



285984

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "METODO PARA ELIMINAR EL ARSENIATO DE LAS MEZCLAS DE ARSENITO Y ARSENIATO DE METAL ALCALINO", a favor de las firmas italianas MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA, domiciliada en Largo Guido Donegani 1-2, MILAN (Italia), y VETROCOKE SOCIETA PER AZIONI, domiciliada en 46, via delle Industrie, Porto Marghera (Venise), Italia.

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se sabe que la eliminación del CO_2 de las mezclas gaseosas que lo contienen se efectua ventajosamente por medio de soluciones de carbonato de metal alcalino que se han mezclado con anhídrido arsenioso como agente activador, de modo que las soluciones absorbentes contienen arsenito alcalino.

12 MAR



- 2 -

285981

También se sabe que el poder absorbente de dichas soluciones de arsenito de metal alcalino disminuye por la oxidación parcial de arsenito y su conversión en arseniato, como ocurre cuando las soluciones entran en contacto con oxígeno, tal como el oxígeno contenido en las mezclas gaseosas que se han de purificar o en el aire empleado para expulsar el CO_2 durante la etapa de regeneración.

5. Este invento tiene por objeto eliminar el arseniato presente por cualquier causa en las soluciones absorbentes de arsenito de metal alcalino, para mantener inalterada la eficacia absorbente de estas.

10. Con dicho fin se habían propuesto antes diversos métodos, incluso el método de eliminar el arseniato de las soluciones de arsenito de metal alcalino precipitando el primero en forma de magnesio y de arseniato de amonio por tratamiento de las soluciones alcalinas con bicarbonato magnésico y adición de una solución amoniacal.

15. Este invento proporciona un nuevo método para eliminar el arseniato y se basa en el descubrimiento de que una solución que contenga un arsenito o arseniato de metal alcalino precipita cristales de diarseniato metálico al ser tratada la solución con amoníaco gaseoso, de modo que la solución adquiere decididamente carácter amoniacal.

20. 25.



235984

Una solución para absorber el CO_2 , con inclusión de las sales sódicas, es, por ejemplo, la de la composición siguiente:

5. - Na_2O , tituable con anaranjado de metilo 95 g/litro
 - Arsénico, As_2O_3 116,9 g/litro
 - Arsénico pentavalente, expresado como As_2O_3 54,9 g/litro
 - Arsénico total, expresado como As_2O_3 170 g/litro
 - una cantidad tal de CO_2 que el 25% del álcali está presente en forma de bicarbonato y el 75% en forma de carbonato.
- 10.

La solución se trata con amoníaco gaseoso, y a las diversas concentraciones de amoníaco en la solución se han

15. determinado los resultados siguientes:

TABLA 1

		gr/litro						
20.	NH_3	0	16,0	36,0	41,0	48,0	66,6	85
	Na_2O	95	-	-	-	-	-	67,2
	As_2O_3	116,9	116,5	115,0	114,8	114,5	113,5	110,8
	As ^v expresado como							
25.	As_2O_3	54,9	54,4	30,5	26,7	23,3	12,12	8,6
	As total	170	169,8	143,8	139,5	136,4	122,4	-



28598-

Se comprueba que los cristales de sal depositados tienen una composición que corresponde en esencia al diarsenato metálico Na_2HAsO_4 y el depósito cristalino contiene solo pequeñas cantidades de arsénico trivalente, a causa

5. sobre todo del hecho de que el depósito está todavía embebido de solución.

Utilizando una solución alcalina de arsenito potásico y de arseniato potásico, los resultados para eliminar el arsenito son menos favorables que con las soluciones de sal sódica. He aquí una solución a título de ejemplo:

10.

- | | |
|---|---------------|
| - K_2O tituable con el anaranjado de metilo | 203,4 g/litro |
| - As_2O_3 | 84,4 g/litro |
| 15. - As^{V} expresado como As_2O_3 | 76,6 g/litro |
| - una cantidad de CO_2 tal que el 20% del álcali está presente en forma de bicarbonato y el 80% en forma de carbonato. | |

20. Se trata la solución con amoníaco gaseoso hasta un contenido de 100 g/litro de NH_3 , y se precipita una mezcla cristalina que comprende alrededor del 35% de arseniato tripotásico, K_3NaAsO_4 , y 65% de arseniato deopotásico, K_2HAsO_4 ; la solución tiene la composición siguiente:

25.



135084

- K_2O 185 g/litro
- As_2O_3 73,2 g/litro
- Arsénico pentavalente, expresado como As_2O_3 54,1 g/litro.

5.

Cuando se utilizan soluciones alcalinas mixtas de sodio y potasio, solo se elimina el arseniato sódico, menos soluble, y la solución se comporta igual que las soluciones que contienen unicamente sales sódicas. Esto

10.

se descubrió mediante una larga serie de pruebas efectuadas con soluciones equimolares de sodio y potasio, que son muy apropiadas para absorber industrialmente el CO_2 contenido en las mezclas gaseosas. Cabe mencionar a título de ejemplo los resultados siguientes:

15.

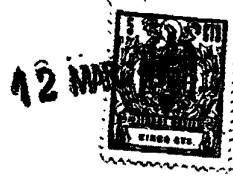
1) Una solución equimolar de sodio y potasio de una alcalinidad de 189,8 g/litro expresada como K_2O , que además contiene anhídrido arsenioso (100,95 g/litro), arsénico pentavalente expresado como anhídrido arsenioso (40,8 g/litro),

20.

arsénico total expresado como anhídrido arsenioso (141,75 g/litro) y una cantidad de CO_2 tal que el 30% del álcali está presente en forma de bicarbonato y el 70% del álcali está presente en forma de carbonato, se trata con una

25.

corriente gaseosa de amoníaco y precipita cristales sólidos de arseniato.



- 6 -

285084

Se comprueba que la solución tiene la composición siguiente:

5.	-NH ₃	170,3 g/litro
	- K ₂ O (1/2 Na ₂ O y 1/2 K ₂ O)	168,7 g/litro
	- Anhídrido arsenioso	92,5 g/litro
	- Arsénico pentavalente	7,29 g/litro
	- Arsénico total	99,79 g/litro.

10. Se comprueba que los cristales depositados tienen la composición química siguiente:

	- K ₂ O	13,2 g/litro
	- As ₂ O ₃	6,93 g/litro
15.	- As	32,7 g/litro
	- Arsénico total	39,63 g/litro

de modo que la sal concuerda prácticamente con la fórmula del arseniato disódico, Na₂HAsO₄, con As₂O₃ como impureza.

20.

2) La misma solución que en la prueba anterior, pero en estado de dilución

12 MAR



- 7 -

285984

- Alcalinidad, expresada como K_2O	135,64 g/litro
- Arsénico trivalente	71,66 g/litro
- Arsénico pentavalente	28,85 g/litro
- Arsénico total	100,51 g/litro.

5.

Se comprueba que la solución tiene la composición siguiente:

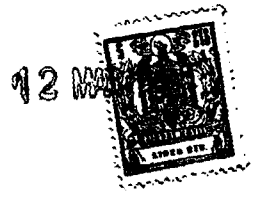
- NH_3	186,81 g/litro
10. - K_2O	138,63 g/litro
- Arsénico trivalente	66,95 g/litro
- Arsénico pentavalente	3,53 g/litro
- Arsénico total	70,48 g/litro.

15.

Se comprueba que los cristales depositados tienen la composición química siguiente:

- K_2O	13,56 g/litro
- Arsénico trivalente	3,53 g/litro
20. - Arsénico pentavalente	23,53 g/litro
- Arsénico total	27,06 g/litro.

3) Solución todavía más diluida:



285984

- Alcalinidad, expresada como K_2O 100,32 g/litro
- Arsénico trivalente 54,00 g/litro
- Arsénico pentavalente 21,07 g/litro
- Arsénico total 75,07 g/litro

5.

Se halla que la solución tiene la composición siguiente:

- 10. - NH_3 255,52 g/litro
- K_2O 101,85 g/litro
- Arsénico trivalente 50,70 g/litro
- Arsénico pentavalente 1,47 g/litro
- Arsénico total 52,17 g/litro.

15.

Se comprueba que los cristales depositados tienen la composición química siguiente:

- K_2O 14,60 g/litro
- Arsénico trivalente 3,51 g/litro
- 20. - Arsénico pentavalente 19,30 g/litro
- Arsénico total 22,81 g/litro.

Uteriores investigaciones revelan que la eliminación del arseniato en forma de cristales de arse-

25.



285984

niato alcalino no sólo puede efectuarse tratando por medio de amoníaco gaseoso la solución de arseniato y arsenito alcalinos, sino que ocurre siempre que la solución antes mencionada contiene una pequeña cantidad de CO_2 , o sea

5. cuando la proporción alcali/ CO_2 es igual a lo sumo a la proporción estequiométrica de carbonato, hallándose el bicarbonato definitivamente ausente.

Se comprobó que la precipitación de arseniato mejora tanto más cuanto menor es el contenido de CO_2 en

10. la solución en examen.

Mezclando amoníaco, la proporción de álcali (incluido el amoníaco) a CO_2 en la solución puede rebajarse a menos de la proporción estequiométrica de carbonato, y los cristales de arseniato se depositan rápidamente, pues

15. la depositación de cristales es favorecida por la acción de masa del amoníaco.

El mismo resultado se obtiene mezclando la solución con sosa cáustica, NaOH , o potasa cáustica, KOH , en vez de amoníaco gaseoso, con lo cual vuelven a precipitarse

20. cristales de arseniato.

La mezcla con amoníaco es ventajosa porque pueden añadirse grandes cantidades de amoníaco que luego se eliminan destilando e hirviendo la solución.

El invento se caracteriza por lo tanto por el

25. hecho de que se trata la solución mezclándola con álcali

12 MAR



- 10 -

285984

cáustico en cantidad tal que la proporción álcali/ CO_2 en la solución se vuelva por lo menos equivalente a la proporción estequiométrica de carbonato, con exclusión del bicarbonato, y la eliminación de la solución de arseniato alcalino se efectúa por cristalización.

5.

En el dibujo que se acompaña se expone un equipo para poner en práctica este método mejorado como proceso continuo; pero cabe emplear ventajosamente otras disposiciones y equipos, incluso para funcionamiento discontinuo, sin que el alcance de este invento sea limitado por la instalación que aquí se expone.

10.

Con referencia al dibujo, de la planta absorbente de CO_2 industrial se extrae una pequeña cantidad de solución absorbente de arseniato alcalino, solución que se ha cargado de arseniato durante el trabajo.

15.

La solución se lleva a un recipiente 1, que está adaptado para recobrar los vapores amoniacales e impedir pérdidas de amoníaco. A continuación, la solución cae en un recipiente 2, donde se la trata con una corriente de amoníaco gaseoso en cantidad suficiente para que la solución alcance una concentración de 70 a 150 g/litro de NH_3 , o también concentraciones mayores o menores según el grado de extracción de arseniato que se desee.

20.

El recipiente 2 está equipado con camisa de agua refrigerante, para impedir que suba la temperatura de

25.



285984

la solución. Existe un agitador 2a, para raspar de las paredes los depósitos de cristales. En la parte superior del recipiente están dispuestas gasas de alambre 2c para subdividir finamente la corriente de amoníaco gaseoso, y en el fondo están dispuestos unos segmentos cónicos 2b para evitar que se iguale en concentración la solución entrante y la solución saliente. Por lo general, un período de 15 minutos es suficiente para separar los cristales de arseniato, que se depositan en el fondo ensanchado 2b del recipiente 2.

10.

La solución amoniacal, cuya concentración de arseniato ha disminuido, sale por el fondo y los cristales quedan retenidos en una gasa filtrante de alambre 2e apropiada.

15.

La solución amoniacal se lleva luego a un recipiente 3, que es un aparato de desmetilación convencional como los que se emplean en escala industrial para destilar el amoníaco contenido en las soluciones amoniacaes y que está provisto en el fondo de una unidad calefactora, de vapor, para destilar la solución que sale del aparato, dejándola exenta de amoníaco; el amoníaco gaseoso desprendido se devuelve al recipiente 2 para ser absorbido por

20.

la solución que hay en él, de modo que se obtenga una solución amoniacal. La solución que se ha purificado de su contenido de arseniato refluye a la planta industrial de extracción de CO_2 .

25.



- 12 -

285984

- La operación en este equipo se efectúa continuamente y de manera sencilla y puede proseguirse durante períodos prolongados (días o semanas) hasta que la porción del fondo 2d del recipiente 2 está llena de cristales de arseniato. Entonces se vacían el recipiente 1 y los depósitos 2 y 3 a la artesa 4 situada debajo, y los cristales de arseniato que se hallan en el fondo 2d del recipiente 2 se lavan con una pequeña cantidad de agua para eliminar el anhídrido arsenioso y la solución arsenical empapada en ellos; las lejías se descargan a una artesa 4 y después puede abrirse el fondo 2d del recipiente 2, por ejemplo por un agujero de hombre lateral 27, para descargar los cristales de arseniato al exterior, a fin de destinarlos a otros usos, tales como la venta como insecticidas o su reconversión a arsenito por tratamiento con agentes reductores apropiados, tales como el ácido fórmico, el SO_2 , etc. El líquido recogido en la tina 4 se devuelve a los recipientes 2 y 3, de los que había sido descargado, y se inicia otra vez el ciclo repitiendo la operación de la columna destiladora y devolviendo la solución purificada a la planta industrial de extracción de CO_2 .
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.



- 13 -

285984

NOTA

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la demanda de patente italiana Nº 5373/62 del 13 de marzo de 1962.

5. 1. Método para eliminar el arseniato de las mezclas de arsenito y arseniato de metal alcalino, caracterizado por el hecho de que se mezcla la solución con álcali cáustico, en cantidad tal que la proporción álcali/CO₂ de la solución resulte superior, o por lo menos igual, a la proporción estequiométrica de carbonato, con exclusión del bicarbonato, y el arseniato alcalino se separa de la solución por cristalización.
10. 2. Método conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que, empleando amoníaco gaseoso como álcali cáustico, se efectúa la operación en tres etapas principales, a saber: primeramente, se trata la solución con amoníaco gaseoso; en segundo lugar, se
15. extrae el arseniato de la solución amoniacal por cristalización; y en tercer lugar, se destila a elevada temperatura la solución amoniacal, de un contenido reducido de arseniato, y el amoníaco destilado se devuelve a la primera
20. etapa, mientras la solución resultante está exenta de amoníaco.



= 14 =

285984

3. Método para eliminar el arseniato de las mezclas de arsenito y arseniato de metal alcalino.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de catorce páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras, acompañadas de una lámina de dibujos.

Madrid, a 12 de marzo de 1.963.

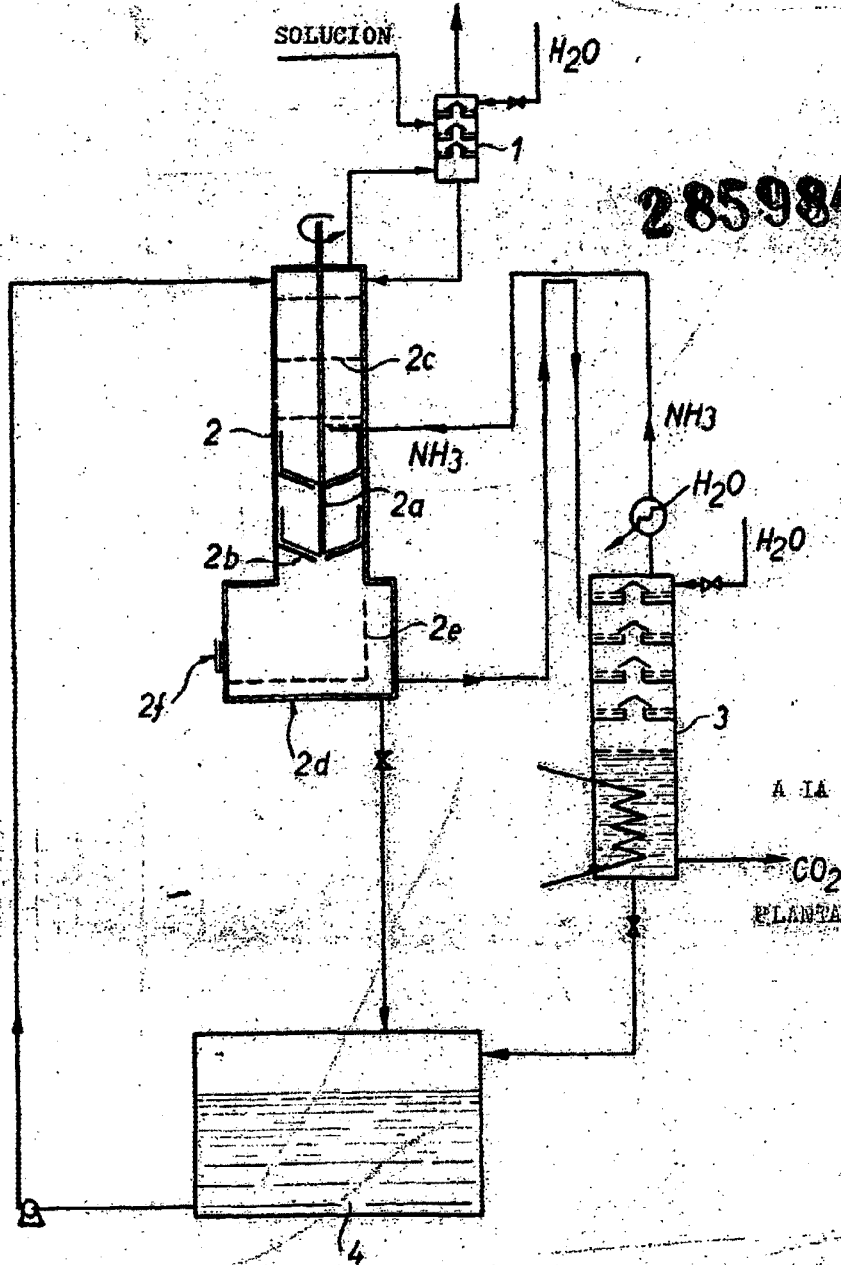
p. a.

JAVIER ISERN MIRALLES
P.P.

12 MAR



285984



Madrid, 12 marzo 1963.

Jaime Iseni