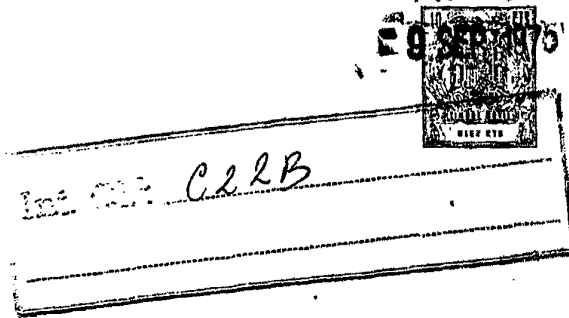


REF: BCL-170 Spain, JCH CF.



Inst. Conf. C22B

Nº 438.937

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: BORAX CONSOLIDATED LIMITED

RESIDENCIA: Borax House, Carlisle Place, LONDRES SW 1,
INGLATERRA.-

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA LA ELIMINACION DE
ARSENICO DE SOLUCIONES ACUOSAS ACIDAS QUE
LO CONTIENEN.

Prioridad: Patente inglesa n.º 28770/74 del 28.6.74



1

Esta invención se refiere a un procedimiento para la eliminación de arsénico de los efluyentes acuosos ácidos, tales como los producidos, por ejemplo, durante la extracción del cobre a partir de sus menas sulfuradas cuando los gases de escape sulfurosos se purifican antes de su conversión a ácido sulfúrico..

5

10

En los depósitos minerales importantes como menas de cobre suele estar presente el arsénico. Es muy conveniente que el arsénico que pueda desprenderse durante el proceso de fusión del cobre se recoja y deposite sin dar oportunidad a que vaya al ambiente. La presente invención se refiere a la eliminación de arsénico de las aguas efluyentes ácidas, por ejemplo las producidas en los circuitos de lavado de gases de las instalaciones de ácido sulfúrico que van asociadas con los fundidores de cobre.

15

20

Durante la fusión del cobre a partir de los concentrados de sulfuros que contienen arsénico, se produce un gas que contiene dióxido de azufre, arsénico y sólidos entremezclados. Este gas ha de ser purificado antes de hacerlo pasar a una instalación de ácido para su transformación de dióxido de azufre a trióxido de azufre. Como pieza del aparato de purificación de gas se emplea normalmente un frasco lavador. El efluente de tal frasco lavador puede contener típicamente 5000 ppm de As_2O_3 y 30.000 ppm de H_2SO_4 cuando se emplea la re-circulación en algún grado.

25

30

Es bien conocido que el arsénico en solución acuosa puede hacerse reaccionar con diversos compuestos que le hacen precipitar o co-precipitar. Por ejemplo, esto puede conseguirse aumentando el pH de la solución utilizando cal. Se puede, entonces, separar el arsénico de la solución



1 por filtración o centrifugación. El arsénico puede también
precipitarse por adición de sales de hierro. Una desventaja
de estos procedimientos es que la precipitación de arsénico
no es completa cuando se utiliza cal y cuando se emplean sa
5 les de hierro los precipitados obtenidos son muy difíciles
de filtrar. En el último caso el reactivo es además relati
vamente caro.

El principal objeto de la presente invención
es proporcionar un procedimiento económico para la elimina
10 ción del arsénico de los líquidos efluyentes acuosos ácidos
con lo que el líquido de desagüe queda sustancialmente li
bre de arsénico, después del tratamiento.

Según esto, la presente invención comprende un
procedimiento en dos etapas en las que,

- 15 (A) un líquido ácido acuoso que contiene arsé
nico se trata con un precipitante del ar
sénico para eliminar el grueso del arséni
co de la solución, y
20 (B) el líquido que sobrenada o el filtrado de
la etapa (A) se trata con una sal de hierro
férrica en solución, para precipitar la ma
yor parte del arsénico restante.

En los gráficos adjuntos están representados
unos diagramas típicos de la marcha del proceso de la inven
25 ción.

Eliminando el arsénico de la solución de esta
manera se pueden obtener líquidos de desagüe que contengan
menos de 0,25 ppm de arsénico soluble.

En la primera etapa (A) del proceso se consi
30 gue más económicamente la eliminación del grueso del arsé



1 nico utilizando cal como precipitante. El tratamiento de un
líquido efluyente con cal para dar un pH de 11,8 o más ele-
vado reduce el arsénico en solución a menos de 20 ppm por
5 formación de un precipitado con buenas propiedades de sedi-
mentación.

En una modificación de la primera etapa (A) del
procedimiento el grueso del arsénico es precipitado por un
tratamiento inicial del líquido acuoso ácido con caliza pa-
ra neutralizar el ácido seguido por tratamiento con cal como
10 se describió antes.

En esta modificación se emplea piedra caliza
pulverizada o bien puede llevarse a cabo una neutralización
a escala industrial con caliza a través de una columna de
contacto donde se empleen la caliza en nódulos y sin pulveri-
15 zar. La concentración de entrada máxima de ácido permitida
en una columna de contacto para conseguir una neutralización
satisfactoria es aproximadamente 8 g por litro. Como se ha
señalado anteriormente el efluyente de un frasco lavador
contiene típicamente 30.000 ppm de ácido sulfúrico. La dilu-
20 ción adecuada del líquido que entra hasta el nivel requeri-
do puede alcanzarse por recirculación del líquido sobrenadan-
te obtenido después del tratamiento con piedra caliza.

Además, en la etapa (A) del procedimiento pue-
den también precipitarse metales pesados y fluoruros. Después
25 de la sedimentación el líquido que sobrenada, que contiene
usualmente entre 10 y 20 ppm de arsénico soluble pero sólo
muy pequeñas cantidades de metales pesados y fluoruro, se
pasa a la etapa (B) del proceso.

La etapa (B) puede comprender el tratamiento
30 del líquido alcalino con una sal de hierro férrica o una



1 sal de hierro ferrosa en presencia de un exceso de un agente
te oxidante, cuando el arsénico se hace co-precipitar con
hidróxido férrico dejando un líquido que contiene menos que
aproximadamente 0,25 ppm de arsénico. En un aspecto de la
5 invención es eficaz menos de 0,4 g de sulfato ferroso hepta
hidratado por litro de efluente. El empleo de una sal de
hierro sin agente de oxidación conduce a una incompleta pre
cipitación del arsénico debida posiblemente a la presencia
de reductores en el efluente original. Sin embargo se puede
10 utilizar una sal tal como cloruro férrico donde no sea crítica
la reducción del arsénico a niveles por debajo de 1
ppm. Con las sales ferrosas se pueden alcanzar condiciones
de oxidación empleando agentes oxidantes como por ejemplo
cloro, hipoclorito, permanganato o peróxido.

15 Es deseable que el líquido efluente que ha de
tratarse según el procedimiento de la invención se mantenga
a una elevada temperatura para facilitar la coagulación de
los precipitados y para asegurar una sedimentación más rápida.
En la práctica, es corriente que la temperatura del
20 líquido que ha de tratarse sea de 40°C y se ha visto que es
ésta una temperatura satisfactoria a la cual llevar a cabo
el proceso.

25 Para conseguir velocidades más rápidas de sedi
mentación, por ejemplo en operaciones de marcha continua,
es deseable, aunque no esencial, que esté presente un agente
de floculación particularmente en la etapa (B) del pro
ceso, debido a la relativamente baja velocidad de sedimenta
ción de las papillas de hidróxido férrico. La presencia de
un agente de floculación asegura también una corriente sobrenadante clara
30 despues de esta etapa. Son agentes adecua



1 dos de floculación los tipos aniónicos de MAGNAFLOC (marca
registrada) fabricado por Allied Colloids Manufacturing Co.
Ltd. Después de sedimentados, los precipitados pueden con-
5 solidarse además por raspado. El precipitado de la etapa
(B) se incorpora preferiblemente al precipitado de la etapa
(A) por reciclado de la papilla de la corriente inferior
del sedimentador final. Debido a que la cantidad de preci-
pitado de la etapa (B) es pequeña, sus características des-
favorables de filtrado no afectan apreciablemente a la fil-
10 tración del precipitado de la etapa (A).

Se ilustran realizaciones de la invención en los dibujos adjuntos en los cuales las Figs. 1 y 2 son diagr
mas esquemáticos de la marcha de operaciones. La Fig 2 de los
esquemas representa la modificación del proceso con un tra
15 tamiento preliminar con caliza.

La invención se describirá además con referen-
cia a los siguientes Ejemplos. Para todos los ejemplos se
utiliza un efluente sintético de la composición que se da
a continuación:

20	Trióxido de arsénico	5g/l
	Acido sulfúrico	30g/l
	Dióxido de azufre (como sulfito sódico)	1g/l
	Fluoruro (como fluoruro sódico)	1g/l
25	Cloruro (como cloruro sódico)	3g/l
	Cobre (como sulfato de cobre)	100ppm
	Plomo (como cloruro de plomo)	100ppm
	Zinc (como sulfato de zinc)	100ppm
30	Se añade calcopirita (5g/l de material de 27 μ) para representar los sólidos no disueltos.	



1 EJEMPLO 1

5 Se hace pasar un 1 litro de líquido efluyente sintético, calentado a $45 + 5^{\circ}\text{C}$, a la vasija 12 de la etapa (A). Se añade cal como una papilla acuosa hasta que se alcanza un pH de 12- y se agita la mezcla durante 30 minutos. Al completarse el periodo de reacción, se filtra la solución y se hace pasar el filtrado a la vasija 13 de reacción de la etapa (B). La solución de sulfato ferroso oxidado se prepara por disolución de 0,4 g de sulfato ferroso en 10 ml de agua y paso de gas cloro a través de la solución hasta que se vuelve marrón. La solución de sulfato ferroso oxidada se añade a la etapa de filtrado (A). Después de 10 minutos se ajusta el pH a 9,5 utilizando ácido sulfúrico diluido. Se deja sedimentar el precipitado que se forma y se decanta el líquido claro. Se retiene el precipitado para reciclarlo a la primera etapa del proceso.

15 Se analiza el líquido claro y se encuentra que contiene menos de 0,25 ppm de arsénico, 0,02 ppm de cobre, menos de 0,5 ppm de plomo y menos de 0,05 ppm de zinc.

20 EJEMPLO 2

Se repite el Ejemplo 1 reemplazándose en él la solución de sulfato ferroso oxidado por solución de cloruro férrico que contiene una cantidad equivalente de hierro.

25 Se analiza el líquido claro después del proceso de la etapa segunda y se ve que contiene 0,5 ppm de arsénico.

EJEMPLO 3

30 Se pasa 1 litro de efluyente sintético, calentado a $45 + 5^{\circ}\text{C}$ a la vasija de reacción 12 de la etapa (A). Se añade una papilla acuosa de cal para elevar el pH a 12.



1 Despues de agitar durante 30 minutos, se filtra la solución
y se pasa a la vasija de reacción 13 de la etapa (B). Se ha
ce pasar gas cloro a través de la solución hasta que se al-
canza un pH de 9. Se añade una solución acuosa (10 ml) que
5 contiene 0,5 g de sulfato ferroso a la solución calentada.
Se ajusta el pH a 8,5 con cal y se deja sedimentar la solu-
ción.

Una subsiguiente filtración conduce a un fil-
trado que contiene menos de 0,25 ppm de arsénico.

10 EJEMPLO 4

Se sigue el procedimiento según el Ejemplo 1.

Antes de dejar sedimentar el precipitado de la
etapa (B) se añade una solución de MAGNAFLOC R156 (10 ppm
en peso de líquido).

13 El precipitado sedimenta rapidamente comparado
con el que no lleva adición de floculante. Se analiza el lí-
quido claro y se ve que contiene menos de 0,25 ppm de arsé-
nico.

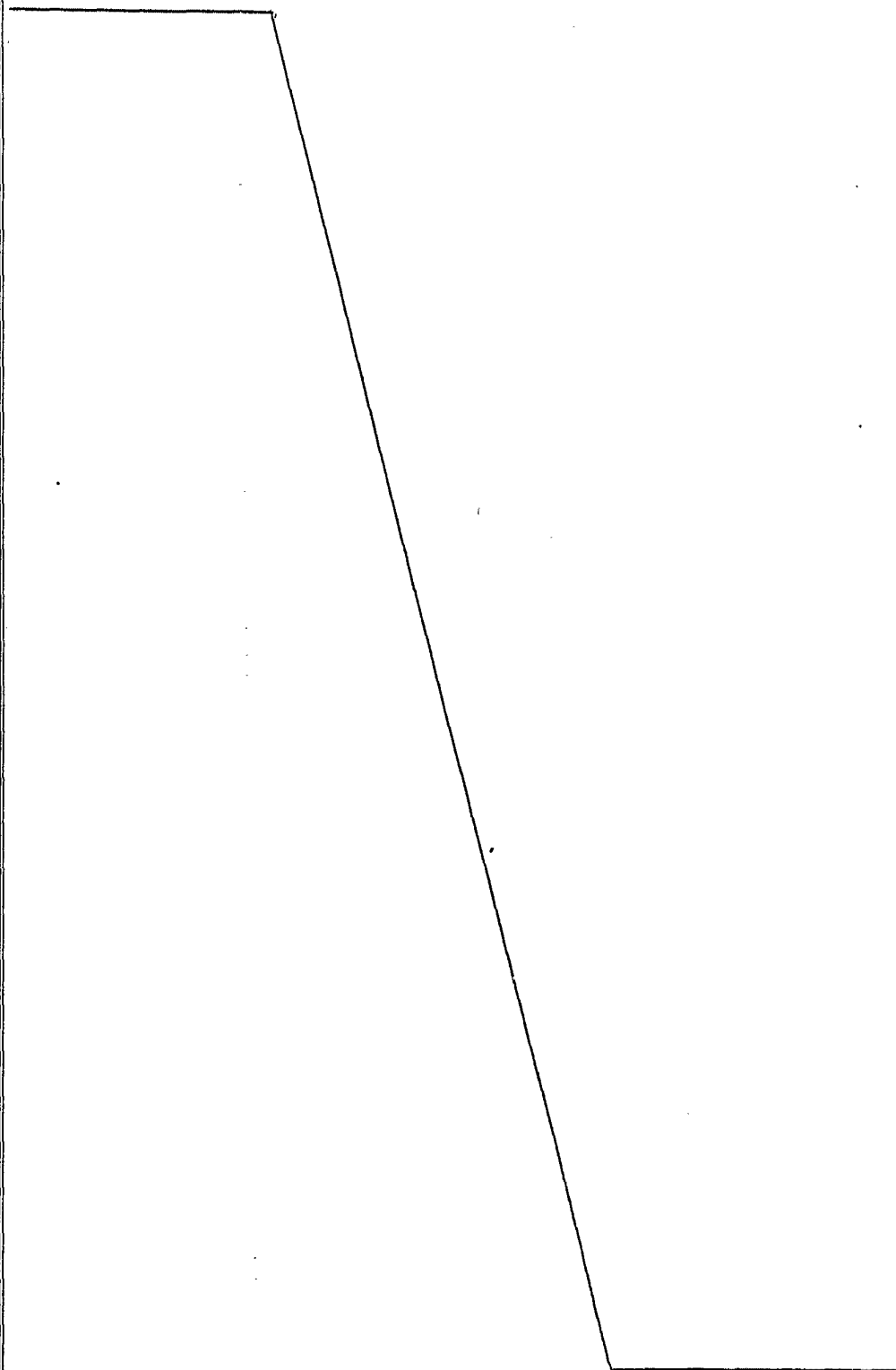
EJEMPLO 5

20 Se calienta 1 litro de efluente sintético a
45 + 5°C, se añade piedra caliza seca, pulverizada, lenta-
mente con agitación hasta que el pH de la papilla se esta-
biliza a aproximadamente 6,0. Se insufla aire en la suspensión
durante 15 minutos para liberar dióxido de carbono. Durante
este periodo el pH se eleva a 7. Se añade cal hasta que se
25 alcanza un pH de 11,7 y se continúa agitando durante 30 mi-
nutos. Al completarse el periodo de reacción se filtra la
pasta y el filtrado pasa a la vasija de reacción de la eta-
pa (B). La etapa (B) del proceso se lleva a cabo de acuer-
do con el Ejemplo 1.
30



El líquido claro obtenido después de la segunda etapa contiene menos de 0,25 ppm de arsénico..

1
5
10
15
20
25
30



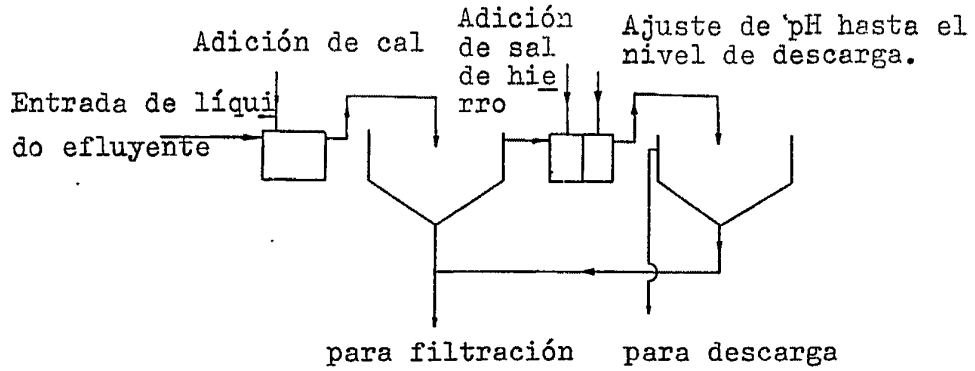


SEP 1975

1

GRAFICO A

5

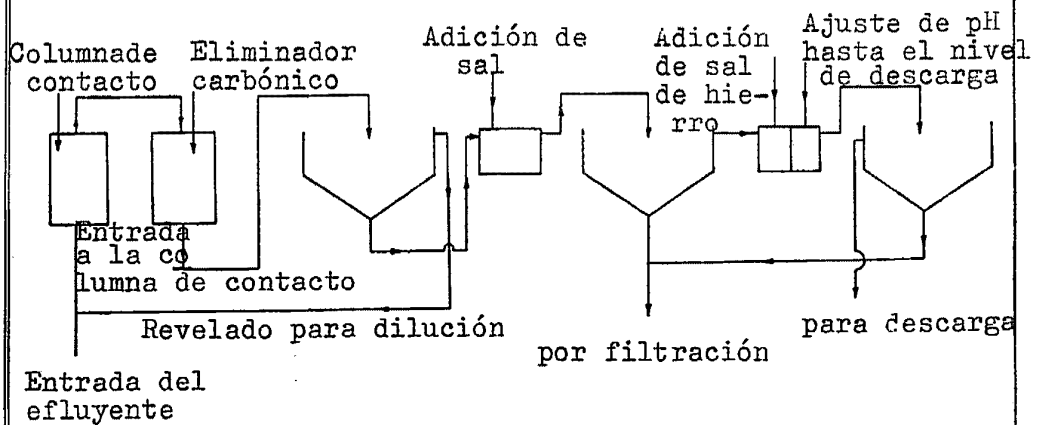


10

GRAFICO B

15

20



25

30



1

En resumen la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

5

1. Un procedimiento para la eliminación de arsénico de soluciones acuosas ácidas que lo contienen que comprende el tratamiento de la solución acuosa ácida con un precipitante del arsénico y eliminación del arsénico precipitado y después tratamiento del factor acuoso obtenido con una sal de hierro férrica en solución o con una sal de hierro ferrosa y un agente oxidante para completar la precipitación del arsénico.

10

2. Un procedimiento según la reivindicación 1 donde el precipitante del arsénico es cal.

15

3. Un procedimiento, según la reivindicación 2, donde el tratamiento con cal va precedido por un tratamiento con caliza triturada.

20

4. Un procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes donde la solución acuosa ácida se mantiene a temperatura elevada.

25

5. Un procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes donde la precipitación se lleva a cabo en presencia de un agente de floculación.

30

6. Un procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes donde la sal de hierro férrica es cloruro férrico.

7. Un procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde la sal de hierro ferrosa es sulfato ferroso y el agente oxidante es cloro, hipoclorito, permanganato o peróxido.

8. Se reivindica por último como objeto sobre



19 SEP. 1975

1 el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
UN PROCEDIMIENTO PARA LA ELIMINACION DE ARSENICO DE SOLUCIO-
NES ACUOSAS ACIDAS QUE LO CONTIENEN.

5 Todo conforme queda descrito y reivindicado
en la presente memoria descriptiva que consta de doce páginas
mecanografiadas.

Madrid, 27 Junio 1.975
BERNARDO UNGRIA
P.P.

10

15

20

25

30