

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 812 580**

51 Int. Cl.:

C22B 3/44 (2006.01)

C22B 11/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.05.2014 PCT/IB2014/001398**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.12.2014 WO14191833**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.05.2014 E 14804682 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.05.2020 EP 3004406**

54 Título: **Método para la oxidación y eliminación del arsénico del proceso y las soluciones de desechos**

30 Prioridad:

29.05.2013 US 201361828560 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

17.03.2021

73 Titular/es:

**BARRICK GOLD CORPORATION (100.0%)
Brookfield Place, TD Canada Trust Tower, Suite
3700, 161 Bay Street, P.O. Box 212
Toronto, ON M5J 2S1, CA**

72 Inventor/es:

**CHOI, YEONUK;
GHARELAR, AHMAD, GHAHREMANINEZHAD y
AHERN, NOELENE**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 812 580 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 la oxidación y eliminación del arsénico del proceso y las soluciones de desechos

5 Campo

La divulgación se refiere en general a la eliminación de arsénico y en particular a la eliminación de arsénico catalizada por carbono de corrientes acuosas.

10 Antecedentes

El arsénico (As) es un elemento común en muchos minerales y concentrados de sulfuro y, en consecuencia, es un producto de desecho significativo producido durante la extracción de algunos metales (por ejemplo, Au y Cu). Debido a la toxicidad del arsénico, es necesario eliminarlo del proceso y corrientes de desechos y estabilizarlo antes de su eliminación. Para la eliminación casi completa de las especies de arsénico de desecho de las corrientes de procesos metalúrgicos, se requiere que el arsénico se encuentre en estado pentavalente (As⁵⁺).

Un proceso típico de eliminación de arsénico de corrientes metalúrgicas que contienen As implica la oxidación del arsénico al estado pentavalente y la reacción con hierro férrico para precipitar el arseniato férrico cristalino o amorfo. Una práctica común para eliminar el arsénico de las corrientes de procesos metalúrgicos comprende oxidar las especies de arsénico al estado pentavalente en un autoclave oxigenado a más de 90 °C y a un pH por debajo de 4, convirtiendo así la especie de arsénico pentavalente en compuestos estables de arsénico férrico. Los gastos de capital ("CAPEX") y los gastos operativos ("OPEX") asociados con los procesos de autoclave son relativamente altos.

Otros métodos incluyen la precipitación escalonada de escorodita y los procesos de precipitación de bioescorodita. Ambos procesos ocurren a temperaturas por debajo de 95 °C y a presión atmosférica. La adición de material de semilla de escorodita puede mejorar la cinética de las reacciones de precipitación; sin embargo, estos procesos solo son factibles cuando el arsénico está en estado pentavalente.

La oxidación del arsénico con oxígeno en condiciones atmosféricas es una reacción muy lenta y se requiere la presencia de un oxidante fuerte, como peróxido de hidrógeno, ozono o una mezcla de gas SO₂/O₂. El costo asociado a estos oxidantes hace que estos procesos sean económicamente poco atractivos.

35 Existe la necesidad de un proceso alternativo de oxidación del arsénico atmosférico para producir arsénico pentavalente.

El documento WO 2012/120197 describe un método para precipitar arseniato de calcio pentavalente a partir de una solución ácida que contiene al menos algo de arsenito, la solución que contiene arsénico se neutraliza antes de oxidar el arsenito y la precipitación del arseniato con calcio.

Resumen

Estas y otras necesidades se abordan mediante los diversos aspectos, realizaciones y configuraciones de la presente divulgación. La presente divulgación está dirigida a la eliminación de contaminantes de arsénico, particularmente arsénico trivalente, del proceso o corrientes de desechos.

Un proceso de eliminación de contaminantes de arsénico puede incluir las siguientes etapas:

- 50 (a) recibir una corriente de solución que contiene arsénico trivalente, la corriente de solución que opcionalmente tiene una concentración más alta de arsénico trivalente que de arsénico pentavalente;
- (b) poner en contacto la corriente de solución recibida con carbono y oxígeno a un pH ácido para oxidar la mayor parte o todo el arsénico trivalente al estado pentavalente; y
- 55 (c) después de eso, separar el carbono del arsénico oxidado (o pentavalente).

Un proceso de eliminación de contaminantes de arsénico de acuerdo con la presente invención incluye las etapas de:

- 60 (a) recibir una corriente de solución que contiene arsénico trivalente;
- (b) poner en contacto la corriente de solución recibida con un aditivo carbonado y oxígeno a un pH ácido para oxidar la mayor parte o todo el arsénico del estado trivalente a un estado pentavalente;
- (c) separar el aditivo carbonado de la corriente de solución pentavalente que contiene arsénico;
- (d) después de la separación del aditivo carbonado de la corriente de solución que contiene arsénico pentavalente, poner en contacto la corriente de solución que contiene arsénico pentavalente con una solución que contiene iones férricos para precipitar el arsénico pentavalente como escorodita y formar una fase líquida empobrecida en arsénico; y
- 65

(e) separar la escorodita de la fase líquida empobrecida en arsénico.

Algunas realizaciones pueden incluir un método que comprende las etapas de:

- 5 recibir una corriente de solución que contiene arsénico trivalente que tiene iones ferrosos o férricos;
 poner en contacto la corriente de solución que contiene arsénico trivalente recibido con un aditivo carbonado y
 oxígeno a un pH ácido para oxidar la mayor parte o todo el arsénico del estado trivalente a un estado
 pentavalente, en el que el aditivo carbonado actúa como una superficie de recolección de arsénico, en el que la
 corriente de solución que contiene el arsénico trivalente tiene un potencial de oxidación-reducción superior a
 10 aproximadamente 350 mV;
 separar por arrastre el arsénico en estado pentavalente del aditivo carbonado para formar un aditivo carbonado
 estéril y una corriente de solución pentavalente que contiene arsénico;
 después de eso, poner en contacto el arsénico pentavalente en la corriente de solución que contiene arsénico
 con hierro férrico para formar un precipitado de escorodita y una corriente tratada; y
 15 separar la escorodita precipitada del vapor tratado.

Estos procesos oxidan el arsénico trivalente con aire u oxígeno gaseoso como oxidante. Se utilizan carbón activado
 u otros materiales a base de carbón para promover la reacción de oxidación. Las condiciones típicas de oxidación
 son temperatura ambiente y pH ácido, y el proceso de oxidación normalmente se completa en menos de 24 horas.

- 20 La corriente de solución recibida habitualmente tiene un contenido de sólidos insignificante, que habitualmente es
 menos de aproximadamente el 5 % en peso de sólidos y más habitualmente no superiores a aproximadamente el
 1 % en peso de sólidos. Además, la corriente de solución puede tener cualquier nivel de hierro ferroso y férrico.

- 25 En la etapa de contacto con el carbono, la corriente de solución normalmente tiene un pH no superior a
 aproximadamente 2,5 y un potencial de oxidación-reducción superior a aproximadamente 350 mV (frente al
 electrodo de referencia de Ag/AgCl).

- 30 En las condiciones de reacción de la etapa de contacto, la mayor parte o la totalidad del arsénico oxidado puede
 adsorberse sobre el carbono. En ese caso, la mayor parte o la totalidad del carbono cargado de arsénico se puede
 separar para formar una corriente de solución tratada. La corriente tratada contendrá menos arsénico total que la
 corriente de solución recibida.

- 35 Preferiblemente, la corriente de solución recibida que contiene arsénico se mueve a través de una serie de tanques
 que contienen una cantidad suficiente de carbono para asegurar que la corriente de solución tratada, o la solución
 de descarga, contenga arsénico pentavalente. El arsénico pentavalente de la solución de descarga se puede
 precipitar posteriormente como escorodita.

- 40 Opcionalmente, una solución de lavado acuosa puede eliminar la mayor parte o la totalidad del arsénico
 pentavalente del carbono cargado para formar una solución de lavado de carbono empobrecido en arsénico y
 cargada de arsénico pentavalente. La solución de lavado cargada se puede poner en contacto con ion férrico para
 precipitar la mayor parte o la totalidad del arsénico pentavalente disuelto como compuesto férrico, la escorodita.

- 45 La solución de lavado cargada de arsénico pentavalente se puede reciclar a la etapa de eliminación de arsénico
 pentavalente antes de poner en contacto la solución de lavado cargada de arsénico pentavalente con el ion férrico.
 De esta manera, se permite que se acumule una concentración de arsénico pentavalente en la solución de lavado
 cargada con arsénico pentavalente hasta un nivel más alto, lo que permite la eliminación de más escorodita por
 unidad de arsénico pentavalente en comparación con la ausencia de reciclado de la solución de lavado cargada con
 50 arsénico pentavalente a la etapa de eliminación.

- Para eliminar la etapa de lavado, se puede introducir ion férrico en la corriente de solución recibida durante la
 oxidación del arsénico (en presencia de carbono) para precipitar el arsénico disuelto y oxidado como un compuesto
 férrico, como arseniato férrico. Alternativa o adicionalmente, puede introducirse hierro ferroso y oxidarse fácilmente a
 hierro férrico en presencia de carbono y oxígeno/aire.

- 55 El ion férrico se puede introducir en la corriente de solución recibida poniendo en contacto un material que contiene
 hierro ferroso con la corriente de solución que contiene carbono y arsénico trivalente.

- 60 La separación del carbono del material que contiene hierro puede realizarse mediante cualquier técnica, incluido el
 uso de diferencias en el tamaño de las partículas, las propiedades de la superficie y/o la densidad/gravedad
 específica.

- 65 Cuando la precipitación de la escorodita se lleva a cabo simultáneamente con la oxidación del arsénico, la
 separación del carbono del precipitado de arseniato férrico se puede realizar utilizando carbono de un tamaño
 apropiado recuperable mediante cribado. Los tipos ejemplares de carbón activado que se pueden emplear incluyen
 carbón activado granular, carbón activado extruido, carbón activado en perlas y otros tipos de carbón activado.

La corriente de solución que contiene arsénico trivalente puede derivarse de un proceso de lixiviación hidrometalúrgica, siendo la solución que contiene arsénico trivalente un subproducto de un proceso de recuperación de metales valiosos.

5 La presente divulgación puede proporcionar una serie de ventajas dependiendo de la configuración particular. Este proceso puede proporcionar un proceso rápido y muy eficaz para eliminar el arsénico trivalente del proceso y de las corrientes de solución de residuos. El aditivo a base de carbono generalmente no se consume en la reacción de oxidación y se puede reciclar para reducir los gastos operativos. El lavado con ácido periódico del aditivo a base de carbono puede reducir la acumulación de diversas impurezas, incluido el arsénico pentavalente, en la superficie del carbono, prolongando así la vida útil del aditivo carbonado. El aire barato o el oxígeno gaseoso habitualmente son el único reactivo consumido. La reacción de oxidación se puede llevar a cabo en condiciones ambientales en menos de 24 horas. En algunas condiciones, la oxidación puede completarse en tan solo 4 horas. Este proceso potencialmente podría usarse para oxidar especies de metaloides difíciles de oxidar, como el antimonio. Este proceso se puede adaptar fácilmente a los procesos hidrometalúrgicos mediante el tratamiento de corrientes líquidas estériles o impregnadas de metales valiosos después de eliminar los residuos de lixiviación. En otros procesos convencionales, la escorodita se precipita durante la lixiviación, lo que complica la recuperación de metales valiosos, como el cobre, en el residuo de la lixiviación (que contiene la escorodita) y/o aumenta los gastos operativos debido a la necesidad de enviar una mayor cantidad de sólidos a operaciones posteriores de la unidad de recuperación de metales valiosos. Dicho de manera diferente y en comparación con los procesos convencionales, el proceso de esta divulgación no lixivia metales valiosos de materiales que contienen metales valiosos y forma escorodita simultáneamente.

Estas y otras ventajas resultarán evidentes a partir de la divulgación de los aspectos, realizaciones y configuraciones contenidas en este documento.

Como se usa en el presente documento, "al menos uno", "uno o más" y "y/o" son expresiones abiertas que son conjuntivas y disyuntivas en su funcionamiento. Por ejemplo, cada una de las expresiones "al menos uno de A, B y C", "al menos uno de A, B o C", "uno o más de A, B y C", "uno o más de A, B o C" y "A, B y/o C" significa A solo, B solo, C solo, A y B juntos, A y C juntos, B y C juntos, o A, B y C juntos. Cuando cada uno de A, B y C en las expresiones anteriores se refiere a un elemento, como X, Y y Z, o una clase de elementos, como X_1 - X_n , Y_1 - Y_m y Z_1 - Z_o , la frase está destinada a referirse a un solo elemento seleccionado entre X, Y y Z, una combinación de elementos seleccionados de la misma clase (por ejemplo, X_1 y X_2) así como una combinación de elementos seleccionados de dos o más clases (por ejemplo, Y_1 y Z_o).

El término "un" o "una" entidad se refiere a una o más de esa entidad. Como tal, los términos "un" (o "una"), "uno o más" y "al menos uno" pueden usarse indistintamente en el presente documento. También debe observarse que los términos "que comprende", "que incluye" y "que tiene" se pueden usar indistintamente.

El término "carbón activado" es una forma de carbono procesada para contener numerosos poros pequeños de bajo volumen que aumentan el área de superficie disponible para la adsorción o reacciones químicas. El carbón activado puede ser granular, extruido, en perlas, impregnado y/o recubierto con polímero. También se puede emplear AF5™, que es un carbón activado derivado de resina calcinada.

El término "carbón" incluye un material orgánico que contiene carbón, como uno o más de carbón activado (o carbón activo o carbón activado), carbón (por ejemplo, turba, lignito, carbón subbituminoso, carbón bituminoso, carbón de vapor, antracita y grafito), lignito, coque, carbono duro derivado de cáscaras de coco o carbono elemental y mezclas de los mismos.

A menos que se indique lo contrario, todos los niveles de componente o composición se refieren a la parte activa de ese componente o composición y no incluyen impurezas, por ejemplo, disolventes residuales o subproductos, que pueden estar presentes en fuentes comercialmente disponibles de dichos componentes o composiciones.

Todos los porcentajes y relaciones se calculan mediante el peso total de la composición, a menos que se indique lo contrario.

Debe entenderse que cada limitación numérica máxima dada a lo largo de esta divulgación se considera que incluye todas y cada una de las limitaciones numéricas inferiores como una alternativa, como si dichas limitaciones numéricas inferiores estuvieran expresamente escritas en el presente documento. Se considera que cada limitación numérica mínima dada a lo largo de esta divulgación incluye todas y cada una de las limitaciones numéricas más altas como una alternativa, como si tales limitaciones numéricas más altas estuvieran expresamente escritas en el presente documento. Se considera que cada rango numérico dado a lo largo de esta divulgación incluye todos y cada uno de los rangos numéricos más estrechos que caen dentro de un rango numérico más amplio, como si dichos rangos numéricos más estrechos estuvieran todos expresamente escritos en el presente documento. A modo de ejemplo, la frase de aproximadamente 2 a aproximadamente 4 incluye el número entero y/o rangos enteros de aproximadamente 2 a aproximadamente 3, de aproximadamente 3 a aproximadamente 4 y cada rango posible

basado en números reales (por ejemplo, irracionales y/o racionales), tales como de aproximadamente 2,1 a aproximadamente 4,9, de aproximadamente 2,1 a aproximadamente 3,4, etc.

Breve descripción de los dibujos

5 Los dibujos adjuntos se incorporan y forman parte de la memoria descriptiva para ilustrar varios ejemplos de la presente divulgación. Estos dibujos, junto con la descripción, explican los principios de la divulgación. Los dibujos simplemente ilustran ejemplos preferidos y alternativos de cómo se puede realizar y utilizar la divulgación y no deben interpretarse como limitantes de la divulgación a solo los ejemplos ilustrados y descritos. Otras características y ventajas resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción más detallada de los diversos aspectos, realizaciones y configuraciones de la divulgación, como se ilustra mediante los dibujos a los que se hace referencia a continuación.

15 La Figura 1 es un diagrama de flujo de proceso según una realización;
 la Figura 2 es un diagrama de flujo de proceso según una realización;
 la Figura 3 es un diagrama de flujo de proceso según una realización;
 la Figura 4 es un diagrama de flujo de proceso según una realización;
 la Figura 5 es un diagrama de flujo de proceso según una realización;
 la Figura 6 es un diagrama de flujo de proceso según una realización;
 20 la Figura 7 es un gráfico de la concentración de As en la solución de lavado (g/l) (eje vertical) frente al número de ciclo (eje horizontal); y
 la Figura 8 es un gráfico de la concentración de arsénico trivalente (g/l) (eje vertical) frente al tiempo de funcionamiento (horas) (eje horizontal).

25 Descripción detallada

Visión general

30 Esta divulgación describe un proceso para oxidar el arsénico trivalente a arsénico pentavalente, lo que hace que el arsénico sea susceptible de precipitación a compuestos de arsénico estables, como la escorodita, y permite que el arsénico oxidado se elimine del proceso o de las corrientes de solución de desecho para su eliminación de una manera ambientalmente aceptable.

35 El proceso que contiene arsénico acuoso o la corriente de solución residual puede ser de una variedad de procesos. El proceso o la corriente de solución residual puede provenir de cualquier fuente, tal como industrial, minería (por ejemplo, una corriente de solución de un proceso de recuperación de metal hidrometalúrgico tal como una operación de lixiviación atmosférica o superatmosférica), escurrentía de mina y similares.

40 Independientemente del proceso que produce el proceso o la corriente de solución residual, la corriente de solución normalmente contiene arsénico trivalente y, posiblemente, pentavalente. En un proceso o corriente de solución residual típicos, la mayor parte del arsénico presente en la corriente de solución está en forma de arsénico trivalente en lugar de arsénico pentavalente. Como se apreciará, este proceso también puede tratar con éxito el proceso o las corrientes de solución residual en las que la concentración de arsénico trivalente es menor que la de arsénico pentavalente.

45 El proceso implica mezclar el proceso que contiene arsénico trivalente o la corriente de solución de desecho con un aditivo carbonado, que normalmente es carbón activado, para oxidar la mayor parte o todo el arsénico trivalente a arsénico pentavalente. Sin desear estar ligado a ninguna teoría, se cree que el aditivo carbonado actúa como catalizador en la oxidación del arsénico y/o una superficie de recolección de arsénico pentavalente dependiendo de las condiciones de reacción. Pueden producirse ambos mecanismos, en cuyo caso la superficie del aditivo carbonado adsorberá algo de arsénico pentavalente y también catalizará la oxidación del arsénico trivalente a arsénico pentavalente disuelto. El proceso o la corriente de solución residual debe acidificarse a un pH normalmente no superior a aproximadamente 2,5, más habitualmente no superiores a aproximadamente pH 2, e incluso más habitualmente no superiores a aproximadamente pH 1,5 (siendo típico un pH de aproximadamente pH 1) y tratarse con gas que contiene oxígeno (por ejemplo, aire, aire enriquecido en oxígeno molecular u oxígeno gaseoso molecular) a presión y temperatura atmosféricas. El aumento de la temperatura o la presión del proceso pueden aumentar la cinética del proceso de oxidación. Dependiendo de la concentración de arsénico de la corriente de solución y las condiciones de oxidación empleadas, puede ser necesario un volumen relativamente alto de aditivo carbonado en la etapa de oxidación de arsénico trivalente para asegurar una cinética rápida de la reacción. Por ejemplo, la oxidación de arsénico trivalente en una corriente de solución de proceso de un litro con una concentración de arsénico trivalente de 10 g/l normalmente requeriría más de 100 g de carbón activado (preferiblemente 300 g de carbón activado por litro de corriente de solución 100). Se debe suministrar oxígeno gaseoso durante el proceso de oxidación para mantener la concentración de oxígeno disuelto en la corriente de solución 100 en el nivel de unas pocas ppm. Se observa normalmente que el potencial de oxidación-reducción ("ORP") (electrodo Ag-AgCl) es mayor de aproximadamente 350 mV y más habitualmente mayor de 60 aproximadamente 400 mV.

El método preferido de oxidación del arsénico es mediante una operación continua. Para operar de manera continua, el aditivo carbonado se puede retener en un primer reactor, y el pH del proceso que contiene arsénico o la corriente de solución de desecho 100, normalmente ajustado a no superiores a aproximadamente pH 1, se introduce a uno o más reactores y se burbujea o se pone en contacto de otra forma con aire/oxígeno. Alternativamente, el proceso que contiene aditivo carbonado y arsénico o la corriente de solución residual 100 se pueden mover en paralelo o en contracorriente a través de una serie de reactores.

Se requiere la presencia de iones férricos para la precipitación de escorodita. La corriente de solución que contiene arsénico pentavalente se hace reaccionar, o se pone en contacto, con una corriente que contiene férrico, habitualmente a un pH no superior a aproximadamente pH 4, a una temperatura de 80 °C o más alta, y a presión atmosférica durante aproximadamente 24 horas para precipitar la mayoría del arsénico pentavalente a $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ cristalino. Alternativamente, el proceso que contiene arsénico o la corriente de solución residual 100 se pone en contacto con iones ferrosos antes o durante la etapa de oxidación, aunque esto puede causar la formación de escorodita durante la oxidación del arsénico, lo que puede ensuciar o cegar la superficie del aditivo carbonado.

Realizaciones del proceso

Realizaciones de proceso continuo

En referencia a la Figura 1, se representa un proceso continuo para eliminar el arsénico trivalente de una corriente de solución que contiene arsénico 100. Como se ha señalado, el método de la presente divulgación es adecuado para la oxidación y precipitación de arsénico a partir de desechos ácidos o corrientes de solución de un proceso metalúrgico que contienen arsénico trivalente. Las corrientes de solución ácida impura además pueden contener iones metálicos, como cobre, hierro y cobalto. Un ejemplo típico de una corriente de solución de este tipo es una corriente de solución que contiene arsénico generada en un proceso metalúrgico para recuperar oro de minerales de sulfuro que contienen oro por medio de tostado o por lixiviación hidrometalúrgica de metales valiosos de arsénico y materiales que contienen metales valiosos (tales como minerales y concentrados). El método puede eliminar eficazmente el arsénico de las corrientes de la solución del proceso y precipitar el arsénico como material estable o aprobado por el medio ambiente para su eliminación (por ejemplo, escorodita).

En la etapa de oxidación de arsénico 120, la corriente de solución que contiene arsénico 100 y el ácido 104 (si es necesario para el ajuste del pH) se ponen en contacto con el aditivo carbonado fresco y/o reciclado 108 para oxidar la mayor parte del arsénico trivalente a arsénico pentavalente en una corriente de solución que contiene arsénico pentavalente 122. El oxígeno 112 requerido para la reacción se puede lograr mediante el uso de aire, aire enriquecido con oxígeno o gas de oxígeno industrial puro y la parte del gas que no ha reaccionado puede ventilarse como gas de escape 116. Aunque la oxidación del arsénico se puede llevar a cabo a cualquier temperatura y presión, normalmente se emplea temperatura y presión ambiente. El tiempo de residencia de la suspensión en la etapa de oxidación de arsénico 120 puede variar entre aproximadamente 2 y 24 horas, dependiendo de la concentración de arsénico trivalente de la corriente de solución que contiene arsénico 100, la fuente de oxígeno, la relación de carbono sólido a líquido en el reactor y el grado de oxidación de arsénico deseada. La presencia de algunas especies catiónicas, como el ion cúprico y/o férrico, puede aumentar aún más la cinética de oxidación.

En una etapa de lixiviación de hierro 124, se obtiene una solución que contiene férrico 156 por biooxidación o lixiviación química de una fuente de hierro 128 (por ejemplo, minerales o compuestos que contienen Fe como goetita, pirrotita, pirita, limonita, hidróxido de hierro, jarosita, chatarras de hierro o sulfato de hierro). Se pueden añadir el ácido 104, oxígeno 112 y agua de reposición 132 (si es necesario) requeridos. Puede añadirse aditivo carbonado (no mostrado) a la etapa de lixiviación 124 para ayudar a la oxidación del hierro a compuesto férrico. En ausencia de carbono, el aire o el oxígeno 112 pueden oxidar el hierro ferroso a hierro férrico. Las condiciones operativas de la etapa de lixiviación 204 generalmente son conocidas por los expertos en la materia.

La corriente que contiene férrico 156 generada y la corriente de solución que contiene arsénico pentavalente 122 se introducen a continuación a una etapa de precipitación de arsénico 152, para hacer reaccionar el ion férrico con arsénico pentavalente bajo presión atmosférica y una temperatura elevada normalmente de al menos aproximadamente 80 °C y más habitualmente de al menos aproximadamente 85 °C pero normalmente no superiores a aproximadamente 95 °C, y el tiempo de residencia normalmente varía de aproximadamente 4 a 24 horas para formar una suspensión que contiene precipitado de arsénico 160. La adición de semilla de escorodita cristalina (de aproximadamente 10 a aproximadamente 50 g de semilla/l de corriente 156 puede reducir significativamente el tiempo de residencia requerido, pero no es esencial). Se puede añadir una base 180, según sea necesario, para ajustar el pH de las corrientes combinadas para la formación de escorodita. Por lo general, el pH para la formación de escorodita oscila entre aproximadamente pH 0,5 y aproximadamente pH 2.

Después, la suspensión que contiene precipitado de arsénico 160 se hace avanzar a una etapa de separación sólido/líquido 164 para separar una corriente tratada empobrecida en arsénico 144 de un residuo que contiene arsénico 168. La separación sólido/líquido puede efectuarse mediante cualquier técnica adecuada. En muchas aplicaciones, la separación sólido/líquido se realiza mediante un circuito espesante. Se puede añadir un floculante

adecuado para ayudar a la separación. El subdesbordamiento de la unidad de separación sólido/líquido contiene el precipitado cristalino de arseniato férrico (u otros compuestos de arseniato) en el residuo que contiene arsénico 168 y puede filtrarse, lavarse, secarse y eliminarse. Todo o parte del desbordamiento de la etapa de separación sólido/líquido, que contiene una concentración de arsénico muy baja, puede reciclarse como agua 132, como agua para lavado (o regeneración) de aditivo carbonado (no mostrado) y/o etapa de precipitación de arsénico 145 y/o para una etapa de lixiviación metalúrgica (mostrada ahora). Cualquier desbordamiento no reciclado puede usarse en otra etapa del proceso (por ejemplo, una etapa de depuración para el gas de escape 116), o purgarse (esto puede requerir una mayor eliminación de arsénico –pulido– antes de purgar).

La corriente tratada 144 puede tener concentraciones de arsénico disuelto muy bajas. Las concentraciones típicas de arsénico disuelto son no superiores a aproximadamente 2 g/l, más habitualmente no superiores a aproximadamente 1 g/l, más habitualmente no superiores a aproximadamente 0,5 g/l, e incluso más habitualmente no superiores a aproximadamente 0,1 g/l.

En las Figs. 2-4 se muestran varias configuraciones de proceso para la etapa de oxidación de arsénico 120.

En referencia a la Figura 2, la corriente de solución que contiene arsénico 100, el aditivo carbonado 108 y el oxígeno 112 se ponen en contacto en uno o más recipientes de oxidación de arsénico 200 para formar la corriente de solución que contiene arsénico oxidado (o pentavalente) 122. El aditivo carbonado 108 puede ponerse en contacto con y suspenderse en la corriente de solución 100 para formar una suspensión o ser soportado por una superficie porosa y permeable, tal como un tamiz, a través del cual pasa la solución 100. En el primer caso, la corriente de solución que contiene arsénico oxidado 122 se elimina como desbordamiento del reactor 200 mientras el aditivo carbonado 108 permanece en el reactor. En el último caso, la corriente de solución que contiene arsénico oxidado 122 se elimina del lecho fijo o fluidizado de aditivo carbonado 108; es decir, la corriente de solución que contiene arsénico 100 puede fluir hacia arriba o hacia abajo a través del lecho de aditivo carbonado 108, como en una columna.

En referencia a la Figura 3, la corriente de solución que contiene arsénico 100, el aditivo carbonado 108 y el oxígeno 112 se ponen en contacto en corrientes en paralelo en múltiples recipientes de oxidación de arsénico 300a, b, c, ..., que se burbujan con aire/oxígeno, para formar la corriente de solución que contiene arsénico oxidado (o pentavalente) 122 como desbordamiento y un aditivo carbonado 108 como subdesbordamiento. Aunque se muestran tres recipientes de oxidación 300a-c, se pueden usar más o menos recipientes dependiendo de la aplicación. La corriente de solución que contiene arsénico 100, el ácido 104 (si es necesario para el ajuste del pH) y el agua adicional (no se muestra) se mezclan con el aditivo carbonado fresco y/o reciclado 108 para alcanzar una densidad de pulpa de suspensión adecuada, habitualmente de aproximadamente el 10 % en peso a aproximadamente el 45 % en peso y más habitualmente de aproximadamente el 15 a aproximadamente 35 % en peso, con aproximadamente el 25 % de sólidos (es decir, aditivo carbonado) (por ejemplo, de aproximadamente 100 a aproximadamente 300 g/l de carbono) siendo el más típico. La suspensión se mezcla de manera que se mantenga el aditivo carbonado suspendido en la suspensión, en condiciones oxigenadas, para oxidar la mayor parte del arsénico trivalente a arsénico pentavalente. El desbordamiento y el subdesbordamiento del primer recipiente 300a se introduce a un segundo recipiente 300b, desde el segundo recipiente 300b al tercer recipiente 300c, y así sucesivamente para producir la corriente de solución que contiene arsénico oxidado 122 y el aditivo carbonado 302.

Algunos metales contaminantes y el arsénico pentavalente pueden acumularse en la superficie del aditivo carbonado. La corriente tratada reciclada de la etapa 164 se puede usar para lavar el aditivo carbonado usado, en la etapa de lavado del aditivo carbonado 304, para eliminar al menos algo y habitualmente la mayor parte del arsénico y los metales acumulados de la superficie del aditivo carbonado y regenerar la superficie del aditivo carbonado. El aditivo carbonado 308 lavado se recicla a continuación al primer recipiente de oxidación de arsénico 300a donde puede ponerse en contacto con el aditivo carbonado 108 fresco.

En referencia a la Figura 4, la corriente de solución que contiene arsénico 100, el aditivo carbonado 108 y el aditivo carbonado reciclado y lavado 308, y el oxígeno 112 se ponen en contacto en contracorriente en múltiples recipientes de oxidación de arsénico 400a, b, ..., n, que se burbujan con aire/oxígeno, para formar la corriente de solución que contiene arsénico oxidado (o pentavalente) 122 como desbordamiento y un aditivo carbonado usado 302 como subdesbordamiento. Se pueden añadir reactores o tanques adicionales para obtener el nivel deseado de oxidación de arsénico. El aditivo carbonado usado 302 se regenera en la etapa de lavado de aditivo carbonado 304, y el aditivo carbonado regenerado 308 (junto con el aditivo carbonado nuevo según sea necesario) se introduce en el enésimo recipiente de oxidación de arsénico 400n junto con el aditivo carbonado 108 fresco mientras que la corriente de solución que contiene arsénico 100 se introduce en el primer recipiente de oxidación de arsénico 400a.

Realizaciones del proceso por lotes

En referencia a la Figura 5, se representa un proceso por lotes según una realización. El proceso es similar al de la Figura 1 con algunas diferencias notables. En la etapa de oxidación de arsénico 120, el aditivo carbonado se pone en contacto con la corriente de solución que contiene arsénico 100 para formar una suspensión que contiene aditivo carbonado cargado de arsénico pentavalente. Durante el proceso de oxidación en condiciones ambientales, se cree

que la mayoría de las especies de arsénico pentavalente formadas se adsorben en la superficie del aditivo carbonado. Después de la oxidación de la mayor parte del arsénico trivalente en la corriente de solución que contiene arsénico 100 a especies de arsénico pentavalente en la etapa de oxidación de arsénico 120, la suspensión oxidada 508 se introduce a una etapa de separación de aditivos carbonado 500. Aunque se puede emplear cualquier mecanismo de separación de catalizadores, tales como cribado, ciclón, decantación y flotación, decantación por tanque de decantación. Mediante la oxidación de arsénico trivalente a arsénico pentavalente, la mayoría de las especies de arsénico oxidado se adsorben sobre el aditivo carbonado, disminuyendo así la concentración total de arsénico en el componente líquido de la suspensión. La primera corriente tratada 504, que puede ser el subdesbordamiento de una operación de cribado, tiene una concentración baja de As (y la mayor parte del arsénico restante es pentavalente) y se puede reciclar de nuevo a la otra etapa del proceso (como la depuración de gas de una unidad de tostado) y/o a una etapa de pulido donde se extrae más arsénico pentavalente de la corriente tratada 504. Se puede extraer arsénico adicional mediante la adición de aditivo carbonado 108 fresco o utilizando una pluralidad de tanques o columnas que contienen aditivo carbonado (no mostrados). La corriente tratada también se puede enviar de vuelta a la etapa de regeneración de aditivo carbonado y eliminación de arsénico 524.

En la etapa de lavado de aditivo carbonado usado 524, el aditivo carbonado cargado con arsénico pentavalente 506 se transfiere a otro recipiente que contiene una corriente de lavado acuosa donde el arsénico pentavalente se elimina del aditivo carbonado y se disuelve en una corriente de lavado 508. La etapa de lavado 524 normalmente se realiza en una unidad de columna mediante lavado por desplazamiento o decantación. En esta unidad, el aditivo carbonado cargado se lava con una corriente de lavado libre de arsénico de la (segunda) corriente reciclada tratada (o una corriente con un contenido de arsénico relativamente bajo, como la primera corriente tratada 504) para formar una corriente de lavado que contiene arsénico 508. La eliminación de arsénico del carbón activado normalmente requiere una temperatura elevada (habitualmente alrededor de 80 °C o más, más habitualmente alrededor de 85 °C o más, y más habitualmente entre alrededor de 85 °C y alrededor de 95 °C), y la cinética es rápida (el tiempo de residencia típico es menos de una hora). El aditivo carbonado lavado o empobrecido en As^{5+} 528 se devuelve a la etapa de oxidación 120. El tiempo de residencia del aditivo carbonado en la etapa de lavado se puede variar de varios minutos a algunas horas (preferiblemente 1 hora o menos), que depende de la temperatura, el volumen y la concentración de arsénico de la primera o segunda corriente tratada utilizada para el lavado y concentración de arsénico cargado en el aditivo carbonado en el carbono separado y cargado 506.

Como se apreciará, se pueden emplear otras técnicas de lavado para la regeneración de carbono. Por ejemplo, se puede usar un tanque agitado para lavar el carbono. Otro método de lavado es un lavado por aspersión. Otro método de lavado más es el lavado por aspersión en un tamiz de eliminación de carbono.

El aditivo carbonado lavado 528 se recicla de nuevo a la etapa de oxidación 120 para reciclarlo y reutilizarlo.

La corriente de lavado 508, que está cargada con especies de arsénico (principalmente en estado pentavalente), a continuación puede avanzar a una etapa de precipitación de arseniato férrico cristalino (escorodita, $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$) (que requiere una relación molar de Fe:As de 1:1) 152 u otro proceso de estabilización de arsénico, donde la corriente de lavado 508 se pone en contacto con la solución que contiene férrico 156. La corriente de lavado que contiene arsénico 508 normalmente tiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 25 g/l, más habitualmente de aproximadamente 5 a aproximadamente 15 g/l, e incluso más habitualmente a aproximadamente 10 g/l de arsénico que es predominantemente pentavalente. Para formar escorodita, el hierro debe estar presente como ion férrico (especies de Fe^{3+} disueltas).

Como se muestra por el circuito de reciclado opcional 516, la corriente de lavado que contiene arsénico 508 puede reciclarse a la etapa de regeneración de aditivo carbonado y eliminación de arsénico 500 una o más veces antes de la precipitación de arsénico pentavalente. El Ejemplo 6 a continuación muestra que la corriente de lavado 508 que lava el carbón se puede reciclar hasta seis veces. Esto puede aumentar beneficiosamente la concentración de arsénico en la corriente de lavado 508 a una concentración por debajo de la concentración de saturación antes de la precipitación de arsénico.

La adición de semilla de escorodita puede mejorar significativamente la cinética de formación de precipitados. El precipitado, o el residuo que contiene arsénico 168, puede separarse entonces de la segunda corriente tratada 144. La segunda corriente tratada 144 restante puede reciclarse de nuevo a la etapa de lavado de aditivo carbonado cargado con arsénico 524 y reutilizarse, devolverse a la etapa de lavado de gases de escape (no se muestra), o purgarse (que puede requerir una etapa de pulido del arsénico para eliminar cualquier resto de arsénico antes de purgar la corriente tratada).

Una alternativa al método anterior para el procesamiento de la corriente de solución que contiene As100, como se presenta en la Figura 5, en una etapa y un reactor comunes, consiste en oxidar arsénico y material que contiene hierro y precipitar el compuesto cristalino de arseniato férrico simultáneamente. Un ejemplo de este método se muestra en la Figura 6.

En el proceso de la Figura 6, las etapas de oxidación de arsénico y precipitación de escorodita se llevan a cabo simultáneamente en una sola etapa 600. La corriente de solución que contiene arsénico 100 se mezcla con una

fuerza de hierro 128 (que, como se ha analizado anteriormente, puede ser un mineral o compuesto como goetita, pirrotita, piritita, limonita o sulfato de hierro) en un reactor agitado en la etapa de oxidación y precipitación de arsénico 600 para formar una suspensión que contiene carbono y precipitado 604. El hierro ferroso o férrico se lixivia del mineral o compuesto. Como se apreciará, el hierro ferroso o férrico se puede lixiviar por separado de la corriente de solución que contiene arsénico 100 poniendo en contacto la fuerza de hierro 128 con una solución de lixiviación ácida, tal como una porción de la primera y/o segunda corriente tratada 616 o 144. La solución de lixiviación que contiene hierro ferroso o férrico se puede poner en contacto con la corriente de solución que contiene arsénico 100 en la etapa 600. Alternativamente, la fuerza de hierro 128 se puede lixiviar, durante la etapa 600, en presencia de la corriente de solución que contiene arsénico 100. La principal diferencia entre estos dos métodos es que la escorodita se mezcla con el residuo de la lixiviación en el momento de su eliminación. El primer enfoque puede ser deseable para aislar el arsénico en escorodita de pureza relativamente alta (por ejemplo, con poco o ningún residuo de lixiviación presente). Independientemente del enfoque empleado, se puede añadir ácido 104 a la unidad mezcladora, para ajustar el pH de la suspensión, preferiblemente por debajo de aproximadamente pH 3. A continuación, el aditivo a base de carbono reciclado 608 se introduce a la unidad mezcladora, donde la suspensión se mezcla a temperatura elevada (preferiblemente en el rango de aproximadamente 80 °C a 95 °C y más preferiblemente de aproximadamente 85 °C a aproximadamente 95 °C) y presión atmosférica en condiciones oxigenadas para oxidar sustancialmente todo el arsénico trivalente a arsénico pentavalente, disolver el hierro como ion férrico, y simultáneamente precipitar escorodita. El oxígeno 112 se puede suministrar mediante el uso de aire enriquecido con oxígeno o gas de oxígeno industrial puro y la parte del gas que no ha reaccionado se puede ventilar como gas de escape 116. El tiempo de residencia de la suspensión en la unidad mezcladora durante la etapa de oxidación y precipitación de arsénico 600 depende de la cinética de oxidación de los minerales que contienen Fe, la concentración de arsénico trivalente, la temperatura, la concentración de oxígeno gaseoso disuelto y la cinética de la precipitación de la fase de arseniato férrico deseada. Debido a la alta temperatura aplicada en este método alternativo y la presencia de al menos cantidades estequiométricas de hierro férrico, se cree que la adsorción de arsénico al aditivo carbonado es mínima, en el mejor de los casos, y normalmente no se requiere ninguna etapa de lavado.

En la etapa de eliminación de aditivo carbonado 612, el aditivo carbonado se filtra fácilmente de la suspensión que contiene carbono y precipitado 604 (debido a la considerable diferencia de tamaño entre el aditivo carbonado y otras fases sólidas en la suspensión 604). Dado que la temperatura de los procesos de oxidación/precipitación en la etapa de oxidación y precipitación del arsénico 600 es alta (entre aproximadamente 85 °C y aproximadamente 95 °C), la concentración del arsénico adsorbido en el aditivo carbonado normalmente es mínima y el aditivo carbonado 608 puede reciclarse directamente de nuevo a la etapa de oxidación y precipitación de arsénico 600, sin requerir más lavado o procesamiento del aditivo carbonado.

La suspensión sin aditivo carbonado 620 avanza a una etapa de separación sólido/líquido 164 (tal como una operación de espesado). Puede añadirse un floculante 172 directamente a la suspensión 620 o espesante (como se muestra), para mejorar la eficacia de la separación sólido/líquido. El subdesbordamiento del espesante contiene el residuo que contiene arsénico 168, que es un precipitado de arseniato férrico en gran parte cristalino, y puede lavarse, secarse y eliminarse de forma segura. El desbordamiento o la segunda corriente tratada 144, por otro lado, contiene una concentración de arsénico muy baja y se puede procesar para eliminar (pulido) y purgar más arsénico o utilizarse en otras etapas del proceso (por ejemplo, etapa de depuración).

Los métodos de la presente divulgación pueden permitir la oxidación eficaz de iones de arsénico trivalente de corrientes de solución de proceso o corrientes de solución de desecho y su precipitación como un material ecológico desechable de forma segura (por ejemplo, escorodita). El oxidante requerido en este proceso es oxígeno gaseoso. Por lo general, no se requieren otros oxidantes como el peróxido de hidrógeno o el ozono. El aditivo a base de carbono (por ejemplo, carbón activado) se usa para catalizar la reacción de oxidación; sin embargo, el propio aditivo carbonado no suele participar en la reacción. El roce, debido a la mezcla de la suspensión, es la causa principal del desgaste de los aditivos y puede minimizarse mediante la ingeniería adecuada de los reactores.

Parte experimental

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar ciertos aspectos, realizaciones y configuraciones de la divulgación y no deben interpretarse como limitaciones de la divulgación, como se establece en las reivindicaciones adjuntas. Todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se especifique lo contrario.

Ejemplo 1: Oxidación de soluciones de arsénico trivalente

Se trataron siete soluciones diferentes que contenían arsénico trivalente con oxígeno gaseoso a 25 °C para determinar el grado de oxidación del arsénico. La concentración de arsénico en todas las soluciones fue la misma (3,5 g/l de As^{3+}), y el pH de las soluciones se fijó a 1,0, 4,4, 6,0, 8,0, 10,0, 11,5 y 12,5, mediante la adición de ácido sulfúrico (para soluciones con pH ácido) o hidróxido de sodio (para soluciones con pH básico). No se utilizó catalizador de carbón en esta serie de pruebas. Las pruebas de oxidación de arsénico se llevaron a cabo durante 6 horas con una mezcla relativamente moderada de la solución (300 a 320 rpm), bajo presión atmosférica, y se burbujeó oxígeno gaseoso en las soluciones, con un caudal de 1,0 l de O_2 /l de solución/min. Después de 6 horas, se

analizó el arsénico trivalente por titulación y el arsénico total se analizó mediante espectroscopía de absorción atómica, dando el arsénico pentavalente por diferencia. No se detectaron especies de arsénico pentavalente en ninguna de las soluciones (el límite de detección es de 0,05 g/l de As⁵⁺). Los resultados muestran que el oxígeno gaseoso, no acompañado de un catalizador de carbón, no es capaz de oxidar el arsénico.

5 Ejemplo 2: Oxigenación catalizada por carbono de soluciones de arsénico trivalente

Se trataron cuatro soluciones diferentes que contenían arsénico trivalente con carbón activado a 40 °C.

10 La composición de las soluciones fue:

- Prueba A: 9,8 g/l de As³⁺,
- Prueba B: 9,8 g/l de As³⁺ y 0,1 g/l de Cu²⁺,
- 15 Prueba C: 10,0 g/l de As³⁺ y 6,0 g/l de Fe³⁺,
- Prueba D: 9,3 g/l de As³⁺, 3,0 g/l de Fe³⁺, 4,1 g/l de Fe²⁺ y 0,1 g/l de Cu²⁺,

El pH de las cuatro soluciones se ajustó a un pH de 1,0 a 1,1, usando ácido sulfúrico. A cada una de las cuatro soluciones se le añadieron 330 g de carbón activado/l de solución, produciendo una densidad de pulpa de catalizador de aproximadamente el 25 %. La solución se mezcló (300 a 320 rpm), durante 24 horas a presión atmosférica, y se burbujeó aire (en el caso de las pruebas A y B) u oxígeno gaseoso (pruebas C y D) en las soluciones, a un caudal de 0,5 l de gas/l de suspensión/min. Después de 24 horas, se analizó el arsénico trivalente mediante titulación y no se detectaron especies de arsénico trivalente en ninguna de las soluciones (el límite de detección es de 0,05 g/l de As³⁺). Además, el hierro ferroso se oxidó a férrico. Los resultados muestran que las especies de arsénico trivalente se oxidaron eficazmente y que la presencia de otros iones metálicos no interfirió con la oxidación del arsénico. Los resultados se resumen en la Tabla 1 a continuación.

Tabla 1 - Oxidación atmosférica asistida por carbón activado de arsénico trivalente (y ferroso) en solución ácida, con una tasa de burbujeo de gas de 0,5 l de gas/l de suspensión/min, a 40 °C durante 24 horas

Prueba	Gas	Ferroso (Fe ²⁺)		Férrico (Fe ³⁺)	Cúprico (Cu ²⁺)	Arsenito (As ³⁺)	
		g/l añadidos	Oxidación (%)	g/l añadidos	g/l añadidos	g/l añadidos	Oxidación (%)
A	Aire	0,0	-	0,0	0,0	9,8	> 93 %
B	Aire	0,0	-	0,0	0,1	9,8	> 93 %
C	Oxígeno	0,0	-	6,0	0,0	10,0	> 93 %
D	Oxígeno	4,1	100	3,0	0,1	9,3	> 93 %

30 Ejemplo 3: Deposición de arsénico

Se analizó el contenido de arsénico de la solución y el catalizador de carbón del Ensayo A, del Ejemplo 2 y se observó la siguiente distribución.

	Arsénico total	As ³⁺	As ⁵⁺
Solución de alimentación de arsénico	9,8 g	9,8 g	ND
Solución tratada	2,8 g	ND	2,8 g
Carbono cargado	7,0 g		
Solución de lavado de carbono	6,4 g	ND	6,4 g
Carbón lavado	0,6 g		

De los 9,8 g de arsénico trivalente añadidos a 1 l de solución de alimentación, se dejaron en solución 2,8 g de arsénico (28,5 %) (es decir, arsénico total) y el resto (7,0 g o el 71,5 %) se adsorbió sobre carbón activado. No quedó en solución ninguna especie de arsénico trivalente detectable. Más del 90 % del arsénico adsorbido (6,4 g de 7,0 g) se eliminó del carbón activado mediante varias etapas de lavado. No se detectó arsénico trivalente en las soluciones de lavado. En general, de 9,8 g de arsénico trivalente, se oxida un mínimo de 9,2 g (~ 94 %).

Ejemplo 4: Dosis de carbono y cinética de reacción

45 Dos soluciones que contienen 9,4 g/l de As³⁺ y pH ajustado a pH 1,0 con ácido sulfúrico. Las soluciones se mezclaron durante 24 horas a temperatura y presión ambiente y un caudal de aire de 0,5 l de aire/l de solución/minuto. Se emplearon dos densidades de pulpa diferentes de catalizador de carbón:

- Prueba E: 330 g de carbón activado/l de solución,
- 50 Prueba F: 100 g de carbón activado/l de solución.

Después de cuatro horas, la Prueba E (330 g C) mostró un 85 % de oxidación de arsénico mientras que en la Prueba F (100 g C) la oxidación fue solo del 53 %. Los resultados indican que cuanto mayor es la dosis de carbono, más rápida es la cinética de reacción. Los resultados de las pruebas se muestran en la Tabla 2 a continuación.

5 Tabla 2 - Ejemplos de cinética de oxidación atmosférica de arsénico trivalente en solución ácida asistida por carbón activado, con una tasa de aireación de 0,5 l de aire/l de suspensión/min, a 20 °C

Tiempo de toma de muestras minuto	Oxidación de arsénico (% , ±1)	
	Prueba E	Prueba F
0	0	0
15	64	34
30	68	41
60	73	46
120	79	49
240	85	53
1440	95	66

Ejemplo 5: Separación por arrastre de arsénico del catalizador de carbón

10 Se ajustó el pH de una solución que contenía 9,8 g/l de As³⁺ a aproximadamente pH 1 con ácido sulfúrico. Y se añadieron 330 g/l de carbón activado. Se burbujeó aire en la mezcla a un caudal de 0,5 l de gas/l de suspensión/min a 40 °C durante 24 horas. Esta prueba produjo 165 g de catalizador de carbón activado que contenía 3,6 g de arsénico adsorbido. El catalizador se mezcló a 400 rpm durante 24 horas en 2,1 l de agua desionizada a 85 °C.
15 Después de la primera hora de lavado, se eliminó por arrastre el 80 % del arsénico y en el transcurso de 24 horas, se eliminó por arrastre el 90 % del arsénico del catalizador. La concentración de arsénico en el agua de lavado final después de 24 horas fue de 1,54 g/l. Los resultados de la prueba se proporcionan a continuación, en la Tabla 3 siguiente.

20 Tabla 3 - Ejemplo de eliminación de arsénico de 165 g de catalizador de carbón activado cargado con 3,6 g de As, con agua DI a 85 °C, durante 24 h.

Tiempo de toma de muestras H	Eliminado por arrastre %
0	0,0
1	79,5
2	81,8
4,5	87,3
24	89,8

Ejemplo 6: Reciclado de solución de lavado de carbón que contiene arsénico

25 Un sencillo proceso de lavado de catalizador de carbón (se ilustra en el Ejemplo 5). Este ejemplo demuestra el reciclado de la solución de lavado en la etapa de lavado del catalizador de carbón. En este documento, a través del Ejemplo 6, se muestra que la misma solución de lavado se puede reciclar y reutilizar durante varias horas hasta que se puedan obtener concentraciones de arsénico mucho más altas en el agua de lavado. Se ajustó el pH de una solución que contiene 9,8 g/l de As³⁺ a aproximadamente pH 1 con ácido sulfúrico y se añadieron 330 g/l de carbón activado. Se burbujeó aire en la mezcla a un caudal de 0,5 l de gas/l de suspensión/min a 40 °C durante 24 horas.
30 Esta prueba produjo 6 lotes de 330 g de catalizador de carbón activado que contenían cada uno 7,0 g de arsénico adsorbido. El primer lote de catalizador se mezcló a 400 rpm durante 5 horas en 2,0 l de agua DI a 85 °C. Después de cinco horas, se eliminó el carbón del agua y se añadió un nuevo lote de carbón cargado de arsénico y se repitió el procedimiento hasta que los seis lotes se lavaron en los mismos 2 l de agua. Se tomaron muestras después de que cada lote de carbono hubiera completado su ciclo de lavado, y se tomaron muestras de solución de lavado de 1
35 hora de las etapas de lavado 2, 3, 4 y 6 seleccionadas.

La Figura 7 presenta el aumento de la concentración de arsénico en el agua de lavado, a través de los 6 lotes de lavado con carbono. En base a la concentración de arsénico en el carbón activado, y la duración y temperatura de la extracción por arrastre, se eliminan por arrastre aproximadamente 7 g/l (14 g en total) de arsénico del catalizador y se disuelven en la solución de lavado. Esta concentración podría aumentarse aún más elevando la temperatura del proceso de extracción por arrastre, la duración y la carga de arsénico sobre el carbón activado. Además, la Figura 7 indica que un tiempo de residencia de 1 hora o incluso menos puede ser suficiente para el lavado del catalizador. Este resultado también indica que se requerirían varias etapas de lavado para una eliminación más completa del arsénico de la solución de lavado, ya que se lavaron 14 gramos de arsénico del carbono que contenía un total de 42 g de arsénico.

Ejemplo 7: Ciclos del catalizador de carbón lavado

Este ejemplo muestra que el catalizador de carbón activado se puede lavar después de cada lote de oxidación y

reciclar de nuevo al proceso de oxidación. Se ajustó el pH de una solución que contenía 9,8 g/l de arsénico (As^{3+}) a aproximadamente pH 1 con ácido sulfúrico y se añadieron 330 g/l de carbón activado. Se burbujeó aire en la mezcla a un caudal de 0,5 l de gas/l de suspensión/min a 40 °C durante 24 horas. Esta prueba produjo lotes de 330 g de catalizador de carbón activado que contenían cada uno 7,0 g de arsénico adsorbido. El grado de oxidación obtenido fue superior al 94 %. Aproximadamente el 90 % del arsénico adsorbido en el catalizador se lavó con 2 l de agua a 85 °C y el catalizador de carbón se utilizó en un segundo lote de oxidación de arsénico, idéntico al primer lote. El grado de oxidación del arsénico fue el mismo.

Ejemplo 8: Reciclado de catalizador de carbón con carga parcial de arsénico

En otra prueba, se añadió un lote de 330 g de catalizador de carbón activado que contenía cada uno 7,0 g de arsénico adsorbido a una solución que contenía 9,8 g/l de arsénico (As^{3+}) y el pH se ajustó a aproximadamente pH 1. Se burbujeó aire en la mezcla a un caudal de 0,5 l de gas/l de suspensión/min a 40 °C durante 24 horas. Se determinó que la oxidación de arsénico de la solución estaba por encima del 90 %, lo que significa que el mismo catalizador de carbón se puede usar durante varias horas o varios lotes del proceso de oxidación de As sin lavar, hasta que la efectividad del catalizador disminuya significativamente debido a la alta carga de As^{5+} .

Ejemplo 9: Oxidación de arsénico y precipitación simultáneas de arsénico como arseniato férrico

Este ejemplo pretende ilustrar un caso simplificado del proceso presentado en la Figura 6. Se trató una solución que contenía arsénico trivalente y férrico con carbón activado para determinar la cinética de oxidación del arsénico. Se trató una solución que contenía 8,7 g/l de As^{3+} y 46,0 g/l de Fe^{3+} (pH 1,0) con 330 g de carbón activado/l a 85 °C. La suspensión resultante se mezcló moderadamente (300 a 320 rpm), durante 24 horas a presión atmosférica, mientras se burbujeaba oxígeno (0,5 l de O_2 /l de suspensión/min). En las condiciones anteriores, solo el 20 % del arsénico inicial (1,7 g de As) se adsorbió al catalizador de carbón, que es significativamente más bajo que el del Ejemplo 3. El 99 % del arsénico se oxidó durante las primeras cuatro horas del proceso. Más del 31 % del arsénico oxidado precipitó como arseniato férrico. En condiciones óptimas, más del 90 % de As se puede precipitar con férrico. El resultado de la prueba se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4 - Ejemplo de cinética de oxidación atmosférica asistida por carbón activado de arsénico trivalente en una solución ácida que contiene férrico, con una tasa de burbujeo de O_2 de 0,5 l/l de suspensión/min, a 85 °C

Tiempo de toma de muestras	Oxidación de arsénico
minuto	%, ± 1
0	0
30	21
60	50
120	86
255	99
330	99
1440	99

Ejemplo 10: Prueba continua

Se ajustó el pH de un reactor que contenía 1 l de 10 g/l de arsénico (As^{3+}) a pH 1 con ácido sulfúrico, y se añadieron 1000 g de carbón activado húmedo fresco (500 g de carbón activado y 500 g de agua) para producir una densidad de pulpa total del 25 %. El reactor se hizo funcionar a temperatura ambiente y se mezcló a 400 rpm. Se hizo burbujear oxígeno en el reactor a un caudal de 1,5 l/min. Se introdujo al reactor una solución de 10 g/l de arsénico (As^{3+}) a una velocidad de 1 ml/min o 1,44 l/día, para un tiempo de residencia total de 25 horas. El pH se mantuvo a pH 1 durante toda la prueba. La solución de desbordamiento se recogió y se analizó en busca de arsénico trivalente.

Como se muestra en la Figura 8, el nivel de arsénico trivalente en el desbordamiento de la solución osciló entre aproximadamente 2,5 g/l al comienzo de la prueba y aproximadamente 1,5 g/l, donde permaneció durante aproximadamente 10 días (240 horas). Por lo tanto, una vez que se alcanzó el estado estacionario, aproximadamente el 85 % del arsénico trivalente se oxidó a As^{5+} en la solución de alimentación. El ORP permaneció estable entre 500 y 550 mV (Ag-AgCl) y el pH permaneció por debajo de pH 1 con poco o ningún ajuste. Después de 388 horas de funcionamiento, el flujo de salida del reactor se introdujo a un segundo tanque del reactor que contenía 1000 g de carbón activado húmedo fresco, y que se hizo funcionar de la misma manera que el primer tanque. Una vez que se alcanzó el estado estacionario, el contenido de arsénico trivalente del segundo tanque estuvo consistentemente por debajo de 0,3 g/l. Esta prueba indica que el carbono se puede emplear durante un período de tiempo prolongado en un sistema de flujo continuo como el empleado en este ejemplo, o alternativamente en una disposición de columna. Esto tiene la ventaja de que el catalizador solo debe manipularse cuando se lava y se pueden producir soluciones de lavado con altas concentraciones de arsénico (As^{5+}).

Ejemplo 11: Formación de escorodita

El flujo de salida del Ejemplo 10 se puso en contacto con $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ como fuente de iones férricos para precipitar

arsénico pentavalente como escorodita. Se tomaron muestras (Sco-A) de la mezcla en varios intervalos de tiempo a las 0 horas, 2 horas, 5 horas, 24 horas, 29 horas y 48 horas para determinar la concentración de hierro y arsénico disueltos. Se tomaron y lavaron muestras de escorodita, y se tomaron muestras de la solución de lavado después de cada ciclo de lavado para determinar los niveles desprendidos de arsénico y hierro. La Tabla 5 muestra los resultados:

5

Tabla 5
Formación de escorodita

Solución	Tiempo (h)	As (mg/l)	Fe (mg/l)	Relación molar Fe:As en soln	Relación molar Fe:As en el precipitado
Sco-A, 0h	0	10810	7960	0,99	0
Sco-A, 2h	2	10490	7780	0,99	0,75
Sco-A, 5h	5	8637	6390	0,99	0,97
Sco-A, 24h	24	1785	1090	0,82	1,02
Sco-A, 29h	29	784	337	0,58	1,02
Sco-A, 48h	48	524,1	106	0,27	1,02
Sólidos		As (%)	Fe (%)		
	48	19,0	15,3		1,08
Lavado		As (mg/l)	Fe (mg/l)		
Sco-A, 1 ^{er} Lavado		45,3	15,7		0,46
Sco-A, 2 ^o Lavado		2,9	1,8		0,83
Sco-A, 3 ^{er} Lavado		0,5	<= 0,1		

10 El rendimiento en masa (gramos de escorodita/l) fue de 53,1, la pureza de escorodita (basada en el As) fue del 58,5 %, el rendimiento de escorodita basado en el As en solución fue del 96,2 % y el rendimiento de escorodita basado en Fe en solución fue del 99,0 %. El resto del material producido fue principalmente yeso. Se tomó una muestra de escorodita y se sometió a un procedimiento de lixiviación de características de toxicidad simulado ("PLCT"). El PLCT simulado dio los siguientes resultados establecidos en la Tabla 6:

15

Tabla 6
Prueba PLCT

Como ensayos (mg/l)	PLCT	PLCT Día 2	PLCT Día 3	
Sco1	0,7	0,6	0,5	Usando la salida de la prueba de oxidación de arsénico usando AF5 y sulfato férrico
Límite de PLCT	5	mg/l		

Como puede verse en la Tabla 6, la escorodita generada está por debajo del límite del PLCT de 5 mg/l en el lixiviado.

20 Pueden usarse diversas variaciones y modificaciones de la divulgación. Es posible proporcionar algunas características de la divulgación sin proporcionar otras.

25 Por ejemplo, en una realización alternativa, los procesos anteriores se pueden aplicar para la oxidación y precipitación de especies de antimonio. Dicho de otra manera, los procesos anteriores descritos funcionarían para una corriente de solución que contiene antimonio trivalente (en lugar de una corriente de solución que contiene arsénico trivalente) para eliminar el antimonio trivalente mediante oxidación a antimonio pentavalente.

30 La presente divulgación, en varios aspectos, realizaciones y configuraciones, incluye componentes, métodos, procesos, sistemas y/o aparatos sustancialmente como se muestra y describe en este documento, incluyendo varios aspectos, realizaciones, configuraciones, subcombinaciones y subconjuntos de los mismos. Los expertos en la materia comprenderán cómo hacer y utilizar los diversos aspectos, realizaciones y configuraciones, después de comprender la presente divulgación. La presente divulgación, en varios aspectos, realizaciones y configuraciones, incluye proporcionar dispositivos y procesos en ausencia de elementos no representados y/o descritos en este documento o en varios aspectos, realizaciones y configuraciones del mismo, incluso en ausencia de elementos tales como se han utilizado en dispositivos o procesos anteriores, por ejemplo, para mejorar el rendimiento, para facilitar y/o reducir el costo de implementación.

35

La discusión anterior de la divulgación se ha presentado con fines ilustrativos y descriptivos. Lo anterior no pretende limitar la divulgación a la forma o formas descritas en este documento. En la Descripción detallada anterior, por

ejemplo, varias características de la divulgación se agrupan en uno o más aspectos, realizaciones y configuraciones con el propósito de simplificar la divulgación. Las características de los aspectos, realizaciones y configuraciones de la divulgación pueden combinarse en aspectos, realizaciones y configuraciones alternativos distintos de los discutidos anteriormente. Este método de divulgación no debe interpretarse como un reflejo de la intención de que la divulgación reivindicada requiera más características de las que se mencionan expresamente en cada reivindicación. Más bien, como reflejan las siguientes reivindicaciones, los aspectos inventivos radican en menos de todas las características de un solo aspecto, realizaciones y configuraciones descritos anteriormente. Por tanto, las siguientes reivindicaciones se incorporan en el presente documento en esta divulgación detallada, y cada reivindicación se mantiene por sí sola como una realización preferida separada de la divulgación.

5
10

REIVINDICACIONES

1. Un método que comprende:

- 5 recibir una corriente de solución que contiene arsénico trivalente;
poner en contacto la corriente de solución recibida con un aditivo carbonado y oxígeno a un pH ácido para oxidar
la mayor parte o todo el arsénico de un estado trivalente a un estado pentavalente;
separar el aditivo carbonado de una corriente de solución pentavalente que contiene arsénico;
después de la separación del aditivo carbonado de la corriente de solución que contiene arsénico pentavalente,
10 poner en contacto la corriente de solución que contiene arsénico pentavalente con una solución que contiene
iones férricos para precipitar el arsénico pentavalente como escorodita y formar una fase líquida empobrecida en
arsénico; y
separar la escorodita de la fase líquida empobrecida en arsénico.
- 15 2. El método de la reivindicación 1, en el que la corriente de solución que contiene arsénico trivalente tiene una
mayor concentración de arsénico en el estado de oxidación trivalente que el arsénico en el estado de oxidación
pentavalente.
3. El método de la reivindicación 1, en el que la corriente de solución que contiene arsénico trivalente comprende un
20 contenido de sólidos de menos de aproximadamente el 5 % en peso de sólidos.
4. El método de la reivindicación 1, en el que el aditivo carbonado es carbón activado.
5. El método de la reivindicación 1, en el que la corriente de solución que contiene arsénico pentavalente y la
25 solución que contiene iones férricos se ponen en contacto a presión atmosférica y a una temperatura entre
aproximadamente 80 °C y 95 °C y un tiempo de residencia que varía de aproximadamente 4 a 24 horas.
6. El método de la reivindicación 1, en el que la corriente de solución que contiene arsénico trivalente en la etapa de
30 contacto con carbono tiene un pH no superior a aproximadamente pH 2,5 y un potencial de oxidación-reducción
superior a aproximadamente 350 mV (frente al electrodo de referencia Ag/AgCl).
7. El método de la reivindicación 1, que comprende además:
- 35 lavar el aditivo carbonado para eliminar al menos parte de todo el arsénico y/o metales acumulados en una
superficie del aditivo carbonado; y
reciclar el aditivo carbonado lavado a la etapa de contacto con carbono.
8. El método de la reivindicación 1, en el que la corriente de solución que contiene arsénico trivalente se deriva de
40 un proceso de lixiviación hidrometalúrgica.
9. El método de la reivindicación 1, en el que la solución que contiene arsénico pentavalente se recicla a la etapa de
separación antes de poner en contacto la solución que contiene arsénico pentavalente con la solución que contiene
ion férrico, por lo que se permite que se acumule una concentración de arsénico pentavalente en la solución que
45 contiene arsénico pentavalente a un nivel más alto que permite la eliminación de más escorodita por unidad de
arsénico pentavalente en comparación con la ausencia de reciclado de la solución que contiene arsénico
pentavalente a la etapa de separación.
10. El método de la reivindicación 1, en el que la corriente de solución que contiene arsénico trivalente comprende
50 además iones metálicos seleccionados del grupo que consiste en cobre, hierro, cobalto y cualquier combinación de
los mismos.
11. El método de la reivindicación 1, en el que la solución que contiene iones férricos se obtiene mediante
biooxidación o lixiviación química de una fuente de hierro.
- 55 12. El método de la reivindicación 1, en el que la etapa de contacto con carbono comprende además pasar la
corriente de solución que contiene arsénico trivalente y oxígeno a través de uno o más recipientes de oxidación de
arsénico que comprenden un lecho fijo o fluidizado del aditivo carbonado.
13. El método de la reivindicación 1, en el que el aditivo carbonado permanece en un recipiente de oxidación de
60 arsénico mientras que la corriente de solución pentavalente que contiene arsénico se elimina del recipiente de
oxidación de arsénico.
14. El método de la reivindicación 1, en el que el aditivo carbonado y la corriente de solución que contiene arsénico
trivalente se ponen en contacto en corriente en paralelo en una pluralidad de recipientes de oxidación de arsénico.
- 65 15. El método de la reivindicación 1, en el que el aditivo carbonado y la corriente de solución que contiene arsénico

trivalente se ponen en contacto en contracorriente en una pluralidad de recipientes de oxidación de arsénico.

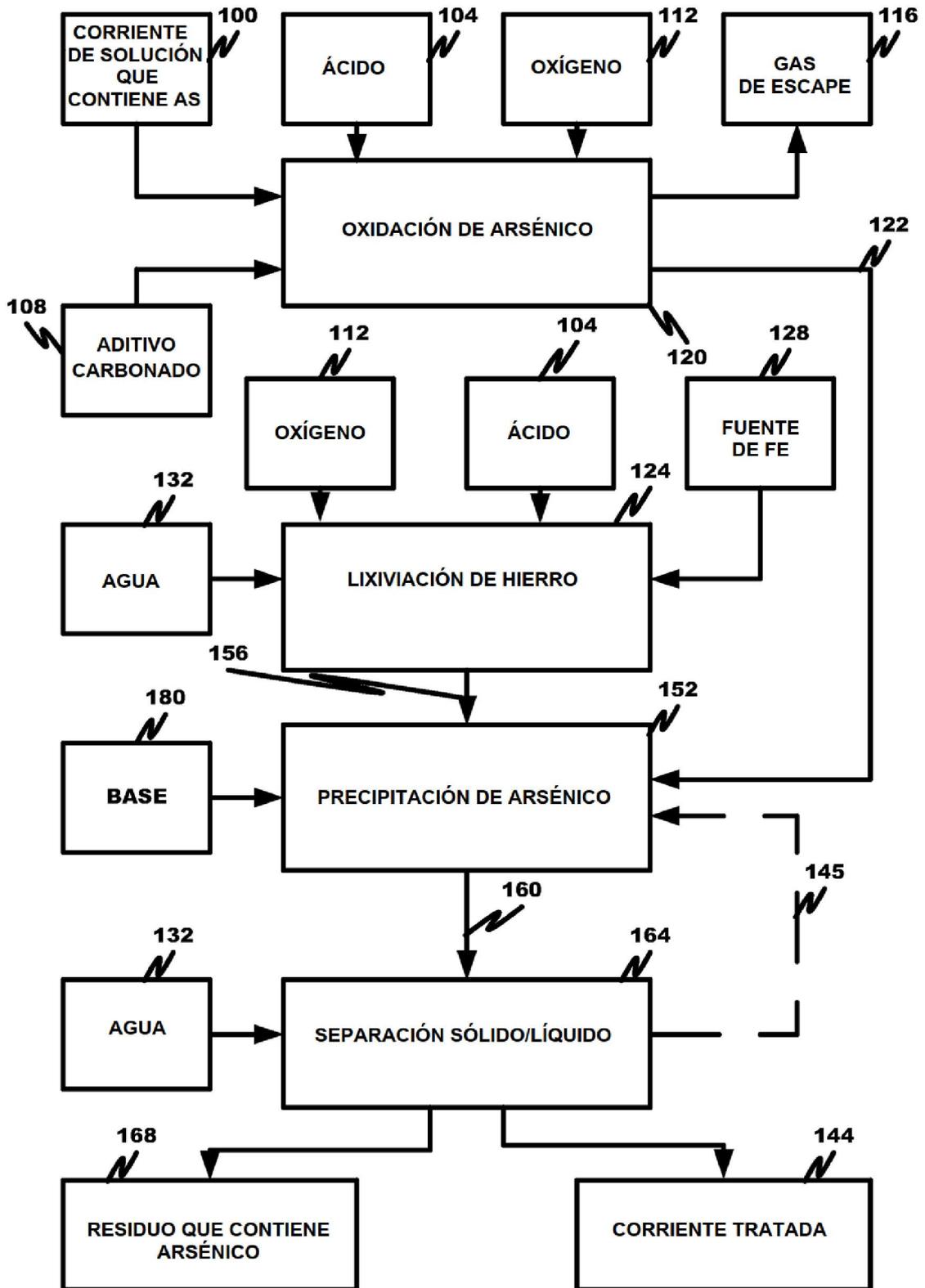
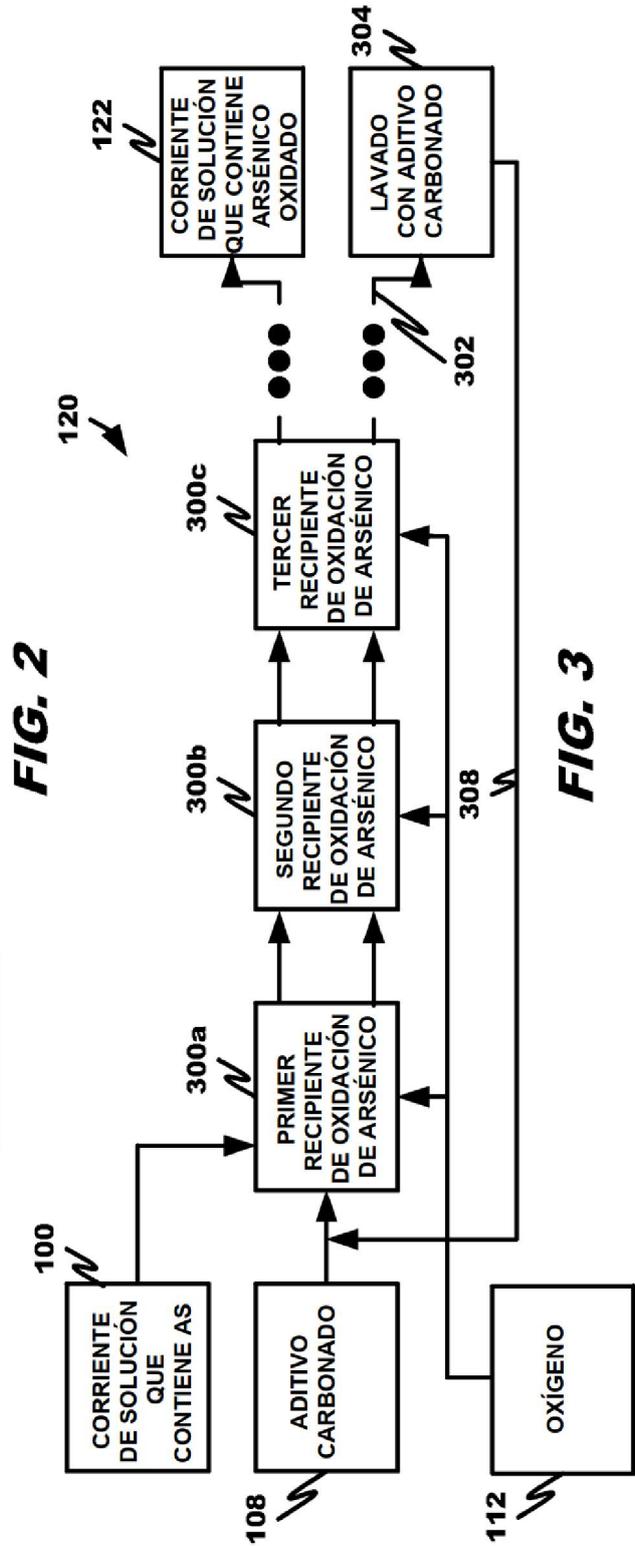
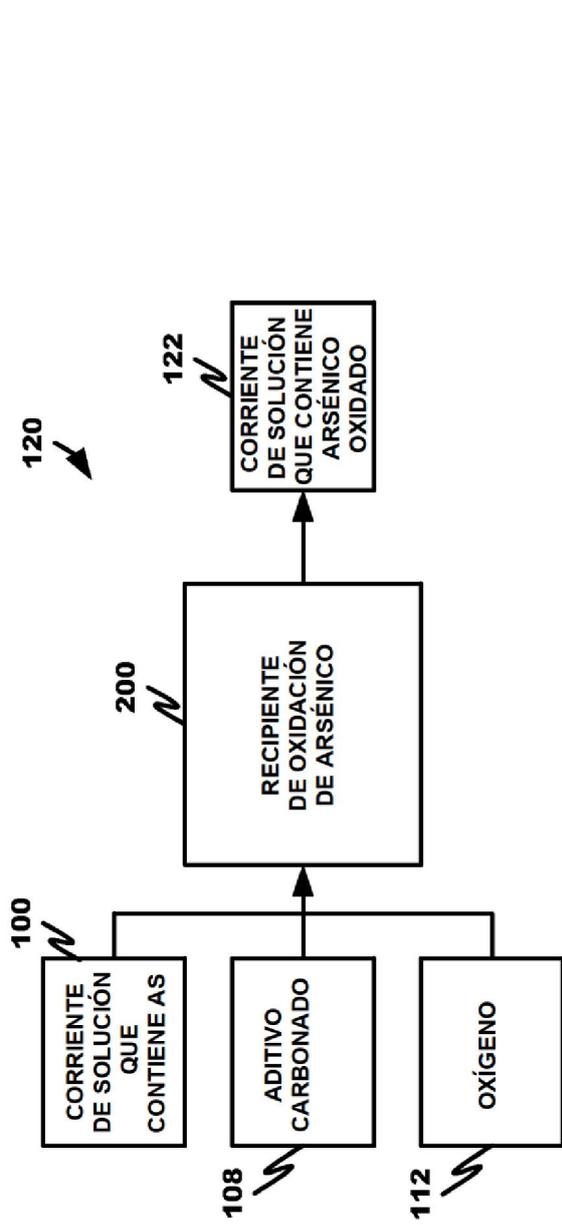


FIG. 1



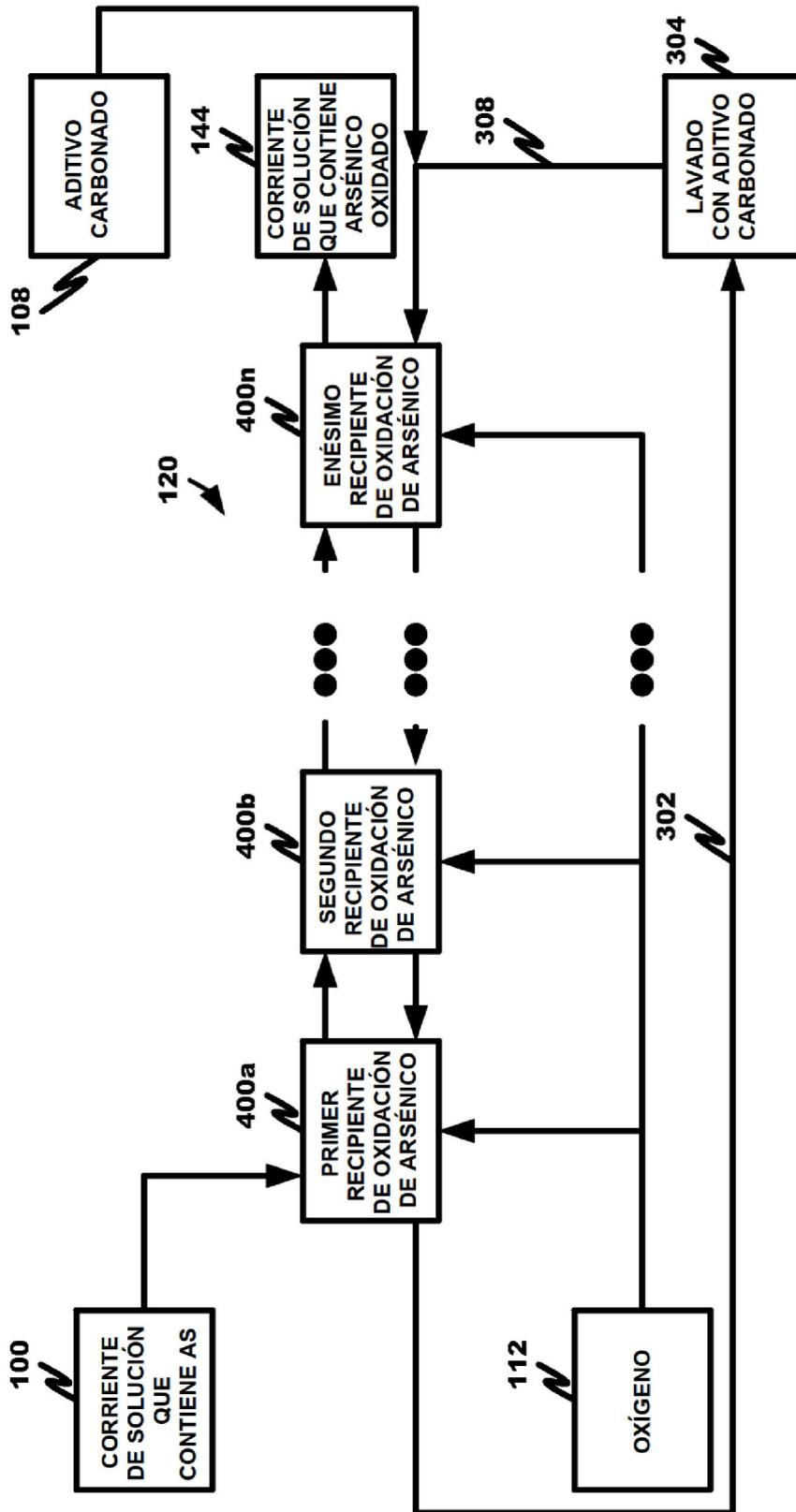


FIG. 4

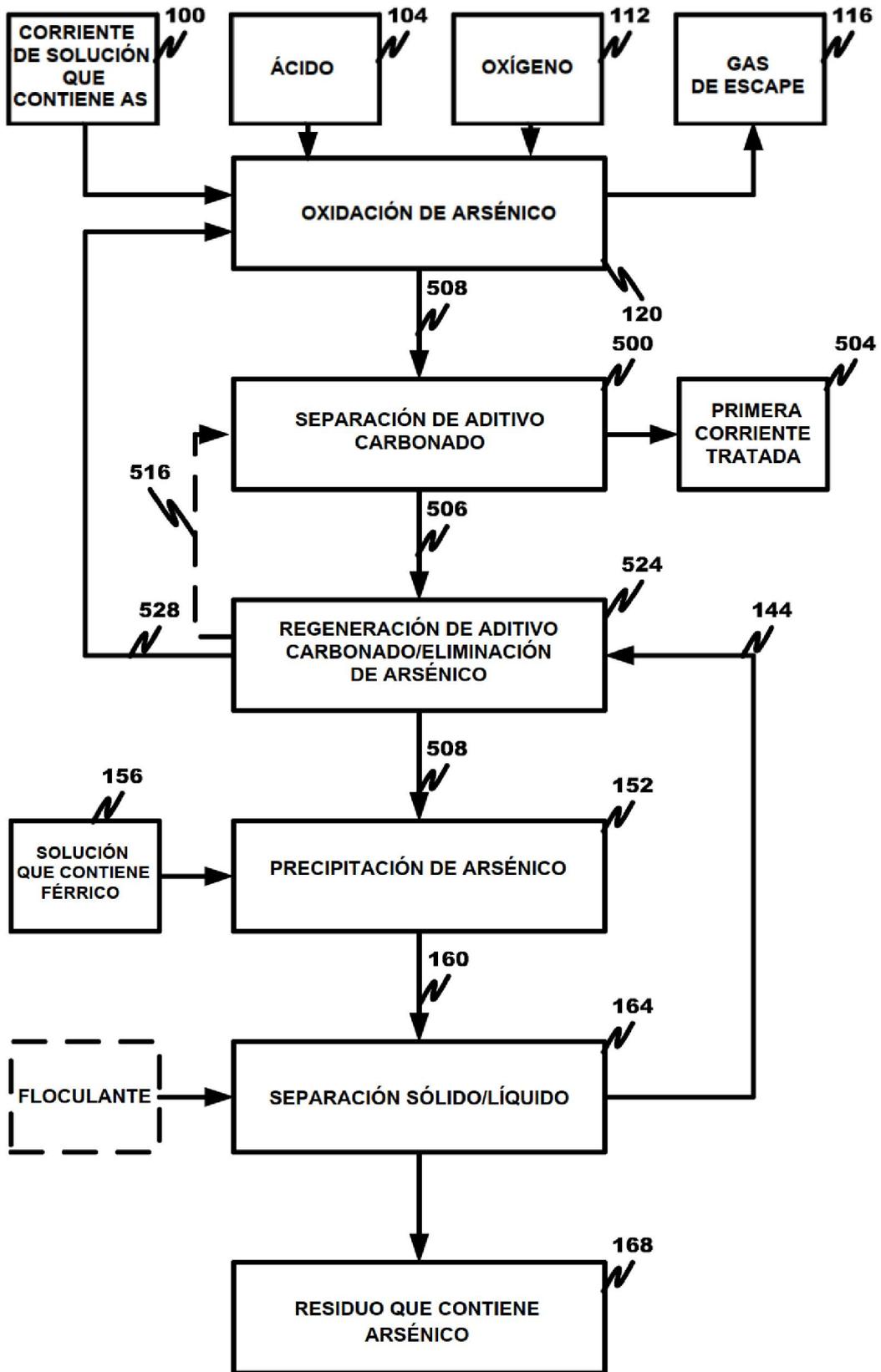


FIG. 5

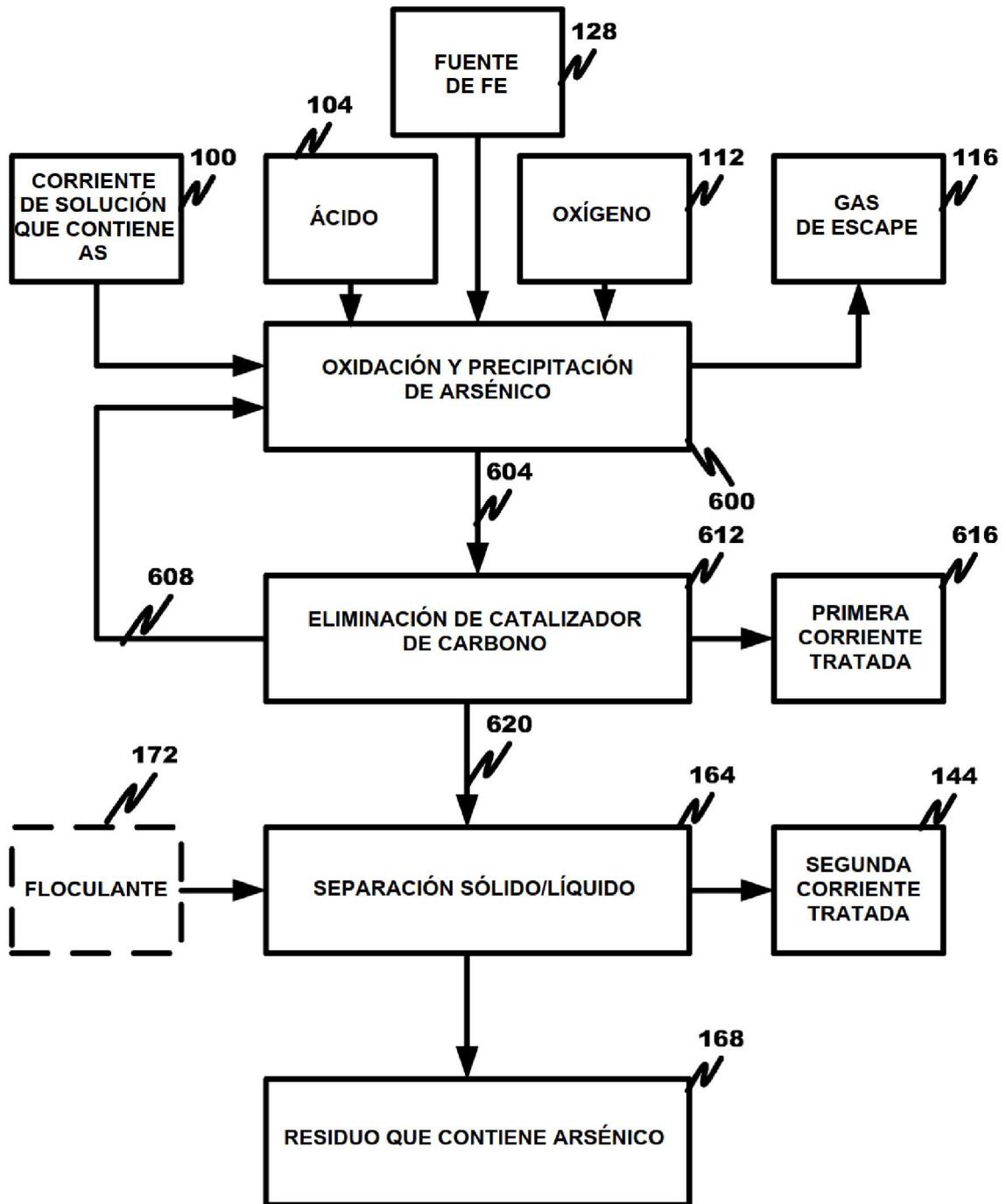


FIG. 6

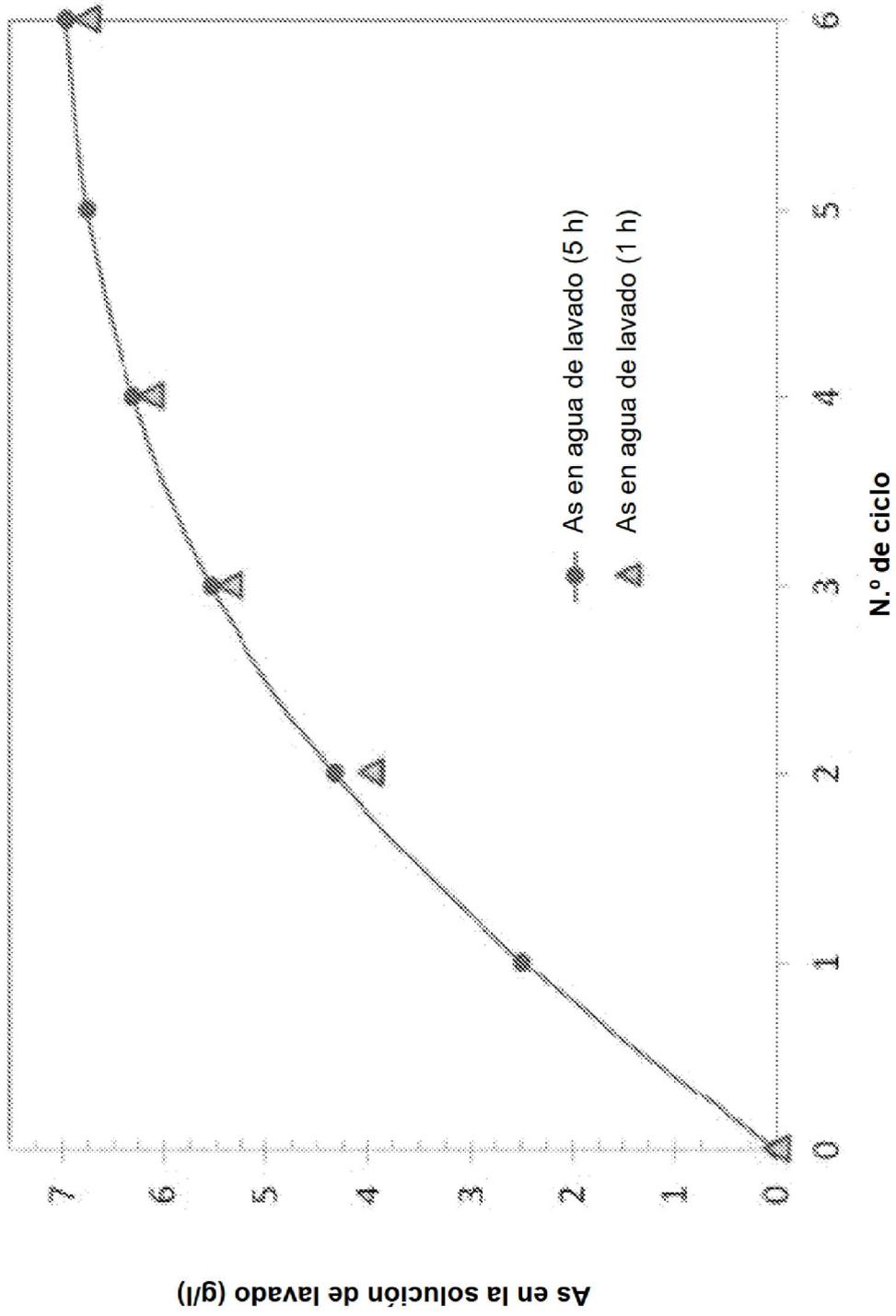


FIG. 7

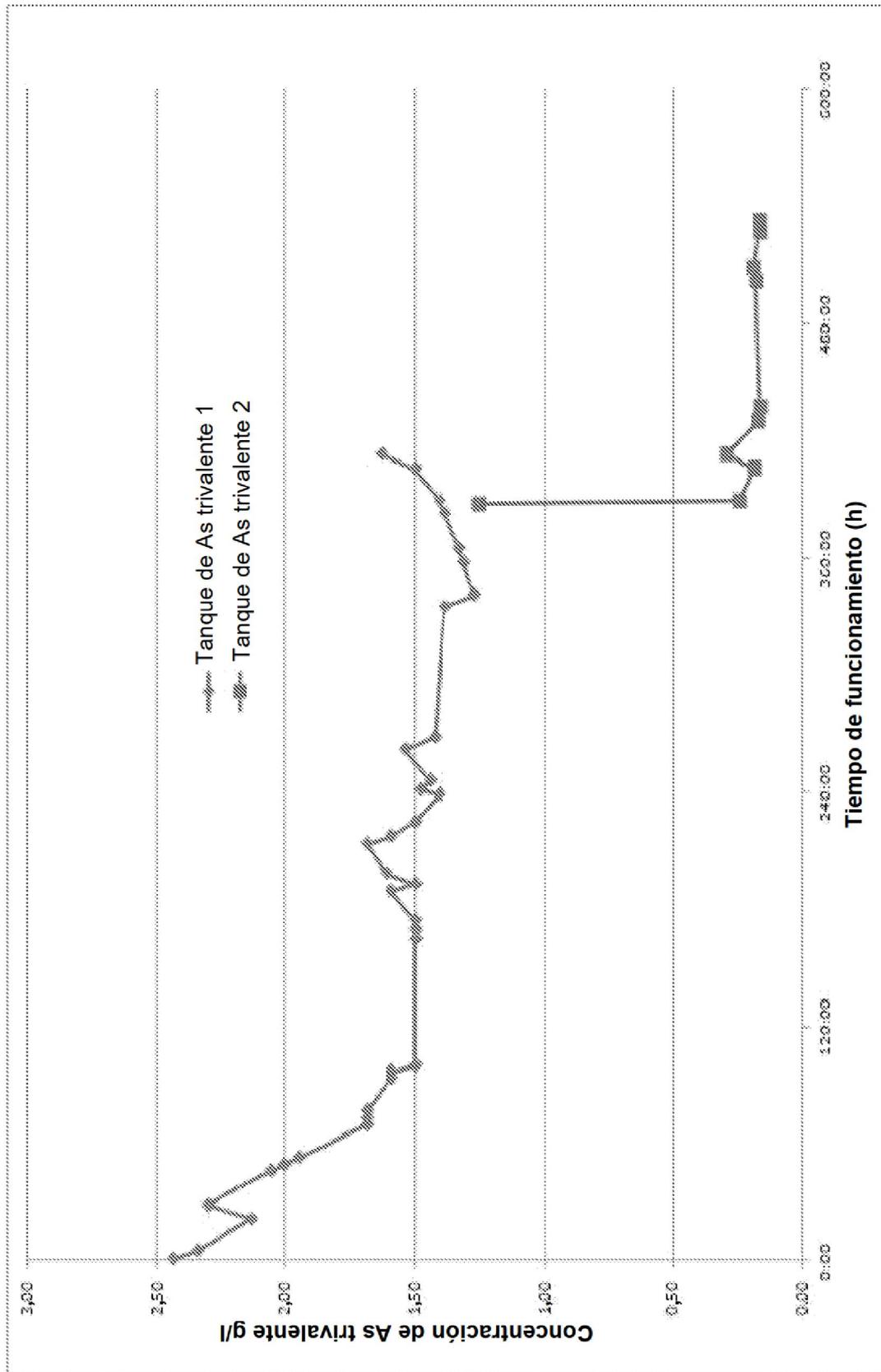


FIG. 8