

*Precipitación por electrólisis de mercurio a partir de las soluciones del ion tetrabromomercuriato**

F. A. CALVO, A. BALLESTER, E. OTERO y F. GONZÁLEZ

*Departamento de Ciencias de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica.
Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Complutense de Madrid*

Abstract

The mercury precipitation by electrolysis from tetrabrominemercuriate solutions was the final stage of an hydrometallurgical process used for the metal extraction.

Such process used mercury as cathodic material and titanium coated with TiO_2 and RuO_2 as anode. The most adequated operating conditions were a potential of 1.2 V and a temperature of 303 K. The efficiency of the electrolytic installation increased when bromine was periodically eliminated from the solution; however, the efficiencies were the highest when the electrodes were separated. In this case and working with a scale bigger than laboratory one, cathodic and anodic efficiencies were 90 % and 96.6 % respectively.

Resumen

La precipitación por electrólisis de mercurio a partir de las soluciones del ion tetrabromomercuriato, constituye la etapa final de un procedimiento hidrometalúrgico para el beneficio del metal.

El proceso supone el empleo de mercurio como material catódico y Ti con revestimiento de TiO_2 y RuO_2 como ánodo. Las condiciones de operación más adecuadas son 1,2 V de diferencia de potencial y 303 K de temperatura. La productividad de la instalación de electrólisis mejora cuando se elimina periódicamente el bromo de la solución, no obstante los rendimientos son máximos cuando se opera con separación de electrodos. En este caso, y trabajando a una escala mayor que la de laboratorio, se consiguen eficiencias catódicas y anódicas del 90 y 96,6 por 100 respectivamente.

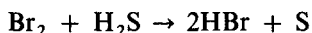
1. INTRODUCCION

Se ha estudiado la etapa de precipitación electrolítica de un proceso hidrometalúrgico de beneficio de los minerales sulfurados de mercurio que supone una alternativa al tratamiento de vía seca actual. En dicho proceso se lleva a cabo una acción ácida complejante para el ataque del cinabrio, utilizando como reactivo el ácido bromhídrico, con lo que se obtiene una solución en la cual el mercurio está en forma de ion tetrabromomercuriato.

La electrorreducción del metal a partir del complejo es el método de recuperación más satisfactorio, puesto que permite obtener mercurio con un elevado grado de

* Presentada en la sesión científica de 10 de diciembre de 1986.

pureza en el cátodo, y bromo en el ánodo. El halógeno, en una reacción posterior con H_2S originado en el ataque del mineral, regenera el reactivo lixivante HBr , de acuerdo con la reacción:



lo que permitiría cerrar el ciclo de extracción y la viabilidad económica del proceso.

Se discuten entonces, en este trabajo, los estudios realizados sobre el proceso de electrólisis, lo que se ha llevado a cabo a escala de laboratorio y semipiloto.

2. ELECTROLISIS DE LAS SOLUCIONES A ESCALA DE LABORATORIO

Los electrodos seleccionados fueron: como cátodo, mercurio metálico, y como ánodo, Ti con revestimiento de TiO_2 y RuO_2 . El electrólito se obtuvo por ataque directo de HgS con HBr , situándose la concentración inicial de mercurio en 150 mol/m^3 .

Después de estudiar el efecto de distintas variables en el proceso, se fijaron las condiciones óptimas de operación; $1,2 \text{ V}$ de diferencia de potencial y 303 K de temperatura; el rendimiento de corriente en este caso se sitúa en el 70 por 100, trabajándose con densidades de corriente del orden de $3,10^2 \text{ A/m}^2$.

Los rendimientos alcanzados no son superiores debido a la reducción paralela en el cátodo de los iones mercúricos y del bromo anódico. Las alternativas que se plantearon para evitar esta circunstancia fueron: a) la eliminación del bromo del electrólito y b) la separación de los electrodos por una membrana.

La eliminación periódica de bromo favorece, sin duda, el proceso de electrólisis, si bien los rendimientos de corriente no mejoran sustancialmente. No obstante, se produce un aumento significativo de la densidad de corriente (se sitúa en el entorno de $6,5 \cdot 10^2 \text{ A/m}^2$) lo que determina un mayor agotamiento de la sustancia electroactiva del electrólito.

Los resultados más relevantes en cuanto a una mejora sustancial del proceso se consiguieron trabajando con electrodos separados. Los rendimientos catódicos experimentaron un aumento del orden del 25 por 100 (situándose pues el rendimiento global en el 80 por 100), sin duda como consecuencia del control del proceso de reducción del bromo en el cátodo y de redisolución de mercurio por oxidación en presencia de bromo.

Por lo que respecta a los rendimientos anódicos, éstos fueron relativamente bajos y desde luego inferiores a los catódicos. Esta circunstancia se deriva del hecho de trabajar en una celda abierta, de manera que en función de su presión de vapor, el bromo pasa a la atmósfera. De acuerdo con esto, el bromo valorado en solución es inferior al realmente producido por oxidación del bromuro.

Para evitar estos inconvenientes se pensó en la posibilidad de electrolizar las soluciones utilizando una cuba cerrada, la cual se insertó en un circuito a escala semipiloto.

3. ELECTROLISIS DE LAS SOLUCIONES A ESCALA SEMIPILOTO

Se desarrolló un diagrama de flujo con las siguientes etapas: 1) electrólisis, en la cual los productos de ambos electrodos, mercurio y bromo, no estuvieron en contacto; 2) transformación del bromo contenido en la solución proveniente del ánodo a HBr, haciéndolo reaccionar con H_2S ; y 3) recuperación del azufre elemental producto de la reacción de la etapa anterior, lo que se llevó a cabo con extractantes orgánicos a base de alquilbencenos. La solución sin bromo ni azufre se recircula a la etapa de electrólisis.

El circuito se alimentó con $6,75 \text{ dm}^3$ de un electrólito que provenía de los experimentos de lixiviación del mineral de Almadén concentrado por flotación, cuyo contenido en mercurio se situó en $178,2 \text{ mol/m}^3$. Se trabajó a $1,2 \text{ V}$ y 303 K . Los electrodos cuya superficie media fue de 45 cm^2 , se separaron por una membrana de polipropileno.

El rendimiento catódico, o de recuperación de mercurio obtenido fue muy alto (90 por 100). El rendimiento anódico (96,6 por 100) se calculó en función del aumento relativo de las concentraciones de H_3O^+ y Br^- presentes en la solución, ambos proceden de la disociación de HBr generado a partir del bromo anódico. Estos resultados tan satisfactorios, se corresponden con la imposibilidad de que el producto sufra una reducción electroquímica conjunta a la de los iones mercúricos. Así mismo, la barrera física que supuso la membrana que separó ambos electrodos impidió la redisolución química del mercurio, este hecho se hubiera producido de estar el cátodo en contacto con el bromo anódico.

No obstante no se obtuvieron rendimientos superiores debido a que otros iones presentes en la solución electrolizada, tales como el Fe^{3+} y Cu^{2+} , y que acompañarían al mercurio, pueden electroreducirse en el cátodo conjuntamente con éste.

En cualquier caso el consumo energético registrado fue sensiblemente bajo ($1,29 \cdot 10^6 \text{ J/kg Hg}$).