio se extrae en la fase gaseosa, se enfría a 50 °C mediante pulverización con agua y luego se separa del agua.

En resumen, todos estos métodos que implican la reacción entre el mercurio metálico y el azufre requieren medidas complicadas y que consumen mucha energía. Además, requieren en general un gran exceso de azufre para lograr una conversión completa.

También se ha propuesto el uso de soluciones acuosas de polisulfuros. Por ejemplo, la patente de EE. UU. 6,03,044 describe un procedimiento de estabilización del mercurio metálico en el que el mercurio o un residuo que contiene mercurio se estabiliza en varias etapas de mezcla. En primer lugar, una mezcla de agente amalgamante compuesto por productos que contienen azufre u otros (excluidos los polisulfuros) se mezcla con el residuo de mercurio. Esta mezcla se amasa una primera vez. A esta primera mezcla se le añade un relleno compuesto por materiales microporosos (tierra, arena, cemento, gel de sílice, perlita, carbón activado, etc.) y agua. Esta nueva mezcla se amasa de nuevo. Se añade una solución de polisulfuro para activar la reacción entre el mercurio y la mezcla de amalgama. Esta última mezcla se amasa de nuevo. Aunque el sólido obtenido presentaba una baja tasa de lixiviación, seguía conteniendo 600 ppm de mercurio libre, según los autores. En ausencia de adición de relleno, los resultados son menos buenos, tanto en términos de tasa de lixiviación como de mercurio libre.

La patente de EE. UU. 3,061,412 describe un procedimiento de preparación de sulfuro de mercurio para la fabricación de pigmentos. Este procedimiento se basa en la conversión de mercurio metálico (Hg) en sulfuro de mercurio (HgS) mediante azufre elemental en presencia de una solución de azufre alcalina o polisulfuro. En las condiciones de reacción expuestas en la patente y descritas explícitamente por los inventores, el polisulfuro no reacciona con el mercurio, sino que actúa como catalizador de la reacción en fase heterogénea (líquido-sólido) entre el mercurio metálico y el azufre elemental.

A pesar de los numerosos estudios y patentes que describen los procedimientos de estabilización y transformación del mercurio, son pocas las instalaciones a escala industrial que funcionan en la actualidad.

Por tanto, sigue existiendo una necesidad real de un procedimiento de estabilización del mercurio metálico que permita la transformación del mercurio en un compuesto estable con rendimientos elevados, que se aproxime preferiblemente a la conversión total.

Objeto de la invención

Un objetivo de la invención es, por tanto, proponer un procedimiento sencillo y eficaz que utilice reactivos poco costosos.

Por tanto, es mérito de los inventores haber descubierto que es posible transformar el mercurio metálico en sulfuro de mercurio con una tasa de rendimiento cercana a la conversión total utilizando una solución acuosa de polisulfuro y medios para dispersar el mercurio metálico en la solución acuosa de polisulfuro.

Así, un objeto de la invención es un procedimiento para estabilizar mercurio metálico en forma de sulfuro de mercurio, comprendiendo el procedimiento las siguientes etapas:

a) dispersar el mercurio metálico en una solución acuosa de polisulfuro con la ayuda de un medio de dispersión para convertir el mercurio metálico en sulfuro de mercurio;

b) separar el sulfuro de mercurio obtenido, caracterizado porque la solución de polisulfuro tiene un contenido de azufre activo de 0,5 a 7 moles/kg, preferiblemente de 0,5 a 5 moles/kg, más preferiblemente de 0,6 a 3,5 moles/kg.

Gracias a la dispersión del mercurio metálico en la solución acuosa de polisulfuro, el procedimiento según la invención permite convertir el mercurio metálico en sulfuro de mercurio de forma sencilla y eficaz. La conversión se lleva a cabo, en efecto, en una sola etapa y la tasa de conversión es muy alta. En particular, es superior o igual al 99,8 %, preferiblemente superior o igual al 99,9 %, e incluso más preferiblemente superior o igual al 99,99 %. En una realización particularmente preferida, la tasa de conversión es superior o igual al 99,999 %. A modo de comparación, el solicitante ha reproducido el ejemplo 1 de la patente de EE. UU. 3,061,412 y ha demostrado así que el rendimiento del procedimiento descrito en esta patente basado en una reacción en fase heterogénea entre mercurio metálico líquido y azufre elemental sólido con la ayuda de un elemento de mezclado convencional (mezclador) es significativamente inferior al del procedimiento según la invención (véase el ejemplo 6).

La dispersión del mercurio metálico en la solución acuosa de polisulfuro de la etapa a) se lleva a cabo con la ayuda de un medio de dispersión. Puede utilizarse cualquier medio de dispersión que permita la dispersión del mercurio en la solución de polisulfuro y que permita la reacción entre el mercurio metálico y el polisulfuro para formar sulfuro de mercurio con una tasa de conversión como la definida anteriormente. A modo de ejemplo, puede mencionarse el uso de ultrasonidos o de elementos de mezcla con alta tasa de cizallamiento, como los dispersores.

En comparación con la agitación mecánica convencional, por ejemplo con la ayuda de un mezclador (en inglés: blender), dispersar el mercurio metálico en la solución acuosa de polisulfuro con la ayuda de un medio de dispersión tiene la ventaja de mejorar el contacto mercurio-polisulfuro. Sin pretender ceñirse a ninguna teoría, los inventores piensan que esto permite, por un lado, acelerar la cinética de la reacción y, por otro lado, mejorar la tasa de rendimiento con respecto a una agitación mecánica convencional de la mezcla de polisulfuro/mercurio.

Así, en una realización ventajosa, los medios de dispersión son los ultrasonidos. Además del efecto de dispersión, los ultrasonidos también presentan una acción de desintegración de las microperlas de sulfuro susceptibles de encapsular mercurio. Sin pretender ceñirse a ninguna teoría, los inventores piensan que este efecto de desintegración mejora adicionalmente el rendimiento de la conversión.

En otra realización ventajosa, el medio de dispersión es un elemento de mezclado de alta tasa de cizallamiento, en particular un dispersor. Ventajosamente, este elemento de mezclado funciona a una velocidad de cizallamiento (o velocidad periférica) de 9 m/s a 24 m/s, preferiblemente de 14 m/s a 17 m/s.

Independientemente del medio de dispersión elegido, la etapa a) se realiza ventajosamente a una temperatura superior o igual a 60 °C, preferiblemente de 60 °C a 90 °C, aún más preferiblemente de 70 °C a 90 °C y todavía más preferiblemente de 80 °C a 90 °C. Llevar a cabo la conversión de mercurio metálico en sulfuro de mercurio a temperaturas superiores o iguales a 60 °C acelera de hecho la cinética de la reacción y favorece la formación de sulfuro de mercurio en forma de cinabrio (sulfuro de mercurio rojo). Las temperaturas más bajas favorecen la formación de sulfuro de mercurio en forma de metacinabrio (sulfuro de mercurio negro).

Así, la dispersión del mercurio metálico en la solución de polisulfuro y una temperatura elevada conducen a la conversión completa o casi completa del mercurio metálico en sulfuro de mercurio. Una temperatura elevada también favorece la formación de cinabrio, que tiene la ventaja de ser termodinámicamente más estable que el metacinabrio.

Con respecto a determinados procedimientos de la técnica anterior, en particular los que funcionan en seco a alta temperatura con azufre en polvo o fundido, las temperaturas calificadas de elevadas en el contexto de la presente invención siguen siendo moderadas. Las temperaturas de tratamiento del procedimiento según la invención así como la realización de la conversión en un medio acuoso limitan así los riesgos de difusión de vapores de mercurio y de inflamación.

La solución de polisulfuro utilizada en la etapa a) es ventajosamente una solución de polisulfuro de metal alcalino o alcalinotérreo, como el polisulfuro de sodio o de potasio, por ejemplo. Esta solución puede prepararse por cualquier método conocido por el experto en la técnica. Puede fabricarse disolviendo el azufre en una solución de sulfuro alcalino o alcalinotérreo, por ejemplo de sodio, de potasio o de calcio, preferiblemente de sodio. También puede prepararse disolviendo el azufre en una solución acuosa de hidróxido alcalino o alcalinotérreo, tal como sosa, potasa o una solución acuosa de hidróxido de calcio, preferiblemente en sosa. La solución de polisulfuro tiene ventajosamente una relación molar S/Na₂S de 2,5 a 4,0, preferiblemente de 2,7 a 3,5 y más preferiblemente de 3 a 3,3.

La solución de polisulfuro tiene un contenido de azufre activo de 0,5 a 7 moles/kg, preferiblemente de 0,5 a 5 moles/kg, aún más preferiblemente de 0,6 a 3,5 moles/kg. En una realización particular, el contenido de azufre activo es de 0,6 a 1,4 moles/kg, por ejemplo de aproximadamente 1 mol/kg. En otra realización particular, el contenido de azufre activo es de 2,5 a 3,5 moles/kg, por ejemplo de aproximadamente 3 moles/kg.

Se entiende por "azufre activo" (S_{activo}) el azufre en estado de oxidación cero que puede reaccionar con el mercurio en una reacción de óxido-reducción para formar sulfuro de mercurio.

El mercurio metálico utilizado en la etapa a) puede proceder de diversas fuentes. En particular, puede proceder del desmantelamiento de instalaciones como unidades de producción de cloro, de la destilación de mercurio a partir de materiales sucios, de la purificación de hidrocarburos extraídos de determinados yacimientos naturales o de cualquier otro procedimiento de separación y extracción de mercurio metálico. El mercurio también puede proceder de pilas y baterías, instrumentos de medición y amalgamas dentales. El procedimiento de la invención puede aplicarse incluso si el mercurio metálico contiene agua, sedimentos finos u otras contaminaciones minerales como metales pesados.

A efectos de la presente invención, por "mercurio metálico" se entiende el mercurio elemental (Hg) en el estado de oxidación 0.

En un aspecto de la presente invención, la relación másica $S_{\text{activo}}/\text{Hg}$ es de 1 a 3, por ejemplo de 1,2 a 2,6, preferiblemente de 1,2 a 1,5, aún más preferiblemente de aproximadamente 1,3. De manera sorprendente e inesperada, los inventores han constatado que un exceso de azufre de 1,1 a 1,5, en particular de aproximadamente 1,2 a aproximadamente 1,3 da lugar a la formación de cinabrio ($\alpha\text{-HgS}$), mientras que excesos más altos de azufre, por ejemplo de 2,6 o más conducen a la formación de metacinabrio ($\beta\text{-HgS}$).

La relación másica Hg/solución de polisulfuro es ventajosamente de 0,2 a 0,6. En una realización particularmente ventajosa, la relación másica Hg/solución de polisulfuro es de aproximadamente 0,6 y el contenido de azufre activo de la solución de polisulfuro es de aproximadamente 3 moles/kg. Así, es posible realizar el procedimiento de instalación en un volumen de reacción relativamente pequeño y mejorar así la compacidad de la instalación de tratamiento.

La separación del sulfuro de mercurio obtenido en la etapa a) puede realizarse con la ayuda de cualquier medio de separación adecuado. A modo de ejemplo, la separación puede llevarse a cabo por filtración, decantación o centrifugación. En una realización, la separación se realiza con la ayuda de un filtro prensa.

El sulfuro de mercurio obtenido por el procedimiento según la invención presenta un contenido de mercurio volátil inferior al valor límite de exposición profesional, que es de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en Francia, e incluso inferior a $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$, según el ensayo en recipiente de lavado descrita en el ejemplo 5. A título comparativo, el contenido en mercurio volátil es de $800 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para el sulfuro de mercurio obtenido según el ejemplo 1 del documento de EE. UU. 3,061,412.

El procedimiento según la invención también presenta la ventaja de optimizar la cantidad de residuo de mercurio a almacenar debido a la ausencia de exceso de reactivo en el sulfuro de mercurio recuperado.

La solución de polisulfuro usada restante tras la separación del sulfuro de mercurio en la etapa b) puede reutilizarse en el procedimiento de la invención. Esta reutilización del polisulfuro presenta al tiempo una ventaja económica y una ecológica porque maximiza el consumo de azufre activo y minimiza el vertido de efluentes que tienen que ser tratados.

Según una realización ventajosa, el procedimiento de la invención comprende, por tanto, después de la etapa b), las etapas siguientes:

c) recuperación de la solución de polisulfuro tras la separación del sulfuro de mercurio en la etapa b);

d) adición de azufre y posiblemente Na_2S a la solución de polisulfuro recuperada en la etapa c);

e) repetición de las etapas a) y b) utilizando la solución de polisulfuro obtenida en la etapa d);

f) posiblemente una o varias repeticiones de las etapas c) a e).

Según esta realización particular, se llevan a cabo al menos uno, preferiblemente varios reciclados de la solución de polisulfuro. Durante este/estos reciclado(s), la adición de azufre a la solución de polisulfuro en la etapa d) permite mantener constante el contenido de azufre activo de la solución de polisulfuro. Ventajosamente, la relación molar entre el azufre añadido y el mercurio metálico a tratar ($S_{\text{añadido}}/\text{Hg}$) es de aproximadamente 1. Según una variante, también se añade Na_2S a la solución de polisulfuro reciclada. De este modo, cada ciclo de reciclado se realiza esencialmente con el mismo contenido de azufre activo que el ciclo de partida.

El procedimiento según la invención, con o sin reciclado de la solución de polisulfuro, se lleva a cabo ventajosamente por lotes, lo que permite el inicio y la detención de la producción de sulfuro de mercurio en cualquier momento según las necesidades.

La presente divulgación también se refiere a una instalación de tratamiento para llevar a cabo el procedimiento de estabilización de mercurio en forma de sulfuro de mercurio, comprendiendo dicha instalación:

- un reactor adecuado para recibir una solución acuosa de polisulfuro y mercurio metálico y equipado con al menos un medio de dispersión para dispersar el mercurio metálico en la solución de polisulfuro de modo que el mercurio metálico se convierta en sulfuro de mercurio, y

- medios de separación del sulfuro de mercurio formado.

Los medios de dispersión y separación que pueden utilizarse son los descritos anteriormente en relación con el procedimiento de estabilización de mercurio según la invención. Cuando se utiliza un dispersor, este se instala ventajosamente en el fondo del reactor para tener en cuenta la alta densidad del mercurio metálico. El reactor está preferiblemente equipado también con medios de agitación adicionales configurados para garantizar la homogeneidad de la suspensión.

Los medios de separación que pueden utilizarse son los descritos anteriormente en relación con el procedimiento de estabilización del mercurio según la invención. En una realización preferida, se utilizará un filtro prensa.

En un modo alternativo, el reactor también está equipado con medios de calentamiento para poder llevar a cabo la conversión de mercurio en sulfuro de mercurio a una temperatura elevada, en particular una temperatura superior o igual a 60 °C, preferiblemente de 60 °C a 90 °C, aún más preferiblemente de 70 °C a 90 °C y todavía más preferiblemente de 80 °C a 90 °C.

La instalación también puede comprender medios para almacenar la solución de polisulfuro usada, como un tanque de almacenamiento. Estos medios de almacenamiento están ventajosamente conectados al reactor para poder reciclar la solución de polisulfuro usada.

La invención se describe con más detalle a continuación, con la ayuda de los siguientes ejemplos, que no son en modo alguno limitativos, sino que se proporcionan únicamente a modo de ejemplo.

Ejemplos

Preparación de soluciones de polisulfuro

Las soluciones de polisulfuro utilizadas en los siguientes ejemplos se fabricaron disolviendo flor de azufre en una solución de sulfuro de sodio.

La solución de sulfuro de sodio se preparó a partir de sulfuro de sodio en escamas de calidad técnica. Este compuesto contiene un 60 % de Na_2S .

Las composiciones exactas de las distintas soluciones de polisulfuros utilizadas se señalan en la tabla 1 siguiente.

Tabla 1

Ejemplo	Agua (g)	Na_2S puro (g)	Na_2S puro (moles)	S (g)	S (moles)	$\text{Na}_2\text{S}/\text{S}$ (moles/moles)	S_{activo} (moles)	$c(\text{S}_{\text{activo}})$ (moles/kg)
1	68,6	1,24	0,02	1,57	0,05	3,08	0,03	0,46
2	1000	22,10	0,28	29,92	0,94	3,30	0,65	0,61
3	1000	44,20	0,57	59,84	1,87	3,30	1,30	1,15
3bis	1000	68,00	0,87	92,06	2,88	3,30	2,01	1,66
4	1000	44,40	0,57	54,65	1,71	3,00	1,14	1,01
5	300	53,28	0,68	65,58	2,05	3,00	1,37	3,01

Durante la preparación de la solución de polisulfuro, parte del sulfuro de sodio empleado reacciona con parte del azufre añadido en una reacción secundaria de desproporción para formar tiosulfato. El azufre en el estado de oxidación cero restante es el azufre activo. En el contexto de la presente invención, se considera que la cantidad

molar de azufre activo en la solución de polisulfuro corresponde a la cantidad molar de azufre empleada de la que se sustrae el equivalente molar del sulfuro añadido a la solución.

Ejemplo 1: agitación mecánica convencional

En un vaso de precipitado de 250 ml se mezclaron 2,07 g de Na₂S técnico (es decir, 1,24 g de Na₂S puro), 1,57 g de azufre y 68,6 g de agua. La solución de polisulfuro resultante tenía una relación molar S/Na₂S de 3 y un contenido de azufre activo de 0,46 moles/kg.

Tras disolver el azufre, se añadieron 5 g de mercurio metálico.

La mezcla se agitó con una barra magnética que giraba a una velocidad de 300 t/min. Rápidamente se observa la formación de un depósito negro de sulfuro de mercurio. Tras 4 h30 de reacción una observación visual ya no permitía distinguir el mercurio metálico. El rendimiento de la conversión fue superior al 90 %. A continuación se añadieron 1,17 g de azufre.

La cinética de reacción disminuyó con el tiempo. Así, tras más de 24 horas de agitación, incluso con un exceso de azufre de 2,6 veces la estequiometría, el rendimiento de conversión no superó el 99,5 %. Este rendimiento relativamente bajo parece deberse a la encapsulación del mercurio en microesferas de sulfuro de mercurio. Este mercurio se vuelve por tanto difícilmente inaccesible en condiciones de agitación convencionales.

Ejemplo 2: utilización de una sonda generadora de ultrasonidos (relación másica S_{activo}/Hg de 2,6)

Para este ejemplo, una sonda de ultrasonidos radial L250 mm - 20 kHz - 300 W de marca Sinaptec compuesta por un generador de ultrasonidos NexTgen con una frecuencia de 20 kHz así como una sonda de efecto radial que permite una difusión homogénea de los ultrasonidos en toda su altura.

Una solución de polisulfuro que tenía un contenido de azufre activo de 0,61 moles/kg y una relación molar S/Na₂S de 3,3 se preparó añadiendo 36,8 g de Na₂S técnico (es decir, 22,1 g de Na₂S puro) y 29,9 g de azufre a un litro agua desmineralizada.

Se mezclaron 17,5 g de mercurio metálico en 350 mL de esta solución de polisulfuro (relación molar S_{activo}/Hg de 2,6). La mezcla se colocó en un erlenmeyer de 400 ml. La sonda se sujetó con una estructura de soporte y se sumergió en la solución. La reacción se inició a temperatura ambiente. La temperatura se aumentó hasta 80 °C durante el ensayo. Se añadió agua regularmente para compensar la evaporación y estabilizar la temperatura.

Tras el primer ciclo de tratamiento, se realizaron 9 ciclos de reciclado. En todos los ciclos de reciclado, la cantidad de mercurio añadida fue idéntica a la del primer ciclo (17,5 g de Hg para 350 mL de filtrado del ciclo n.º 1). Los resultados se resumen en la tabla 2 siguiente.

Tabla 2

N.º de ciclo	S añadido (g)	Na ₂ S añadido (g)	pH inicial	Tiempo	Sólido	% de conversión
1	0	0	na	2 h	Negro	99,9995
2	2,9	0	na	2 h	Negro	99,9999
3	2,91	0	11,9	2 h	Negro	99,9999
4	2,91	0	na	2 h	Negro	99,9165
5 ^a	2,91	0	12	2 h	Negro	99,9304
6 ^a	2,92	0	12	2 h30	Negro	99,9524
7 ^a	2,92	2,15	11	2 h	Negro	99,9991
8	2,89	2,17	11,8	2 h	Negro	99,9999
9	2,89	2,14	12	1 h30	Marrón	99,9994
10	2,32	0	na	2 h	Rojo	99,9999
^a Adición de NaOH para ajustar el pH						

Estos ensayos muestran que una dispersión del mercurio con la ayuda de ultrasonidos permite aumentar considerablemente la tasa de conversión del mercurio metálico en sulfuro de mercurio. Durante el reciclado, la

adición adicional de sulfuro mejora la tasa de conversión. El último ciclo (ciclo n.º 10) se realizó con menos azufre que los ciclos anteriores (80 % del valor teórico). Este ensayo ha permitido demostrar que una disminución del exceso de azufre con respecto al mercurio dirige la reacción hacia la forma α -HgS roja, mientras que un exceso mayor favorece la forma β -HgS negra.

Ejemplo 3: utilización de una sonda generadora de ultrasonidos (relación másica $S_{\text{activo}}/\text{Hg}$ de 1,3)

El ensayo del ejemplo 2 se repitió con una solución de polisulfuro obtenida mezclando 73,7 g de Na_2S técnico (es decir, 44,2 g de Na_2S puro) y 59,8 g de azufre en 1 litro de agua desmineralizada. El contenido de azufre activo era de 1,15 moles/kg y la relación molar $\text{S}/\text{Na}_2\text{S}$ fue de 3,3. El exceso de azufre con respecto a la estequiometría se fijó en 1,3. La cantidad de mercurio utilizada fue de 70,2 g para 350 mL de solución de polisulfuro.

Tras el primer ciclo de tratamiento, se realizaron 4 ciclos de reciclado. En todos los ciclos de reciclado, la cantidad de mercurio añadida fue idéntica a la del primer ciclo (70,2 g de Hg para 350 mL de filtrado del ciclo n.º 1). Los resultados se resumen en la tabla 3 siguiente.

Tabla 3

N.º de ciclo	S añadido (g)	Na_2S añadido (g)	pH inicial	Tiempo	Sólido	Conversión
1	0	0	na	2 h	Rojo	99,9999
2	11,3	0	12,5	2 h	Rojo	99,9675
3	11,3	0	12,5	2 h30	Rojo	99,8904
4	11,3	2,14	12,5	2 h	Rojo	99,9999
5	11,1	1,32	na	2 h	Marrón	99,9628

Los resultados son comparables a los del ejemplo 2. La producción de la forma roja α -HgS se confirma para una relación $S_{\text{activo}}/\text{Hg}=1,3$. Un aporte de sulfuro adicional durante los ciclos de reciclado mejoró la tasa de conversión. El descenso del rendimiento de conversión para el ciclo n.º 5 a pesar de la adición de sulfuro se debe a la desproporción del azufre (reacción secundaria que da lugar a la formación de tiosulfato) inducida por esta adición de sulfuro adicional. Este fenómeno que reduce la cantidad de azufre activo disponible puede contrarrestarse aumentando la cantidad de azufre añadido.

Se realizó otro ensayo (ejemplo 3 bis) con una solución de polisulfuro preparada con la ayuda de 113,3 g de Na_2S técnico (68 g de Na_2S puro), 92,1 g de azufre y 1 litro de agua desmineralizada. El contenido de azufre activo fue entonces de 1,66 M con una relación molar de $\text{S}/\text{Na}_2\text{S} = 3,3$. La relación másica $S_{\text{activo}}/\text{Hg}$ se fijó en 1,3, es decir, 105 g de mercurio para 350 mL de solución de polisulfuro. Por tanto, la cantidad de mercurio tratada fue de aproximadamente el 30 % de la masa de la solución de polisulfuro. Tras 2 h con la sonda de ultrasonidos, el producto obtenido es rojo y el rendimiento de conversión es del 99,999 %.

Ejemplo 4: utilización de un dispersor (contenido de azufre activo 1 M, relación másica $S_{\text{activo}}/\text{Hg}$ de 1,2)

Para este ejemplo se utilizó un dispersor de laboratorio Ultra-Turrax T18 de marca IKA equipado con una herramienta 19G (19 mm de diámetro). La velocidad de rotación puede ajustarse entre 3.000 y 25.000 t/mn. Debe tenerse en cuenta que a velocidades altas, superiores a aproximadamente 17.000 t/mn, la fricción hace que aumente la temperatura del medio.

Se realizaron una serie de 20 ensayos con reciclado de la solución en las siguientes condiciones:

La solución de polisulfuro se preparó con 74 g de Na_2S técnico (44,4 g de Na_2S puro), 54,6 g de azufre y 1 litro de agua desmineralizada.

El contenido de azufre activo de la solución de polisulfuro fue de 1,01 moles/kg con una relación molar de $\text{S}/\text{Na}_2\text{S} = 3$.

La cantidad de mercurio tratada por ciclo fue de 190 g, es decir, una relación másica de $S_{\text{activo}}/\text{Hg} = 1,2$.

Velocidad de agitación de 15.000 a 18.000 t/mn

Tiempo de reacción: 1 h50

Temperatura de partida: 80 °C

Se colocó un litro de la solución de polisulfuro en un matraz cónico. El dispersor se sujetó con una estructura de soporte y se sumergió en la mezcla. Al final del tiempo de reacción indicado, se filtró la mezcla con la ayuda de un filtro Büchner. La torta se recuperó por filtración y se conservó sin secar para análisis posteriores.

Los resultados se muestran en la tabla 4 a continuación:

Tabla 4

	Mercurio (g)	Na ₂ S (g)	S (g)	Solución de NaOH al 50 % (g)	Conversión (%)
Ciclo 1 (inicial) para 1000 ml de agua	190	74	54,7		99,99995
Ciclo 2	190	7,5	30,3	10	99,99958
Ciclo 3	190	7,5	30,3		99,99991
Ciclo 4	190	7,5	30,3		99,99998
Ciclo 5	190	0	36	10	99,99998
Ciclo 6	190	0	30,3		99,98740
Ciclo 7	190	7,5	32		99,99995
Ciclo 8	190	7,5	32		99,99883
Ciclo 9	190	0	30,3		99,99999
Ciclo 10	190	7,5	32,6		99,99935
Ciclo 11	190	0	30,3	6	99,99998
Ciclo 12	190	0	30,3	6	99,99920
Ciclo 13	190	3,75	31		99,99997
Ciclo 14	190	3,75	31		99,99998
Ciclo 15	190	3,75	31		99,99994
Ciclo 16	190	3,75	31		99,99999
Ciclo 17	190	3,75	31		99,99999
Ciclo 18	190	3,75	31		99,99998
Ciclo 19	190	3,75	31		99,99999
Ciclo 20	190	3,75	32		99,99999
Total	3800	149	648,4	32	
media					99,9992

No todos los ensayos se realizaron en las mismas condiciones. Los ciclos 1 a 6 se realizaron en un baño metálico cuadrado, mientras que los demás ensayos se efectuaron en un erlenmeyer de 1 litro. Para los ciclos 1 a 12, la adición de sulfuro y la compensación de la desproporción del azufre no fueron sistemáticas. La solución se calentó inicialmente a 80 °C, pero la temperatura no se mantuvo constante durante la reacción. La velocidad de agitación fue constante a 18.000 t/mn.

A partir del ciclo 13, el procedimiento fue más sistemático, con adición constante de sulfuro correspondiente al 5 % de la cantidad inicial y compensación de la desproporción del sulfuro. La velocidad del dispersor se ajustó en 18.000 t/mn durante los 15 primeros minutos y en 1.500 t/mn después. Se observa una conversión de la forma metacínabrio a la forma cinabrio tras 50 minutos de reacción. El sulfuro de mercurio obtenido fue entonces de calidad constante, con una tasa de conversión superior al 99,9999 %.

Un ensayo de lixiviación conforme a la norma NF EN 12457-2 realizado con esta misma muestra media proporciona un valor de mercurio lixiviable de 1,1 mg/kg. Si el lixiviado se filtra a un umbral de 0,2 µm (en lugar de los 0,45 µm de la norma), el valor es de 0,1 mg/kg. Esto indica que el mercurio medido no es mercurio soluble, sino que consiste en partículas finas de HgS.

ES 3 011 207 T3

Ejemplo 5: utilización de un dispersor (contenido de azufre activo 3 M, relación molar S/Na₂S = 3,01, relación másica S_{activo}/Hg de 1,2)

La solución de polisulfuro se preparó con 88,8 g de Na₂S técnico (es decir, 53,3 g de Na₂S puro), 65,6 g de azufre y 300 ml de agua desmineralizada. Se añadieron 228,4 g de mercurio metálico.

Los ensayos se realizaron siguiendo el mismo protocolo que en el ejemplo 4, con la excepción de que el volumen del matraz fue de 500 ml en lugar de un litro. Debido a que la reacción es sustancialmente más exotérmica que con una solución de polisulfuro que tiene un contenido de azufre activo de 1 M, la temperatura de partida fue de 50 a 60 °C. La temperatura alcanzó los 80 a 90 °C tras aproximadamente 10 minutos de reacción.

Se realizó una dosificación del mercurio volátil. Para este ensayo, se utilizó Mercury Tracker 3000 de la marca Mercury Instrument. Se realizó un ensayo denominado "ensayo en recipiente de lavado". Para este ensayo, se colocó una muestra de 100 g del sólido obtenido en un recipiente de lavado cerrado de un litro durante 24 horas. A continuación, se conectó el tubo de salida al analizador de gases y se registró el valor tras estabilizarse durante varios minutos.

Se realizaron tres ciclos sucesivos, reciclando la solución de reacción. Los resultados se agrupan en la tabla 5.

Tabla 5

	Mercurio (g)	Na ₂ S (g)	S (g)	Conversión (%)	Lixiviación NF ES 12457-2 (mg/Kg)	Hg volátil (ensayo en recipiente de lavado) (µg/m ³)
Ciclo 1 (inicial) para 300 ml de agua	228,4	88,8	65,6	99,99997	0,7 *	1
Ciclo 2	228,4	8,9	38,5	99,99994	0,07	8
Ciclo 3	228,4	8,9	38,5	99,99997	0,1	1
*0,2 mg/kg con filtración de 0,2 µm						

El cambio de la forma metacinnabrio a la forma cinnabrio se produjo tras 10 a 20 minutos en lugar de 50 minutos en el caso de una solución de polisulfuro con un contenido de azufre activo de 1 M. En el ciclo 3, la torta de HgS no se enjuagó durante la filtración. Se observará que esto no afectó a la calidad del producto. Al contrario, tras el ensayo de lixiviación se observó una ausencia de partículas muy finas durante la filtración. La calidad de los productos obtenidos es equivalente o incluso superior a la obtenida anteriormente, con un rendimiento superior al 99,9999 %, una lixiviación de mercurio de entre 0,07 y 0,7 mg/kg y una concentración de mercurio volátil de 1 a 8 µg/m³.

Ejemplo 6: transformación de Hg en HgS según el ejemplo 1 del documento de EE. UU. 3,061,412

Se repitió el ejemplo 1 de la patente de EE. UU. 3,061,412 con las mismas cantidades de productos de partida y el mismo tiempo de mezclado utilizando un elemento de mezclado (en inglés: blender) de la marca Kenwood® equivalente al elemento de mezclado de la marca Waring® utilizado en la patente. Se observó una reacción exotérmica y se recuperó un lodo negro muy espeso. Este lodo se filtró y se enjuagó con agua.

El rendimiento de conversión fue del 94,45 %. La concentración de mercurio volátil en el ambiente gaseoso de un matraz de un litro que contiene 100 g del residuo, medida con un analizador Mercury Tracker 3000 colocando la sonda por encima del matraz, es de 800 µg. Este procedimiento de medición da valores menos elevados que el ensayo en recipiente de lavado utilizado en el ejemplo 5.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de estabilización de mercurio metálico en forma de sulfuro de mercurio, comprendiendo el procedimiento las etapas siguientes:

a) dispersión de mercurio metálico en una solución acuosa de polisulfuro para convertir el mercurio metálico en sulfuro de mercurio;

b) separación del sulfuro de mercurio,

caracterizado porque la solución de polisulfuro tiene un contenido de azufre activo de 0,5 a 7 moles/kg, preferiblemente de 0,5 a 5 moles/kg, aún más preferiblemente de 0,6 a 3,5 moles/kg.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la dispersión del mercurio metálico se realiza utilizando ultrasonidos o utilizando un dispersor.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que la dispersión del mercurio metálico se realiza utilizando ultrasonidos.

4. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que la dispersión del mercurio metálico se realiza utilizando un dispersor.

5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa a) se realiza a una temperatura superior o igual a 60 °C.

6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la solución de polisulfuro presenta una relación molar S/Na₂S de 2,5 a 4,0, preferiblemente de 2,7 a 3,5 y más preferiblemente de 3 a 3,3.

7. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la solución de polisulfuro tiene un contenido de azufre activo de 2,5 a 3,5 moles/kg.

8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la relación másica S_{activo}/Hg es de 1 a 3, preferiblemente de 1,2 a 2,6, aún más preferiblemente de 1,2 a 1,5 y todavía más preferiblemente de aproximadamente 1,3.

9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** comprende, después de la etapa b), las etapas siguientes:

c) recuperación de la solución de polisulfuro tras la separación del sulfuro de mercurio en la etapa b);

d) adición de azufre y posiblemente Na₂S a la solución de polisulfuro recuperada en la etapa c);

e) repetición de las etapas a) y b) utilizando la solución de polisulfuro obtenida de la etapa d);

f) posiblemente una o varias repeticiones de las etapas c) a e).