

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 380 995**

51 Int. Cl.:
C01G 28/02 (2006.01)
C22B 15/00 (2006.01)
C22B 30/04 (2006.01)
C22B 7/00 (2006.01)
C22B 3/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08791092 .3**
96 Fecha de presentación: **11.07.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2174913**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.04.2010**

54 Título: **Método de tratamiento de intermediarios de fundición no ferrosos que contienen arsénico**

30 Prioridad:
13.07.2007 JP 2007185051
10.03.2008 JP 2008059366

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.05.2012

73 Titular/es:
DOWA METALS & MINING CO., LTD.
14-1, SOTOKANDA 4-CHOME CHIYODA-KU
TOKYO 101-0021, JP

72 Inventor/es:
ABUMIYA, Mitsuo;
SATO, Yusuke;
MIKAMI, Hironobu;
OOUCHI, Masami;
FUJITA, Tetsuo y
MATSUMOTO, Masayoshi

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

ES 2 380 995 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 tratamiento de intermediarios de fundición no ferrosos que contienen arsénico.

La presente invención se refiere a un método de procesamiento para extraer arsénico de intermediarios de fundición que contienen arsénico, y convertir el arsénico en cristales de escorodita, que es un compuesto de arsénico estable.

5 Están disponibles los siguientes documentos relacionados con la estabilidad de compuestos que contienen arsénico. El documento patente 1 presenta un método para producir escorodita a partir del arsénico contenido en humo y ceniza de fundición.

10 El documento patente 2 presenta un método para lixiviar sulfuro de arsénico en el que se inyecta aire en una suspensión que contiene sulfuro de arsénico añadiendo al mismo tiempo un álcali, para extraer por lixiviación arsénico manteniendo al mismo tiempo el pH entre 5 y 8.

El documento no patente 1 informa acerca del producto de solubilidad del arseniato de hierro, arseniato de calcio y arseniato de magnesio. De acuerdo con este documento, el arseniato de calcio y el arseniato de magnesio son estables solamente en la región alcalina, pero el arseniato de hierro es estable desde la región neutra hasta la región ácida, y se informó que la solubilidad mínima a un pH de 3,2 era 20 mg/l.

15 El documento no patente 2 divulga la solubilidad del arseniato de hierro y la escorodita. Este documento muestra que la solubilidad del arsénico de la escorodita en la región débilmente ácida es dos órdenes de magnitud menor que la del arseniato de hierro no cristalino, y divulga que la escorodita es un compuesto de arsénico estable.

El documento no patente 3 presenta un método para producir escorodita a partir de arsénico contenido en agua de desecho de planta de ácido sulfúrico y agua de desecho de horno de fundición

20 Documento patente 1: Solicitud de Patente Japonesa en Trámite No. 2005-161123

Documento patente 2: Publicación de Patente Japonesa No. S61-24329

Documento no patente 1: Tadahisa Nishimura y Kazumitsu Tozawa, Res. Inst. of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, No. 764, Volumen 34, Edición 1, Reimpresión junio de 1978.

25 Documento no patente 2: Krause y V. A. Ettl, "Solubilities and Stabilities of Ferric Arsenate Compounds" Hydrometallurgy, 22, 311-337, (1989)

Documento no patente 3: Dimitrios Filippou y George P. Demopoulos, "Arsenic Immobilization by Controlled Scorodite Precipitation" JOM diciembre, 52-55, (1997)

30 Van Weert et al., Aqueous Processing of Arsenic Trioxide to Crystalline Scorodite", JOM, Springer New York LLC, Voumen 46, No, 6, junio de 1994, páginas 36-38, divulga el procesamiento hidrometalúrgico de residuos de fundición de cobre que contienen arsénico.

35 En los últimos años, el medioambiente mundial para asegurar mineral como materia prima para su uso en fundición de materiales no ferrosos se ha vuelto extremadamente difícil. En el campo de la fundición de cobre en particular, el suministro es extremadamente difícil debido a que la oligopolización por parte de los principales fabricantes de materiales no ferrosos está avanzando, y están apareciendo nuevos países consumidores principales tales como los países en desarrollo. En estas condiciones, las regulaciones ambientales con respecto a la contaminación se están volviendo más estrictas y más obligatorias en todos los países. Los presentes inventores creen que las minas y hornos de fundición que pueden coexistir con el medio ambiente serán industrialmente importantes en el futuro.

40 En la presente memoria, la contaminación, que es una preocupación para la fundición de materiales no ferrosos, incluye la contaminación del aire debido al SO₂ gaseoso, así como la contaminación de la tierra y el agua de desecho por el arsénico. Con respecto al arsénico en particular, la cantidad de arsénico incluida en el mineral de cobre aumentará en el futuro, por lo que más que nunca es necesaria una contramedida infalible. Convencionalmente, los hornos de fundición de material no ferroso costeros en Japón han estado operando sin problema utilizando mineral concentrado limpio como materia prima de procesamiento. Sin embargo, se espera que la cantidad de arsénico en el mineral de cobre se incremente en el futuro. Por consiguiente, en alguna forma será
45 necesaria la extracción del arsénico del sistema como intermediario de fundición y la estabilización y almacenamiento del arsénico.

En el extranjero, existen muchos hornos de fundición que almacenan arsénico como arseniato de calcio, trióxido de di arsénico, o compuestos de disulfuro de arsénico. Sin embargo, en base a las observaciones por parte de los presentes inventores, estos compuestos de arsénico no son perfectamente estables en un ambiente natural.

50 Por ello, los presentes inventores investigaron los documentos antes mencionados. Sin embargo, todos estos métodos tienen diversos problemas con respecto a la productividad, la estabilidad de la escorodita que se produce, y similares.

En vista de lo anterior, un objeto de la presente invención es solucionar estos problemas, y proporcionar un método para producir escorodita estable y fácilmente filtrable que cumpla con el estándar de lixiviación (conforme a la Nota 13 de la Agencia Medioambiental de Japón) fácilmente con buena reproducibilidad y sin operaciones complicadas, en el procesamiento del arsénico contenido en los intermediarios de fundición no ferrosos y especialmente en el procesamiento de arsénico en forma de sulfuro.

Los presentes inventores realizaron una investigación diligente para solucionar los problemas antes mencionados. Como resultado, los presentes inventores han hecho un descubrimiento completamente nuevo de que el arsénico puede recuperarse como escorodita fácilmente filtrable y estable de intermediarios de fundición no ferrosos iniciales, llevando a cabo tres etapas que son: una etapa (etapa de lixiviación) para extraer arsénico por lixiviación a partir de intermediarios de fundición no ferrosos; una etapa (etapa de ajuste de solución) para oxidar el arsénico trivalente en la solución de lixiviación a una forma pentavalente utilizando un agente oxidante, y eliminado después el agente oxidante residual; y una etapa (etapa de cristalización) para añadir y disolver la sal ferrosa (Fe^{2+}) en la solución ajustada para llevar a cabo la oxidación en un estado ácido y producir, de ese modo, cristales de escorodita, y además llevar a cabo la etapa de lixiviación para extraer arsénico mediante la lixiviación de intermediarios de fundición no ferrosos mediante la realización de una primera etapa de lixiviación de arsénico manteniendo al mismo tiempo el pH en un intervalo de 4,0 a 6,5 y una segunda etapa para lixiviar arsénico, sin mantener el pH, permitiendo al mismo tiempo que el pH cambie.

Además, los presentes inventores descubrieron que puede llevarse a cabo una reacción de oxidación para oxidar arsénico trivalente a arsénico pentavalente en un corto período de tiempo inyectando un gas oxidado en una solución acuosa que contiene el arsénico trivalente calentando al mismo tiempo la solución acuosa que contiene el arsénico trivalente en presencia de tres tipos de sustancias, que son sulfuro de cobre, iones cobre y compuestos de arsénico pentavalente y cobre, como catalizadores. Además, los presentes inventores confirmaron que el 99% o más del arsénico trivalente se oxida a una forma pentavalente al finalizar esta reacción de oxidación, y de ese modo han logrado la presente invención.

En otras palabras, el primer medio para resolver los problemas antes mencionados es un método para procesar arsénico que comprende:

una primera etapa de lixiviación de arsénico a partir de un intermediario de fundición no ferroso que contiene arsénico, manteniendo al mismo tiempo un pH en un intervalo de 4,0 a 6,5;

una segunda etapa de lixiviación de arsénico permitiendo al mismo tiempo que el pH cambie, sin mantener el pH;

una tercera etapa para oxidar arsénico trivalente a arsénico pentavalente, mediante la adición de un agente oxidante a una solución de lixiviación formada en la segunda etapa; y

una cuarta etapa para convertir arsénico en una solución ajustada formada en la tercera etapa en cristales de escorodita, en la que

la primera etapa comprende formar una suspensión a partir del intermediario de fundición no ferroso, y llevar a cabo la lixiviación manteniendo al mismo tiempo el pH en el intervalo de 4,0 a 6,5 mediante la adición de hidróxido de sodio a una temperatura de 50°C o mayor, inyectando al mismo tiempo aire, oxígeno o una mezcla gaseosa de aire y oxígeno, y la segunda etapa comprende interrumpir el mantenimiento del pH en un punto en el que el arsénico contenido en el intermediario de fundición no ferroso es lixiviado en un intervalo de 50% a 90%, continuando la lixiviación mientras se mantiene la inyección de aire, oxígeno o una mezcla gaseosa de aire y oxígeno, y completar la reacción en un punto en el que el pH se reduce hasta 4 o menos.

El segundo medio es el método de procesamiento de arsénico de acuerdo con el primer medio, en el que el arsénico contenido en el intermediario de fundición no ferroso está en forma de sulfuro o en una mezcla de una forma de sulfuro y una forma de óxido.

El tercer medio es el método de procesamiento de arsénico de acuerdo con el primer medio o el segundo medio, en el que la primera etapa comprende formar una suspensión a partir del intermediario de fundición no ferroso, y llevar a cabo la lixiviación manteniendo al mismo tiempo el pH en el intervalo de 4,0 a 6,5 mediante la adición de hidróxido de sodio a una temperatura de 50°C o mayor, inyectando al mismo tiempo aire, oxígeno gaseoso, o una mezcla gaseosa de aire y oxígeno gaseoso, y la segunda etapa comprende interrumpir el mantenimiento del pH en un punto en el que el arsénico contenido en el intermediario de fundición no ferroso es lixiviado en un intervalo de 50% a 90%, continuando la lixiviación mientras se mantiene la inyección de aire, oxígeno gaseoso, o una mezcla gaseosa de aire y oxígeno gaseoso, interrumpir la inyección en un punto en el que el pH se reduce por debajo de 4, y además llevar a cabo un mezclado durante 10 minutos o más antes de la finalización.

El cuarto medio es el método de procesamiento de arsénico de acuerdo con cualquiera de los medios primero a tercero, en el que la tercera etapa comprende una etapa de ajuste de líquido para añadir peróxido de hidrógeno a la solución de lixiviación a una temperatura de 40°C o mayor para oxidar el arsénico trivalente a arsénico pentavalente, y después poner la solución de reacción en contacto con cobre metálico para eliminar el peróxido de hidrógeno residual.

El quinto medio es el método de procesamiento de arsénico de acuerdo con cualquiera de los medios primero a cuarto, en el que la cuarta etapa comprende una etapa de cristalización para añadir y disolver sal ferrosa (Fe^{2+}) en la solución ajustada, y provocar una reacción de oxidación.

5 El sexto medio es el método de procesamiento de arsénico de acuerdo con cualquiera de los medios primero a quinto, en el que la oxidación se realiza en un intervalo de pH entre 1 y menor que 1.

El séptimo medio es el método de procesamiento de arsénico de acuerdo con cualquiera de los medios primero a sexto, en el que la reacción de oxidación se realiza a una temperatura de solución de 50°C o mayor.

10 El octavo medio es el método de procesamiento de arsénico de acuerdo con cualquiera de los medios primero a séptimo, en el que la reacción de oxidación es por inyección de aire, oxígeno gaseoso o una mezcla gaseosa de aire y oxígeno gaseoso.

En el transcurso de la presente invención, también se proporciona un método de oxidación de arsénico,

15 en el que al menos uno de aire y/u oxígeno gaseoso se inyecta en una solución para oxidar el arsénico trivalente en la solución a arsénico pentavalente, donde la solución contiene al menos uno de trióxido de diarsénico (As_2O_3) y/o iones de ácido arsenioso, calentándose hasta 50°C o más, con un pH no menor que 1 en una región neutra, y que comprende sulfuro de cobre, iones cobre, y un compuesto pentavalente de arsénico y cobre.

20 En el transcurso de la presente invención, también se proporciona un método de oxidación de arsénico, en el que por inyección de al menos uno de aire y/u oxígeno gaseoso en una solución que contiene al menos uno de trióxido de diarsénico (As_2O_3) y/o iones de ácido arsenioso, se calienta hasta 50°C o más, tiene un pH no menor que 2 en una región neutra, y comprende sulfuro de cobre, el arsénico trivalente en la solución se oxida a arsénico pentavalente, generando al mismo tiempo el compuesto pentavalente de arsénico y cobre mediante la disolución de una porción del sulfuro de cobre.

En estos dos métodos de oxidación de arsénico arriba mencionados, el pH o es menor que 2 cuando comienza la inyección de al menos uno de aire y/u oxígeno gaseoso, y es menor que 2 cuando finaliza la inyección de al menos uno de aire y/u oxígeno gaseoso.

25 Además, después de que el arsénico trivalente en la solución se oxida a arsénico pentavalente, la solución producida por la pasta se filtra y se recupera un residuo del filtrado, y el residuo del filtrado se utiliza como sustituto para el sulfuro de cobre.

30 Además, después de que el arsénico trivalente en la solución se oxida a arsénico pentavalente, la solución producida por la pasta se neutraliza para llevar el pH a no menos que 3 y cristalizar de ese modo los iones cobre de la solución como compuesto de arsénico pentavalente y cobre, y después se realiza el filtrado para recuperar un filtrado y un residuo del filtrado, y el residuo del filtrado se utiliza como sustituto para el sulfuro de cobre.

35 De acuerdo con cualquiera de los medios primero a octavo, los cristales de escorodita estables y fácilmente filtrables pueden producirse fácilmente con buena reproducibilidad y sin operaciones complicadas. Además los cristales de escorodita producidos pueden cumplir con el estándar de lixiviación (de conformidad con la Nota 13 de la Agencia de Medioambiente de Japón)

40 Además, de acuerdo con otros métodos adoptados en el transcurso de la presente invención, el arsénico trivalente puede oxidarse a arsénico pentavalente con un grado de oxidación del 99% o más con bajos costos de operación y bajos costos de equipo, mediante la utilización de materiales que son fácilmente obtenibles en hornos de fundición de materiales no ferrosos. Además, pH de la solución al finalizar la reacción de oxidación es no menor que 1 y está por debajo de 2, lo que es favorable para producir escorodita ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). En este sentido, esto también contribuye con bajos costos de operación y bajos costos de equipo.

45 Según se describe más arriba, la presente invención se refiere a un método de procesamiento de arsénico que comprende: una etapa de lixiviación de arsénico a partir de intermediarios de fundición no ferrosos que contienen arsénico en la región débilmente ácida; una etapa de ajuste de solución para oxidar el arsénico trivalente en la solución de lixiviación a una forma pentavalente mediante la adición de un agente oxidante a la solución de lixiviación; y una etapa de cristalización para convertir el arsénico en la solución ajustada a cristales de escorodita.

En este contexto, también se describe un método para oxidar arsénico trivalente a arsénico pentavalente con un grado de oxidación del 99% o más con bajos costos de operación y bajos costos de equipo.

50 De aquí en adelante, con respecto a una primera realización se describirán los puntos: 1. Intermediarios de fundición no ferrosos que contienen arsénico; 2. Etapa de lixiviación; 3. Etapa de ajuste de solución; 4. Etapa de cristalización para convertir el arsénico en la solución ajustada a cristales de escorodita; y los Ejemplos 1 a 3 y el Ejemplo Comparativo 1, en orden detalladamente haciendo referencia al mismo tiempo al diagrama de flujo que se muestra en la Fig. 1.

Después, con respecto al método para oxidar arsénico trivalente a arsénico pentavalente con un grado de oxidación

del 99% o más con bajos costos de operación y bajos costos de equipo como segunda realización (no como parte de la invención reivindicada), se describirán los puntos: 1. Objeto del procesamiento; 2. Reacción de oxidación del arsénico trivalente; 3. pH del arsénico trivalente al comienzo de la reacción de oxidación; 4. pH del arsénico trivalente al finalizar la reacción de oxidación; y los Ejemplos 4 a 8 y Ejemplos Comparativos 2 a 6, en orden detalladamente haciendo referencia al mismo tiempo al diagrama de flujo que se muestra en la Fig. 3, y además el punto 5. Modelo de reacción de oxidación de arsénico trivalente concebido por los presentes inventores.

Primera realización

1. Intermediarios de fundición no ferrosos que contienen arsénico

Los intermediarios de fundición no ferrosos que contienen arsénico (1) de acuerdo con la presente invención se refieren al residuo recuperado haciendo que el agua de la etapa de fundición o agua de desecho que contiene arsénico reaccione con un agente sulfurante tal como sulfuro de hidrógeno, hidrógeno sulfuro de sodio o sulfuro de sodio, y es en donde el arsénico está en forma de sulfuro. De aquí en adelante, el residuo puede simplemente denominarse "residuo de sulfuro".

2. Etapa de lixiviación

La etapa de lixiviación de acuerdo con la presente invención incluye una primera etapa (2) de lixiviación de arsénico mientras se controla el pH de la solución de lixiviación dentro de la región débilmente ácida (la etapa puede denominarse "etapa de lixiviación temprana" en la presente especificación por conveniencia), y una segunda etapa (3) de lixiviación de arsénico mientras el pH cambia sin el control del pH de la solución de lixiviación (la etapa puede denominarse "última etapa de lixiviación" en la presente especificación por conveniencia). La etapa de lixiviación temprana (2) y la última etapa de lixiviación (3) se describirán a continuación.

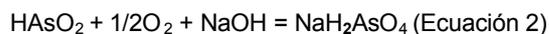
(a) Primera etapa (etapa de lixiviación temprana)

Primero, el residuo de sulfuro que contiene arsénico explicado en el punto anterior "1. Intermediarios de fundición no ferrosos que contienen arsénico" se somete a reempastado con agua generando una forma de pasta, y el residuo de pasta se calienta hasta una temperatura de 50°C o más, y preferentemente 80°C o más. Inyectando al mismo tiempo aire, oxígeno gaseoso, o una mezcla gaseosa de aire y oxígeno gaseoso, se añade el hidróxido de sodio (NaOH) y se realiza la lixiviación manteniendo al mismo tiempo el pH en un intervalo de 4,0 a 6,5.

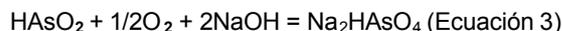
Al realizar la lixiviación manteniendo al mismo tiempo el pH en el intervalo de 4,0 a 6,5, el arsénico puede lixivarse eficazmente limitando al mismo tiempo la cantidad de hidróxido de sodio añadido.

Esto puede atribuirse a lo siguiente.

En la etapa de lixiviación temprana (2), el arsénico es lixiviado mientras se consume NaOH, de acuerdo con las siguientes reacciones de la (Ecuación 1) y la (Ecuación 2).



Como resultado de la investigación, los presentes inventores descubrieron que la cantidad consumida de NaOH aumenta bruscamente cuando el pH se incrementa hasta más de 6,5 en esta etapa. Esto se debe probablemente a que el incremento del pH provoca que la reacción de la siguiente (Ecuación 3) continúe en vez de la reacción de la (Ecuación 2) anterior.



De acuerdo con el razonamiento anterior, la cantidad consumida de NaOH en la reacción de la (Ecuación 3) es dos veces la cantidad consumida de NaOH en la reacción de la (Ecuación 2). Por ello, se concibe que el pH de la reacción sea no mayor que 6,5, y óptimamente 6,0, para reducir la cantidad consumida de NaOH.

Por otro lado, cuando el residuo de sulfuro se almacena en condiciones atmosféricas durante un largo tiempo, el mismo residuo de sulfuro se oxida, y parte del sulfuro de arsénico se descompone en trióxido de diarsénico (As_2S_3) y ácido sulfúrico. En consecuencia, cuando el residuo de sulfuro se somete a empastado con agua, el trióxido de diarsénico anterior se eluye como ácido arsenioso (HAsO_2) y se vuelve pasta ácida de sulfuro. En este caso, el NaOH añadido es consumido en la etapa de lixiviación temprana según se muestra en la (Ecuación 4) y la (Ecuación 5), lo que impide el incremento del pH.



Cuando esto ocurre, el pH se incrementa no hasta 6 sino hasta al menos 4 en consideración de la cantidad

consumida de NaOH, y posteriormente puede llevarse a cabo la misma operación. En tal caso, aunque la eficiencia para oxidar arsénico trivalente a arsénico pentavalente disminuye levemente, la operación aun puede realizarse en forma suficiente. Obsérvese que aunque no es imposible realizar la misma operación aun cuando el pH está por debajo de 4, la eficiencia de oxidación de arsénico trivalente a arsénico pentavalente también se reduce y la proporción de arsénico trivalente aumenta, de manera que los cristales tienden a aparecer cuando la temperatura de la solución disminuye. Por ello, se necesita realizar el control de la temperatura cuidadosamente.

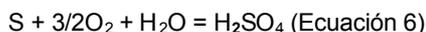
Por el motivo anterior, el pH en la etapa de lixiviación temprana es preferentemente 4,0 o más.

(b) Segunda etapa (última etapa de lixiviación)

La lixiviación anterior manteniendo al mismo tiempo el pH en el intervalo de 4,0 a 6,5 es un método de lixiviación excelente que puede lixiviar eficazmente arsénico limitando al mismo tiempo la cantidad de hidróxido de sodio añadido. Sin embargo, como resultado de otra investigación, los presentes inventores han descubierto que este método tiene el siguiente problema.

Lo que significa que la última media etapa de la lixiviación en la que al menos 50% y aun cerca del 90% del sulfuro de arsénico contenido en el residuo de sulfuro es lixiviado, se eluyen metales pesados (tales como plomo, zinc y similares) contenidos en el residuo junto con sulfuro de arsénico. Estos metales pesados eluidos reaccionan con arsénico pentavalente en la solución de lixiviación en esta región de pH para formar un compuesto de arseniato que después precipita. Esto provoca que el grado de lixiviación se reduzca.

Además, se ha descubierto que la cantidad consumida de NaOH aumenta en la última media etapa de lixiviación. Se cree que este incremento de la cantidad consumida de NaOH es provocado por el azufre monatómico en la pasta de lixiviación que pasa por la reacción de formación de ácido sulfúrico que se muestra en la siguiente (Ecuación 6) y que se disuelve como H_2SO_4 .

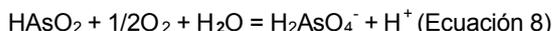


También se ha descubierto que en la última media etapa de lixiviación, parte del azufre monoatómico adopta una forma (desconocida) distinta de SO_4^{2-} (radical sulfato) y se disuelve, como resultado de que la eficiencia de oxidación en la siguiente etapa de ajuste de solución disminuye.

Además, los presentes inventores han aprendido que, cuando el compuesto de azufre permanece hasta la última etapa de cristalización, se produce escorodita microscópica e inestable (7) con filtrabilidad significativamente inferior en la etapa de cristalización (6), lo que dificulta significativamente la operación.

A partir del análisis anterior, los presentes inventores han concebido una estructura en la que la etapa de lixiviación temprana (2) que mantiene el pH en el intervalo de 4,0 a 6,5 se realiza solamente cuando el grado de lixiviación de arsénico está en un intervalo de 50% a 90% y posteriormente se realiza la última etapa de lixiviación (3) que no mantiene el ajuste de pH utilizando NaOH. Es decir, en la última etapa de lixiviación (3), no se realiza ajuste de pH por medio de un agente tal como NaOH, de manera que el pH sigue el avance de la reacción. Más específicamente, la adición de NaOH se interrumpe.

En la última etapa de lixiviación (3), cuando no se mantiene el ajuste de pH utilizando NaOH, el pH de la solución de lixiviación (6) cae debajo de 4 a medida que avanza la lixiviación. Se cree que el pH cae debajo de 4 de acuerdo con la siguiente (Ecuación 7) y la (Ecuación 8).



Obsérvese que un grado de lixiviación de arsénico aproximado que se utiliza como parámetro para cambiar de la etapa de lixiviación temprana (2) a la última etapa de lixiviación (3) puede estimarse fácilmente mediante la cantidad consumida de NaOH en base a la anterior (Ecuación 2).

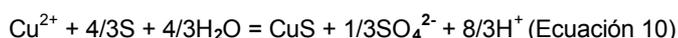
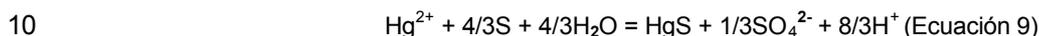
Como resultado de permitir que el pH de la solución de lixiviación (4) esté debajo de 4 en la última etapa de lixiviación (3), la concentración de plomo en la solución de lixiviación (4) puede reducirse hasta aproximadamente un orden de magnitud menor que cuando se completa la lixiviación con el pH en el intervalo de 5 a 8. En particular, cuando se utiliza sulfato ferroso como sal ferrosa en la etapa de cristalización posterior (6), el plomo en la solución de lixiviación (4) forma PbSO_4 (sulfato de plomo) y contamina la escorodita (7), como resultado de lo que la cantidad de plomo eluido excede los estándares ambientales. En este sentido, la presente invención también proporciona efectos significativos.

Además, cuando el pH de la solución de lixiviación (4) es más ácido, el azufre monatómico es más estable y es menos soluble, lo que es preferente. Los presentes inventores han descubierto un fenómeno que se cree que se obtiene a partir de esto, en el que aun cuando se disuelva parte del azufre monatómico en una forma (desconocida) distinta de SO_4^{2-} (radical sulfato) debido a alguna reacción, esta forma se decompone completamente si se continua la última etapa de lixiviación (3) que es lixiviación por oxidación en el estado en el que el pH está por debajo de 4.

Los presentes inventores estiman que un residuo de lixiviación (8) tiene un rol catalítico en la descomposición de esta forma en la región en la que el pH está por debajo de 4.

Además, cuando el residuo de sulfuro que es el objeto de procesamiento contiene una gran cantidad de mercurio o contiene cobre en una forma fácilmente soluble, el azufre contenido en el residuo de lixiviación (8) puede utilizarse como agente sulfurante, lo que es preferente.

Específicamente, el mercurio o cobre que se disuelve en la solución de lixiviación (4) del residuo de sulfuro se elimina y se coloca en el residuo de lixiviación (8) de acuerdo con la siguiente (Ecuación 9) y (Ecuación 10), y es introducido en una etapa de fundición de cobre (9). Es decir, el S contenido en el residuo de lixiviación (8) puede utilizarse como agente sulfurante.



3. Tercera etapa (también denominada “etapa de ajuste de solución” en la presente especificación por conveniencia)

La etapa de ajuste de solución {5} es una etapa que comprende añadir un agente oxidante a la solución de lixiviación (4) obtenida en el punto “2. Etapa de lixiviación” antes mencionado para oxidar el arsénico disuelto en un estado trivalente a arsénico pentavalente, y posteriormente eliminar el agente oxidante que queda en la solución.

Primero, se describirá el agente oxidante.

Generalmente, oxidar el arsénico trivalente a arsénico pentavalente es más fácil en la región neutra que en la región ácida, y aún más fácil en la región alcalina que la región neutra. Sin embargo, la solución de lixiviación de la presente invención es ácida. Por ello, podría concebirse añadir un álcali (tal como hidróxido de sodio) a la solución de lixiviación ácida y oxidar el arsénico para generar una solución alcalina. Sin embargo, de acuerdo con la investigación de los presentes inventores, se requiere una gran cantidad de un aditivo alcalino para convertir en alcalinas las propiedades de la solución, y además de las desventajas de costos, se cree que incrementar la concentración de sales en la solución tiene un efecto negativo sobre la producción de escorodita (7) en la etapa posterior. Obsérvese que el arsénico trivalente y el arsénico pentavalente indican arsénico que tiene una valencia iónica de +3 (valencia más 3) y arsénico que tiene una valencia iónica de +5 (valencia más 5), respectivamente.

Posteriormente, los presentes inventores investigaron oxidar arsénico utilizando oxígeno gaseoso en una región neutra (pH en un intervalo de 6 a 7). Sin embargo, se descubrió que la oxidación de arsénico era insuficiente. Por ello, se examinó el uso de un catalizador de cobre. El resultado de este examen se explicará en una segunda realización tal como se describirá más adelante.

En este punto, los presentes inventores consideraron el uso de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) como agente oxidante. Cuando se utilizó peróxido de hidrógeno durante la investigación para oxidar el arsénico en condiciones ácidas, se confirmó una oxidación suficiente. A título informativo, los potenciales rédox (con referencia al electrodo estándar de hidrógeno) del oxígeno gaseoso, ácido permangánico, peróxido de hidrógeno y ozono se muestran en la Tabla 1.

Sin embargo, el peróxido de hidrógeno residual en la solución después de la reacción de oxidación del arsénico oxidaría una porción de la sal ferrosa que se añade en la etapa de cristalización (6) posterior, y por ello es preferible eliminar el peróxido de hidrógeno residual para controlar con exactitud la concentración de ión ferroso.

Los presentes inventores después evaluaron un método de procesamiento del peróxido de hidrógeno que queda en la solución. Primero, se añadió un coloide metálico de oro o plata o similar, en un intento por descomponer y eliminar el peróxido de hidrógeno residual. Sin embargo, puede imaginarse que el método de adición de un coloide de metal precioso tiene elevados costos de materia prima y pérdidas debido al manipuleo y similares, por lo que la implementación fue difícil. Por ello, los presentes inventores arribaron a un concepto revolucionario de poner en contacto el peróxido de hidrógeno residual con cobre metálico para eliminar el peróxido de hidrógeno residual por consumo en vez de por descomposición, y de ese modo tener éxito en la eliminación del mismo.

(Tabla 1)

Agente oxidante	O ₂	MnO ₄ ⁻	H ₂ O ₂	O ₃
	(v)	(v)	(v)	(v)
Potencial rédox	1,23	1,51	1,78	2,07

Los detalles se describirán más abajo.

Primero, el peróxido de hidrógeno que puede utilizarse es un producto estándar con una concentración en un intervalo de 30% a 35%.

Se cree que la oxidación de arsénico trivalente a arsénico pentavalente en condiciones ácidas continúa según se muestra más abajo en la (Ecuación 11) y la (Ecuación 12).



La cantidad de peróxido de hidrógeno añadido preferentemente está en un intervalo de 1 a 1,2 veces el peso equivalente de reacción en base a la concentración de arsénico trivalente y la (Ecuación 11) y la (Ecuación 12). Además, si se desconoce la concentración de arsénico trivalente, lograr un potencial rédox de la solución a 80°C que no sea menor que 500 mV (Vs. Ag/AgCl) después de añadir el peróxido de hidrógeno proporciona una buena estimación.

El tiempo requerido para añadir el peróxido de hidrógeno depende de la concentración de arsénico trivalente a ser oxidado. Por ejemplo, si la concentración de arsénico trivalente a ser oxidado es 20 g/l, el tiempo requerido de adición es preferentemente no menor que 5 minutos. Tomar tiempo suficiente para la adición puede ayudar a prevenir que una porción del peróxido de hidrógeno se descomponga rápidamente, generando una gran cantidad de burbujas de gas, y degradando el efecto de la adición. Un tiempo de adición de entre 10 y 15 minutos es aún más preferente.

La oxidación de arsénico trivalente a arsénico pentavalente mediante la adición de peróxido de hidrógeno es extremadamente rápida, y puede observarse un incremento en la temperatura debido al calor de la reacción así como una reducción en el pH. Sin embargo, el tiempo de reacción es preferentemente no menor que 60 minutos, desde la perspectiva de lograr la oxidación completa, y la reacción preferentemente se finaliza una vez que el potencial rédox de la solución cae hasta 450 mV (Vs. Ag/AgCl) o menos.

Se describirá aquí un ejemplo de medición del efecto de añadir peróxido de hidrógeno.

Primero, se preparó una solución que tenía una concentración de arsénico de 48 g/l. Obsérvese que en este arsénico de 48 g/l, el arsénico trivalente era 21 g/l y el arsénico pentavalente era 27 g/l.

Se añadió peróxido de hidrógeno a esta solución de arsénico. En este punto, se añadió una cantidad de peróxido de hidrógeno que hace que el potencial rédox al finalizar la adición de peróxido de hidrógeno sea 355 mV (80°C) (Vs. Ag/AgCl) a una primera muestra, y se añadió una cantidad de peróxido de hidrógeno que hace que el potencial rédox al finalizar la adición de peróxido de hidrógeno sea 530 mV (80°C) (Vs. Ag/AgCl) a una segunda muestra. Posteriormente, se realizó la reacción para cada una de las primera y segunda muestras a 80°C durante 90 minutos. Como resultado de la medición de la concentración de arsénico trivalente en la solución después de la reacción, la concentración de arsénico trivalente fue 2,4 g/l en la primera muestra y no más que 0,1 g/l. en la segunda muestra.

De acuerdo con estos resultados de medición, puede confirmarse que lograr un potencial rédox de la solución a 80°C que no sea menor que 500 mV (Vs. Ag/AgCl) proporciona una buena estimación para la cantidad de peróxido de hidrógeno añadida, según se describe más arriba.

El peróxido de hidrógeno que queda después de la reacción de oxidación del arsénico se elimina poniéndolo en contacto con cobre metálico. Específicamente, un método típico es añadir y mezclar cobre en polvo en la solución para provocar la reacción. Además, este objetivo también puede lograrse pasando la solución a través de una columna llena con placa de cobre o rellenos de cobre para simplificar las operaciones de planta reales.

La temperatura de la solución es preferentemente 40°C o mayor para completar la reacción.

Se cree que la reacción de eliminación continúa según se muestra más abajo en la (Ecuación 13).



Como resultado, la reacción de eliminación continuará en conjunción con un incremento del pH, y puede considerarse que finaliza cuando el pH alcanza un cierto valor.

En la etapa de ajuste de solución (5) de la presente invención, el arsénico trivalente puede oxidarse a arsénico pentavalente sin una operación compleja aun si la solución de lixiviación (4) está en la zona ácida, y por ello puede mantenerse la alta eficiencia de convertir arsénico en escorodita (7) en la etapa posterior.

4. Cuarta etapa (también denominada "etapa de cristalización" en la presente especificación por conveniencia)

La etapa de cristalización (6) es una etapa de cristalización del arsénico pentavalente en la solución ajustada obtenida en la antes mencionada "3. Etapa de ajuste de solución" para dar escorodita (7).

La solución ajustada después de que finaliza la etapa de ajuste de solución (5) antes mencionada es preferentemente una solución concentrada con una concentración de arsénico de 20 g/l o mayor, y más preferentemente 30 g/l o mayor, en vista de la productividad de la escorodita.

5 Primero, se añade sal ferrosa (Fe^{2+}) a la solución ajustada y se disuelve, y se añade ácido sulfúrico (H_2SO_4) a temperatura ambiente para ajustar el pH a 1. En este punto, son posibles diversos tipos de compuestos de sal ferrosa, pero el sulfato ferroso es preferente desde la perspectiva de resistencia a la corrosión del equipo y debido a la facilidad de obtención.

La cantidad de sal ferrosa añadida, calculada como Fe puro, es igual a o mayor que una vez y preferentemente 1,5 veces el número de moles de arsénico a ser tratado.

10 Después de añadir la sal ferrosa y ajustar el pH, la solución ajustada se calienta hasta una temperatura de reacción prevista. En este momento, la escorodita (7) puede depositarse si la temperatura de reacción es al menos 50°C . Sin embargo, es preferible una temperatura de reacción mayor desde la perspectiva de incrementar el tamaño de partícula de la escorodita. Además, la temperatura de reacción es preferentemente entre 90 y 100°C , desde la perspectiva de permitir la reacción en condiciones atmosféricas.

15 Cuando la solución ajustada alcanza una temperatura de reacción prevista, comienza la inyección de aire, oxígeno gaseoso o una mezcla gaseosa de los mismos, se crea una mezcla gas-líquido mediante un mezclado enérgico, y continúa una reacción de oxidación a alta temperatura manteniendo al mismo tiempo la temperatura de reacción prevista.

20 Se cree que la reacción de oxidación a alta temperatura continúa de acuerdo con las siguientes (Ecuación 14) a (Ecuación 19).

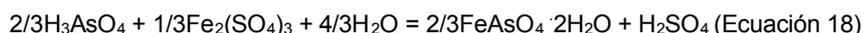
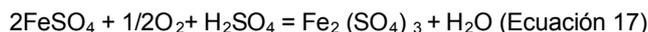
(Primera mitad de la reacción)



La reacción completa (Ecuación 14 y Ecuación 15) se muestra más abajo como (Ecuación 16).

25
$$2/3\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{FeSO}_4 + 1/2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (Ecuación 16)}$$

(Segunda mitad de la reacción después de que la concentración de As cae)



La reacción completa (Ecuación 17 y Ecuación 18) se muestra más abajo como (Ecuación 19).

30
$$2/3\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{FeSO}_4 + 1/2\text{O}_2 + 4/3\text{H}_2\text{O} = 2/3\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2/3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \text{ (Ecuación 19)}$$

Aunque depende del método de oxidación, el pH, la concentración de arsénico y la concentración de Fe caerán rápidamente entre 2 y 3 horas después del comienzo de la reacción de oxidación a alta temperatura. En esta etapa, el potencial redox de la solución es 400 mV o mayor (Vs. Ag/AgCl) a 95°C . Además, el 90% o más del arsénico contenido estará en forma de cristales de escorodita (7). Después de 3 o más horas desde el comienzo de la reacción de oxidación a alta temperatura, el arsénico que queda en la solución solamente disminuirá en una pequeña cantidad, y no habrá casi ningún cambio en el pH y el potencial de la solución. Obsérvese que la reacción de oxidación a alta temperatura preferentemente se continúa entre 5 y 7 horas para alcanzar el perfecto equilibrio.

Al utilizar la etapa de cristalización (6) de la presente invención antes mencionada, la operación de reacción será simple, el pH no necesitará ajustarse en un punto intermedio, y el arsénico que está presente puede convertirse en forma confiable en cristales de escorodita (7). El filtrado generado (10) puede procesarse en la etapa de procesamiento de agua de desecho (11). Los cristales de escorodita (7) que se obtienen tienen excelentes propiedades de sedimentación y filtrado, y el contenido de agua absorbido después del filtrado solamente será aproximadamente 10%, mientras que el tenor de arsénico será de hasta 30%, por lo que puede lograrse una reducción en volumen y, además, los cristales de escorodita son estables, con excelente resistencia a la disolución. Por ello, el arsénico puede eliminarse del proceso de fundición y almacenarse en una forma estable

(Ejemplos)

La presente invención se describirá a continuación más específicamente mientras se presentan los ejemplos.

(Ejemplo 1)

1. Intermediarios de fundición no ferrosos que contienen arsénico

ES 2 380 995 T3

Se midieron 695 gramos húmedos de un residuo de sulfuro generado como intermediario de fundición no ferroso que contiene arsénico. Una composición del residuo de sulfuro se muestra en la Tabla 2.

[Tabla 2]

Elemento	As	S	Cu	Pb	Zn	Sb	Bi	Cd	Hg	Contenido de agua
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(ppm)	(%)
Contenido	24,54	29,91	18,87	2,60	0,41	0,78	0,69	0,09	51	54

5 2. Etapa de lixiviación

(a) Etapa de lixiviación temprana

El residuo de sulfuro medido en el punto anterior "1." se colocó en un vaso de precipitados de 2 litros, y se añadió agua pura para empastar a fin de obtener de ese modo un volumen de 1,6 l.

10 El residuo de sulfuro en forma de pasta se calentó mientras se mezclaba suavemente hasta una temperatura de 90°C. Posteriormente, se añadió una solución de hidróxido de sodio de una concentración de 500 g/l y el pH se ajustó hasta 6. Después, se comenzó la inyección de oxígeno gaseoso inyectando oxígeno gaseoso a razón de 800 cc/min utilizando un tubo de vidrio desde la parte inferior del vaso de precipitados. Mientras se mezclaba enérgicamente, se continuó la adición de la solución de hidróxido de sodio y se realizó la lixiviación manteniendo el pH en 6. La cantidad añadida de la solución de hidróxido de sodio de concentración 500 g/l fue 80 cc.

15 (b) Última etapa de lixiviación

20 En el punto de los 47 minutos después del comienzo de la lixiviación, se finalizó el mantenimiento del pH (se detuvo la adición de la solución de hidróxido de sodio). Mientras además se continuaba con la inyección de oxígeno gaseoso, se realizó la lixiviación hasta 210 minutos después del comienzo de la lixiviación, y se finalizó la lixiviación en este punto. Como resultado de permitir que el pH cambie de acuerdo con la reacción después de que se interrumpiera el mantenimiento del pH, el pH al finalizar la lixiviación era 2,67 a 90°C. La composición de la solución de lixiviación obtenida se muestra en la Tabla 3.

[Tabla 3]

Elemento	As	Na	S	Cu	Pb	Zn	Sb	Bi	Cd
	(g/l)	(g/l)	(g/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)
Contenido	46,9	16,1	6,8	<1	38	463	320	2	59

3. Etapa de ajuste de líquido

25 La concentración de arsénico trivalente en la solución de lixiviación obtenida era 21 g/l.

30 Se colocaron 900 cc de la solución de lixiviación en un vaso de precipitados de 1 litro y se calentaron. Se añadieron 32,9 g de H₂O₂ con una concentración del 30% durante 11 minutos comenzando desde el momento en que la temperatura de la solución de lixiviación alcanzó los 40°C. El potencial rédox de la solución de lixiviación cuando se finalizó la adición de peróxido de hidrógeno fue 552 mV (Vs. Ag/AgCl) a 74°C. Obsérvese que la cantidad de peróxido de hidrógeno añadido fue de 1,15 veces el número de equivalentes necesarios para oxidar el arsénico trivalente.

El calentamiento de la solución de lixiviación se continuó hasta 80°C. Obsérvese que el mezclado se realizó hasta el punto que el aire no se mezclaba. Los cambios en la temperatura de la solución, pH y potencial rédox en la reacción se muestran en la Tabla 4.

35 Se completó la reacción cuando el potencial rédox de la solución pasó a ser de 423 mV. Al final de la reacción, la cantidad de solución disminuyó levemente debido a la evaporación. Por ello, se añadió agua pura hasta el nivel de 900 cc antes de la reacción, obteniendo de ese modo la solución ajustada.

40

(Tabla 4)

Tiempo transcurrido (min)	0 (comienzo)	10	30	60	90	11,0 (finalización)
Temperatura de la solución (°C)	79,5	79,8	80,1	80,2	80,2	80,1
pH	2,12	2,09	2,09	2,10	2,11	2,11
Potencial rédox (mV)	518	521	540	599	489	423

La solución ajustada se enfrió hasta 40°C, y se añadieron 3,7 g de cobre en polvo. El tiempo de adición de cobre en polvo se fijó como comienzo de la reacción del proceso de deshidroperoxidación.

- 5 Como cobre en polvo se utilizó cobre en polvo reactivo puro, pero el uso de rellenos de cobre o similares también es posible en operaciones reales. Obsérvese que el cobre en polvo puede utilizarse repetidamente hasta que esté completamente disuelto. La reacción se completó en un corto período de tiempo, y se obtuvo la solución ajustada. En este ejemplo, la cantidad de Cu consumido en la reacción, es decir, la concentración de Cu en la solución ajustada después de la finalización de la reacción, era 136 mg/l.
- 10 Los cambios en la temperatura de la solución, pH y potencial rédox de la solución ajustada desde el comienzo hasta la finalización de la reacción del proceso de deshidroperoxidación se muestran en la Tabla 5.

(Tabla 5)

Tiempo transcurrido (min)	0 (inmediatamente antes de añadir cobre en polvo)	1 (después de añadir cobre en polvo)	1,5	2	2,5 (finalización)
Temperatura de la solución (°C)	41	42	42	42	42
pH	1,77	1,80	1,81	1,81	1,81
Potencial rédox (mV)	395	132	110	96	88

4. Etapa de cristalización

- 15 La solución ajustada se diluyó con agua pura, y la concentración de arsénico se ajustó hasta 45 g/l. Se transfirieron 800 cc de la solución ajustada a un vaso de precipitados de 2 litros, y se añadió ácido sulfúrico al 95% para llevar el pH a 1,15. Se transfirieron 200 g de sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) que es sal ferrosa (Fe^{2+}) con un número de moles de 1,5 veces el número de moles del arsénico contenido en la solución ajustada y se disolvieron, y después se añadió ácido sulfúrico al 95% para llevar el pH a 1,0 a una temperatura de 30°C. Obsérvese que el sulfato ferroso utilizado era sulfato ferroso reactivo extra puro. Posteriormente, la solución se calentó hasta 95°C, se comenzó a inyectar oxígeno gaseoso a razón de 950 cc/min utilizando un tubo de vidrio desde la parte inferior del vaso de precipitados de 2 litros, se indujo una reacción de oxidación a alta temperatura durante 7 horas bajo mezclado enérgico para obtener una mezcla gas-líquido, y se produjeron cristales de escorodita.

- 25 El porcentaje de conversión de arsénico en la solución a escorodita mediante la reacción de oxidación a alta temperatura, la composición de la escorodita generada, y el resultado del ensayo de disolución de conformidad con la Nota 13 de la Agencia de Medioambiente de Japón se muestran en la Tabla 6.

Además, los resultados de la difracción de rayos X de la escorodita se muestran en la Fig. 2.

[Tabla 6]

Porcentaje de precipitación de As (nota 1)	Escorodita							
	Contenido de agua (%)	Composición (%)		Valor de elución (mg/l)				
		As	Fe	As (nota 2)	Pb	Cd	Hg	Se
98,0	10,3	31,5	24,7	<0,01	<0,01	<0,1	<0,005	<0,1

(nota 1) Porcentaje de precipitación de As: porcentaje de conversión de arsénico en la solución a escorodita

(nota 2) Valor de elución de As de conformidad con la Nota 13 de la Agencia de Medioambiente de Japón

- 5 A partir de los resultados de la Tabla 6 y la Fig. 2, puede confirmarse que la escorodita de este ejemplo consiste en cristales estables que son fácilmente filtrables con casi ninguna elución de arsénico.

(Ejemplo 2)

1. Intermediarios de fundición no ferrosos que contienen arsénico

- 10 Se midieron 503 gramos húmedos del mismo tipo de residuo de sulfuro que en el Ejemplo 1. Se muestra una composición del residuo de sulfuro en la Tabla 7.

[Tabla 7]

Elemento	As	S	Cu	Pb	Zn	Sb	Bi	Cd	Hg	Contenido de agua
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(ppm)	(%)
Contenido	26,10	30,92	28,20	0,98	0,27	0,40	0,86	0,15	9	42

2. Etapa de lixiviación

(a) Etapa de lixiviación temprana

- 15 El residuo de sulfuro obtenido se colocó en un vaso de precipitados de 2 litros, y se añadió agua pura para reempastar, para obtener de ese modo un volumen de 1,6 litros. El residuo de sulfuro en forma de pasta se calentó mientras se mezclaba suavemente hasta una temperatura de 90°C. Posteriormente, se añadió una solución de hidróxido de sodio de una concentración de 500 g/l y se ajustó el pH hasta 4,1. Después, se inició la inyección de oxígeno gaseoso inyectando oxígeno gaseoso a razón de 800 cc/min utilizando un tubo de vidrio desde la parte inferior del vaso de precipitados. Mientras se mezclaba enérgicamente, se continuó la adición de la solución de hidróxido de sodio y se realizó la lixiviación manteniendo el pH en 4,1. La cantidad añadida de la solución de hidróxido de sodio de concentración 500 g/l fue de 76 cc.

(b) Última etapa de lixiviación

- 25 En el punto de 6 minutos después del comienzo de la lixiviación, se finalizó el mantenimiento del pH (se finalizó la adición de la solución de hidróxido de sodio). Mientras además se continuaba la inyección de oxígeno gaseoso, se realizó la lixiviación hasta 130 minutos después del comienzo de la lixiviación, y la lixiviación se finalizó en este punto. El pH al finalizar la lixiviación era 2,33 a 90°C. La composición de la solución de lixiviación obtenida se muestra en la Tabla 8, y la composición del residuo de lixiviación obtenido (lavado con agua) se muestra en la Tabla 9. El grado de lixiviación del arsénico fue 90,8%.

30

[Tabla 8]

Elemento	As	Na	S	Cu	Pb	Zn	Sb	Bi	Cd
	(g/l)	(g/l)	(g/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)
Contenido	95,8	16,5	11,8	<1	11	590	146	<1	193

[Tabla 9]

Elemento	As	Cu	S
	(%)	(%)	(%)
Contenido	3,9	38,8	49,9

3. Etapa de ajuste de líquido

5 Se colocaron 900 cc de la solución de lixiviación en un vaso de precipitados de 1 litro y se calentaron. Se añadieron 44,1 g de H₂O₂ con una concentración del 30% durante 12 minutos comenzando desde el momento en que la temperatura de la solución de lixiviación alcanzó los 40°C. El potencial rédox de la solución de lixiviación cuando se finalizó la adición de peróxido de hidrógeno era 589 mV (Vs. Ag/AgCl) a 78°C. El calentamiento de la solución de lixiviación se continuó hasta 80°C. Obsérvese que el mezclado se realizó hasta el punto en el que el aire no se mezclaba. Los cambios en la temperatura, pH y potencial rédox de la solución en la reacción se muestran en la

10 Tabla 10.

La reacción se finalizó cuando el potencial rédox de la solución alcanzó el valor de 420 mV, y se obtuvo la solución ajustada.

[Tabla 10]

Tiempo transcurrido (min)	0 (comienzo)	5	15	30	60	82 (finalización)
Temperatura de la solución (°C)	80,0	81,3	79,9	80,2	80,1	80,4
pH	1,78	1,78	1,79	1,79	1,78	1,77
Potencial rédox (mV)	616	623	622	609	504	420

15 La solución ajustada se enfrió hasta 55°C, y se añadieron 1,8 g de cobre en polvo. El tiempo de adición del cobre en polvo se fijó como el comienzo de la reacción del proceso de deshidroperoxidación.

Como cobre en polvo se utilizó cobre en polvo reactivo extra puro. La reacción se finalizó en un corto período de tiempo, y se obtuvo la solución ajustada.

20 En este ejemplo, la cantidad de Cu consumido en la reacción, es decir, la concentración de Cu en la solución ajustada después de la finalización de la reacción, era 153 mg/l.

Los cambios en la temperatura de la solución, pH y potencial rédox de la solución ajustada desde el comienzo hasta el final de la reacción del proceso de deshidroperoxidación se muestran en la Tabla 11.

[Tabla 11]

Tiempo transcurrido (min)	0 (inmediatamente antes de añadir cobre en polvo)	1 (después de añadir cobre en polvo)	2	3	4 (finalización)
Temperatura de la solución (°C)	56,1	56,6	56,3	55,8	55,6
pH	1,55	1,56	1,56	1,56	1,55
Potencial rédox (mV)	425	156	130	98	76

25 4. Etapa de cristalización

La solución ajustada se diluyó con agua pura, y la concentración de arsénico se ajustó hasta 45 g/l. Se transfirieron 800 cc de la solución ajustada a un vaso de precipitados de 2 litros, y se añadió ácido sulfúrico al 95% para llevar el pH a 1,15. Se transfirieron 200 g de sulfato ferroso (FeSO₄ 7H₂O) que es sal ferrosa (Fe²⁺) con un número de moles de 1,5 veces el número de moles del arsénico contenido en la solución ajustada y se disolvieron, y

después se añadió ácido sulfúrico al 95% para llevar el pH a 1,0 a una temperatura de 30°C. Obsérvese que el sulfato ferroso utilizado era sulfato ferroso reactivo extra puro.

Posteriormente, la solución se calentó hasta 95°C, se comenzó a inyectar oxígeno gaseoso a razón de 950 cc/min utilizando un tubo de vidrio desde la parte inferior del vaso de precipitados de 2 litros, se indujo una reacción de oxidación a alta temperatura durante 7 horas bajo mezclado enérgico para obtener una mezcla gas-líquido, y se produjeron cristales de escorodita.

El porcentaje de conversión de arsénico en la solución a escorodita mediante la reacción de oxidación a alta temperatura, la composición de la escorodita generada y el resultado del ensayo de disolución de conformidad con la Nota 13 de la Agencia de Medioambiente de Japón se muestran en la Tabla 12.

10 [Tabla 12]

Porcentaje de precipitación de As (nota 1)	Escorodita							
	Contenido de agua (%)	Composición (%)		Valor de elución (mg/l)				
		(%)	As	Fe	As (nota 2)	Pb	Cd	Hg
97,2	7,5	31,1	25,5	<0,01	<0,01	<0,01	<0,005	<0,1

(nota 1) Porcentaje de precipitación de As: porcentaje de conversión de arsénico en la solución a escorodita

(nota 2) Valor de elución de As de conformidad con la Nota 13 de la Agencia de Medioambiente de Japón

15 A partir de los resultados de la Tabla 12, puede confirmarse que la escorodita de este ejemplo consiste en cristales estables que son fácilmente filtrables con casi ninguna elución de arsénico.

(Ejemplo 3)

1. Intermediarios de fundición no ferrosos que contienen arsénico

20 En el Ejemplo 3 y el Ejemplo Comparativo 1 descritos más abajo, para determinar el efecto de la presente invención que lleva a cabo la etapa de lixiviación mediante la antes mencionada etapa de lixiviación temprana y la última etapa de lixiviación, se examinó la diferencia entre el caso en el que la etapa de lixiviación se compone de la etapa de lixiviación temprana y la última etapa de lixiviación y el caso en el que la etapa de lixiviación se compone solamente de una etapa utilizando el mismo sulfuro de fundición.

25 Se colocaron 730 gramos húmedos de sulfuro de fundición en un vaso de precipitados de 2 litros, y se añadió agua pura para reempastar, para obtener de ese modo un volumen de 6 litros. La composición del sulfuro de fundición se muestra en la Tabla 13.

[Tabla 13]

Elemento	As	S	Cu	Pb	Zn	Sb	Bi	Cd	Hg	Contenido de agua
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(ppm)	
Contenido	27,74	25,23	23,60	0,75	1,18	0,95	0,87	0,38	69	63

2. Etapa de lixiviación

(a) Etapa de lixiviación temprana

30 El sulfuro de fundición en forma de pasta se calentó mientras se mezclaba suavemente hasta una temperatura de 90°C.

Posteriormente, se añadió una solución de hidróxido de sodio de una concentración de 500 g/l y el pH se ajustó hasta 6. Después, se inició la inyección de oxígeno gaseoso inyectando oxígeno gaseoso a razón de 800 cc/min desde la parte inferior del vaso de precipitados. Mientras se mezclaba enérgicamente, se continuó la adición de la solución de hidróxido de sodio y se realizó la lixiviación manteniendo el pH en 6.

35

(b) Última etapa de lixiviación

En el punto de 193 minutos después del inicio de la lixiviación, se finalizó el mantenimiento del pH (finalizó la adición de la solución de hidróxido de sodio).

5 Mientras además se continuaba la inyección de oxígeno gaseoso, se realizó la lixiviación hasta 210 minutos después del inicio de la lixiviación, y la lixiviación se finalizó en este punto. El pH en la finalización de la lixiviación era 3,49 (90°C).

La cantidad de solución de hidróxido de sodio de 500 g/l de concentración utilizada en la lixiviación fue de 62 cc. La composición del residuo de lixiviación obtenido (lavado con agua) se muestra en la Tabla 14. El grado de lixiviación de arsénico fue 92,7%. Además, la composición de la solución de lixiviación obtenida se muestra en la Tabla 15, y los detalles de los valores del análisis de S se muestran en la Tabla 16.

10

[Tabla 14]

Elemento	As	Cu	S
	(%)	(%)	(%)
Contenido	3,02	32,50	46,41

[Tabla 15]

Elemento	As	Na	S	Cu	Pb	Zn	Sb	Bi	Cd
	(g/l)	(g/l)	(g/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)
Contenido	48,4	11,8	4,0	<1	5	456	133	<1	93

[Tabla 16]

Azufre	Azufre total	SO ₄ ²⁻	Distinto de SO ₄ ²⁻
	(g/l)	(g/l)	(g/l)
Contenido	4,0	4,0	-

15

3. Etapa de ajuste de líquido

Este ejemplo tiene como objeto la comparación con el Ejemplo Comparativo 1 descrito más abajo, y por ello la etapa de ajuste de líquido no se realizó.

4. Etapa de cristalización

20

La solución de lixiviación obtenida en la etapa de lixiviación anterior se diluyó con agua pura, y la concentración de arsénico se ajustó hasta 45 g/l. Se transfirieron 800 cc de la solución diluida a un vaso de precipitados de 2 litros, y se utilizó ácido sulfúrico al 95% para llevar el pH a 1,15. Se transfirieron 200 g de sulfato ferroso reactivo extra puro (FeSO₄·7H₂O) y se disolvieron, y después se añadió ácido sulfúrico al 95% para llevar el pH a 1,0 a una temperatura de 30°C. El número de moles de sal ferrosa (Fe²⁺) añadida aquí fue 1,5 veces el número de moles del arsénico contenido.

25

Posteriormente, la solución en la que se disolvió el sulfato ferroso se calentó hasta 95°C, se comenzó a inyectar oxígeno gaseoso a razón de 950 cc/min utilizando un tubo de vidrio desde la parte inferior del vaso de precipitados, y se indujo una reacción de oxidación a alta temperatura durante 7 horas bajo mezclado enérgico para obtener una mezcla gas-líquido.

30

Como resultado de la difracción de rayos X, se confirmó que la scorodita generada como resultado de la reacción de oxidación a alta temperatura era la misma scorodita que se muestra en la Fig. 2.

Los cristales de scorodita generados tuvieron excelente sedimentación y propiedades de filtrado, y también el valor de elución de As fue 0,26 mg/l, que satisface el valor de regulación (< 0,3 mg/l). Se cree que el motivo por el cual el valor de elución de As fue 0,26 mg/l, aunque aún dentro del valor de regulación, es el bajo índice de precipitación del arsénico en la etapa de cristalización, es decir, la alta concentración de arsénico trivalente en la solución.

35

El porcentaje de conversión del arsénico en la solución en escorodita por reacción de oxidación a alta temperatura, y el contenido de agua y el valor de elución del arsénico de la escorodita generada se muestran en la Tabla 20.

(Ejemplo Comparativo 1)

1. Intermediarios de fundición no ferrosos que contienen arsénico

5 De la misma manera que en el Ejemplo 3, se colocaron 730 gramos húmedos del sulfuro de fundición que se muestra en la Tabla 13 en un vaso de precipitados de 2 litros, y se añadió agua pura para reempastar, para obtener de ese modo un volumen de 1,6 litros.

2. Etapa de lixiviación

10 El sulfuro de fundición en forma de pasta se calentó mientras se mezclaba suavemente hasta una temperatura de 90°C. En el Ejemplo Comparativo 1, se añadió una solución de hidróxido de sodio de una concentración de 500 g/l y el pH se ajustó hasta 7. Después, se comenzó la inyección de oxígeno gaseoso inyectando oxígeno gaseoso a razón de 800 cc/min utilizando un tubo de vidrio desde la parte inferior del vaso de precipitados. Mientras se mezclaba enérgicamente, se realizó la lixiviación durante 225 minutos, manteniendo el pH en 7 mediante la adición de la solución de hidróxido de sodio.

15 La cantidad de solución de hidróxido de sodio de 500 g/l de concentración utilizada fue 188 cc. La composición del residuo de lixiviación obtenido (lavado con agua) se muestra en la Tabla 17. El grado de lixiviación del arsénico fue del 91,2%. Además, la composición de la solución de lixiviación obtenida se muestra en la Tabla 18, y los detalles de los valores de análisis de S se muestran en la Tabla 19.

[Tabla 17]

Elemento	As	Cu	S
	(%)	(%)	(%)
Contenido	3,15	35,80	45,09

20

[Tabla 18]

Elemento	As	Na	S	Cu	Pb	Zn	Sb	Bi	Cd
	(g/l)	(g/l)	(g/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)
Contenido	44,9	30,4	15,2	2	122	63	487	118	8

[Tabla 19]

Azufre	Azufre total	SO ₄ ²⁻	Distinto de SO ₄ ²⁻
	(g/l)	(g/l)	(g/l)
Contenido	15,2	13,3	1,9

25 3. Etapa de ajuste de líquido

La etapa de ajuste de líquido no se realizó.

4. Etapa de cristalización

Se realizó la misma etapa de cristalización que en el Ejemplo 3 antes mencionado.

30 Los cristales generados por la reacción de oxidación a alta temperatura se determinaron como escorodita como resultado de la difracción de rayos X.

Los cristales de escorodita generados no tuvieron sedimentación y escasa filtrabilidad. El valor de elución del As fue de 28 mg/l, que no satisface el valor de regulación (< 0,3 mg/l), y el contenido de agua fue tan alto como 69%.

El porcentaje de conversión del arsénico en la solución a escorodita mediante la reacción de oxidación a alta temperatura, y el contenido de agua y el valor de elución del arsénico de la escorodita generada se muestran en la

Tabla 20.

[Tabla 20]

	Porcentaje de precipitación de As (nota 1)	Escorodita	
		Contenido de agua (%)	Valor de elución (mg/l)
	(%)	(%)	(mg/l)
Ejemplo 3	60	13	0,26
Ejemplo Comparativo 1	86	69	28
(nota 1) Porcentaje de precipitación de As: porcentaje de conversión de arsénico en la solución a escorodita			
(nota 2) Valor de elución del As de conformidad con la Nota 13 de la Agencia de Medioambiente de Japón			

Segunda realización (no es parte de la invención reivindicada)

- 5 De acuerdo con la investigación de los presentes inventores, el método de oxidación anterior utilizando peróxido de hidrógeno (H₂O₂) logra aproximadamente 100% de oxidación del arsénico trivalente mediante la aceleración de la velocidad de oxidación del arsénico trivalente y provocando la reacción a una alta temperatura de la solución. Sin embargo, el peróxido de hidrógeno es un agente costoso.
- 10 Por otra parte, el método de oxidación que utiliza ozono (O₃) logra aproximadamente 100% de la oxidación del arsénico trivalente en un corto período de tiempo, independientemente de la temperatura de la solución. Sin embargo, ese método de oxidación tiene los siguientes problemas.
- El propio equipo generador de ozono posee altos costos. Además, el ozono tiene fuerte poder oxidante, de manera que es necesario mejorar la especificación de los equipos periféricos. Esto da lugar a costos extremadamente altos para el sistema en general.
- 15 Debido a que el ozono es peligroso para los seres humanos, se necesita una instalación auxiliar para recolectar y detoxificar el ozono que es liberado a la atmósfera sin reaccionar.
- El ozono es más fácil de disolver en agua que el oxígeno gaseoso, y la solución después de la reacción tiene un olor agrio peculiar. Para resolver este problema, es necesario un proceso para eliminar el ozono disuelto en una etapa posterior.
- 20 Al mismo tiempo, está claro que el método para añadir cobre metálico en polvo o similar como catalizador tiene los siguientes problemas.
- 1) En el caso en que la solución a ser tratada tenga una baja concentración de arsénico (por ejemplo, aproximadamente 3 g/l), el grado de oxidación del arsénico es aproximadamente 100%. Sin embargo, en el caso en que la solución a ser tratada tenga una alta concentración de arsénico (por ejemplo, 60 a 70 g/l), el grado de oxidación del arsénico cae hasta aproximadamente 79%.
- 25 2) Cuando el cobre metálico (Cu⁰) se convierte en iones cobre (Cu²⁺), la transformación del arsénico trivalente en arsénico pentavalente se ve afectada. Además, al momento de este cambio, al menos se requiere el número de moles de cobre metálico equivalente al arsénico trivalente. Además, se confirman los mismos efectos que en el cobre metálico aun en un compuesto de cobre escasamente soluble en agua (Cu₂O, CuS). Como resultado, es necesaria una gran cantidad de agente (fuente de cobre) al procesar ácido arsenioso como compuesto de arsénico trivalente.
- 30 3) Según se explica en el punto 2) anterior, este método utiliza una gran cantidad de fuente de cobre al procesar ácido arsenioso (arsénico trivalente). Como resultado, varias decenas de g/l de iones cobre permanecen en solución después de la reacción. Por consiguiente, es necesario un proceso para recuperar cobre de la solución después de la reacción, lo que causa un incremento en los costos de recuperación del cobre.
- 35 4) Esta reacción se lleva a cabo en solución ácida (por ejemplo, el pH es 0 y el valor de FA (ácido libre) es 130 g/l), de manera que una gran cantidad de contenido de ácido permanece en solución después de la reacción. Para producir un compuesto de arsénico pentavalente en base a la solución después de la reacción, se necesita una gran

cantidad de álcali. Este es un problema inevitable ya que este método requiere disolver cobre metálico en polvo y/o un compuesto de cobre escasamente soluble en agua, es decir, el contenido de ácido es esencial para este método.

De aquí en adelante, con respecto a una segunda realización, se describirán detalladamente en orden los puntos: 1. Objeto del procesamiento; 2. Reacción de oxidación del arsénico trivalente; 3. pH del arsénico trivalente al comienzo de la reacción de oxidación; 4. pH del arsénico trivalente al finalizar la reacción de oxidación; y los Ejemplos 4 a 8 y Ejemplos Comparativos 2 a 6, haciendo referencia al mismo tiempo al diagrama de flujo que se muestra en la Fig. 3, y además se describirá el punto 5. Modelo de reacción de oxidación de arsénico trivalente concebido por los presentes inventores.

De acuerdo con esta realización, al utilizar materiales que pueden obtenerse fácilmente en hornos de fundición de materiales no ferrosos, el arsénico trivalente puede oxidarse a arsénico pentavalente con una proporción de oxidación del 99% o mayor con bajos costos de operación y bajos costos de equipo.

1. Objeto del procesamiento

Esta realización es un método de procesamiento óptimo para producir una solución de arsénico altamente concentrada.

En otras palabras, de acuerdo con esta realización, el arsénico trivalente de baja solubilidad puede oxidarse fácilmente a arsénico pentavalente de elevada solubilidad. Por consiguiente, al utilizar trióxido de diarsénico <1>, que es sólido, como fuente de arsénico trivalente, el trióxido de diarsénico se disuelve simultáneamente con la oxidación de arsénico trivalente a arsénico pentavalente, lo que asegura el suministro oportuno de arsénico trivalente. Como resultado, puede producirse fácilmente una solución de arsénico pentavalente de una concentración tan alta como varias decenas de g/l, es decir, una solución concentrada de ácido arsénico.

2. Reacción de oxidación del arsénico trivalente

Para obtener esta realización referida a la etapa de oxidación <4>, los presentes inventores investigaron la etapa para oxidar arsénico trivalente mediante oxígeno gaseoso, utilizando cobre como catalizador de oxidación para el arsénico.

Varios puntos que se someten a investigación se proporcionan a continuación.

1) Utilizar solamente iones cobre como catalizador de oxidación (correspondiente a los Ejemplos Comparativos 3 y 4 descritos más adelante).

2) Utilizar solamente sulfuro de cobre como catalizador de oxidación (correspondiente al Ejemplo Comparativo 5 descrito más adelante).

3) Utilizar los dos tipos de catalizadores de oxidación de sulfuro de cobre e iones cobre conjuntamente (correspondiente al Ejemplo Comparativo 6 descrito más adelante).

4) Utilizar los tres tipos de catalizadores de oxidación, es decir sulfuro de cobre, iones cobre, y un compuesto pentavalente de arsénico y cobre conjuntamente (correspondiente a los Ejemplos 4 a 6 descritos más adelante),

Como resultado de la investigación anterior, se observaron los efectos del catalizador de oxidación de cobre en todos los puntos 1) a 4), Sin embargo, se descubrió que el punto 4) tiene mejoras dramáticas en los efectos del catalizador de oxidación de cobre en comparación con los puntos 1) a 3), en términos de velocidad de oxidación y grado de oxidación.

En base a este descubrimiento, se decidió utilizar conjuntamente sulfuro de cobre, iones cobre y un compuesto pentavalente de arsénico y cobre (arseniato de cobre) como catalizadores de oxidación.

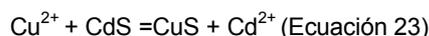
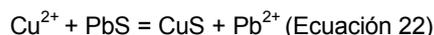
De aquí en adelante, se describirán en detalle (a) fuente de sulfuro de cobre, (b) fuente de iones cobre, (c) compuesto pentavalente de arsénico y cobre (arseniato de cobre), (d) temperatura de reacción, y (e) tipo de gas de inyección y cantidad de inyección.

(a) Fuente de sulfuro de cobre

Pueden utilizarse sulfuro de cobre sólido, sulfuro de cobre en polvo y similares como fuente de sulfuro de cobre <2>. Además, el estado en polvo es preferente desde la perspectiva de asegurar reactividad. Además, el sulfuro de cobre puede clasificarse principalmente en las dos composiciones de CuS y Cu₂S (también existe Cu₉S₅, que es una composición en la que una porción del cobre de la celda unitaria del cristal es imperfecta). En esta realización, cualquiera de ellos es efectivo, y también es posible una mezcla de los mismos. Además, la fuente de sulfuro de cobre es preferentemente sulfuro de cobre tan puro como sea posible (sulfuro de cobre de alta pureza con mínimas impurezas). Esto se debe a que la contaminación con As₂S₃, ZnS, PbS, CdS y similares puede evitarse utilizando sulfuro de cobre de alta pureza.

Si se produce contaminación con As_2S_3 , ZnS , PbS , CdS y similares, ocurren las siguientes reacciones. Como resultado, se dificulta el suministro de iones cobre necesario para la reacción de oxidación de arsénico trivalente (Ecuaciones 20 a 23).

5 Además, con respecto al As_2S_3 , es decir, sulfuro de arsénico, aún cuando se añadan iones cobre en forma consciente, se produce la siguiente reacción, que no solamente dificulta el mantenimiento de una concentración óptima de iones cobre, sino también provoca la reacción de evolución de iones hidrógeno (H^+). Cuando se generan iones hidrógeno (H^+), el pH del sistema de reacción cae. Esto hace difícil mantener la reacción de oxidación del arsénico trivalente de conformidad con la invención y hace difícil oxidar el arsénico trivalente.



15 Considérese el caso en el que el sulfuro de cobre recuperado como intermediario de fundición se utiliza como fuente de sulfuro de cobre <2>. El sulfuro de cobre recuperado contiene cantidades sustanciales de los antes mencionados As_2S_3 , ZnS , PbS , CdS y similares. Por consiguiente, no es preferente utilizar el sulfuro de cobre recuperado como intermediario de fundición directamente como fuente de sulfuro de cobre <2>. Sin embargo, el sulfuro de cobre recuperado puede utilizarse si los sulfuros antes mencionados son eliminados previamente mediante una reacción de descomposición o similar para incrementar de ese modo la pureza como sulfuro de cobre.

20 En los hornos de fundición de cobre, puede producirse fácilmente sulfuro de cobre de alta pureza apropiado para la presente invención de acuerdo con el siguiente método.

(1) Se disuelve cobre electrolítico ($\text{Cu} = 10$ a 30 g/l) mediante aireación mientras se calienta al mismo tiempo en condiciones ácidas de sulfito (FA (ácido libre) = 50 a 300 g/L), para obtener una solución de cobre.

(2) La solución de cobre obtenida se hace reaccionar con un agente sulfurante tal como NaSH o H_2S a una temperatura de 50°C o mayor, para recuperar sulfuro de cobre.

25 (3) El sulfuro de cobre recuperado se lava con agua para eliminar el contenido de ácido adherido.

El sulfuro de cobre después de la limpieza con agua tiene pocas impurezas, y es apropiado para la presente invención en cualquier condición, ya sea condición seca o condición húmeda.

(b) Fuente de iones cobre

30 Puede utilizarse una sustancia que se convierta en iones cobre en la solución a ser tratada como fuente de iones cobre <3>. Por ejemplo, el sulfuro de cobre es preferente, ya que es sólido a temperaturas ordinarias, pero se disuelve en agua e inmediatamente se convierte en iones cobre. Aunque también pueden utilizarse cobre metálico o cobre metálico en polvo, es necesario esperar la disolución para que se ionice.

(c) Compuesto pentavalente de arsénico y cobre (arseniato de cobre)

35 El arseniato de cobre está disponible como compuesto pentavalente de arsénico y cobre de acuerdo con la presente invención. El arseniato de cobre tiene un producto de solubilidad comparable con el arseniato de hierro (FeAsO_4), y es un compuesto de arsénico pentavalente que se forma fácilmente en la región entre débilmente ácida y neutra.

40 En esta realización, se añade sulfuro de cobre a la solución que contiene arsénico trivalente, fijando el valor de pH inicial en 2 o más, y se comienza la reacción de oxidación. De ese modo, la oxidación del arsénico trivalente a arsénico pentavalente y el suministro de iones cobre mediante la disolución del sulfuro de cobre se producen simultáneamente en la superficie del sulfuro de cobre añadido, y por consiguiente se considera que la generación de arseniato de cobre se produce instantáneamente. Cuando se completa la reacción, la solución se transfiere naturalmente a la región débilmente ácida. En este momento, sin embargo, el arsénico pentavalente y los iones cobre están ambos concentrados en el orden de los g/l. Debido a esta concentración, la capacidad generativa del arseniato de cobre no decaerá.

45 En este punto, a menos que el pH de la solución caiga por debajo de 1 en el estado ácido, la capacidad de formación del arseniato de cobre no se reducirá significativamente. Por consiguiente, es preferente controlar el pH.

(d) Temperatura de reacción

50 La oxidación del arsénico preferentemente se lleva a cabo a una mayor temperatura de la solución. Específicamente, se requiere una temperatura de 50°C o mayor para el avance de la oxidación del arsénico. La solución se calienta <5> hasta 70 a 90°C y preferentemente a aproximadamente 80°C , en consideración de la

operación real y en base a premisas tales como la calidad de material del tanque de reacción y la operación de filtrado después de la reacción.

(e) Tipo de gas de inyección y cantidad de inyección

5 La reacción de oxidación del arsénico trivalente es posible aun cuando el gas de inyección <6> sea aire. Sin embargo, cuando se utiliza oxígeno gaseoso o una mezcla gaseosa de aire y oxígeno gaseoso como gas de inyección <6>, la velocidad de oxidación se mantiene aún en el intervalo en el que la concentración de arsénico en la solución es baja, y la capacidad de inyección (gas) disminuye. Como resultado, se reduce la pérdida de calor asociada con ello, y el mantenimiento de la temperatura de reacción se facilita. Por consiguiente, es preferente utilizar oxígeno gaseoso o una mezcla gaseosa de oxígeno gaseoso y aire como gas de inyección <6>, en términos de la velocidad de oxidación y el mantenimiento de la temperatura de reacción.

10 Con respecto a la cantidad de inyección por unidad de tiempo del gas de inyección <6>, su valor óptimo cambia dependiendo del estado del mezclado gas-líquido en el tanque de reacción. Por ejemplo, al utilizar un equipo de generación de burbujas microscópicas y similares, la eficiencia de oxidación además puede mejorarse, y la cantidad de inyección puede reducirse.

15 Por consiguiente, al momento de la operación real, es importante encontrar el valor óptimo en consideración del estado del mezclado gas-líquido, el método de inyección del oxígeno gaseoso y similares.

3. pH del arsénico trivalente al comienzo de la reacción de oxidación

Se cree que una ecuación básica de la reacción de oxidación de arsénico trivalente de acuerdo con la presente invención es la siguiente.

20
$$\text{As}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HAsO}_2 \text{ (Ecuación 24)}$$

Reacción en la que el trióxido de diarsénico se disuelve en agua como ácido arsenioso (arsénico trivalente).

$$2\text{HAsO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{AsO}_4^- + 2\text{H}^+ \text{ (Ecuación 25)}$$

Reacción en la que el ácido arsenioso (arsénico trivalente) se oxida.

$$2\text{HAsO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{AsO}_4 \text{ (Ecuación 26)}$$

25 Reacción en la que el ácido arsenioso (arsénico trivalente) se oxida.

Como en los Ejemplos descritos más adelante, en el caso de la solución concentrada cuya concentración de ácido arsenioso al momento de la completa disolución de arsénico es 40 g/l o más, la solubilidad del ácido arsenioso es pequeña, y por consiguiente el trióxido de diarsénico no se disuelve totalmente en la etapa inicial.

30 En el caso de la solución concentrada de arsénico, simultáneamente con la oxidación del ácido arsenioso para dar arseniato de elevada solubilidad de acuerdo con la (Ecuación 25) y la (Ecuación 26) y la reducción de la concentración de ácido arsenioso, se cree que continúa la reacción en la que se añade ácido arsenioso en el sistema. En otras palabras, se cree que el trióxido de diarsénico sólido se disuelve mientras está suspendido en la etapa inicial de la reacción (Ecuación 24).

35 En este punto, se cree que la oxidación del ácido arsenioso para dar arseniato es de acuerdo con la (Ecuación 23) y la (Ecuación 26).

40 En la reacción de oxidación del ácido arsenioso para dar arseniato, el comportamiento en el que el pH de la solución disminuye rápidamente hasta aproximadamente 2 se muestra en los 30 minutos iniciales. A partir de este comportamiento, puede estimarse que la oxidación principalmente continúa de acuerdo con la (Ecuación 25) en la región neutra en la que el pH es 2 o mayor. Mientras tanto, la reducción del pH se vuelve gradual en los 30 minutos posteriores, y así puede estimarse que la reacción principalmente continúa de acuerdo con la (Ecuación 26).

En vista de lo anterior, puede entenderse que la eficiente oxidación del arsénico trivalente y el control del pH al finalizar la reacción hasta el estado débilmente ácido puede lograrse fijando el pH al comienzo de la reacción de oxidación (cuando comienza la inyección de aire y/u oxígeno gaseoso) en 2 o más.

4. pH del arseniato trivalente al finalizar la reacción de oxidación

45 En esta realización, el pH del arseniato trivalente al finalizar la reacción de oxidación (cuando se interrumpe la inyección de aire y/u oxígeno gaseoso) estaba por debajo de 2 y más específicamente aproximadamente 1,8 en todos los casos, según se muestra mediante los resultados de los Ejemplos 4 a 8 descritos más adelante.

50 Este pH de aproximadamente 1,8 es un pH preferente para producir un compuesto de arsénico pentavalente (la concentración de ácido está en un nivel adecuado). Esto se debe a que el intervalo de pH óptimo para producir arseniato de hierro, que es un compuesto de arsénico pentavalente, es pH = 3,5 a 4,5, y así puede reducirse el

agente neutralizante consumido para neutralizar el contenido de ácido.

5 Por otra parte, en la producción de escorodita ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), la solución de arsénico pentavalente cuyo pH es aproximadamente 1 se utiliza como solución madre, y por consiguiente el pH puede ajustarse mediante la adición de una pequeña cantidad de agente neutralizante inverso (por ejemplo, ácido sulfúrico). Además, el pH al finalizar la reacción es preferentemente no menor que 1 y está por debajo de 2, aunque los detalles se describirán en el Ejemplo 8 más abajo.

Se cree que el pH al finalizar la reacción de oxidación del arsénico trivalente (cuando se interrumpe la inyección de aire y/u oxígeno) que está por debajo de 2 y es de específicamente aproximadamente 1,8 se obtiene de la anterior (Ecuación 24) a (Ecuación 26).

10 Primero, de acuerdo con la (Ecuación 24), el trióxido de diarsénico se disuelve en agua como ácido arsenioso (arsénico trivalente). Además, esto no se limita al caso en el que la materia prima de partida es trióxido de diarsénico sólido, sino también se aplica al caso de la solución acuosa en la que el trióxido de arsénico ya se ha disuelto como ácido arsenioso (por consiguiente, se cree que la presente invención es aplicable al tratamiento de desagües comunes).

15 El producto obtenido en la etapa de oxidación anterior <4> se separa en la filtración <7> en filtrado <8> y residuo de filtrado <9>. En la filtración <7>, puede aplicarse un método de filtración adecuado tal como un filtro prensa. Esto se debe a que, aunque se genera un compuesto pentavalente de arsénico y cobre en la etapa de oxidación anterior <4>, no existe ningún problema de filtrabilidad tal como aumento de la viscosidad.

20 El filtrado obtenido <7> es una solución de arseniato que tiene un pH de aproximadamente 1,8 según se menciona más arriba. Debido a que el pH de aproximadamente 1,8 es preferente para producir compuestos de arsénico pentavalente, un compuesto de arsénico pentavalente puede producirse a partir del filtrado <7> con bajos costos y alta productividad.

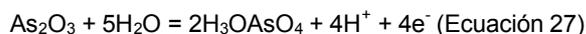
25 Por otra parte, el residuo de filtrado <9> es una mezcla de sulfuro de cobre y un compuesto de arsénico pentavalente y cobre, y por consiguiente puede utilizarse repetidamente tal como se encuentra como catalizador de oxidación. Cuando se utiliza repetidamente, puede esperarse que el efecto catalizador se incremente mediante la nueva adición de sulfuro de cobre de una cantidad equivalente al sulfuro de cobre parcialmente disuelto.

5. Modelo del mecanismo de reacción de oxidación del arsénico trivalente

30 El catalizador ternario compuesto por sulfuro de cobre, iones cobre y un compuesto pentavalente de arsénico y cobre de conformidad con la presente invención tiene alta tasa de oxidación y una alta velocidad de oxidación. Se cree que los efectos catalíticos de la oxidación exhibidos por este catalizador ternario derivan de la reacción similar a la batería causada por el contacto de cada tipo de ión sobre la superficie del sulfuro de cobre.

Por ejemplo, considérese el modelo del mecanismo de reacción de oxidación utilizando la región de aproximadamente $\text{pH} = 2$ como ejemplo.

35 Primero, la sustitución de la oxidación de arsénico trivalente por reacciones de electrodos produce la (Ecuación 27) que muestra la reacción anódica y la (Ecuación 28) que muestra la reacción catódica.



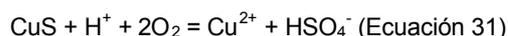
40 En otras palabras, la reacción de oxidación del arsénico trivalente continúa según se muestra en la (Ecuación 27), pero es necesario mantener la electroneutralidad para que avance la reacción. Por consiguiente, la reactividad depende del avance de la reacción catódica que se muestra en la (Ecuación 28), que continúa sobre la superficie del sulfuro de cobre. Debido a esto, se cree que es importante asegurarse que la superficie del sulfuro de cobre siempre tenga un alto nivel de activación.

45 Lo que significa que en el presente sistema de modelo de reacción, los iones cobre coexisten y también la reacción se produce en la región de pH débilmente ácido, y por consiguiente se cree que la reacción de cristalización del compuesto de sulfuro de cobre tal como se muestra en la (Ecuación 29) se produce sobre la superficie del sulfuro de cobre.

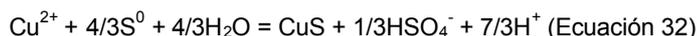


De acuerdo con la (Ecuación 29), puede considerarse que los iones hidrógeno (H^+) se añaden a la superficie del sulfuro de cobre y las reacciones que se muestran en la (Ecuación 30) y la (Ecuación 31) ocurren simultáneamente.

50 $\text{CuS} + 2\text{H}^+ + 1/2\text{O}_2 = \text{Cu}^{2+} + \text{S}^0 + \text{H}_2\text{O}$ (Ecuación 30)



5 En este momento, el compuesto arseniato de cobre se forma sobre la superficie del sulfuro de cobre, de manera que el suministro de oxígeno gaseoso se vuelve insuficiente (Ecuación 30) y la reacción que genera el S⁰ (azufre monoatómico) tal como se muestra en la (Ecuación 30) es posible que continúe. Además, con el avance de la (Ecuación 30) y la (Ecuación 31), se estima que la concentración de ión Cu aumenta localmente y también la concentración de ión hidrógeno (H⁺) disminuye. En este punto, se cree que el sulfuro de cobre que genera la reacción que se muestra en la (Ecuación 32) ocurre simultáneamente con la (Ecuación 30) y la (Ecuación 31) anteriores.



10 La (Ecuación 32) muestra la cristalización del CuS, que es sulfuro de cobre, e indica que se asegura la cristalización del CuS sobre la superficie del sulfuro de cobre como superficie recientemente formada de alta actividad.

Además, los iones hidrógeno (H⁺) generados en la (Ecuación 32) son suministrados a las reacciones que se muestran en la (Ecuación 30) y la (Ecuación 31), y también consumidos en la reacción de disolución del compuesto arseniato de cobre (la reacción inversa de la (Ecuación 29)). Como resultado, se cree que ocurren la adición de iones cobre a la superficie del sulfuro de cobre y la dispersión del ácido arsénico (H₃AsO₄) a la periferia.

15 Obsérvese que en la condición de pH = 0 que se muestra en el Ejemplo Comparativo 5 más abajo, básicamente la reacción que se muestra en la (Ecuación 29) no ocurre y la reacción que se muestra en la (Ecuación 32) no se produce fácilmente, y así se interpreta que la eficiencia de la oxidación cae significativamente.

Ejemplos

(Ejemplo 4)

20 Se prepararon trióxido de diarsénico de grado reactivo (la composición se muestra en la Tabla 21) y sulfuro de cobre de grado reactivo (la composición se muestra en la Tabla 22).

Según se describe más arriba, el sulfuro de cobre puede clasificarse principalmente en dos formas: CuS y Cu₂S, y también existe una composición de Cu₉S₅ en la que una porción del cobre de la celda unitaria del cristal es imperfecta. Cualquiera de estas formas es utilizable, y una mezcla de estas formas es también aplicable.

25 Los resultados de la difracción de rayos X del sulfuro de cobre utilizado en este Ejemplo se muestran en la Fig. 4. Obsérvese que en la Fig. 4, el pico del CuS está representado como Δ, el pico del Cu₂S está representado como *, y el pico del Cu₉S₅ está representado como ♦. A partir de los resultados de difracción de rayos X, se cree que el sulfuro de cobre utilizado en este Ejemplo es la mezcla de CuS, Cu₂S y Cu₉S₅.

Tabla 21

arsénico	azufre	cobre	zinc	plomo	cadmio
(%)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
74,8	1,303	27	11	60	2

30

Tabla 22

cobre	azufre	zinc	plomo	cadmio
(%)	(%)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
71,2	26,1	29	2	1

35 Se utilizó un vaso de precipitados de 1 litro como recipiente de reacción, se utilizaron una pala de turbina de 2 etapas y 4 placas desviadoras de 700 rpm como dispositivo de mezcla, y se efectuó la inyección de gas inyectando oxígeno gaseoso utilizando un tubo de vidrio desde la parte inferior del vaso (la oxidación se realizó en una mezcla gas-líquido con agitación energética).

40 Se introdujeron 50 g de trióxido de diarsénico y 48 g de sulfuro de cobre en el recipiente de reacción, se añadieron 800 cc de agua pura para reempastar, y la solución se calentó hasta 80°C. Después, se inició el mezclado de la solución utilizando el dispositivo de mezcla, y además se inició la inyección de oxígeno gaseoso desde la parte inferior del recipiente de reacción a 400 cc/min, para oxidar el arsénico trivalente. Obsérvese que el pH de la

solución inmediatamente antes del comienzo de la inyección de oxígeno gaseoso era 3,09 (a 80°C).

La mezcla de la solución y la inyección de oxígeno gaseoso se continuaron durante 90 minutos para oxidar el arsénico trivalente. La temperatura, pH, potencial rédox, cantidad de iones cobre, cantidad de arsénico trivalente y cantidad de arsénico pentavalente de la solución se midieron cada 30 minutos. Los resultados de las mediciones se muestran en la Tabla 23. Obsérvese que el potencial rédox es el valor respecto del electrodo de referencia de Ag/AgCl.

5

Tabla 23

Tiempo transcurrido (minutos)	30	60	90
Temperatura	79	79	79
pH	2,13	1,88	1,84
Potencial rédox (mV)	298	327	383
Cu ²⁺ (g/l)	1,8	4,0	5,6
Arsénico trivalente	29,2	8,3	0,2
Arsénico pentavalente	13,9	33,2	40,7
Tasa de oxidación (%)	32,3	80,0	99,5

10

Después de la oxidación del arsénico trivalente se continuó durante 90 minutos, se filtró la solución, el catalizador recuperado como residuo se lavó con agua, y se llevó a cabo el análisis del grado y difracción de rayos X del catalizador. Los resultados del análisis de la composición y los resultados de difracción de rayos X del catalizador después de la reacción se muestran en la Tabla 24 y la Fig. 5, respectivamente. En la Fig. 5, el pico del Cu está representado por Δ, y el pico del compuesto pentavalente de arsénico y cobre está representado por o.

Tabla 24

cobre	azufre	arsénico
(%)	(%)	(%)
54,2	22,6	10,5

15

A partir de la Tabla 23, la Tabla 24 y la Fig. 5, puede entenderse que el sulfuro de cobre, los iones cobre y un compuesto pentavalente de arsénico y cobre (arseniato de cobre) coexisten en el sistema de reacción de acuerdo con el Ejemplo 4.

20

Además, puede entenderse que la velocidad de oxidación y el grado de oxidación del arsénico trivalente son elevados en el Ejemplo 2. En particular, se confirmó que el grado de oxidación del 99% o más ya había sido alcanzado en el punto de 90 minutos después del comienzo de la reacción de oxidación.

(Ejemplo 5)

Se llevaron a cabo las mismas operaciones y mediciones que en el Ejemplo 4 excepto que la cantidad de sulfuro de cobre introducida en el recipiente de reacción fue de 24 g, que es la mitad.

25

Obsérvese que el pH de la solución inmediatamente antes del inicio de la inyección de oxígeno gaseoso era 2,96 (a 80°C).

30

Los resultados de la medición de la temperatura, pH, potencial rédox, cantidad de iones cobre, cantidad de arsénico trivalente y cantidad de arsénico pentavalente de la solución cada 30 minutos se muestran en la Tabla 25, y los resultados del análisis de la composición del catalizador recuperado como residuo y lavado con agua se muestran en la Tabla 26.

Tabla 25

Tiempo transcurrido (minutos)	30	60	90	120
Temperatura (°C)	79	80	80	80
pH	2,17	1,88	1,80	1,79
Potencial rédox (mV)	301	317	336	384
Cu ²⁺ (g/l)	1,1	2,1	3,1	4,5
Arsénico trivalente (g/l)	32,6	21,3	7,4	0,3
Arsénico pentavalente (g/l)	11,4	24,1	38,0	45,6
Tasa de oxidación (%)	25,9	53,1	83,7	99,4

Tabla 26

cobre	azufre	arsénico
(%)	(%)	(%)
63,4	29,4	2,3

5

En el Ejemplo 5, la cantidad aditiva de CuS se reduce a la mitad del Ejemplo 4, para examinar los efectos de esta reducción a la mitad.

10 Como resultado, la velocidad de oxidación del arsénico trivalente se redujo un poco en comparación con el Ejemplo 4, pero la capacidad de oxidación se mantuvo suficientemente, y se observó la oxidación del 99% o más en el punto de 120 minutos después del inicio de la reacción de oxidación. Como ocurrió con el Ejemplo 4, la capacidad y velocidad de oxidación del arsénico trivalente pueden considerarse ambas favorables para el uso práctico.

(Ejemplo 4)

15 Este Ejemplo es similar al Ejemplo 4, pero además se introdujeron 16 g de sulfato de cobre de grado reactivo (CuSO₄ · 5H₂O) en el recipiente de reacción. La cantidad de sulfato de cobre introducida es equivalente a 5 g/l como iones cobre. Este Ejemplo se refiere al caso de incrementar la concentración de iones cobre respecto de la etapa inicial de la reacción.

Obsérvese que el pH de la solución inmediatamente antes del inicio de la inyección de oxígeno gaseoso era 2,98 (a 80°C).

20 Los resultados de la medición de la temperatura, pH, potencial rédox, cantidad de iones cobre, cantidad de arsénico trivalente y cantidad de arsénico pentavalente de la solución cada 30 minutos se muestran en la Tabla 27.

En este Ejemplo, la inyección de oxígeno gaseoso finalizó a los 120 minutos cuando la reacción finalizó. Después de esto, se añadió una solución de NaOH de concentración 500 g/l para neutralizar la solución hasta pH = 3,5, los iones cobre existentes en la solución se cristalizaron como compuesto de arsénico pentavalente, y después se llevó a cabo la operación de filtrado. Obsérvese que la cantidad aditiva de la solución de NaOH fue de 40 cc.

25 La concentración total de arsénico en el filtrado obtenido como resultado de la operación de filtración fue de 29,6 g/l, mientras que la concentración de cobre fue de 80 mg/l. De ese modo, se observó la reducción de la concentración asociada con la formación del compuesto arseniato de cobre.

30 Por otra parte, el residuo recuperado como resultado de la operación de filtrado fue de 165 g húmedos. La extracción de 5 g húmedos de este residuo y la medición del contenido de humedad produjeron los resultados que indicaron un contenido de humedad = 59,9%. Además, 5 g húmedos del residuo se lavaron con agua y se analizó el

contenido. Los resultados del análisis del contenido del residuo recuperado se muestran en la Tabla 28.

Tabla 27

Tiempo transcurrido (minutos)	30	60	90	120
Temperatura (°C)	79	79	80	80
pH	1,84	1,86	1,90	1,79
Potencial rédox (mV)	299	321	356	386
Cu ²⁺ (g/l)	6,1	8,0	10,1	10,9
Arsénico trivalente (g/l)	34,7	17,0	0,7	0,2
Arsénico pentavalente (g/l)	7,9	27,9	42,8	41,0
Tasa de oxidación (%)	18,5	62,2	98,5	99,5

Tabla 28

cobre	azufre	arsénico
(%)	(%)	(%)
47,5	12,1	19,7

5

Este Ejemplo 6 incrementa la concentración de iones Cu respecto de la etapa inicial de la reacción del Ejemplo 4. A partir de los resultados de la Tabla 27, puede entenderse también que la reacción se completó con una alta tasa de oxidación en el Ejemplo 4.

10

Por otra parte, en el Ejemplo 6, la velocidad de oxidación disminuyó un poco en comparación con el Ejemplo 4. Esto indica que la concentración de iones cobre en el sistema de reacción no necesita ser incrementada más que lo necesario. Puede juzgarse que la concentración de iones cobre suficiente en el sistema de reacción es de aproximadamente 1 a 5 g/l.

15

Además, al utilizar sulfuro de cobre inmediatamente después de ser producido por reacción de sulfuración en húmedo, este sulfuro de cobre tiene un comportamiento de escasa solubilidad. En vista de esto, al utilizar sulfuro de cobre inmediatamente después de ser producido por la reacción de sulfuración en húmedo, es efectiva la adición de iones cobre al sistema de reacción.

20

Además, el Ejemplo 6 recupera los iones cobre añadidos como compuesto pentavalente de arsénico y cobre mediante la neutralización. El método para recuperar los iones cobre no se limita al método de recuperación como compuesto de arsénico pentavalente y cobre, y, en cambio, puede ser un método para añadir un agente que reaccione con iones cobre y forme sulfuro de cobre, tal como azufre monatómico o ZnS.

(Ejemplo 7)

Se prepararon 50 g de trióxido de diarsénico de grado reactivo.

25

Se introdujeron el residuo recuperado completo del Ejemplo 6 (excepto 10 g húmedos utilizados para la muestra de medición en el Ejemplo 6) y 50 g de trióxido de diarsénico en el recipiente de reacción, y se añadieron 707 cc de agua pura para reempastar, para que el contenido de humedad en la pasta sea de 800 cc. Esta pasta se calentó hasta 80°C, y después se comenzó a inyectar oxígeno gaseoso desde la parte inferior del recipiente de reacción a razón de 400 cc/min.

Obsérvese que el pH de la solución inmediatamente antes del inicio de la inyección de oxígeno gaseoso era 3,03 (a 79°C).

30

Los resultados de medición de la temperatura, pH, potencial rédox, cantidad de iones cobre, cantidad de arsénico

trivalente y cantidad de arsénico pentavalente de la solución cada 30 minutos se muestran en la Tabla 29.

Tabla 29

Tiempo transcurrido (minutos)	30	60	90
Temperatura (°C)	80	80	79
pH	2,20	1,90	1,83
Potencial rédox (mV)	294	349	382
Cu ²⁺ (g/l)	2,2	3,2	4,7
Arsénico trivalente (g/l)	24,2	2,4	0,2
Arsénico pentavalente (g/l)	24,4	48,5	52,3
Tasa de oxidación (%)	50,2	95,3	99,6

- 5 Después de la reacción durante 90 minutos, se finalizó la inyección de oxígeno gaseoso, se añadió una solución de NaOH de concentración 500 g/l para neutralizar la solución hasta pH = 3,0, y después se filtró la solución. Obsérvese que la cantidad de solución de NaOH utilizada fue de 36 cc.

La concentración total de arsénico en el filtrado obtenido fue de 44,8 g/l, mientras que la concentración de Cu fue de 210 mg/l. De ese modo, se observó una recuperación de la concentración de arsénico aproximadamente equivalente a la concentración de la composición.

- 10 Por otra parte, el residuo recuperado fue de 122 g húmedos. La extracción de 5 g húmedos de este residuo y la medición del contenido de humedad produjeron el resultado de un contenido de humedad = 48,9%. Además, 5 g húmedos del residuo se lavaron con agua y se analizó la composición. Los resultados del análisis de la composición del catalizador recuperado como residuo se muestran en la Tabla 21.

Tabla 30

cobre	azufre	arsénico
(%)	(%)	(%)
44,4	10,6	21,8

- 15 Este Ejemplo 7 exhibió la más alta eficiencia de oxidación y la más alta velocidad de oxidación, entre los Ejemplos 4 a 8. Específicamente, la oxidación del 95% ya se observó en el punto de 60 minutos desde el comienzo de la reacción, y el grado de oxidación del 99,6%, que es aproximadamente 100%, se observó en el punto de 90 minutos desde el comienzo de la reacción.

- 20 El catalizador de acuerdo con este Ejemplo 7 es también el catalizador ternario de sulfuro de cobre, iones cobre y un compuesto de arseniato de cobre (compuesto pentavalente de arsénico y cobre). El catalizador de acuerdo con este Ejemplo 7 especialmente tiene una alta relación de contenido del compuesto arseniato de cobre (compuesto pentavalente de arsénico y cobre) en comparación con el Ejemplo 4 y el Ejemplo 5. Esta alta relación de contenido del compuesto de arseniato de cobre se considera que contribuye con una mejora en el desempeño de la oxidación.
- 25 En otras palabras, según se describe en el "Modelo de reacción de oxidación" este fenómeno de contribución demuestra que la formación y presencia del compuesto arseniato de cobre se refiere a la generación de la superficie de CuS formada recientemente de alta actividad.

(Ejemplo 8)

- 30 Se realizaron las mismas operaciones que en el Ejemplo 5 excepto que el pH inmediatamente antes del inicio de la inyección de oxígeno gaseoso se ajustó a 1,0 (a 80°C) añadiendo ácido sulfúrico concentrado a la pasta.

Los resultados de medición de la temperatura, pH, potencial rédox, cantidad de iones cobre, cantidad de arsénico trivalente y cantidad de arsénico pentavalente de la solución cada 30 minutos se muestran en la Tabla 31. Además,

la composición del catalizador después de la reacción (lavado con agua) se muestra en la Tabla 32.

Tabla 31

Tiempo transcurrido (minutos)	30	60	90	120
Temperatura (°C)	81	79	80	79
pH	1,22	1,15	1,15	1,13
Potencial rédox (mV)	363	371	375	380
Cu ²⁺ (g/l)	4,8	5,2	5,7	6,3
Arsénico trivalente (g/l)	33,6	24,4	17,6	12,8
Arsénico pentavalente (g/l)	10,9	21,2	28,2	33,4
Tasa de oxidación (%)	24,5	46,5	61,6	72,3

Tabla 32

cobre	azufre	arsénico
(%)	(%)	(%)
66,0	31,1	0,6

5

Este Ejemplo 8 es similar al Ejemplo 5 en la cantidad de sulfuro de cobre añadido, pero el pH de la solución inmediatamente antes del inicio de la oxidación se ajustó a 1.

10 Como resultado, la capacidad de oxidación disminuyó en comparación con el Ejemplo 5, y el grado de oxidación fue del 72% en el punto de 120 minutos. Aunque la reacción necesita realizarse durante un largo período de tiempo para alcanzar el grado de oxidación del 100%, la propia capacidad de oxidación es suficiente.

El motivo de la reducción de la velocidad de oxidación anterior puede atribuirse al hecho de que el sulfuro de cobre coexistente se redujo significativamente. Además, cuando el pH de la solución es 1, la proporción de disolución del sulfuro de cobre aumenta, de manera que la cantidad de sulfuro de cobre recuperado sin disolver (cantidad de reciclado) disminuye, lo que también es desfavorable en términos de costos.

15 En vista de lo anterior, se cree que es preferente iniciar la reacción fijando el pH de la solución en no menos de 2 y finalizar la reacción de oxidación con un pH no menor que 1, en términos de asegurar la reactividad y la cantidad recuperada de CuS.

(Ejemplo Comparativo 2)

20 La misma operación que en el Ejemplo 9 se llevó a cabo excepto que se introdujeron 50 g de trióxido de diarsénico de grado reactivo solo en el recipiente de reacción y se añadieron 800 cc de agua pura para reempastar.

Obsérvese que el pH de la solución inmediatamente antes del inicio de la inyección de oxígeno gaseoso era 2,80 (a 80°C).

La temperatura, pH, potencial rédox, cantidad de iones cobre, cantidad de arsénico trivalente y cantidad de arsénico pentavalente de la solución se midieron cada 30 minutos. Los resultados de la medición se muestran en la Tabla 33.

25

Tabla 33

Tiempo transcurrido (minutos)	30	60	90
Temperatura (°C)	80	79	80
pH	2,71	2,68	2,67
Potencial rédox (mV)	378	373	370
Cu ²⁺ (g/l)	<0,1	<0,1	<0,1
Arsénico trivalente (g/l)	42,0	44,0	45,5
Arsénico pentavalente (g/l)	0	0,1	0,4
Tasa de oxidación (%)	0	0,2	0,9

En este Ejemplo Comparativo 2, se observó que la oxidación del arsénico trivalente se produjo en escasa proporción.

5 (Ejemplo Comparativo 3)

Se llevó a cabo la misma operación que en el Ejemplo 4 excepto que se introdujeron 50 g de trióxido de diarsénico de grado reactivo y 16 g de sulfato de cobre de grado reactivo ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) en el recipiente de reacción y se añadieron 800 cc de agua pura para reempastar.

10 Obsérvese que el pH de la solución inmediatamente antes del inicio de la inyección de oxígeno gaseoso era 3,33 (a 80°C).

La temperatura, pH, potencial rédox, cantidad de iones cobre, cantidad de arsénico trivalente y cantidad de arsénico pentavalente de la solución se midieron cada 30 minutos. Los resultados de la medición se muestran en la Tabla 34.

Tabla 34

Tiempo transcurrido (minutos)	30	60	90
Temperatura (°C)	81	79	80
pH	3,22	3,16	3,10
Potencial rédox (mV)	373	378	382
Cu ²⁺ (g/l)	5,3	5,5	5,7
Arsénico trivalente (g/l)	40,3	43,6	45,3
Arsénico pentavalente (g/l)	0,5	0,9	1,3
Tasa de oxidación (%)	1,2	2,0	2,8

15 En el Ejemplo Comparativo 3, aunque se observó avance de la oxidación en comparación con el Ejemplo Comparativo 2, el grado de avance fue sin embargo pequeño.

(Ejemplo Comparativo 4)

Se llevó a cabo la misma operación que en el Ejemplo 4 excepto que se introdujeron 50 g de trióxido de diarsénico de grado reactivo y 32 g de sulfato de cobre de grado reactivo ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (10 g/l como iones cobre) en el

recipiente de reacción y se añadieron 800 cc de agua pura para reempastar. Obsérvese que el pH de la solución inmediatamente antes del inicio de la inyección de oxígeno gaseoso era 3,45 (a 80°C).

La temperatura, pH, potencial rédox, cantidad de iones cobre, cantidad de arsénico trivalente y cantidad de arsénico pentavalente de la solución se midieron cada 30 minutos. Los resultados de la medición se muestran en la Tabla 35.

5

Tabla 35

Tiempo transcurrido (minutos)	30	60	90
Temperatura (°C)	79	81	79
pH	3,29	3,20	3,25
Potencial rédox (mV)	369	372	378
Cu ²⁺ (g/l)	10,7	10,6	10,8
Arsénico trivalente (g/l)	39,5	42,5	43,4
Arsénico pentavalente (g/l)	2,5	3,0	3,5
Tasa de oxidación (%)	6,0	6,6	7,4

10

En este Ejemplo Comparativo 4, se observó avance de la oxidación como resultado del incremento de la concentración de iones Cu en la solución. Sin embargo, el grado de avance de la oxidación aun fue pequeño, y se cree que se necesita otra adición de iones cobre. En consecuencia, el Ejemplo Comparativo 6 no es apropiado para el uso práctico.

(Ejemplo Comparativo 5)

15

Se llevó a cabo la misma operación que en el Ejemplo 4 excepto que se introdujeron 50 g de trióxido de diarsénico de grado reactivo, 48 g de sulfuro de cobre de grado reactivo (CuS), y 20 g de azufre en polvo en el recipiente de reacción y se añadieron 800 cc de agua pura para reempastar.

Obsérvese que el pH de la solución inmediatamente antes del inicio de la inyección de oxígeno gaseoso era 2,67 (a 80°C).

La temperatura, pH, potencial rédox, cantidad de iones cobre, cantidad de arsénico trivalente y cantidad de arsénico pentavalente de la solución se midieron cada 30 minutos. Los resultados de la medición se muestran en la Tabla 36.

20

Tabla 36

Tiempo transcurrido (minutos)	30	60	90
Temperatura (°C)	79	79	81
pH	1,75	1,65	1,63
Potencial rédox (mV)	340	341	343
Cu ²⁺ (g/l)	<0,1	<0,1	<0,1
Arsénico trivalente (g/l)	35,2	35,3	35,4
Arsénico pentavalente (g/l)	10,4	10,7	10,9
Tasa de oxidación (%)	22,8	23,3	23,5

Después de la finalización de la reacción, se filtró la solución, el residuo obtenido se lavó con agua, y se llevó a cabo el análisis de la composición y la difracción de rayos X. La composición del catalizador después de la reacción (lavado con agua) se muestra en la Tabla 37, y los resultados de difracción de rayos X se muestran en la Fig. 6.

5 En la Fig. 6, el pico del CuS está representado por Δ , y el pico del azufre está representado por \blacksquare .

En el análisis de la composición, se detectó arsénico al 0,1%, pero esto puede considerarse que resultó de la adhesión de solución no lavada.

10 A partir de la Fig. 6 y la Tabla 37, puede entenderse que no hay presencia de iones cobre ni un compuesto pentavalente de arsénico y cobre en este Ejemplo Comparativo 5 con un sistema catalizador único de sulfuro de cobre.

Tabla 37

cobre	azufre	arsénico
(%)	(%)	(%)
49,5	50,0	0,1

15 En este Ejemplo Comparativo 5, se observó avance de la oxidación. Esto indica que el sulfuro de cobre solo tiene una capacidad de oxidación más alta como catalizador que los iones Cu solos utilizados en los Ejemplos Comparativos 3 y 4. Sin embargo, el grado de avance de la oxidación aún no es apropiado en términos del uso práctico.

(Ejemplo Comparativo 6)

Se llevó a cabo la misma operación que en el Ejemplo 4 excepto que se añadió ácido sulfúrico concentrado a la pasta, el pH se ajustó a 0 (a 80°C), y después se comenzó la inyección de oxígeno gaseoso.

20 La temperatura, pH, potencial rédox, cantidad de iones cobre, cantidad de arsénico trivalente y cantidad de arsénico pentavalente de la solución se midieron cada 30 minutos. Los resultados de la medición se muestran en la Tabla 38.

Tabla 38

Tiempo transcurrido (minutos)	30	60	90	120
Temperatura (°C)	80	79	80	80
pH	0,00	0,00	-0,02	-0,04
Potencial rédox (mV)	411	415	412	411
Cu ²⁺ (g/l)	9,7	10,8	11,2	11,5
Arsénico trivalente (g/l)	32,7	31,9	32,6	31,6
Arsénico pentavalente (g/l)	1,7	2,8	3,5	4,8
Tasa de oxidación (%)	4,9	8,0	9,7	13,1

25 Después de la finalización de la reacción, se filtró la solución, el residuo obtenido se lavó con agua, y se realizó el análisis de composición y difracción de rayos X. La composición del catalizador después de la reacción (lavado con agua) se muestra en la Tabla 39, y los resultados de la difracción de rayos X se muestran en la Fig. 7. En la Fig. 7, el pico de CuS está representado por Δ , y el pico de trióxido de diarsénico está representado por \square .

[Tabla 39]

cobre	azufre	arsénico
(%)	(%)	(%)
56,2	28,9	10,6

5 En este Ejemplo Comparativo 6, la oxidación de arsénico no avanzó, y se detectó 10,6% de arsénico aún en el catalizador después de la reacción. Además, debido a que el trióxido de diarsénico fue reconocido a partir de los resultados de la difracción de rayos X según se muestra en la Fig. 7, puede entenderse que el trióxido de diarsénico quedó sin disolver aún después de la reacción de oxidación.

10 Se cree que esto se debe a que la solubilidad del trióxido de diarsénico disminuyó debido a que la reacción de oxidación se comenzó en la solución acidificada de sulfúrico con un pH de 0, y también porque el arsénico trivalente eluído en la solución queda sin oxidarse a arsénico pentavalente de alta solubilidad y por ello la concentración de arsénico trivalente en la solución no disminuyó y una porción del trióxido de diarsénico quedó sin disolver.

15 Los resultados de este Ejemplo Comparativo 6 indican que, al iniciar la reacción de oxidación del arsénico en una condición en la que el pH es 0 que no permite la formación de sulfuro de cobre, las sustancias que sirven como catalizadores son el sistema binario de sulfuro de cobre e iones cobre, lo que da lugar a una caída significativa de la capacidad de oxidación. Esto demuestra que la reacción de oxidación de arsénico preferentemente se inicia en condiciones en las que el pH no sea menor que 1.

La Fig. 1 es un diagrama de flujo que muestra el método de procesamiento de arsénico de la presente invención.

La Fig. 2 es un diagrama que muestra los resultados de difracción de rayos X de cristales de escorodita de acuerdo con una primera realización.

La Fig. 3 es un diagrama de flujo de acuerdo con una realización (segunda realización).

20 La Fig. 4 muestra los resultados de difracción de rayos X del sulfuro de cobre en el Ejemplo 4.

La Fig. 5 muestra los resultados de difracción de rayos X del residuo en el Ejemplo 4.

La Fig. 6 muestra los resultados de difracción de rayos X del residuo en el Ejemplo Comparativo 5.

La Fig. 7 muestra los resultados de difracción de rayos X del residuo en el Ejemplo Comparativo 6.

REIVINDICACIONES

1. Un método de procesamiento de arsénico, que comprende:
una primera etapa de lixiviación de arsénico a partir de un intermediario de fundición no ferroso que contiene arsénico, manteniendo al mismo tiempo un pH en un intervalo de 4,0 a 6,5;
- 5 una segunda etapa de lixiviación de arsénico permitiendo al mismo tiempo que el pH cambie, sin mantener el pH;
una tercera etapa para oxidar arsénico trivalente a arsénico pentavalente, mediante la adición de un agente oxidante a una solución de lixiviación formada en la segunda etapa; y
una cuarta etapa para convertir arsénico en una solución ajustada formada en la tercera etapa en cristales de escorodita, en el que
- 10 la primera etapa comprende formar una suspensión a partir de un intermediario de fundición no ferroso, y llevar a cabo la lixiviación manteniendo al mismo tiempo el pH en el intervalo de 4,0 a 6,5 mediante la adición de hidróxido de sodio a una temperatura de 50°C o mayor, inyectando al mismo tiempo aire, oxígeno o una mezcla gaseosa de aire y oxígeno, y
- 15 la segunda etapa comprende interrumpir el mantenimiento del pH en un punto en el que el arsénico contenido en el intermediario de fundición no ferroso es lixiviado en un intervalo de 50% a 90%, continuar la lixiviación mientras se mantiene la inyección de aire, oxígeno o una mezcla gaseosa de aire y oxígeno, y finalizar la reacción en un punto en el que el pH disminuye a 4 o menos.
2. El método de procesamiento de arsénico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el arsénico contenido en el intermediario de fundición no ferroso está en un sulfuro.
- 20 3. El método de procesamiento de arsénico de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que
la segunda etapa comprende interrumpir el mantenimiento del pH en un punto en el que el arsénico contenido en el intermediario de fundición no ferroso es lixiviado en un intervalo de 50% a 90%, continuar la lixiviación mientras se mantiene la inyección de aire, oxígeno o una mezcla gaseosa de aire y oxígeno, interrumpir la inyección en un punto en el que el pH disminuye a 4 o menos, y además realizar el mezclado durante 10 minutos o más antes de la finalización.
- 25 4. El método de procesamiento de arsénico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3,
en el que dicha tercera etapa comprende una etapa de ajuste de líquido para añadir peróxido de hidrógeno a la solución de lixiviación a una temperatura de 40°C o mayor para oxidar el arsénico trivalente a arsénico pentavalente, y después poner en contacto la solución reaccionada con cobre metálico para eliminar el peróxido de hidrógeno residual.
- 30 5. El método de procesamiento de arsénico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4,
en el que dicha cuarta etapa comprende una etapa de cristalización para añadir y disolver sal ferrosa (Fe²⁺) en la solución ajustada, y provocar la reacción de oxidación.
6. El método de procesamiento de arsénico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5,
en el que la oxidación se realiza en un intervalo de pH de entre 1 y menor que 1.
- 35 7. El método de procesamiento de arsénico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6,
en el que la reacción de oxidación se realiza a una temperatura de 50°C o mayor.
8. El método de procesamiento de arsénico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7,
en el que la reacción de oxidación es inyectando aire, oxígeno o una mezcla gaseosa de aire y oxígeno.

FIG 1

INTERMEDIARIO DE FUNDICIÓN NO FERROSO QUE CONTIENE ARSÉNICO (1)

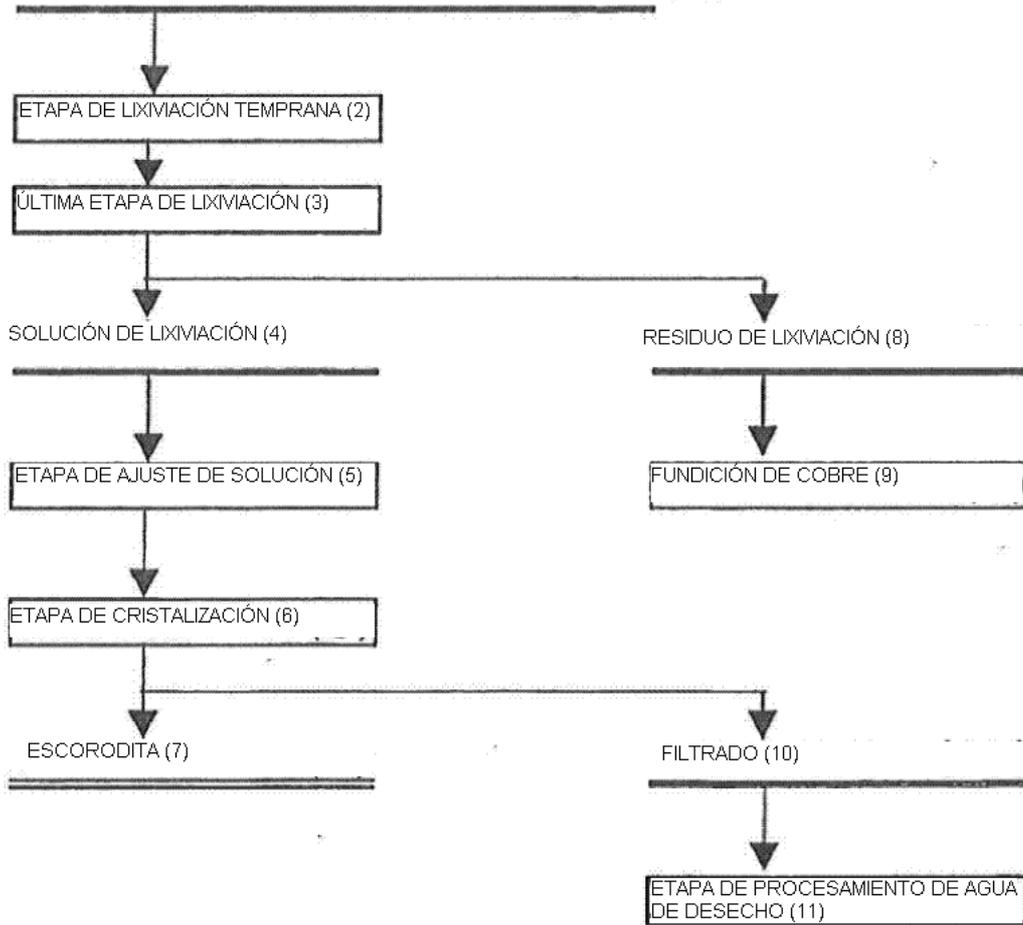


FIG. 2

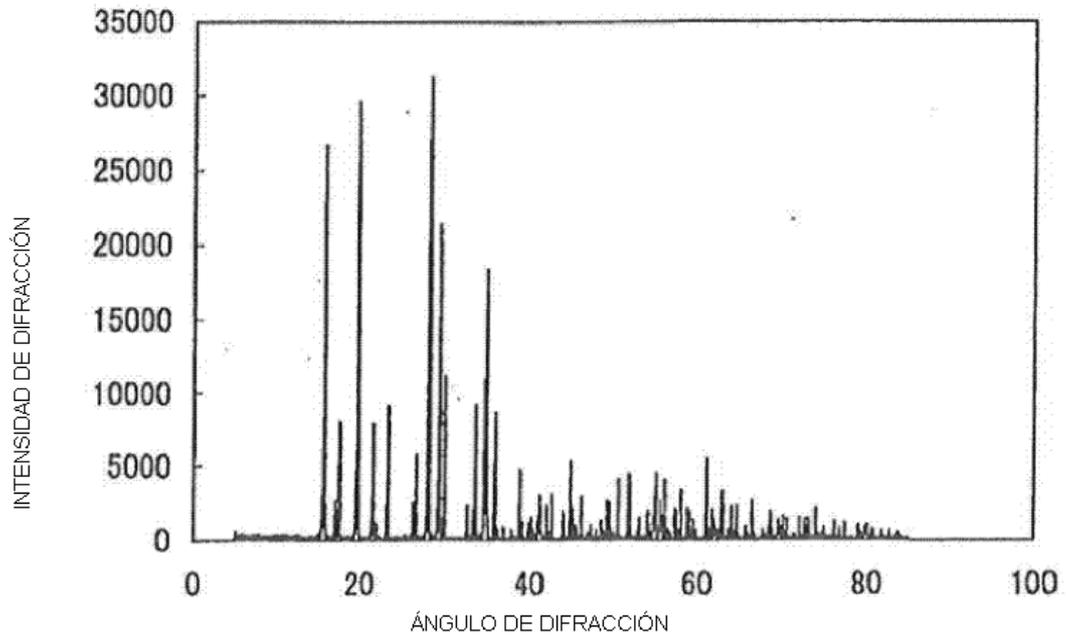


FIG. 3

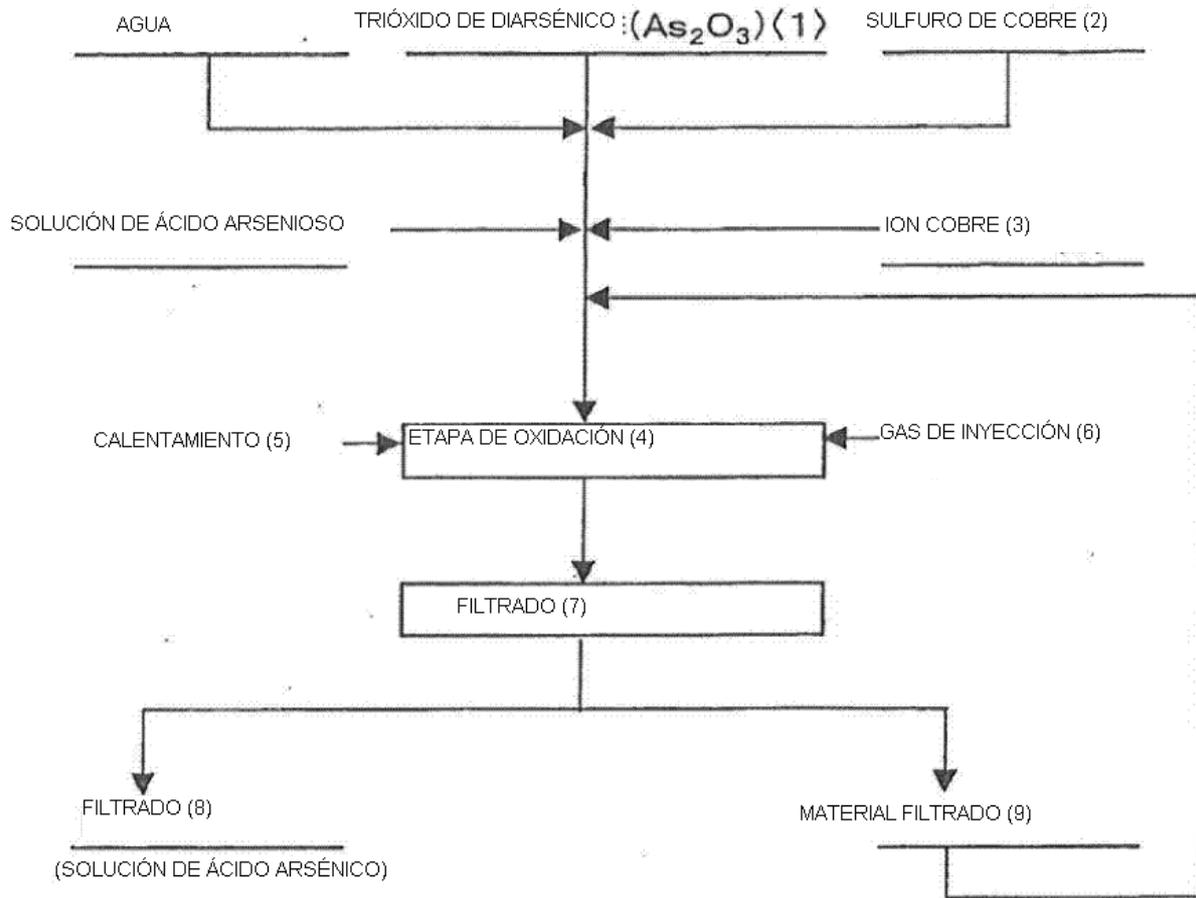


FIG.4

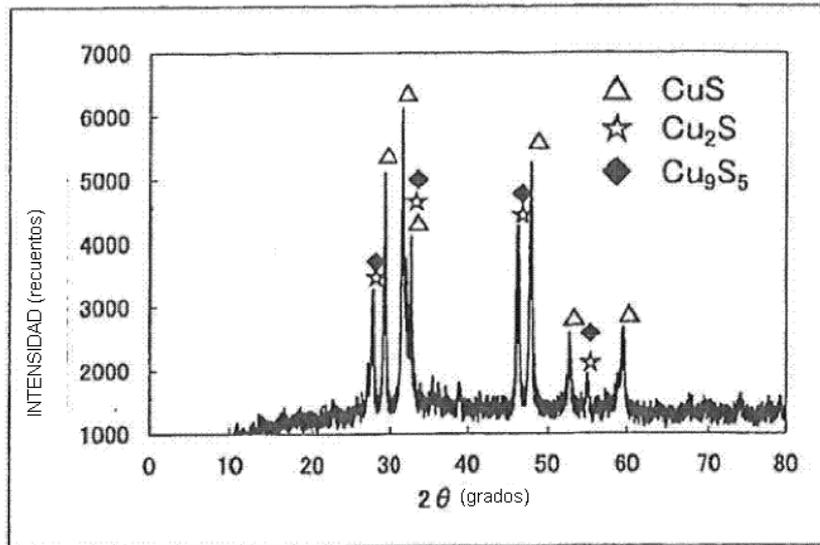


FIG.5

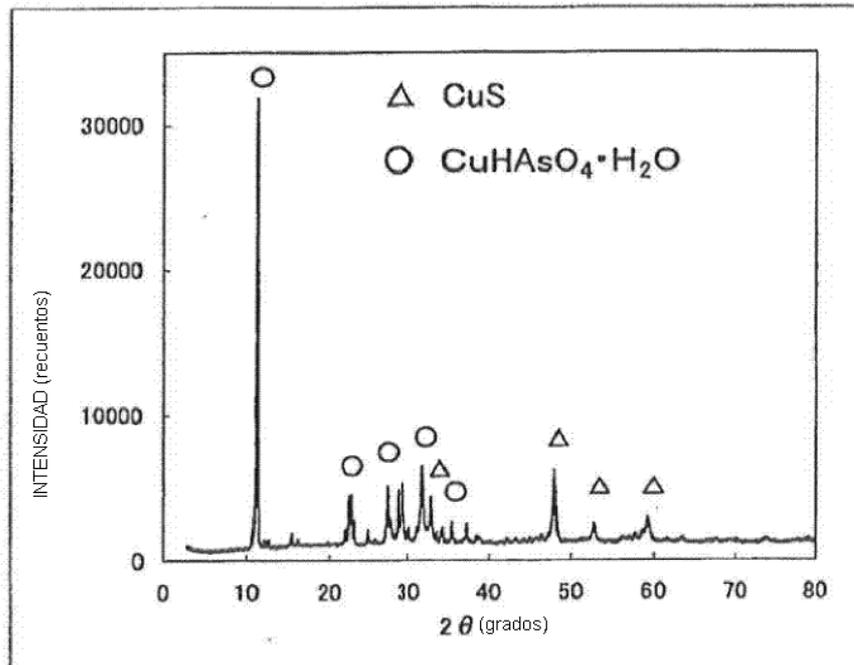


FIG.6

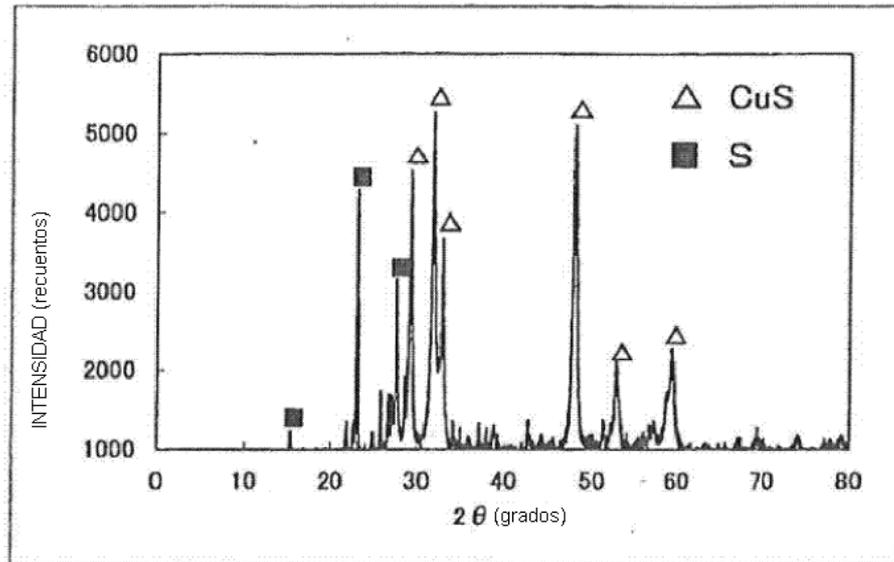


FIG.7

