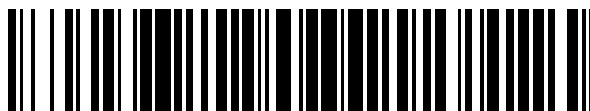


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 380 996**

51 Int. Cl.:  
**C22B 30/04** (2006.01)  
**C22B 7/00** (2006.01)  
**C22B 3/20** (2006.01)  
**C22B 15/06** (2006.01)  
**C01G 28/02** (2006.01)  
**C01G 3/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08791098 .0**  
96 Fecha de presentación: **11.07.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2179967**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.04.2010**

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

30 Prioridad:  
**09.08.2007 JP 2007208432**  
**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 2 380 996 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 para el tratamiento de intermediarios de fundición no ferrosos que contienen arsénico.

5 La presente invención se refiere a un método de procesamiento de intermediarios de fundición no ferrosos para extraer arsénico de intermediarios de fundición no ferrosos que contienen arsénico, y convertir el arsénico en un compuesto de arsénico estable.

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

10 El documento patente 2 presenta un método para lixiviar sulfuro de arsénico donde 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.

Los documentos patentes 3 y 4 se refieren a técnicas para disolver sulfuro de arsénico en una región ácida, y describen un método para producir trióxido de diarsénico ( $As_2O_3$ ) a partir de un residuo de sulfuro de arsénico y la posterior disolución de sulfuro de arsénico en una región ácida.

15 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 en un pH de 3,2 era 20 mg/l.

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

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

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

25 Documento patente 2: Publicación de Patente Japonesa No. S61-29329

Documento patente 3: Publicación de Patente Japonesa No. S58-24378

Documento patente 4: Solicitud de Patente Japonesa en Trámite No. 2003-137552

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.

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

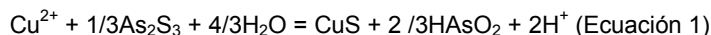
Documento no patente 3: Dimitrios Filippou y George P. Demopoulos, "Arsenic Immobilization by Controlled Scorodite Precipitation" JOM diciembre, 52-55, (1997)

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 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.

45 En la presente memoria, la contaminación que es una preocupación para la fundición de materiales no ferrosos incluye la contaminación del aire debido al  $SO_2$  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 necesaria la extracción del arsénico del sistema como intermediario de fundición y la estabilización y almacenamiento del arsénico.

50 Por consiguiente, los presentes inventores investigaron los documentos antes mencionados.

Por ejemplo, en ambos documentos patente 3 y 4, la reacción fundamental de disolución es la siguiente.



Tal como es evidente de la (Ecuación 1), en la lixiviación de arsénico divulgada en los documentos patente 3 y 4, el arsénico es lixiviado haciendo reaccionar directamente una solución de cobre y sulfuro de arsénico. Además, de acuerdo con los documentos patente 3 y 4, a fin de asegurar los iones cobre, se obtiene una solución de cobre utilizando sulfato de cobre, o se genera una solución de cobre en una etapa separada, y se añade  $\text{As}_2\text{S}_3$  a esta solución de cobre (el cobre está en estado iónico) para provocar la reacción, lixiviando de ese modo el arsénico. En dichas reacciones, aparece ácido y se concentra. Por consiguiente, al preparar una solución concentrada de arsénico, la solución también terminará teniendo una alta concentración de ácido.

En consecuencia, todos los métodos descritos en los documentos patente y los documentos no patente tienen problemas como método de procesamiento de arsénico para extraer arsénico de intermediarios de fundición no ferrosos y convertir el arsénico en un compuesto de arsénico estable.

Por otro lado, como el contenido de arsénico en el mineral de cobre se incrementará en el futuro, en la fundición de cobre la cantidad de residuo de sulfuro de arsénico en un sistema de tratamiento de drenaje aumentará, y también aumentará la carga de arsénico en las refineras de cobre electrolítico. Por consiguiente, la cantidad de intermediarios de fundición con arsénico concentrado que se encuentran en un proceso de purificación de solución de electrolitos de cobre posiblemente aumente, haciendo difícil procesar repetidamente dichos intermediarios en hornos de fundición. En vistas de lo anterior, un objeto de la presente invención es solucionar estos problemas, y proporcionar un método de procesamiento para extraer el arsénico de intermediarios de fundición que contienen arsénico, hacia afuera del sistema en una forma estable.

La presente invención se ha desarrollado en tales circunstancias.

Los presentes inventores condujeron una investigación diligente para solucionar los problemas antes mencionados. Como resultado, los presentes inventores propusieron un concepto revolucionario de procesar simultáneamente dos tipos de intermediarios de fundición no ferrosos que están en forma natural en las operaciones de fundición de materiales no ferrosos, a saber, un intermediario de fundición de materiales no ferrosos que contiene arsénico en forma de sulfuro y un intermediario de fundición de materiales no ferrosos que contiene arsénico y cobre como metal.

Además, los presentes inventores descubrieron que puede realizarse una reacción de oxidación para oxidar arsénico trivalente a arsénico pentavalente en un corto período de tiempo mediante la inyección de 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 los 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 generando una forma pentavalente al finalizar esta reacción de oxidación.

En otras palabras, el primer medio para resolver los problemas antes mencionados es un método para procesar intermediarios de fundición no ferrosos que contienen arsénico, que comprende:

una etapa de lixiviación para realizar la lixiviación por oxidación de una mezcla en suspensión en una región ácida para obtener una solución de lixiviación, siendo la mezcla en suspensión una mezcla de un intermediario de fundición no ferroso que contiene arsénico en sulfuro y un intermediario de fundición no ferroso que contiene arsénico y cobre como metal;

una etapa de ajuste de solución para añadir un agente oxidante a la solución de lixiviación para oxidar arsénico trivalente a arsénico pentavalente y obtener una solución ajustada; y

una etapa de cristalización para convertir el arsénico en la solución ajustada en cristales de escorodita,

en el que dicha etapa de lixiviación comprende:

una primera etapa de lixiviación para realizar la lixiviación manteniendo al mismo tiempo un pH en un intervalo de 1,0 a 2,0 a una temperatura de 80°C o menor, inyectando al mismo tiempo aire, oxígeno, o una mezcla gaseosa de aire y oxígeno a la mezcla en suspensión del intermediario de fundición no ferroso que contiene arsénico en forma de sulfuro y el intermediario de fundición no ferroso que contiene arsénico y cobre como metal;

una segunda etapa de lixiviación, después de dicha primera etapa de lixiviación, para añadir hidróxido de sodio para llevar el pH a no menos que 2,0, y realizar la lixiviación durante 30 minutos o más a una temperatura de 80°C o inferior, inyectando al mismo tiempo aire, oxígeno, o una mezcla gaseosa de aire y oxígeno a la mezcla en suspensión, sin mantener el pH; y

una tercera etapa de lixiviación, después de dicha segunda etapa de lixiviación, para realizar la lixiviación durante 30 minutos o más a una temperatura de 80°C o mayor,

- El segundo medio es el método de acuerdo con el primer medio, en el que la etapa de lixiviación comprende: una primera etapa de lixiviación para realizar la lixiviación manteniendo al mismo tiempo un pH en un intervalo de 1,0 a 2,0 a una temperatura de 80°C o inferior, inyectando al mismo tiempo aire, oxígeno gaseoso, o una mezcla gaseosa de aire y oxígeno gaseoso a la mezcla en suspensión del intermediario de fundición no ferroso que contiene arsénico en forma de sulfuro y el intermediario de fundición no ferroso que contiene arsénico y cobre como metal; una segunda etapa de lixiviación, después de la primera etapa de lixiviación, para añadir hidróxido de sodio para llevar el pH a no menos que 2,0, y realizar la lixiviación durante 30 minutos o más a una temperatura de 80°C o inferior, inyectando al mismo tiempo aire, oxígeno gaseoso, o una mezcla gaseosa de aire y oxígeno gaseoso a la mezcla en suspensión, sin mantener el pH; una tercera etapa de lixiviación, después de la segunda etapa de lixiviación, para realizar la lixiviación durante 30 minutos o más a una temperatura de 80°C o mayor; y una cuarta etapa de lixiviación, después de la tercera etapa de lixiviación, interrumpiendo la inyección de la mezcla gaseosa y realizando además el mezclado durante 10 minutos o más.
- El tercer medio es el método de acuerdo con el primero o segundo medio, en el que el intermediario de fundición no ferroso que contiene arsénico y cobre como metal es lodo electrolítico descobrizado.
- El cuarto medio es el método de acuerdo con cualquiera de los medios primero a tercero, en el que la etapa de ajuste de solución es una etapa de ajuste de solución 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 acuerdo con cualquiera de los medios primero a cuarto, en el que la etapa de cristalización es una etapa de cristalización para añadir y disolver la sal ferrosa ( $\text{Fe}^{2+}$ ) en la solución ajustada, y provocar una reacción de oxidación.
- El sexto medio es el método de acuerdo con cualquiera de los medios primero a quinto, en el que la reacción de oxidación se realiza en un intervalo de pH entre 1 y menor que 1.
- El séptimo medio es el método 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.
- El octavo medio es el método 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.
- El noveno medio es el método en el que en la etapa de ajuste de solución se inyecta aire y/u oxígeno gaseoso en una solución para oxidar arsénico trivalente en la solución a arsénico pentavalente, la solución que contiene trióxido de diarsénico ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) y/o iones del ácido arsenioso, calentándose a 50°C o mayor, con un pH no menor que 1 en una región neutra, y que comprende sulfuro de cobre, iones cobre y un compuesto de arsénico pentavalente y cobre.
- El décimo medio es el método en el que en la etapa de ajuste de solución mediante la inyección de aire y/u oxígeno gaseoso en una solución que contiene trióxido de diarsénico ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) y/o iones del ácido arsenioso, se calienta hasta 50°C o mayor, 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 de arsénico pentavalente y cobre disolviendo una porción del sulfuro de cobre.
- El undécimo medio es el método en el que el pH no es menor que 2 cuando comienza la inyección de aire y/u oxígeno gaseoso, y es menor que 2 cuando finaliza la inyección de aire y/u oxígeno gaseoso.
- El duodécimo medio es el método en el que después de que el arsénico trivalente de 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.
- El decimotercer medio es el método en el que después de que se oxida el arsénico trivalente en la solución 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.
- De acuerdo con cualquiera de los medios primero a octavo, es posible extraer arsénico de un intermediario de fundición no ferroso que contiene arsénico en forma de sulfuro y un intermediario de fundición no ferroso que contiene arsénico y cobre como metal, y procesar el arsénico para dar cristales de escorodita estables, fácilmente filtrables.
- También, de acuerdo con cualquiera de los medios noveno a decimotercero, el arsénico trivalente puede oxidarse a arsénico pentavalente en 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, de acuerdo con la presente invención, el 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, la presente invención también contribuye con bajos costos de operación y bajos costos de equipo.

Según lo que se describe más arriba, la presente invención se refiere a un método de procesamiento de arsénico para extraer arsénico de un intermediario de fundición no ferroso que contiene arsénico en forma de sulfuro y un intermediario de fundición no ferroso que contiene arsénico y cobre como metal, y procesamiento del arsénico para dar cristales de escorodita estables y fácilmente filtrables.

5

La presente invención también adopta un método para oxidar arsénico trivalente a arsénico pentavalente en un grado de oxidación del 99% o más con bajos costos de operación y bajos costos de equipo.

De aquí en adelante, con respecto al mejor modo de llevar a cabo la presente invención, 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; y el Ejemplo 1, en orden detalladamente haciendo referencia al mismo tiempo al diagrama de flujo que se muestra en la Fig. 1.

10

Después, con respecto al método para oxidar arsénico trivalente a arsénico pentavalente en un grado de oxidación del 99% o más con bajos costos de operación y bajos costos de equipo como segunda realización, 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 2 a 6 y Ejemplos Comparativos 1 a 5, en orden detalladamente haciendo referencia al mismo tiempo al diagrama de flujo que se muestra en la Fig. 2, y además el punto 5. Modelo de reacción de oxidación de arsénico trivalente concebido por los presentes inventores.

15

1. Intermediarios de fundición no ferrosos que contienen arsénico

20

El intermediario de fundición no ferroso que contiene arsénico en forma de sulfuro (1) se refiere al residuo recuperado haciendo que el agua de la etapa de fundición o agua de desecho que contiene arsénico reaccione con un agente sulfurante. Los ejemplos de agente sulfurante incluyen sulfuro de hidrógeno, hidrógeno sulfuro de sodio y sulfuro de sodio.

25

El intermediario de fundición no ferroso que contiene arsénico y cobre como metal (2) es, por ejemplo, lodo electrolítico descubrizado.

El lodo electrolítico descubrizado se describirá en más detalle más abajo.

El lodo electrolítico descubrizado es el residuo generado como resultado de la deposición electrolítica de cobre, arsénico y similares, como metal enlodado en una etapa de purificación en solución (etapa para recolectar y eliminar impurezas tales como arsénico que se acumulan en una solución electrolítica de cobre mediante electroextracción) realizada en las refineras de cobre electrolítico. Esta etapa de purificación de solución de cobre electrolítico mediante electroextracción es un método comúnmente utilizado en las refineras de cobre electrolítico. Por consiguiente, el lodo electrolítico descubrizado es el residuo que se produce naturalmente para asegurar la calidad del cobre electrolítico.

30

En cada horno de fundición, este lodo electrolítico descubrizado se procesa regresándose a un horno de fundición de cobre seco que es una etapa precedente de una refinería de cobre electrolítico. Sin embargo, esto da lugar a una situación en la que el arsénico circula entre la refinería de cobre electrolítico y el horno de fundición de cobre seco, haciendo el tratamiento final del arsénico problemático. Este problema se volverá más grave en el futuro.

35

2. Etapa de lixiviación

La etapa de lixiviación (3) es una etapa para extraer arsénico del intermediario de fundición no ferroso que contiene arsénico en forma de sulfuro (1) y/o el intermediario de fundición no ferroso que contiene arsénico y cobre como metal (2), para obtener una solución que contiene arsénico (4).

40

Primero, los presentes inventores examinaron un método para realizar la disolución por oxidación del lodo electrolítico descubrizado en la región ácida y disolver el sulfuro de arsénico utilizando la solución de cobre obtenida.

45

Sin embargo, al intentar obtener una solución de concentración de arsénico superior necesaria para producir cristales de escorodita de acuerdo con este método, esta solución se tornó una solución fuertemente ácida. Por ejemplo, en el caso de preparar una solución con una concentración de arsénico de 47 g/l en la reacción de la (Ecuación 1) anterior, la concentración de ácido de esa solución se calcula que es de 164 g/l y, en base al pH, se obtiene la solución fuertemente ácida que tiene un pH de -0,57 {negativo}.

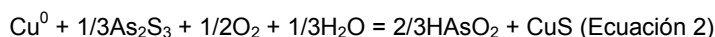
50

La escorodita, que es un compuesto de arsénico, es difícil de producir en la región fuertemente ácida. Por consiguiente, se requiere que la solución de arsénico obtenida se neutralice hasta un pH de aproximadamente 1, mediante el ajuste del pH. Sin embargo, en el caso de utilizar NaOH para la neutralización, la cantidad de NaOH utilizada aumenta significativamente, y la concentración de Na en la solución después del ajuste del pH se vuelve más alta. Esto causa un incremento en la viscosidad de la solución en la etapa de cristalización (6) que se describe más adelante. Como resultado, el mezclado y procesos similares no pueden realizarse, y no puede obtenerse la

escorodita (7). Además, a fin de asegurar el alto índice de lixiviación del sulfuro de arsénico en este método de lixiviación, se necesita que haya una gran cantidad de cobre en la solución al finalizar la lixiviación. Como resultado, se hace necesario proporcionar una etapa de recuperación de cobre en forma separada.

5 En vista de lo citado, los presentes inventores realizaron diligentes investigaciones para encontrar un método de lixiviación que minimizara la cantidad de ácido sulfúrico o NaOH utilizado, y también permitiera la preparación de una solución de alta concentración de arsénico.

Como resultado de la investigación, los presentes inventores descubrieron un proceso de reacción ejemplificado por la siguiente (Ecuación 2).



10 (Obsérvese que  $\text{Cu}^0$  indica cobre como metal.)

Como resultado de analizar en detalle el proceso de reacción ejemplificado por la anterior (Ecuación 2), los desafíos [1] a [3] al preparar una solución de alta concentración de arsénico utilizando el proceso de reacción se aclararon.

[1] No depositar cristales aún después de que se enfríe la solución obtenida (4). Esto se debe a que las operaciones se vuelven imposibles si se depositan cristales al momento del filtrado y similares en las operaciones reales.

15 [2] Suprimir la elución de impurezas, especialmente plomo, de los cristales de arsénico finalmente obtenidos (escorodita (7)).

[3] Elegir una amplia gama de materias primas de Cu como metal para obtener una solución de lixiviación de alta concentración de arsénico (4) utilizando este proceso de reacción.

Los presentes inventores encararon estos desafíos [1] a [3] mediante la siguiente invención.

20 [1] Se promueve activamente la oxidación de arsénico trivalente de baja solubilidad a arsénico pentavalente de elevada solubilidad en el arsénico contenido en la solución obtenida (4).

25 Específicamente, al dividir la etapa de lixiviación (3) en tres etapas, se hace posible incrementar la eficiencia de oxidación. Con respecto al arsénico trivalente oxidado, mediante la adición de una cantidad apropiada de NaOH a la solución de lixiviación al momento de la lixiviación en un intervalo que no afecte la cristalización en la etapa de cristalización (6) (en detalle, la cantidad de NaOH añadido es limitada de manera que la concentración de Na en la solución no exceda los 15 g/l), se incrementa la solubilidad del arsénico trivalente. Como resultado, el incremento en la viscosidad de la solución de lixiviación (4) en la etapa de cristalización (6) puede suprimirse.

30 [2] No solamente el arsénico sino también el plomo es un problema como elemento de elución de la escorodita (7). Esto se debe a que el plomo en la solución de lixiviación (4) forma sulfato de plomo con una gran cantidad de radical sulfato del sulfato de la sal ferrosa preparado en la etapa de cristalización, y este sulfato de plomo se mezcla en la escorodita (7).

35 Una cantidad en exceso de elución de plomo a la solución de lixiviación puede evitarse limitando la oxidación del arsénico trivalente en la solución de lixiviación (4) para generar arsénico pentavalente hasta no más del 90% para evitar que la solución se vuelva al estado peroxidativo, y también mezclando apropiadamente el residuo de sulfuro de arsénico que es el intermediario de fundición no ferroso que contiene arsénico en forma de sulfuro (1) y el lodo electrolítico descubrizado que es el intermediario de fundición no ferroso que contiene arsénico y cobre como metal (2) y que provoca la reacción.

El mezclado apropiado entre el intermediario de fundición no ferroso que contiene arsénico en forma de sulfuro (1) y el intermediario de fundición no ferroso que contiene arsénico y cobre como metal (2) se describirá más abajo.

40 Cuando se supone que la reacción se realiza de acuerdo con la (Ecuación 2) anterior, y la cantidad de  $\text{As}_2\text{S}_3$  en cantidad estequiométrica necesaria para la reacción es 1 equivalente, al menos 1 equivalente de la cantidad estequiométrica es necesario, y se prefiere al menos 1,1 equivalentes de la cantidad estequiométrica. Al mezclar  $\text{As}_2\text{S}_3$  en una cantidad mayor que la estequiométrica, la elución de plomo puede reducirse hasta un bajo nivel. Aunque la causa de este fenómeno se desconoce, puede pensarse que al mezclar  $\text{As}_2\text{S}_3$  en una cantidad mayor que la estequiométrica, la cantidad de azufre monatómico en el residuo de lixiviación (8) aumenta, y este azufre monatómico actúa.

45 Obsérvese que el residuo de lixiviación (8) puede regresarse a la etapa de fundición de cobre (9).

50 [3] En el proceso de reacción ejemplificado en la (Ecuación 2) anterior, puede considerarse que la reacción es posible aún cuando se utilice cobre puro como cobre metálico. Es decir, la reacción avanza aún haciendo que el cobre puro tal como virutas de cobre coexista e induciendo la lixiviación por oxidación de la pasta de sulfuro de arsénico en la región ácida. Además, con respecto al cobre como metal, el lodo electrolítico descubrizado se genera naturalmente en los hornos de fundición de cobre. Además, el arsénico se concentra en este lodo electrolítico

descobrizado. Por consiguiente, el uso del intermediario de fundición no ferroso que contiene el arsénico y el cobre como metal (2) como materia prima de cobre es preferente debido a que el arsénico puede concentrarse fácilmente y también debido a que el costo de procesamiento puede reducirse. Además, el cobre en el lodo electrolítico descubrizado incluye no sólo cobre como sustancia simple sino también una cantidad significativa de cobre como arseniuro de cobre, que es un compuesto intermetálico. Aún cuando el cobre esté en forma de aleación tal como arseniuro de cobre, el mismo puede utilizarse como materia prima de cobre siempre que pueda disolverse mediante lixiviación por oxidación en las condiciones ácidas. Por consiguiente, el uso de dicho cobre en forma de aleación es preferente en términos de mayor concentración de arsénico y también en términos de costo. Obsérvese que el arseniuro de cobre se genera en el proceso de desarsenicado en fundición de zinc húmeda en muchos casos, y dicho arseniuro de cobre es apropiado como materia prima de cobre de acuerdo con la presente invención.

La operación en la etapa de lixiviación (3) se ejemplificará con mayor detalle a continuación.

En la primera etapa de lixiviación, el intermediario de fundición no ferroso que contiene arsénico en forma de sulfuro (1) y el intermediario de fundición no ferroso que contiene arsénico y cobre como metal (2) se mezclan juntos para formar una mezcla en suspensión. Según lo que se describe más arriba, la composición de cada intermediario de fundición no ferroso es tal que el arsénico en forma de sulfuro no es menor que 1 equivalente de la cantidad estequiométrica en la reacción de la (Ecuación 2) anterior, con respecto al cobre como metal contenido en el intermediario de fundición no ferroso. Cuando el contenido de cobre metálico se desconoce, el contenido de cobre puede suponerse que es aproximadamente el contenido de cobre metálico. Lo mismo se aplica para el sulfuro de arsénico.

Puede añadirse ácido al momento de o después de preparar la mezcla en suspensión. Al añadir ácido, puede promoverse la lixiviación del lodo electrolítico descubrizado. Se utiliza preferentemente ácido sulfúrico como este ácido. La adición del ácido puede realizarse de manera que el pH de la mezcla en suspensión esté aproximadamente en un intervalo de 1 a 2. Esto permite que la lixiviación del lodo electrolítico descubrizado se realice en forma suficiente. En particular, el pH de aproximadamente 1 también se prefiere en la etapa posterior de cristalización de arsénico (6).

Finalmente, los presentes inventores descubrieron que es posible la lixiviación suficiente por oxidación en la primera etapa de lixiviación aun cuando la condición ácida es el pH de 1 a 2 que no es muy bajo según se describe más arriba y también la temperatura de la mezcla en suspensión al momento de la lixiviación no es mayor de 80°C.

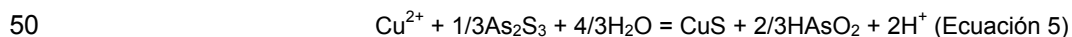
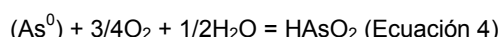
La temperatura de lixiviación, que es la temperatura de la mezcla en suspensión, se midió experimentalmente. El período de lixiviación fue de 120 minutos. En las mismas condiciones de materia prima, composición y pH de 1 a 2 que la condición de lixiviación, se midió el índice de lixiviación final como una relación en masa cambiando la temperatura de lixiviación a 90, 80, 65 y 50°C. Los resultados fueron 91,0%, 91,4%, 91,6%, y 91,2%, que no son muy diferentes entre sí. Se estima que el motivo por el que puede obtenerse alto índice de lixiviación aun cuando el pH no es suficientemente bajo y la temperatura de la solución no es alta, es que la partícula primaria del lodo electrolítico descubrizado es extremadamente fina, tal como 10 a 30 µm, lo que contribuye a una excelente reactividad.

Más notable es que la reacción de la (Ecuación 2) anterior no es una reacción de generación de ácido ni una reacción de consumo de ácido.

Por consiguiente, se cree que, una vez que el pH de lixiviación se fija al comienzo de la reacción, la reacción avanza manteniendo al mismo tiempo el pH. Sin embargo, en la reacción real el pH disminuye gradualmente. Obsérvese que la reacción específica de esta disminución de pH aún se desconoce.

Por la razón anterior, en la primera etapa de lixiviación, aunque no se mantenga el pH, se requiere un cuidadoso examen de las condiciones para mantener el pH entre 1 y 2 desde la perspectiva de asegurar el índice de lixiviación antes mencionado y también desde la perspectiva de mantener el intervalo de pH al momento de la lixiviación.

Obsérvese que el pH disminuye a medida que la reacción avanza, y existe una posibilidad de que el pH finalmente alcance un valor no mayor que 1. Sin embargo, separando la reacción básica de la (Ecuación 2) en reacciones elementales produce la (Ecuación 3), la (Ecuación 4) y la (Ecuación 5).



Siendo esto así, se consideró que la medida efectiva para suprimir la reducción del pH es aquella en la que se promueve el avance de la (Ecuación 3) para consumir ácido y se suprime el avance de la (Ecuación 5) para evitar la generación de ácido.

Como resultado del análisis anterior y de ensayo y error repetido, se descubrió que cuando la temperatura de

lixiviación es 80 a 90°C, el pH disminuye en gran parte con el avance de la reacción de lixiviación y el pH de la solución de lixiviación {4} fácilmente cae por debajo de 1, lo que provoca un manejo inestable y un incremento del uso de NaOH en la segunda etapa de lixiviación. Por otra parte, cuando la temperatura de lixiviación no es mayor de 80°C y más preferentemente no mayor de 70°C, la reducción del pH es pequeña independientemente del avance de la reacción de lixiviación, de manera que el manejo puede realizarse en forma estable y el pH de la solución de lixiviación (4) puede limitarse confiablemente en el intervalo de 1 a 2.

En consecuencia, al fijar el pH al comienzo de la lixiviación hasta un poco menos que 2 haciendo que la temperatura de lixiviación sea no mayor de 80°C, el pH al final de la primera etapa de lixiviación siempre puede ser no menor que 1, y el pH puede estar en el intervalo de 1 a 2 sin tener que controlar el pH al momento de la lixiviación. Obsérvese que el control de pH cuando comienza la lixiviación se realiza mediante la adición de una cantidad predeterminada de ácido sulfúrico. Además, para asegurar el grado de lixiviación en la primera etapa de lixiviación, la primera etapa de lixiviación preferentemente se realiza durante al menos 30 minutos.

Después de lixiviar el arsénico generado en la primera etapa de lixiviación, se realiza también una lixiviación en la suspensión en la segunda etapa de lixiviación, para lixiviar más arsénico y promover la oxidación del arsénico trivalente a arsénico pentavalente, eliminando al mismo tiempo cobre disuelto en la solución de lixiviación.

Existen varios g/l de cobre en la solución de lixiviación al final de la primera etapa de lixiviación, lo que debe ser eliminado.

Además, apenas aproximadamente el 30% del arsénico lixiviado ha sido oxidado a arsénico pentavalente.

En la segunda etapa de lixiviación, se añade NaOH a la mezcla en suspensión generada en la primera etapa de lixiviación, para llevar el pH de la mezcla en suspensión hasta no menos que 2,0. Al incrementar el pH, se promueve la oxidación de arsénico trivalente a arsénico pentavalente. Esto se debe a que el arsénico se oxida más fácilmente cuando está más cerca de la región neutra que de la región ácida.

Como en la primera etapa de lixiviación, la temperatura de la mezcla en suspensión en la segunda etapa de lixiviación no necesita ser una temperatura muy alta, y es preferentemente no mayor de 80°C. Típicamente, la oxidación de arsénico trivalente a arsénico pentavalente es mejor cuando la temperatura es mayor. Sin embargo, el resultado de esta investigación es opuesto. Aunque se desconoce la razón específica por la que la temperatura de la mezcla en suspensión en la segunda etapa de lixiviación es preferentemente no mayor de 80°C, existe una posibilidad de que esto pueda derivar de la complejidad de los componentes de la materia prima.

A modo de ensayo, la segunda etapa de lixiviación se realizó utilizando la mezcla en suspensión producida en la primera etapa de lixiviación, en condiciones en las que solo se modificó la temperatura.

Se prepararon muestras de materia prima que tenían la misma composición, y la temperatura y el período de lixiviación de la primera etapa de lixiviación se fijaron en 60°C y 120 minutos, respectivamente. Por otra parte, la temperatura de la segunda etapa de lixiviación se cambió a 90°C, 80°C, 70°C y 60°C, siendo el período de lixiviación de 45 minutos. El grado de conversión por oxidación de arsénico trivalente a arsénico pentavalente en la segunda etapa de lixiviación se examinó en cada una de las temperaturas de lixiviación de 90°C, 80°C, 70°C y 60°C. Los resultados del grado de conversión por oxidación de arsénico trivalente a arsénico pentavalente se muestran en la Tabla 1.

[Tabla 1]

Temperatura de reacción	Grado de oxidación
(°C)	(%)
90	5,5
80	30,4
70	53,0
60	57,1

A partir de los resultados de la Tabla 1, se observó que el grado de oxidación de arsénico trivalente a arsénico pentavalente disminuye bruscamente a la temperatura de 80°C o mayor. En consecuencia, se confirmó que la temperatura de lixiviación en la segunda etapa de lixiviación tiene un límite superior, y el grado de oxidación de arsénico trivalente a arsénico pentavalente es alto cuando la temperatura es una baja temperatura de no más de

80°C. Obsérvese que el pH disminuye con el avance de la (Ecuación 5) en la reacción completa, según se describe más arriba. Sin embargo, el pH nunca cayó por debajo de 1.

El período de reacción de la segunda etapa de lixiviación es de 30 minutos o más y preferentemente 45 minutos o más, desde la perspectiva de asegurar suficientemente el avance de la reacción.

5 La tercera etapa de lixiviación es una etapa para eliminar cobre de la mezcla en suspensión producida a través de la primera y segunda etapas de lixiviación. La mezcla en suspensión producida a través de la primera y segunda etapas de lixiviación aún contiene de varias veces 10 mg/l a 1 mg/l de cobre. Por consiguiente, es necesario eliminar el cobre remanente para que sea no mayor de 50 mg/l. Se concibió que un incremento en la temperatura de la  
 10 tercera etapa de lixiviación era efectivo para este fin. En la tercera etapa de lixiviación, la temperatura es no menor de 80°C, y la reacción se realiza durante 30 minutos o más. Como resultado, el cobre puede eliminarse de manera que el contenido de cobre sea de aproximadamente unos pocos mg/l.

A modo de ensayo, la concentración de cobre en la solución de lixiviación final se midió cambiando al mismo tiempo solo la temperatura de reacción de la tercera etapa de lixiviación. Se utilizó la misma muestra de materia prima en cada ensayo, y la temperatura de lixiviación y el período de la primera etapa de lixiviación fueron 60°C y 120 minutos  
 15 y la temperatura de lixiviación y el período de la segunda etapa de lixiviación fueron 60°C y 45 minutos. Las muestras de mezcla en suspensión obtenidas en estas condiciones se sometieron al ensayo de lixiviación en el que las temperaturas de lixiviación fueron 90°C, 80°C y 70°C y el período de lixiviación fue de 45 minutos. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

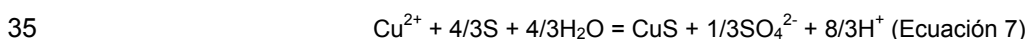
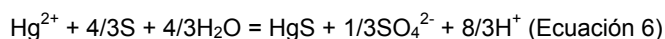
[Tabla 2]

Temperatura de reacción (°C)	Período de reacción (minutos)	Concentración de cobre (mg/l)
90	45	1
80	45	6
70	45	233

20 Tal como es evidente a partir de la Tabla 2, se observó que la concentración de cobre cae bruscamente cuando la temperatura de reacción es 80°C o mayor, de manera que la temperatura de reacción es preferentemente no menor que 80°C. Nótese que también se observó una reducción del pH en la tercera etapa de lixiviación, pero el pH nunca cayó por debajo de 1 al finalizar la reacción de lixiviación. Además, se descubrió que este pH es un pH preferente  
 25 para la etapa posterior. Además, debido a que el pH nunca cayó por debajo de 1, el ajuste de pH en la etapa posterior puede realizarse fácilmente, y la cantidad de agente utilizada para el ajuste de pH puede reducirse. Es decir, puede obtenerse una solución de arsénico extremadamente favorable para el procesamiento del arsénico.

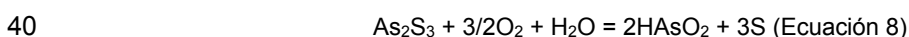
La cuarta etapa de lixiviación es una etapa que preferentemente se proporciona en caso que haya un gran contenido de mercurio en la materia prima que es objeto de procesamiento, y en caso que se necesite eliminar una pequeña  
 30 cantidad de cobre remanente en la tercera etapa de lixiviación en forma estable y completa.

Específicamente, al interrumpir la inyección de una mezcla gaseosa tal como oxígeno gaseoso, la pequeña cantidad de mercurio disuelto en la solución de lixiviación (4) de la materia prima y el cobre remanente en la solución de lixiviación (4) se eliminan por la reacción de sulfuración que se muestra en la (Ecuación 6) y (Ecuación 7).



Lo que significa que el S (azufre) contenido en el residuo de lixiviación (8) se utiliza como agente sulfurante.

Obsérvese que el S (azufre) se genera cuando el sulfuro de arsénico que está mezclado en una cantidad que excede el equivalente de reacción que se muestra en la (Ecuación 2) se disuelve de acuerdo con la siguiente (Ecuación 8).



Al proporcionar la cuarta etapa de lixiviación durante un período de reacción de 10 minutos o más, por ejemplo el cobre puede eliminarse en forma estable hasta aproximadamente 1 mg/l aún cuando la temperatura de reacción sea de 80°C.

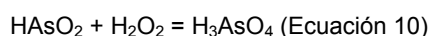
3. Etapa de ajuste de solución

5 La etapa de ajuste de solución (5) es una etapa que comprende una etapa de oxidación para añadir peróxido de hidrógeno a la solución de lixiviación (4) obtenida en la etapa de lixiviación (3) anterior para oxidar arsénico trivalente no oxidado contenido en la solución de lixiviación (4) a arsénico pentavalente, y una etapa de desoxidación para eliminar el peróxido de hidrógeno remanente en la solución después de la oxidación.

(Etapa de oxidación)

10 De acuerdo con la investigación de los presentes inventores, el aire u oxígeno gaseoso poseen solo un poder oxidante débil como agentes de oxidación para oxidar arsénico trivalente casi completamente a arsénico pentavalente. En vistas de esto, los presentes inventores emplearon peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) que se utiliza comúnmente como agente de oxidación. El peróxido de hidrógeno utilizado puede ser un producto estándar con una concentración en un intervalo de 30% a 35%.

La oxidación de arsénico trivalente mediante peróxido de hidrógeno se muestra en la (Ecuación 9) y (Ecuación 10).



15 El tiempo requerido para añadir peróxido de hidrógeno puede ser de 5 minutos o más para suprimir la generación de burbujas de gas debido a la descomposición parcial y de ese modo incrementar el efecto de adición. Más preferentemente, el tiempo requerido para añadir peróxido de hidrógeno es entre 10 y 15 minutos.

La cantidad de peróxido de hidrógeno añadida puede estar en un intervalo de 1 a 1,1 equivalentes de la cantidad estequiométrica necesaria para la reacción de oxidación de arsénico trivalente.

20 La oxidación de arsénico trivalente mediante el peróxido de hidrógeno es extremadamente rápida, y puede observarse un incremento en la temperatura debido al calor de reacción así como una reducción en el pH durante la adición. Por consiguiente, si la adición de peróxido de hidrógeno se comienza a una temperatura de 65 a 70°C, la temperatura aumenta aproximadamente hasta 80°C al final de la adición (aunque depende de la concentración de arsénico trivalente).

25 Es crucial tomar un tiempo de reacción no menor de 60 minutos después de la finalización de la adición de peróxido de hidrógeno, desde la perspectiva de lograr la oxidación completa.

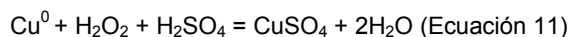
(Etapa de desoxidación)

La etapa de desoxidación es una etapa para eliminar el peróxido de hidrógeno remanente en la solución obtenida como resultado de la etapa de oxidación anterior.

30 Después de la etapa de oxidación anterior para oxidar arsénico trivalente no oxidado a arsénico pentavalente, el peróxido de hidrógeno residual en la solución después de la oxidación oxidaría una porción de la sal ferrosa que se añade en la etapa de cristalización posterior (6), y por consiguiente es preferente eliminar el peróxido de hidrógeno residual para manejar con exactitud la concentración de ión ferroso.

35 Para eliminar el peróxido de hidrógeno residual de la solución después de la oxidación, puede concebirse un método para descomponer el peróxido de hidrógeno mediante la adición de un coloide metálico de oro o plata o similar. Sin embargo, este método no es apropiado para las operaciones reales, por las pérdidas debidas al manipuleo y similares.

40 Por consiguiente, los presentes inventores arribaron a un concepto de eliminación no por descomposición sino por consumo, y estudiaron este método. Como resultado, los presentes inventores confirmaron que el método que consiste en poner en contacto el peróxido de hidrógeno residual en la solución con cobre metálico para eliminar el peróxido de hidrógeno por consumo de acuerdo con la reacción que se muestra en la (Ecuación 11) es el método más racional.



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

45 El tiempo de reacción puede considerarse completo cuando el pH alcanza un cierto valor. Esto se debe a que la reacción avanzará en conjunción con un incremento en el pH según se muestra en la (Ecuación 11).

4. Etapa de cristalización

La etapa de cristalización (6) es una etapa para cristalizar el arsénico en la solución ajustada obtenida en la etapa de ajuste de solución (5) para dar escorodita (7).

La solución ajustada después de que se completa la etapa de ajuste de solución (5) es preferentemente una solución concentrada con una concentración de arsénico de 30 g/l o mayor, y más preferentemente 40 g/l o mayor, en vista de la productividad de escorodita (7).

5 Primero, se añade sal ferrosa ( $\text{Fe}^{2+}$ ) a la solución ajustada después de la etapa de ajuste de solución (5) y se disuelve, y se añade ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) a temperatura ambiente para ajustar el pH a 1.

En este punto, son posibles diversos tipos de sal ferrosa, pero el sulfato ferroso es preferente ya que no pondría una carga en la resistencia a la corrosión del equipo y es un agente ampliamente utilizado.

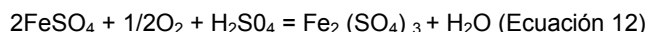
10 La cantidad de sulfato ferroso añadida, calculada como cantidad de hierro puro, puede ser igual a o mayor que una vez y preferentemente 1,5 veces el número de moles de arsénico a ser tratado. La cantidad de sulfato ferroso añadida puede ser 1,5 veces el número de moles de arsénico a ser tratado, en términos de costo.

15 Después de la mezcla anterior, 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  $50^\circ\text{C}$ . Sin embargo, debido a que el tamaño de partícula de escorodita (7) aumenta cuando la temperatura de reacción es mayor, la temperatura de reacción es preferentemente entre  $90$  y  $100^\circ\text{C}$ , valor hasta el que la temperatura puede aumentarse en condiciones atmosféricas.

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 tiene lugar una reacción de cristalización por oxidación a alta temperatura manteniendo al mismo tiempo una temperatura de reacción prevista.

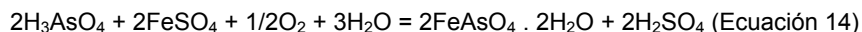
20 La reacción de cristalización mayormente está determinada por las siguientes ecuaciones de estimación (Ecuación 12) a (Ecuación 17) en aproximadamente 2 a 3 horas. El potencial redox de la solución es 400 mV o mayor (Vs. Ag/AgCl) a  $95^\circ\text{C}$ . Además, el 90% o más del arsénico se convertirá en escorodita.

(Primera mitad de la reacción)



25  $2\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{SO}_4$  (Ecuación 13)

La reacción completa (Ecuación 12 y Ecuación 13) se muestra mediante la siguiente ecuación.

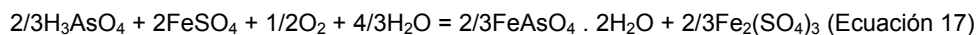


(Segunda mitad de la reacción a medida que la concentración disminuye)



30  $2/3\text{H}_3\text{AsO}_4 + 1/3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 4/3\text{H}_2\text{O} = 2/3\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$  (Ecuación 16)

La reacción completa (Ecuación 15 y Ecuación 16) se muestra mediante la siguiente ecuación.



35 Aunque depende del método de oxidación, el pH, la concentración de arsénico y la concentración de hierro en la solución caerá rápidamente entre 2 y 3 horas después del comienzo de la reacción. En esta etapa, el potencial redox de la solución es 400 mV o mayor (Vs. Ag/AgCl) a  $95^\circ\text{C}$ . Esto indica que el 90% o más del arsénico que está contenido en la solución ha completado la conversión a escorodita. Después de esto, el arsénico remanente en la solución solamente disminuirá en una pequeña cantidad aún cuando la reacción de cristalización se continúe, y no habrá casi ningún cambio en el pH y el potencial redox de la solución.

40 Obsérvese que la reacción de cristalización preferentemente se completa entre 5 y 7 horas para alcanzar el equilibrio.

Por otra parte, el filtrado (10) puede procesarse en la etapa de procesamiento de agua de desecho (11).

45 Según se describe en detalle más arriba, de acuerdo con la presente invención, tanto el intermediario de fundición no ferroso que contiene arsénico en forma de sulfuro (1) como el intermediario de fundición no ferroso que contiene arsénico y cobre como metal (2) pueden procesarse simultáneamente sin repetir un procedimiento de fundición. Además, el arsénico contenido se convierte en escorodita, que es una sustancia estable, de manera que el arsénico puede controlarse y almacenarse en forma estable. Esto proporciona la medida eficiente contra el incremento del contenido de arsénico en mineral de cobre en el futuro, y también proporciona efectos significativos para la protección ambiental.

(Ejemplo)

La presente invención se describirá a continuación más específicamente con la presentación de ejemplos.

(Ejemplo 1)

<Lixiviación>

5 (Primera etapa de lixiviación)

Se midieron 553 g húmedos de un residuo de sulfuro de arsénico cuyo contenido se muestra en la Tabla 3 y 113 g secos de lodo electrolítico descubrizado cuyo contenido se muestra en la Tabla 4 en un vaso de precipitados de 2 litros (con cuatro deflectores), y se añadieron 1.210 ml de agua pura para formar una suspensión (pH 2,48 a 26 C). La cantidad de sulfuro de arsénico en esta composición es aproximadamente 1,3 equivalentes de la cantidad estequiométrica de la anterior (Ecuación 2).

Obsérvese que el lodo electrolítico descubrizado utilizado se obtuvo mediante trituración previa de la coagulación en un estado seco utilizando un molino de corte hasta un tamaño por debajo de 710 µm. A menos que se especifique lo contrario, los valores del análisis químico son los valores medidos utilizando un dispositivo de análisis ICP, y (%) indica (% en masa).

15 [Tabla 3]

Elemento	As	Cu	S	Pb	Sb	Zn	Bi	Cd	Contenido de agua
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Contenido	24,9	25,3	36,4	1,89	0,46	0,52	0,82	0,49	61,8

[Tabla 4]

Elemento	As	Cu	S	Pb	Sb	Zn	Bi	Cd	Ni
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Contenido	22,6	46,0	2,95	1,34	1,32	0,05	1,26	0,004	0,6

Después, se añadieron 16,3 g de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) al 95% a la suspensión. En este punto, el pH era 1,47 (a 29°C). Posteriormente, la suspensión se calentó hasta 50°C. En este punto, el pH era 1,43 (a 50°C). Después de esto, mientras se mezclaba enérgicamente, se comenzó la inyección de oxígeno gaseoso inyectando oxígeno gaseoso a un caudal de 430 ml/min utilizando un tubo de vidrio desde la parte inferior del vaso, y se realizó la lixiviación durante 120 minutos manteniendo al mismo tiempo la temperatura a 50°C. En este punto, el pH era 1,38 (a 50°C). El resultado del muestreo de una pequeña cantidad de suspensión y de realizar un análisis de solución aquí se muestra en la Tabla 5. Obsérvese que T-As indica cantidad total de arsénico.

[Tabla 5]

Elemento	T-As	As trivalente	Cu
	(g/l)	(g/l)	(g/l)
Contenido	39,2	25,4	7,9

(Segunda etapa de lixiviación)

Después de la primera etapa de lixiviación, se añadieron 61 ml de solución de NaOH con una concentración de 500 g de NaOH/l a la suspensión de lixiviación para llevar a cabo la neutralización. El pH inmediatamente después de la neutralización fue 3,81 (a 59°C).

Después, la temperatura de lixiviación se ajustó hasta 60°C a una temperatura constante y, mientras se inyectaba al mismo tiempo la misma cantidad de oxígeno gaseoso que en la primera etapa de lixiviación, se realizó la lixiviación

durante 45 minutos y después se completó la segunda etapa de lixiviación. En este punto, el pH era 2,26 (a 60°C). El resultado del muestreo de una pequeña cantidad de suspensión y de la realización de un análisis de solución aquí se muestra en la Tabla 6.

[Tabla 6]

Elemento	T-As	As Trivalente	Cu
	(g/l)	(g/l)	(g/l)
Contenido	42,2	11,3	1,1

5

(Tercera etapa de lixiviación)

Después de la segunda etapa de lixiviación, la temperatura de la suspensión se incrementó hasta 80°C y, mientras se inyectaba al mismo tiempo la misma cantidad de oxígeno gaseoso que en la primera y segunda etapas de lixiviación, se realizó la lixiviación durante 45 minutos manteniendo la temperatura a 80°C, y después se completó la tercera etapa de lixiviación. En este punto, el pH era 2,03 (a 80°C). El resultado del muestreo de una pequeña cantidad de suspensión y de realizar el análisis de solución aquí se muestra en la Tabla 7.

10

[Tabla 7]

Elemento	T-As	As Trivalente	Cu	Na	Pb	Sb	Zn	Bi	Cd	Ni	S
	(g/l)	(g/l)	(mg/l)	(g/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(g/l)
Contenido	45,9	11,0	8	11,7	40	113	559	3	413	438	9,2

15

El peso del residuo de lixiviación recuperado fue de 560 g húmedos (con 64% de contenido de agua). El contenido del residuo de lixiviación después de ser lavado con agua se muestra en la Tabla 8. El índice de lixiviación calculado a partir de la Tabla 8 fue del 91,8%.

[Tabla 8]

Contenido del residuo de lixiviación

Elemento	As	Cu	S
	(%)	(%)	(%)
Contenido	3,2	51,1	28,7

20 <Ajuste de solución>

(Oxidación)

Se colocaron 1.000 ml de la solución de lixiviación obtenida como resultado de la primera a tercera etapas de lixiviación en un vaso de precipitados de 1 (l) y se añadieron 1,05 equivalentes de la cantidad necesaria de peróxido de hidrógeno para oxidar el arsénico trivalente contenido.

25

Específicamente, se añadieron 17,5 g de peróxido de hidrógeno acuoso con una concentración del 30% durante 12 minutos comenzando desde el momento en que la temperatura de la solución de lixiviación alcanzó los 60°C. El potencial rédox de la solución de lixiviación en este punto era 526 mV (Vs. Ag/AgCl) a 81°C. Obsérvese que el mezclado se realizó en forma débil a tal punto que el aire no se incorporó.

30

Los cambios en la temperatura de la solución de lixiviación, pH y potencial rédox (Vs. Ag/AgCl) en la reacción de oxidación se muestran en la Tabla 9.

[Tabla 9]

Transcurrido	Comienzo de reacción					Finalización de la reacción
Tiempo (minutos)	0	5	15	30	45	48
Temperatura (°C)	81	80	81	80	80	80
pH	1,94	1,91	1,94	1,91	1,90	1,90
Potencial rédox (mv)	526	483	452	438	414	410

(Desoxidación)

- 5 Después del ajuste de la solución, el proceso de deshidroperoxidación se realizó para la solución completa después de la reacción de oxidación anterior, obteniendo de ese modo la solución ajustada.

Se utilizó cobre reactivo extra puro en polvo como agente de deshidroperoxidación en este ejemplo.

Las condiciones de reacción fueron tales que la temperatura de reacción fue de 40°C, y el punto inmediatamente después de añadir 1,8 g de cobre en polvo se fijó como inicio de la reacción.

- 10 Los cambios en la temperatura de la solución, pH y potencial rédox (Vs. Ag/AgCl) de la solución al final de la reacción de oxidación en la deshidroperoxidación se muestran en la Tabla 10.

Obsérvese que en la solución ajustada después de la deshidroperoxidación, la concentración de arsénico fue de 45,3 g/l y la concentración de cobre se incrementó hasta 111 mg/l.

[Tabla 10]

Transcurrido	Inicio de reacción	Adición de cobre en polvo				Finalización de la reacción
Tiempo (minutos)	Inmediatamente antes	1	2	3	4	5
Temperatura (°C)	41		42	42	42	42
pH	1,56	1,57	1,57	1,57	1,57	1,57
Potencial redox (mV)	400	196	185	118	99	88

- 15 <Cristalización>
- La solución ajustada después de la etapa de ajuste de solución se diluyó con agua pura, y la concentración de arsénico se ajustó a 45 g/l. Se transfirieron 800 ml de la solución ajustada a un vaso de 2 l, y se añadió ácido sulfúrico al 95% para llevar el pH hasta 1,15. La cantidad de sal ferrosa ( $\text{Fe}^{2+}$ ) añadida aquí fue 1,5 veces el número de moles del arsénico contenido.

20 Específicamente, se añadieron 200 g de sulfato ferroso reactivo extra puro ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) a la solución ajustada y se disolvieron, y después se añadió ácido sulfúrico al 95% para llevar el pH hasta 1,0 a una temperatura de 30°C.

25 Posteriormente, la solución se calentó hasta 95°C, se comenzó a inyectar oxígeno gaseoso a un caudal de 950 ml/min utilizando un tubo de vidrio desde la parte inferior del vaso, se indujo la reacción durante 7 horas bajo agitación enérgica a presión atmosférica para fabricar una mezcla de gas y líquido, y se produjo escorodita

Las propiedades de los cristales de escorodita producidos se muestran en la Tabla 11.

[Tabla 11]

Relación de precipitación de As*	Escorodita							
	Contenido de agua	Composición (%)		Valor de elución (mg/l)				
(%)	(%)	As	Fe	As	Pb	Cd	Hg	Se
97,3	7,0	31,2	25,2	<0,01	<0,01	<0,01	<0,005	<0,1

Relación de precipitación de As\*: índice de conversión de As a escorodita en la solución

Valor de elución: de acuerdo con la Agencia de Medio Ambiente Notificación 13

5 Segunda realización (fuera del alcance de la invención reivindicada)

De acuerdo con la investigación de los presentes inventores, el método de oxidación anterior utilizando peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) 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 utilizando ozono ( $O_3$ ) 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.

15 El propio equipo generador de ozono posee altos costos. Además, el ozono tiene fuerte poder oxidante, de manera que la especificación de equipos periféricos necesita ser mejorada. Esto da lugar a costos extremadamente altos para el sistema en general.

Debido a que el ozono es peligroso para los seres humanos, es necesaria una instalación auxiliar para recolectar y detoxificar el ozono que es liberado a la atmósfera sin reaccionar.

20 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.

Al mismo tiempo, está claro que el método para añadir cobre metálico en polvo o similar como catalizador tiene los siguientes problemas.

25 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 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%.

30 2) Cuando el cobre metálico ( $Cu^0$ ) se convierte en iones cobre ( $Cu^{2+}$ ), la transformación de 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 ( $Cu_2O$ ,  $CuS$ ). Como resultado, es necesaria una gran cantidad de agente (fuente de cobre) al procesar ácido arsenioso como compuesto de arsénico trivalente.

35 3) Según se explica en el punto anterior 2), 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 de cobre.

40 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.

45 De aquí en adelante, con respecto a una segunda realización para implementar la presente invención, 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 2 a 6 y Ejemplos Comparativos 1 a 5, haciendo referencia al mismo tiempo al

diagrama de flujo que se muestra en la Fig. 2, y además se describirá el punto 5. Modelo de reacción de oxidación de arsénico trivalente concebido por los presentes inventores.

5 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.

10 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.

#### 15 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.

20 1) Utilizar solamente iones cobre como catalizador de oxidación (correspondiente a los Ejemplos Comparativos 1 y 2 descritos más adelante).

2) Utilizar solamente sulfuro de cobre como catalizador de oxidación (correspondiente al Ejemplo Comparativo 3 descrito más adelante).

25 3) Utilizar los dos tipos de catalizadores de oxidación de sulfuro de cobre e iones cobre conjuntamente (correspondiente al Ejemplo Comparativo 4 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 2 a 6 descritos más adelante),

30 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 tasa 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.

35 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.

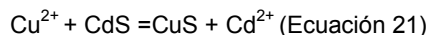
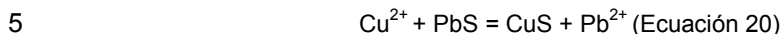
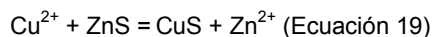
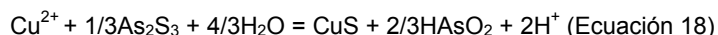
#### (a) Fuente de sulfuro de cobre

40 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 Cu<sub>2</sub>S (también existe Cu<sub>9</sub>S<sub>5</sub>, 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 As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, ZnS, PbS, CdS y similares puede evitarse utilizando sulfuro de cobre de alta pureza.

45 Si se produce contaminación con As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, 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 (Ecuación 18 a 21).

50 Además, con respecto al As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, 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<sup>+</sup>). Cuando se generan

iones hidrógeno ( $H^+$ ), el pH del sistema de reacción cae. Esto hace difícil mantener la reacción de oxidación del arsénico trivalente y hace difícil oxidar el arsénico trivalente.



10 Considérese el caso en el que el sulfuro de cobre recuperado como intermediarios 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 intermediarios 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.

En los hornos de fundición de cobre, puede producirse fácilmente sulfuro de cobre de alta pureza apropiado para esta realización de acuerdo con el siguiente método.

15 (1) Se disuelve cobre electrolítico ( $Cu = 10$  a  $30$  g/l) mediante aireación mientras se calienta al mismo tiempo en condiciones ácidas de sulfuro (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  $50^\circ C$  o mayor, para recuperar sulfuro de cobre.

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

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

(b) Fuente de iones cobre

25 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 hasta que se ionicen.

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

30 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.

35 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.

40 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

45 La oxidación del arsénico preferentemente se lleva a cabo a una mayor temperatura de la solución. Específicamente, se requiere una temperatura de  $50^\circ C$  o mayor para el avance de la oxidación del arsénico. La solución se calienta <5> hasta  $70$  a  $90^\circ C$  y preferentemente aproximadamente  $80^\circ C$ , en consideración de la operación real y en base a premisas tales como el material del tanque de reacción y la operación de filtrado después de la reacción.

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

50 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 esto, 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.

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.

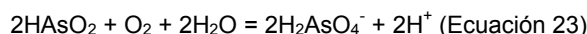
Por consiguiente, al momento de operación real, es importante encontrar el valor óptimo en consideración del estado del mezclado gas-líquido, el método de inyección del oxígeno gaseoso y similares.

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

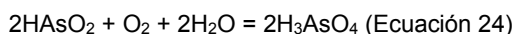
Se cree que una ecuación básica de la reacción de oxidación de arsénico trivalente de acuerdo con la presente invención es la siguiente.



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



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



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.

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 23) y la (Ecuación 24) 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 22).

En este punto, se cree que la oxidación del ácido arsenioso para dar arseniato es de acuerdo con la (Ecuación 23) y la (Ecuación 24).

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 23) 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 24).

En vistas 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

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 2 a 6 descritos más adelante.

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.

Por otra parte, en la producción de escorodita ( $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$ ), 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 6 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 22) a (Ecuación 24).

- 5 Primero, de acuerdo con la (Ecuación 22), 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).
- 10 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.

- 15 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.

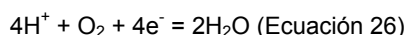
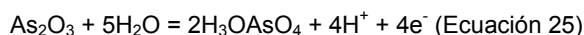
- 20 Por otra parte, el residuo de filtrado <9> es una mezcla de sulfuro de cobre y un compuesto de arsénico pentavalente y cobre, y por consiguiente puede utilizarse repetidamente tal como se encuentra como catalizador de oxidación. Cuando se utiliza repetidamente, puede esperarse que el efecto catalizador 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

- 25 El catalizador ternario compuesto por sulfuro de cobre, iones cobre y un compuesto pentavalente de arsénico y cobre 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 pH = 2 como ejemplo.

- 30 Primero, la sustitución de la oxidación de arsénico trivalente por reacciones de electrodos produce la (Ecuación 25) que muestra la reacción anódica y la (Ecuación 26) que muestra la reacción catódica.



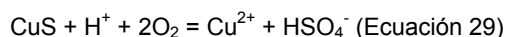
- 35 En otras palabras, la reacción de oxidación del arsénico trivalente continúa según se muestra en la (Ecuación 25), pero es necesario mantener la electroneutralidad para que avance la reacción. Por consiguiente, la reactividad depende del avance de la reacción catódica que se muestra en la (Ecuación 26), 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.

- 40 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 27) se produce sobre la superficie del sulfuro de cobre.



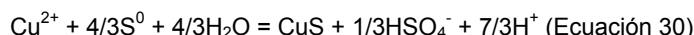
De acuerdo con la (Ecuación 27), puede considerarse que los iones hidrógeno ( $\text{H}^+$ ) se añaden a la superficie del sulfuro de cobre y las reacciones que se muestran en la (Ecuación 28) y (Ecuación 29) ocurren simultáneamente.

- 45 
$$\text{CuS} + 2\text{H}^+ + 1/2\text{O}_2 = \text{Cu}^{2+} + \text{S}^0 + \text{H}_2\text{O} \text{ (Ecuación 28)}$$



- 50 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 y la reacción que genera el  $\text{S}^0$  (azufre monoatómico) tal como se muestra en la (Ecuación 28) es posible que continúe. Además, con el avance de la (Ecuación 28) y la (Ecuación 29), se estima que la concentración de ión Cu aumenta localmente y también la concentración de ión hidrógeno ( $\text{H}^+$ ) disminuye. En este punto, se cree que el sulfuro de cobre que genera la reacción que se muestra en

la (Ecuación 30) ocurre simultáneamente con la (Ecuación 28) y la (Ecuación 29) anteriores.



La (Ecuación 30) 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.

5 Además, los iones hidrógeno ( $\text{H}^+$ ) generados en la (Ecuación 30) son suministrados a las reacciones que se muestran en la (Ecuación 28) y la (Ecuación 29), y también consumidos en la reacción de disolución del compuesto arseniato de cobre (la reacción inversa de la (Ecuación 27)). Como resultado, se cree que ocurren la adición de iones cobre a la superficie del sulfuro de cobre y la dispersión de ácido arsénico ( $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ) a la periferia.

10 Obsérvese que en la condición de  $\text{pH} = 0$  que se muestra en el Ejemplo Comparativo 5 más abajo, básicamente la reacción que se muestra en la (Ecuación 27) no ocurre y la reacción que se muestra en la (Ecuación 30) no se produce fácilmente, y así se interpreta que la eficiencia de la oxidación cae significativamente.

### Ejemplos

(Ejemplo 2)

15 Se prepararon trióxido de diarsénico de grado reactivo (el grado se muestra en la Tabla 12) y sulfuro de cobre de grado reactivo (el grado se muestra en la Tabla 13).

Según se describe más arriba, el sulfuro de cobre puede clasificarse principalmente en dos formas:  $\text{CuS}$  y  $\text{Cu}_2\text{S}$ , y también existe una composición de  $\text{Cu}_9\text{S}_5$  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.

20 Los resultados de la difracción de rayos X del sulfuro de cobre utilizado en este Ejemplo se muestran en la Fig. 3. Obsérvese que en la Fig. 3, el pico del  $\text{CuS}$  está representado como  $\Delta$ , el pico del  $\text{Cu}_2\text{S}$  está representado como  $*$ , y el pico del  $\text{Cu}_9\text{S}_5$  está representado como  $\blacklozenge$ . 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  $\text{CuS}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{Cu}_9\text{S}_5$ .

Tabla 12

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

25

Tabla 13

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

30

Se utilizó un vaso de precipitados de 1 l 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 de gas y líquido con agitación energética).

35

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 con agua, y la solución se calentó hasta  $80^\circ\text{C}$ . 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  $80^\circ\text{C}$ ).

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 14. Obsérvese que el potencial rédox es el valor respecto del electrodo de referencia de

Ag/AgCl.

Tabla 14

Tiempo transcurrido (minutos)	30	60	90
Temperatura	79	79	79
pH	2,13	1,88	1,84
Potencial rédox (mV)	298	327	383
Cu <sup>2+</sup> (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	199,5

5 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 grado y los resultados de difracción de rayos X del catalizador después de la reacción se muestran en la Tabla 15 y la Fig. 4, respectivamente. En la Fig. 4, el pico del CuS está representado por Δ, y el pico del compuesto pentavalente de arsénico y cobre está representado por o.

Tabla 15

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

10 A partir de la Tabla 14, la Tabla 15 y la Fig. 4, 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 2.

15 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 3)

Se llevaron a cabo las mismas operaciones y mediciones que en el Ejemplo 2 excepto que la cantidad de sulfuro de cobre introducida en el recipiente de reacción fue de 24 g, que es la mitad.

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

25 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 16, y los resultados del análisis del grado del catalizador recuperado como residuo y lavado con agua se muestran en la Tabla 17.

Tabla 16

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 <sup>2+</sup> (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	153,1	83,7	99,4

Tabla 17

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

- 5 En el Ejemplo 3, la cantidad aditiva de CuS se reduce a la mitad del Ejemplo 2, para examinar los efectos de esta reducción a la mitad.

Como resultado, la velocidad de oxidación del arsénico trivalente se redujo un poco en comparación con el Ejemplo 2, 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 2, la capacidad de oxidación y velocidad de arsénico trivalente pueden considerarse ambas favorables para el uso práctico.

10

(Ejemplo 4)

Este Ejemplo es similar al Ejemplo 2, pero además se introdujeron 16 g de sulfato de cobre de grado reactivo (CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O) 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.

15

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

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 18.

20

En este Ejemplo, la inyección de oxígeno gaseoso se interrumpió 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.

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 19.

30

Tabla 18

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 <sup>2+</sup> (g/l)	6,1	8,0	10,1	10,9
Arsénico trivalente (g/l)	39,7	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 19

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

- 5 El Ejemplo 4 incrementa la concentración de iones Cu respecto de la etapa inicial de la reacción del Ejemplo 2. A partir de los resultados de la Tabla 18, 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 4, la velocidad de oxidación disminuyó un poco en comparación con el Ejemplo 2. 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.

Además, el Ejemplo 7 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.

20 (Ejemplo 5)

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

25 Se introdujeron el residuo recuperado completo del Ejemplo 4 (excepto 10 g húmedos utilizados para la muestra de medición en el Ejemplo 4) 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 gas de oxígeno 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 20.

Tabla 20

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 <sup>2+</sup> (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 interrumpió 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 el grado. Los resultados del análisis del grado del catalizador recuperado como residuo se muestran en la Tabla 21.

Tabla 21

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

15 Este Ejemplo 5 exhibió la más alta eficiencia de oxidación y la más alta velocidad de oxidación, entre los Ejemplos 2 a 6. Específicamente, la oxidación del 95% ya se observó en el punto de 60 minutos desde la reacción, y el grado de oxidación del 99,6%, que es aproximadamente 100%, se observó en el punto de 90 minutos desde la reacción.

20 El catalizador de acuerdo con este Ejemplo 5 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 5 especialmente tiene una alta relación de contenido del compuesto arseniato de cobre (compuesto pentavalente de arsénico y cobre) en comparación con el Ejemplo 2 y el Ejemplo 3. Esta alta relación de contenido del compuesto de arseniato de cobre se considera que contribuye con una mejora en el desempeño de la oxidación. 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 formada recientemente de CuS de alta actividad.

(Ejemplo 6)

Se realizaron las mismas operaciones que en el Ejemplo 3 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.

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 22. Además, el grado del catalizador después de la reacción (lavado con agua) se muestra en la Tabla 23.

Tabla 22

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 <sup>2+</sup> (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 23

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

- 5 El Ejemplo 6 es similar al Ejemplo 3 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.

Como resultado, la capacidad de oxidación disminuyó en comparación con el Ejemplo 3, 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.

- 10 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 1)

La misma operación que en el Ejemplo 2 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.

- 20 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 24.

Tabla 24

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 <sup>2+</sup> (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 el Ejemplo Comparativo 1, se observó que la oxidación del arsénico trivalente se produjo en escasa proporción.

(Ejemplo Comparativo 2)

- 5 Se llevó a cabo la misma operación que en el Ejemplo 2 excepto que se introdujeron 50 g de trióxido de diarsénico de grado reactivo y 16 g de sulfato de cobre de grado reactivo (CuSO<sub>4</sub> • 5H<sub>2</sub>O) 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 3,33 (a 80°C).

- 10 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 25.

Tabla 25

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 <sup>2+</sup> (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

En el Ejemplo Comparativo 2, aunque se observó avance de la oxidación en comparación con el Ejemplo Comparativo 1, el grado de avance fue sin embargo pequeño.

(Ejemplo Comparativo 3)

- 15 Se llevó a cabo la misma operación que en el Ejemplo 2 excepto que se introdujeron 50 g de trióxido de diarsénico de grado reactivo y 32 g de sulfato de cobre de grado reactivo (CuSO<sub>4</sub> • 5H<sub>2</sub>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).

- 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 26.

Tabla 26

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 <sup>2+</sup> (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

5 En el Ejemplo Comparativo 3, 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 4)

10 Se llevó a cabo la misma operación que en el Ejemplo 2 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 27.

15

Tabla 27

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 <sup>2+</sup> (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 grado y la difracción de rayos X. El grado del catalizador después de la reacción (lavado con agua) se muestra en la Tabla 28, y los resultados de difracción de rayos X se muestran en la Fig. 5.

20 En la Fig. 5, el pico del CuS está representado por Δ, y el pico del azufre está representado por ■.

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

5 A partir de la Fig. 5 y la Tabla 28, puede entenderse que no hay presencia de iones cobre y un compuesto pentavalente de arsénico y cobre en este Ejemplo Comparativo 4 con un sistema catalizador único de sulfuro de cobre.

Tabla 28

cobre	azufre	arsénico
(%)	(%)	(%)
99,5	50,0	0,1

10 En este Ejemplo Comparativo 4, 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 2 y 3. Sin embargo, el grado de avance de la oxidación aún no es apropiado en términos del uso práctico.

(Ejemplo Comparativo 5)

Se llevó a cabo la misma operación que en el Ejemplo 2 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.

15 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 29.

Tabla 29

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 <sup>2+</sup> (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

20 Después de finalizada la reacción, se filtró la solución, el residuo obtenido se lavó con agua, y se llevó a cabo el análisis de grado y la difracción de rayos X. El grado del catalizador después de la reacción (lavado con agua) se muestra en la Tabla 30, y los resultados de la difracción de rayos X se muestran en la Fig. 6. En la Fig. 6, el pico del CuS está representado por Δ, y el pico del trióxido de diarsénico está representado por □.

Tabla 30

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

25 En el Ejemplo Comparativo 5, la oxidación del arsénico no avanzó, y se detectó 10,6% de arsénico aun 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 tal como se muestra en la Fig. 6, puede entenderse que el trióxido de diarsénico permaneció sin disolverse aun después de la reacción de oxidación.

5 Esto se cree que se debe a que la solubilidad del trióxido de diarsénico se redujo ya que la reacción de oxidación se inició en la solución acidificada que tenía un pH de 0, y también debido a que el arsénico trivalente eluído en la solución permanece sin oxidarse a arsénico pentavalente de elevada solubilidad y por consiguiente la concentración de arsénico trivalente en la solución no disminuyó y una porción de trióxido de diarsénico permanece sin disolverse.

10 Los resultados del Ejemplo Comparativo 5 indican que, al iniciar la reacción de oxidación de arsénico en condiciones en las que el pH es 0, que no permiten 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.

15 La Fig. 2 es un diagrama de flujo de acuerdo con una realización (segunda realización) adoptada en el transcurso de la presente invención.

La Fig. 3 muestra los resultados de difracción de rayos X del sulfuro de cobre en el Ejemplo 2.

La Fig. 4 muestra los resultados de difracción de rayos X del residuo en el Ejemplo 2.

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

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

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para procesar intermediarios de fundición no ferrosos que contienen arsénico, que comprende:
  - 5 una etapa de lixiviación para realizar la lixiviación por oxidación de una mezcla en suspensión en una región ácida para obtener una solución de lixiviación, siendo la mezcla en suspensión una mezcla de un intermediario de fundición no ferroso que contiene arsénico en forma de sulfuro y un intermediario de fundición no ferroso que contiene arsénico y cobre como metal;
  - una etapa de ajuste de solución para añadir un agente de oxidación a la solución de lixiviación para oxidar arsénico trivalente a arsénico pentavalente y obtener una solución ajustada; y
  - una etapa de cristalización para convertir el arsénico en la solución ajustada en cristales de escorodita,
  - 10 en el que dicha etapa de lixiviación comprende:
    - una primera etapa de lixiviación para realizar la lixiviación manteniendo al mismo tiempo un pH en un intervalo de 1,0 a 2,0 a una temperatura de 80°C o inferior, inyectando al mismo tiempo aire, oxígeno, o una mezcla gaseosa de aire y oxígeno a la mezcla en suspensión del intermediario de fundición no ferroso que contiene arsénico en forma de sulfuro y el intermediario de fundición no ferroso que contiene arsénico y cobre como metal;
    - 15 una segunda etapa de lixiviación, después de dicha primera etapa de lixiviación, para añadir hidróxido de sodio para llevar el pH a no menos de 2,0, y realizar la lixiviación durante 30 minutos o más a una temperatura de 80°C o inferior inyectando al mismo tiempo aire, oxígeno, o una mezcla gaseosa de aire y oxígeno a la mezcla en suspensión, sin mantener el pH; y
    - 20 una tercera etapa de lixiviación, después de dicha segunda etapa de lixiviación, para realizar la lixiviación durante 30 minutos o más a una temperatura de 80°C o mayor.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1,
  - en el que dicha etapa de lixiviación además comprende:
    - una cuarta etapa de lixiviación, después de dicha tercera etapa de lixiviación, para interrumpir la inyección de la mezcla gaseosa y realizar además el mezclado durante 10 minutos o más.
- 25 3. El método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el intermediario de fundición no ferroso que contiene arsénico y cobre como metal es lodo electrolítico descobrizado.
4. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3,
  - 30 en el que dicha etapa de ajuste de solución es una etapa de ajuste de solución 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 de reacción con cobre metálico para eliminar el peróxido de hidrógeno residual.
5. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4,
  - en el que dicha etapa de cristalización es una etapa de cristalización para añadir y disolver sal ferrosa (Fe<sup>2+</sup>) en la solución ajustada, y provocar una reacción de oxidación.
- 35 6. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5,
  - en el que la reacción de oxidación se realiza en un intervalo de pH de entre 1 y menor que 1.
7. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6,
  - en el que la reacción de oxidación se realiza a una temperatura de solución de 50°C o mayor.
8. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7,
  - 40 en el que la reacción de oxidación se realiza por inyección de aire, oxígeno, o una mezcla gaseosa de aire y oxígeno.
9. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8,
  - 45 en el que, en la etapa de ajuste de solución, se inyecta aire y/u oxígeno en una solución para oxidar arsénico trivalente en la solución a arsénico pentavalente, la solución que contiene trióxido de diarsénico (As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y/o iones del ácido arsenioso, se calienta hasta 50°C o más, con un pH no menor que 1 en una región neutra, y comprende sulfuro de cobre, iones cobre y un compuesto pentavalente de arsénico y cobre.

- 10.** El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8,  
en el que, en la etapa de ajuste de solución, mediante la inyección de aire y/u oxígeno en una solución que contiene trióxido de diarsénico ( $As_2O_3$ ) y/o iones del ácido arsenioso, se calienta hasta  $50^{\circ}C$  o más, con un pH no menor que 2 en una región neutra, y comprende sulfuro de cobre,
- 5 el arsénico trivalente de 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.
- 11.** El método de acuerdo con la reivindicación 9 o 10,  
en el que el pH no es menor que 2 cuando comienza la inyección de aire y/u oxígeno, y menor que 2 cuando la inyección de aire y/u oxígeno finaliza.
- 10 **12.** El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11,  
en el que después de que el arsénico trivalente en la solución se oxida a arsénico pentavalente, la solución producida por empastado se filtra y se recupera un residuo de filtrado, y el residuo de filtrado se utiliza como sustituto para el sulfuro de cobre.
- 13.** El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11,
- 15 en el que después de que el arsénico trivalente de la solución se oxida a arsénico pentavalente, la solución producida por empastado se neutraliza para llevar el pH a no menos de 3 y de ese modo cristalizar los iones cobre de la solución como el compuesto pentavalente de arsénico y cobre, y después se realiza el filtrado para recuperar un filtrado y un residuo de filtrado, y el residuo de filtrado se utiliza como sustituto para el sulfuro de cobre.

FIG.1

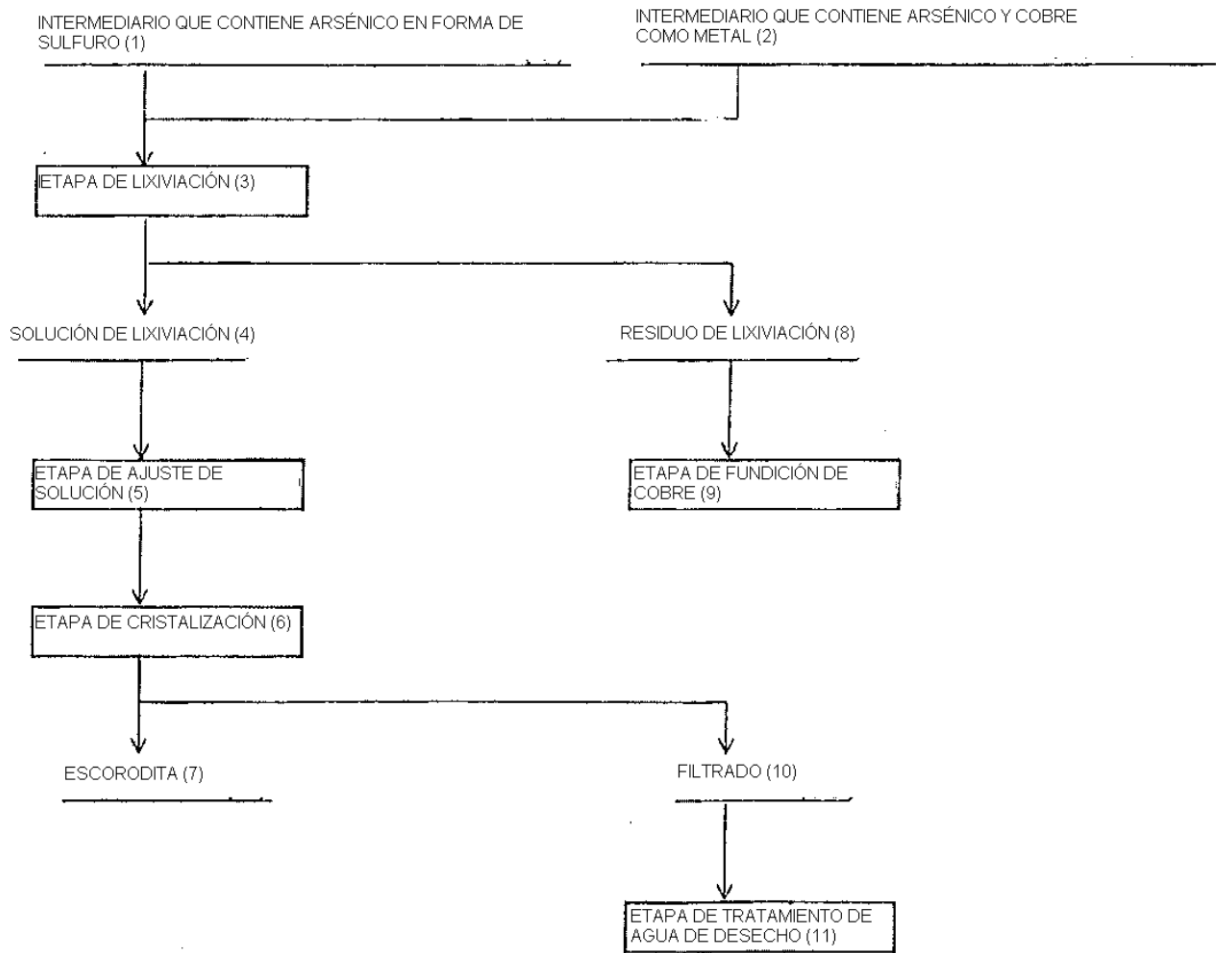


FIG. 2

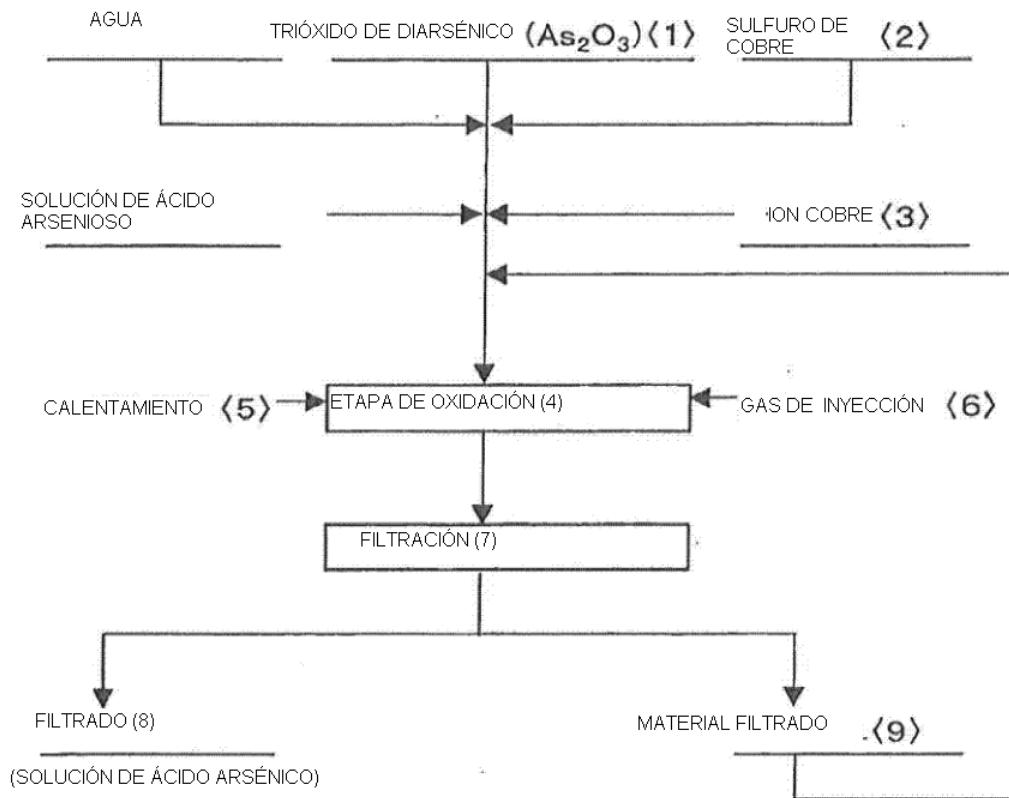


FIG. 3

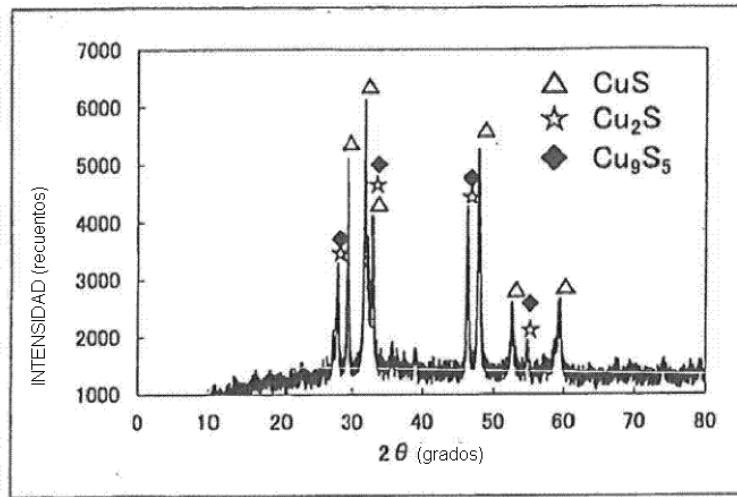


FIG. 4

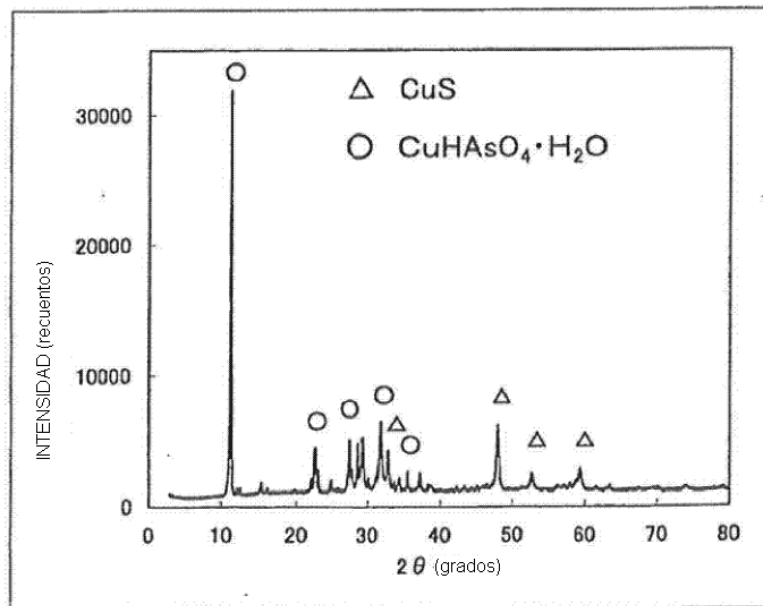


FIG. 5

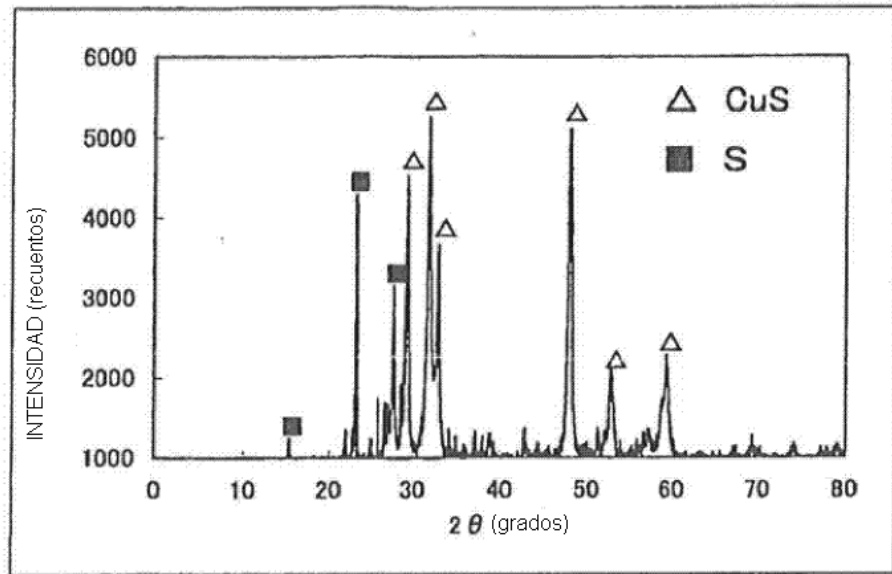


FIG. 6

