

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 384 593**

51 Int. Cl.:
C01G 49/00 (2006.01)
C01G 28/00 (2006.01)
C02F 1/62 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08792799 .2**
96 Fecha de presentación: **22.08.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2192089**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.06.2010**

54 Título: **Polvo de arseniato férrico**

30 Prioridad:
24.08.2007 JP 2007218855

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
09.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
09.07.2012

73 Titular/es:
DOWA METALS & MINING CO., LTD.
14-1, SOTOKANDA 4-CHOME
CHIYODA-KU TOKYO 101-8617, JP y
TOHOKU UNIVERSITY

72 Inventor/es:
FUJITA, Tetsuo;
NAKAMURA, Takashi;
SUZUKI, Shigeru y
SHINODA, Kozo

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

ES 2 384 593 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

Polvo de arseniato férrico.

Campo técnico

5 La presente invención se refiere generalmente a un polvo de arseniato de hierro. Más específicamente, la invención se refiere a un polvo de arseniato de hierro producido a partir de una disolución que contiene arsénico de alta pureza y alta concentración, tal como una disolución que contiene arsénico obtenida tratando una sustancia que contiene arsénico que contiene diversos elementos además de arsénico, tales como productos intermedios en procedimientos de fundición o refinado de metal no ferroso.

Fundamento de la técnica

10 Diversos productos intermedios y materiales de partida producidos en procedimientos de fundición o refinado de metal no ferroso contienen elementos desfavorables, tales como arsénico, aunque contienen metales valiosos.

15 Como un método convencional para la lixiviación, separación y recuperación de arsénico a partir de productos intermedios que contienen arsénico en procedimientos de fundición o refinado, se ha propuesto un método para separar arsénico a partir de un producto intermedio que contiene arsénico mediante una reacción en húmedo para recuperar una disolución que contiene arsénico (véase, por ejemplo, la Publicación de Patente Japonesa núm. 61-24329). También se ha propuesto un método para eliminar y fijar arsénico, que existe en una disolución de arseniato de hierro, como un compuesto cristalino estable de hierro y arsénico, que no eluye o libera metales (véase, por ejemplo, Patente Japonesa Abierta a Inspección Pública núm. 11-277075). Además, se ha propuesto un método para añadir al menos una de una disolución de hierro (II) y una disolución de hierro (III) a una disolución que contiene arsénico para permitir una reacción para formar Escorodita ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), llevar a cabo una separación sólido-líquido para recuperar la Escorodita, que contiene metales no ferrosos que incluyen cobre, añadir agua a la Escorodita obtenida, que contiene los metales no ferrosos que incluyen cobre, llevar a cabo el repulpado para disolver los metales no ferrosos que incluyen cobre, que están contenidos en la Escorodita, en la disolución, separar los metales no ferrosos que incluyen cobre a partir de la Escorodita (véase, por ejemplo, la Patente Japonesa Abierta a Inspección Pública núm. 2000-219920). Además, se ha propuesto un método para lixiviar arsénico a partir de un conducto de escoria que contiene arsénico con una disolución ácida, mezclar la disolución que contiene arsénico lixiviado con una disolución ácida acuosa que contiene iones de hierro para precipitar arseniato férrico amorfo (FeAsO_4), calentar la disolución mezclada, cristalizar el arseniato férrico amorfo, filtrar la disolución mezclada, eliminar el arseniato férrico cristalizado (véase, por ejemplo, Patente Japonesa Abierta a Inspección Pública núm. 2005-151123).

25 La Publicación de Patente Japonesa núm. 61-24329 ha propuesto el método para recuperar una disolución que contiene arsénico, aunque no propone un método para fijar la disolución que contiene arsénico recuperado como una sustancia estable que no eluye metales. Además, se desea formar un compuesto de hierro y arsénico que es más estable y es más difícil que eluya metales que los compuestos convencionales de hierro y arsénico producidos por los métodos propuestos en las Patentes Japonesas Abiertas a Inspección Pública núms. 11-277075, 2000-219920 y 2005-161123. Particularmente, hay un problema en que tarda mucho tiempo llevar a cabo el método propuesto en la Patente Japonesa Abierta a Inspección Pública núm. 2005-161123, ya que se cristaliza el arseniato de hierro amorfo después de precipitarse el arseniato de hierro amorfo.

Descripción de la invención

40 Es, por lo tanto, un objeto de la presente invención eliminar los problemas convencionales mencionados anteriormente y proporcionar un polvo de arseniato de hierro que se produce a partir de una disolución que contiene arsénico y que tiene una concentración muy baja de arsénico eluido o liberado a partir del polvo.

45 Para conseguir el objeto mencionado anteriormente, los inventores han estudiado de forma diligente y encontrado que la concentración de arsénico eluido o liberado a partir de un polvo de arseniato de hierro es muy baja si el polvo de arseniato de hierro tiene una estructura cristalina de sistema rómbico y tiene constantes reticulares de $a = 0,8950$ a $0,8956$ nm, $b = 1,0321$ a $1,0326$ nm y $c = 1,0042$ a $1,0050$ nm a temperaturas ambiente y presión atmosférica. Así, los inventores han hecho la presente invención.

50 Esto es, un polvo de arseniato de hierro según la presente invención tiene una estructura cristalina de sistema rómbico y tiene constantes reticulares de $a = 0,8950$ a $0,8956$ nm, $b = 1,0321$ a $1,0326$ nm y $c = 1,0042$ a $1,0050$ nm a temperaturas ambiente y presión atmosférica. El polvo de arseniato de hierro es preferiblemente un polvo de dihidrato de arseniato de hierro.

55 Según la presente invención, es posible producir un polvo de arseniato de hierro a partir de una disolución que contiene arsénico, siendo la concentración de arsénico eluido o liberado a partir del polvo de arseniato de hierro producido muy baja. En particular, es posible producir un polvo de arseniato de hierro, siendo la concentración de arsénico eluido o liberado a partir del polvo más baja que $0,3$ mg/L, que es un valor de referencia de concentración de arsénico eluido o liberado.

Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 es un dibujo de procedimiento que muestra de forma esquemática un método para producir la realización preferida de un polvo de arseniato de hierro según la presente invención.

5 Mejor Modo para Llevar a Cabo la Invención

La realización preferida de un polvo de arseniato de hierro según la presente invención tiene una estructura cristalina de sistema rómbico y tiene constantes reticulares de $a = 0,8950$ a $0,8956$ nm, $b = 1,0321$ a $1,0326$ nm y $c = 1,0042$ a $1,0050$ nm a temperaturas ambiente y presión atmosférica. El polvo de arseniato de hierro es preferiblemente un polvo de dihidrato de arseniato de hierro.

10 Por ejemplo, como se muestra en la FIG. 1, dicho polvo de arseniato de hierro puede producirse mediante un método que comprende las etapas de: añadir iones ferrosos a una disolución que contiene arsénico para provocar que la relación molar (Fe/As) de hierro a arsénico en la disolución no sea menor que 1; añadir un agente oxidante a la disolución; calentar la disolución a una temperatura de no menos que 70°C mientras se agita la disolución, para permitir una reacción; y después, llevar a cabo una separación sólido-líquido para lavar la parte sólida obtenida.

15 Si la concentración de As es baja en la disolución que contiene arsénico, tiende a ser difícil aumentar el tamaño de grano del compuesto de Fe y As durante el crecimiento del compuesto después de la deposición del compuesto. Por lo tanto, la concentración de As es preferiblemente 10 g/L o mayor, y más preferiblemente 20 g/L o mayor. Además, el pH de la disolución que contiene arsénico es preferiblemente 2 o inferior.

20 Como fuente de iones ferrosos, se usa preferiblemente $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ soluble. La relación molar (Fe/As) de hierro a arsénico en la disolución es preferiblemente 1 o mayor, y más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 1,5.

25 Como agente oxidante, puede usarse cualquiera de los agentes oxidantes capaces de oxidar Fe^{2+} , y puede usarse gas de oxígeno. Aunque puede usarse aire, la realización de la oxidación del aire es ligeramente menor que la del gas de oxígeno. Por lo tanto, si se usa aire, la realización de la oxidación puede mejorarse usando un catalizador, tal como Cu.

Si la temperatura de reacción es 50°C o mayor, el compuesto de Fe y As puede depositarse. Para disminuir la concentración de As eluido, la temperatura de reacción es preferiblemente 70°C o mayor, y más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 80°C a aproximadamente 95°C .

30 Después de que se analizara el polvo así obtenido por difracción de rayos X, se encontró que el polvo era un polvo de dihidrato de arseniato férrico ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Ejemplos de un polvo de arseniato de hierro según la presente invención se describirán debajo en detalle.

Ejemplo 1

35 Primero, una disolución de arsénico (reactivo producido por Wako Junyaku Kogyo, Co., Ltd.) que tiene una concentración de arsénico (concentración de ión arsénico quincuavalente) de 500 g/L se diluyó con agua pura para preparar una disolución de arsénico que tenía una concentración de arsénico de 10 g/L. Entonces, se diluyó heptahidrato de sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) (reactivo producido por Wako Junyaku Kogyo, Co. Ltd.) con agua pura para preparar una disolución de sulfato ferroso que tenía una concentración de hierro (concentración de ión ferroso) de 11,18 g/L.

40 Después, la disolución de arsénico y la disolución de sulfato ferroso así preparada se mezclan para preparar 0,7 L de una disolución mezclada que tiene una relación molar (Fe/As) de 1,5. La disolución mezclada así preparada se colocó en un vaso de precipitados de cristal de 2 L en el que estaban colocados un disco de turbina doble y cuatro placas deflectoras.

45 Después, mientras la disolución mezclada se agitaba fuertemente rotando el disco de turbina doble a 800 rpm, la disolución se calentó para mantener la temperatura de la misma a 95°C , y el gas de oxígeno que tenía una pureza de 99% se sopló en la disolución a un caudal de 4,0 L/min para permitir a la disolución reaccionar a presión atmosférica durante tres horas mientras se mantenía la temperatura, condiciones de agitación y caudal de gas de oxígeno. Después de que la temperatura de una suspensión mezclada que contenía precipitados obtenida mediante la reacción se redujo a 70°C , se llevó a cabo la filtración para recuperar una parte sólida.

50 Después, se añadió agua pura a la parte sólida recuperada (torta húmeda) para provocar que la densidad de pulpa fuera 100 g/L, y entonces, se llevó a cabo el lavado de repulpado durante una hora mientras se agitaba la disolución rotando el disco de turbina doble a 500 rpm usando las cuatro placas deflectoras. Después, se llevó a cabo la filtración a 30°C para recuperar una parte sólida, y después, la parte sólida recuperada se secó a 60°C durante 18 horas para obtener un polvo.

Se midió la difracción de rayos X de polvo, el contenido en porcentaje de humedad, el tamaño medio de partícula y el área superficial específica del polvo así obtenido. Como resultado, el polvo obtenido tenía un cristal de arseniato de hierro tipo Escorodita que tenía una estructura cristalina de sistema rómbico, y el contenido en porcentaje de humedad fue 12%. El tamaño medio de partícula fue 20,41 μm , y el área superficial específica fue 0,25 m^2/g (método de un punto BET).

Además, se usó un aparato de medida de distribución de tamaño de partícula tipo difracción por láser (LA-500 producido por Horiba Seisakusho, Co., Ltd.) para medir una distribución de tamaño de partícula para obtener un diámetro medio como el tamaño medio de partícula.

En la medida de la difracción de rayos X de polvo, se usó un recipiente de rayos X de relleno usando un blanco de cobre como una fuente de radiación, y se usó un difractómetro de sistema óptico integrado de haz divergente. Además, se cambiaron rayos X de difracción de una muestra a rayos monocromáticos por medio de un monocromador contador de grafito, y se contaron líneas características de CuK . Además, en la determinación de las constantes reticulares del polvo obtenido (polvo de arseniato de hierro), el ajuste de la resolución del patrón de difracción total (R. W. Cheary y A. Coelho "A Fundamental Parameters Approach to X-ray Line-Profile Fitting", J. Appl. Cryst. 25, págs. 109-121 (1992)) se llevó a cabo mediante el método Pawley (G. S. Pawley "Unit-Cell Refinement From Powder Diffraction Scans", J. Appl. Cryst. 14, págs. 357-361 (1981)) en vista de las constantes del mecanismo con el ajuste de función del perfil de los picos de difracción en base a un método de parámetro básico. Además, la estructura cristalina del arseniato de hierro es un sistema rómbico que está indicado por las constantes reticulares a, b y c (unidad: nm). La precisión de las constantes reticulares medidas a, b y c es $\pm 0,0001$ nm que es una precisión suficiente para evaluar las constantes reticulares del arseniato de hierro.

La concentración de arsénico, que está eluido a partir del polvo de arseniato de hierro obtenido, en una disolución acuosa, es un factor importante para evaluar la estabilidad del polvo de arseniato de hierro. En la base del Boletín núm. 13 del Ministerio del Medioambiente de Japón, la concentración de arsénico eluido se evaluó mediante el ensayo del contenido de metal eluido para analizar la concentración de arsénico en una disolución obtenida mediante filtración usando un filtro que tiene un tamaño de poro de 0,45 μm después de mezclar el polvo de arseniato de hierro obtenido con agua de pH 6 en una relación de masas de 1:10 y agitando la mezcla durante seis horas mediante un agitador. En esta evaluación de la concentración de arsénico eluido, se evaluó que la concentración era baja si no era mayor que 0,3 mg/L y que la concentración era alta si era mayor que 0,3 mg/L.

Como resultado, como se muestra en la Tabla 1, en este ejemplo, las constantes reticulares de la estructura cristalina del polvo de arseniato de hierro obtenido fueron a = 0,8951 nm, b = 1,0322 nm y c = 1,0043 nm, y la concentración de arsénico eluido a partir del polvo de arseniato de hierro fue baja.

Tabla 1

	Constante reticular a (nm)	Constante reticular b (nm)	Constante reticular c (nm)	Concentración de arsénico eluido (mg/L)
Ej. 1	0,8951	1,0322	1,0043	0,01
Ej. 2	0,8952	1,0321	1,0047	0,02
Ej. 3	0,8952	1,0322	1,0047	0,02
Ej. 4	0,8953	1,0323	1,0048	0,02
Ej. 5	0,8954	1,0325	1,0048	0,01
Ej. 6	0,8955	1,0324	1,0049	0,01
Comp. 1	0,8943	1,0276	1,0061	0,48
Comp. 2	0,8941	1,0280	1,0059	2,45

Ejemplos 2-4

Los polvos se obtuvieron por el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que una disolución mezclada obtenida mezclando una disolución de arsénico que tiene una concentración de arsénico de 20 g/L con una disolución de sulfato ferroso que tiene una concentración de hierro de 22,36 g/L se usó en el Ejemplo 2, que una disolución mezclada obtenida mezclando una disolución de arsénico que tiene una concentración de arsénico de 30 g/L con una disolución de sulfato ferroso que tiene una concentración de hierro de 33,55 g/L se usó en el Ejemplo 3, y que una disolución mezclada obtenida mezclando una disolución de arsénico que tiene una concentración de arsénico de 50 g/L con una disolución de sulfato ferroso que tiene una concentración de hierro de 55,91 g/L se usó en el Ejemplo 4.

Entonces, las constantes reticulares y las características de los polvos así obtenidos se examinaron por el mismo método que en el Ejemplo 1.

5 Como resultado, como se muestra en la Tabla 1, las constantes reticulares de la estructura cristalina del polvo obtenido (polvo de arseniato de hierro) fueron $a = 0,8952$ nm, $b = 1,0321$ nm y $c = 1,0047$ nm en el Ejemplo 2; $a = 0,8952$ nm, $b = 1,0322$ nm y $c = 1,0047$ nm en el Ejemplo 3; y $a = 0,8953$ nm, $b = 1,0323$ nm y $c = 1,0048$ nm en el Ejemplo 4. En todos los Ejemplos 2-4, la concentración de arsénico eluido a partir del polvo de arseniato de hierro fue baja.

Ejemplo 5

10 Un polvo obtenido por el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto en que el tiempo de reacción fue siete horas. Entonces, las constantes reticulares y las características del polvo así obtenido se examinaron por el mismo método que en el Ejemplo 1.

Como resultado, como se muestra en la Tabla 1, las constantes reticulares de la estructura cristalina del polvo obtenido (polvo de arseniato de hierro) fueron $a = 0,8954$ nm, $b = 1,0325$ nm y $c = 1,0048$ nm, y la concentración de arsénico eluido a partir del polvo de arseniato de hierro fue baja.

Ejemplo 6

15 Un polvo obtenido por el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto en que se prepararon 4 L de la misma disolución mezclada que en el Ejemplo 1 para colocarse en un vaso de precipitados de cristal de 5 L. Entonces, las constantes reticulares y las características del polvo así obtenido se examinaron por el mismo método que en el Ejemplo 1.

20 Como resultado, como se muestra en la Tabla 1, las constantes reticulares de la estructura cristalina del polvo obtenido (polvo de arseniato de hierro) fueron $a = 0,8955$ nm, $b = 1,0324$ nm y $c = 1,0049$ nm, y la concentración de arsénico eluido a partir del polvo de arseniato de hierro fue baja.

Ejemplo Comparativo 1

25 Un polvo obtenido por el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto en que se usó una disolución de hierro polivalente que tiene una concentración de hierro (concentración de ión férrico) de 53,77 g/L en lugar de la disolución de sulfato ferroso en el Ejemplo 1, que un recipiente cerrado se usó en lugar del vaso de precipitados de cristal, que el gas de oxígeno se sopló en la disolución de manera que la presión parcial de O_2 fue 0,3 MPa, y que se usó un autoclave para permitir la reacción a 175°C durante cinco horas. Entonces, las constantes reticulares y características del polvo así obtenido se examinaron por el mismo método que en el Ejemplo 1.

30 Como resultado, como se muestra en la Tabla 1, las constantes reticulares de la estructura cristalina del polvo obtenido (polvo de arseniato de hierro) fueron $a = 0,8943$ nm, $b = 1,0276$ nm y $c = 1,0061$ nm, y la concentración de arsénico eluido a partir del polvo de arseniato de hierro fue alta.

Ejemplo Comparativo 2

35 Un polvo obtenido por el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto en que se usó una disolución de arsénico que tiene una concentración de arsénico (concentración de ión de arsénico trivalente) de 47,97 g/L en lugar de la disolución de arsénico en el Ejemplo 1, que se usó una disolución de hierro polivalente que tiene una concentración de hierro (concentración de ión férrico) de 53,77 g/L en lugar de la disolución de sulfato ferroso en el Ejemplo 1, que se usó un recipiente cerrado en lugar del vaso de precipitados de cristal, que el gas de oxígeno se sopló en la disolución de manera que la presión parcial de O_2 fue 0,3 MPa, y que se usó un autoclave para permitir la reacción a 175°C durante cinco horas. Entonces, las constantes reticulares y características del polvo así obtenido se examinaron por el mismo método que en el Ejemplo 1.

40 Como resultado, como se muestra en la Tabla 1, las constantes reticulares de la estructura cristalina del polvo obtenido (polvo de arseniato de hierro) fueron $a = 0,8941$ nm, $b = 1,0280$ nm y $c = 1,0059$ nm, y la concentración de arsénico eluido a partir del polvo de arseniato de hierro fue alta.

45 Como puede verse a partir de los resultados en estos ejemplos y ejemplos comparativos, se encuentra que, si un polvo de arseniato de hierro tiene una estructura cristalina de sistema rómbico y tiene constantes reticulares de $a = 0,8950$ a $0,8956$ nm, $b = 1,0321$ a $1,0326$ nm y $c = 1,0042$ a $1,0050$ nm a temperaturas ambiente y presión atmosférica como los Ejemplos 1-5, el polvo de arseniato de hierro es adecuado para el almacenaje estable ya que la concentración de arsénico eluido a partir del polvo es baja, mientras que si las constantes reticulares de un polvo de arseniato de hierro están más allá de los intervalos descritos arriba como en los Ejemplos Comparativos 1-2, el polvo de arseniato de hierro no es adecuado para el almacenaje estable ya que la concentración de arsénico eluido a partir del polvo es alta.

REIVINDICACIONES

1. Un polvo de arseniato de hierro que tiene una estructura cristalina de sistema rómbico y que tiene constantes reticulares de $a = 0,8950$ a $0,8956$ nm, $b = 1,0321$ a $1,0326$ nm y $c = 1,0042$ a $1,0050$ nm a temperaturas ambiente y presión atmosférica.
- 5 2. Un polvo de arseniato de hierro como se describe en la reivindicación 1, en donde dicho polvo de arseniato de hierro es un polvo de dihidrato de arseniato de hierro.

FIG.1

