

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 713 518**

51 Int. Cl.:

**C22B 30/04** (2006.01)

**C22B 3/04** (2006.01)

**C22B 30/02** (2006.01)

**C22B 3/00** (2006.01)

**C22B 3/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.10.2011 PCT/AU2011/001329**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.04.2012 WO12051652**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.10.2011 E 11833624 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.11.2018 EP 2630266**

54 Título: **Método para tratar arsénicos que contiene materiales**

30 Prioridad:

**20.10.2010 AU 2010904681**

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

**22.05.2019**

73 Titular/es:

**TOOWONG PROCESS PTY LTD (100.0%)  
44 Corunna Street  
Albion QLD 4010, AU**

72 Inventor/es:

**NAKON, DAVID y  
WAY, DAVID MICHAEL**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 713 518 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 tratar arsénicos que contiene materiales

Campo de la invención

5 La presente invención se relaciona con un método para tratar materiales que contienen arsénico, especialmente materiales de sulfuro sólido que contienen arsénico. El método puede usarse para tratar menas, concentrados, relaves, escorias, humos condensados y similares.

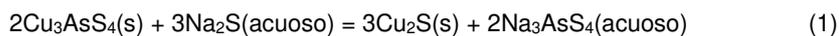
Antecedentes de la invención

10 El arsénico es un metal pesado tóxico que ahora está sujeto a rigurosos límites ambientales. Desafortunadamente, el arsénico se encuentra en muchos minerales, cuerpos minerales, concentrados y otros materiales que también contienen otros componentes valiosos. Por ejemplo, la enargita es un sulfuro de cobre que se encuentra cada vez más en menas y concentrados que contiene cantidades apreciables de arsénico, por ejemplo, entre 20 y 25% en peso, de arsénico. Speiss, que se forma durante la fundición de plomo y otros metales, también puede contener cantidades apreciables de arsénico.

15 Con frecuencia es deseable tratar tales materiales sólidos para recuperar los componentes valiosos. Sin embargo, el tratamiento de dichos materiales debe tener en cuenta el contenido de arsénico de esos materiales. El tratamiento convencional de tales materiales que contienen arsénico por fundición puede resultar en la emisión de arsénico volátil, causando importantes problemas de seguridad y salud ocupacional, así como también causa preocupación desde un punto de vista ambiental.

20 Un método para tratar tales materiales que contienen arsénico implica someter el material a una etapa de lixiviación para retirar selectivamente el arsénico del material. Luego se utiliza un paso de separación sólido/líquido para separar un licor cargado que contiene arsénico disuelto del material sólido. El material sólido recuperado de este proceso de lixiviación tiene un contenido reducido de arsénico. Es deseable que otros metales pesados tóxicos, tal como el antimonio y el bismuto, también se puedan retirar del material sólido durante el proceso de lixiviación. Después de este tratamiento, los materiales que tienen un contenido reducido de arsénico se pueden tratar para  
25 recuperar los otros componentes valiosos, por ejemplo, mediante procesos pirometalúrgicos o hidrometalúrgicos.

30 Los procesos existentes para retirar el arsénico de los materiales que contienen sulfuro típicamente implican la lixiviación de los materiales con una solución alcalina que contiene sulfuro de sodio (Na<sub>2</sub>S). Esta solución típicamente incluye hidróxido de sodio (NaOH) y sulfuro de sodio (Na<sub>2</sub>S). Por ejemplo, en el tratamiento de enargita (un mineral de cobre del que generalmente se acepta que contiene Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>), se informa la siguiente reacción en la literatura:



Cualquier oropimente (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, un mineral de sulfuro de arsénico monoclinico común) que pueda estar presente reacciona con el sulfuro de sodio de acuerdo con la siguiente ecuación reportada en la literatura (2):



35 Las ecuaciones anteriores muestran que la cantidad estequiométrica de Na<sub>2</sub>S necesaria para retirar completamente todo el arsénico presente es 1.5 veces el número de moles de arsénico presente. En la práctica, los procesos comerciales utilizan una cantidad de Na<sub>2</sub>S que proporciona una proporción molar de sulfuro a arsénico, típicamente en el intervalo de 6 a 12. Se ha encontrado que el retiro de arsénico es bastante lento si se usa una cantidad aproximadamente estequiométrica de Na<sub>2</sub>S.

40 La patente de los Estados Unidos 3911078 describe un proceso para retirar arsénico y antimonio de materiales que contienen sulfuro de cobre. Esta patente describe el uso de soluciones de lixiviación que contienen hidróxido de sodio y sulfuro de sodio. La patente establece que es preferible en la lixiviación usar aproximadamente 2 a 3 veces la cantidad estequiométrica de sulfuro de sodio, o aproximadamente 3 a 4.5 moles de Na<sub>2</sub>S por cada mol de arsénico y cada mol de antimonio presente. La patente establece además que la presencia de este exceso de Na<sub>2</sub>S garantiza el retiro esencialmente completo del arsénico y antimonio. Por supuesto, el requisito de usar en exceso Na<sub>2</sub>S incurre en mayores costes operativos debido al requisito de comprar mayores cantidades de Na<sub>2</sub>S para  
45 alimentar el proceso de lixiviación.

50 A partir del documento US3709680 también se conoce un proceso para el retiro de arsénico del sulfo-mineral. Como se mencionó anteriormente, la mayoría de los procesos de lixiviación con sulfuro alcalino para retirar el arsénico de los materiales que contienen sulfuro utilizan una proporción molar S<sup>2-</sup>/As de sulfuro que está muy por encima del

requisito estequiométrico de  $S^2/As = 1.5$ . Típicamente, se utiliza una proporción molar de  $S^2/As$  de entre 6 y 12 para lograr un retiro de arsénico de más del 90%. En general, las condiciones de procesamiento utilizadas en los procesos de lixiviación con sulfuro alcalino conocidos incluyen temperaturas en el intervalo de 80 a 95°C, densidades de pasta de 10 a 50% p/p y una proporción molar de  $S^2/As$  de entre 6 y 12.

## 5 Breve descripción de la invención

Ahora se ha encontrado sorprendentemente que el retiro efectivo de arsénico de los materiales que contienen sulfuro se puede lograr utilizando proporciones molares inferiores de  $S^2/As$ .

En un aspecto, la presente invención proporciona un método para retirar selectivamente el arsénico de un material de sulfuro que contiene arsénico, comprendiendo el método los pasos de llevar a cabo un paso de lixiviación que comprende poner en contacto el material con una solución de lixiviación fresca que lixivia el arsénico del material para formar una solución de lixiviación cargada que contiene arsénico disuelto y un sólido que comprende un material de sulfuro de contenido reducido de arsénico, donde la solución de lixiviación fresca que se proporciona al paso de lixiviación comprende una solución alcalina que tiene un compuesto que contiene sulfuro presente en una cantidad subestequiométrica con base en la cantidad de compuesto que contiene sulfuro requerida para reaccionar con el arsénico presente en el material, y posteriormente que separa el sólido de la solución de lixiviación cargada, caracterizado porque se recicla al menos parte de la solución de lixiviación cargada separada del sólido al paso de lixiviación.

A lo largo de esta especificación (incluyendo las reivindicaciones), la expresión "la cantidad de compuesto que contiene azufre necesario para reaccionar con el arsénico presente en el material" se determina de acuerdo con las ecuaciones (1) o (2).

En una realización, se proporciona una solución de reciclaje o una solución de lixiviación fresca al paso de lixiviación. En algunas realizaciones, la solución de reciclaje o solución de lixiviación fresca puede tener un compuesto que contiene azufre presente en una cantidad de 0 a 1.0 veces la cantidad de compuesto que contiene azufre requerido para reaccionar con el arsénico presente en el material.

En una realización, la cantidad de compuesto que contiene sulfuro presente en la solución de lixiviación fresca o solución reciclada es una cantidad subestequiométrica del compuesto que contiene sulfuro (con base en la cantidad de arsénico que se va a lixiviar del material de acuerdo con la Reacción 1 o 2 anteriores). En algunas realizaciones, la cantidad de compuestos que contienen sulfuro presentes en la solución de lixiviación fresca o solución de reciclaje da como resultado una proporción molar de  $S^2/As$  de 0 a 1.5, obteniéndose más preferiblemente de 0 a 1.2, incluso más preferiblemente de 0 a 1.

En algunas realizaciones, la solución de lixiviación fresca no contiene compuestos de sulfuro.

En algunas realizaciones, se puede seleccionar el compuesto que contiene sulfuro de  $Na_2S$ , u otros sulfuros. Alternativamente, los compuestos de sulfuro se pueden generar en la solución agregando otros compuestos que contienen azufre, tal como  $NaSH$  o  $S$  (azufre elemental) a la solución. En algunas realizaciones, el compuesto que contiene azufre puede comprender un compuesto de azufre que también incluye sodio. El compuesto que contiene azufre puede ser deseablemente sulfuro de sodio ( $Na_2S$ ), que puede proporcionarse en forma anhidra o hidratada.

En algunas realizaciones, la solución de lixiviación fresca proporcionada al paso de contacto tiene al menos 8 moles, más preferiblemente al menos 16 moles de material alcalino (calculado como equivalente de  $OH^-$ ) por cada mol de  $As$  presente en el sólido.

En algunas realizaciones, el material alcalino presente en la solución de lixiviación comprende un material alcalino con base en sodio. El material alcalino con base en sodio puede comprender hidróxido de sodio. Se apreciará que también se pueden usar otros materiales alcalinos en la solución de lixiviación. Por ejemplo, se puede usar carbonato de sodio en el licor de lixiviación, o de hecho, se puede usar cualquier otro material alcalino soluble o parcialmente soluble o incluso poco soluble. También es posible que los álcalis de otros metales alcalinotérreos, tal como el potasio, también puedan usarse en realizaciones de la presente invención. De hecho, la presente invención puede abarcar el uso de una amplia gama de materiales alcalinos. Algunos ejemplos de otros materiales alcalinos que pueden usarse incluyen hidróxido de potasio, carbonato de sodio, cal o cal viva o magnesia cáustica.

En algunas realizaciones, la solución de lixiviación fresca incluye hidróxido de sodio. La solución de lixiviación fresca puede tener un contenido de hidróxido de sodio en el intervalo de 1.75 moles a 6.25 moles por litro. En algunas realizaciones, la solución de lixiviación fresca puede tener al menos 8 moles, más preferiblemente al menos 16 moles de hidróxido de sodio por cada mol de  $As$  presente en el sólido.

En algunas realizaciones, la solución de lixiviación fresca comprende una solución de hidróxido de sodio que tiene sulfuro presente en una cantidad de 0 a 1.0 veces la cantidad de sulfuro requerida para reaccionar con el arsénico presente en el material.

5 La temperatura utilizada para el paso de lixiviación puede variar desde 30°C hasta el punto de ebullición de la solución o pasta. Preferiblemente, la temperatura cae en el intervalo de 30 a 115°C, más preferiblemente en el intervalo de 80 a 115°C. El paso de lixiviación se puede realizar a presión atmosférica. Sin embargo, en algunas realizaciones, puede ser posible llevar a cabo el paso de lixiviación en un recipiente a presión. En estas realizaciones, la presión utilizada en el paso de lixiviación puede estar por encima de la presión atmosférica y la temperatura utilizada en el paso de lixiviación puede estar por encima de 100°C.

10 La pasta de material sólido y licor de lixiviación formado en el paso de lixiviación puede tener un contenido sólido en el intervalo de 5 a 90% p/p, preferiblemente de 5 a 60% p/p, más preferiblemente de 30 a 55% p/p.

15 El método de la presente invención se puede usar para tratar todos los materiales de sulfuro que también contienen arsénico. Esto incluye todos los minerales que contienen arsénico, menas, intermedios, escorias, regulus, humos condensados y similares. El método de la presente invención es particularmente adecuado para el tratamiento de minerales de sulfuro que contienen arsénico, menas y concentrados. El método de la presente invención se puede usar para retirar con éxito el arsénico del sulfuro de cobre que contiene minerales, menas y concentrados.

El método de la presente invención se puede usar para tratar materiales de sulfuro que también contienen antimonio. De hecho, muchos materiales de sulfuro que contienen arsénico también contienen antimonio y la presente invención permite reducir tanto el nivel de arsénico como antimonio en tales materiales.

20 Se ha encontrado sorprendentemente que el uso de una cantidad reducida de material que contiene sulfuro en la solución de lixiviación fresca proporcionada al paso de lixiviación todavía puede dar como resultado el retiro de suficiente arsénico para cumplir con los requisitos ambientales y/o los requisitos de procesamiento corriente abajo. La presente invención también reduce los costes operativos del proceso, ya que estos costes típicamente dependen mucho de la cantidad de material que contiene sulfuro (o material que contiene azufre que se agrega para generar  
25 sulfuro en solución) que se debe agregar al líquido de lixiviación. El material que contiene sulfuro más común usado en procesos aplicados industrialmente es Na<sub>2</sub>S y los costes operativos de tales procesos dependen mucho de la cantidad de Na<sub>2</sub>S que se debe agregar al circuito de lixiviación.

30 Se puede usar cualquier proceso de separación sólido/líquido conocido por el experto en la técnica para separar el residuo sólido (que tiene un contenido de arsénico reducido o empobrecido) del licor cargado. La selección particular del proceso de separación sólido/líquido no es crítica para el funcionamiento exitoso de la presente invención. El experto en la técnica entenderá que los procesos adecuados de separación sólido/líquido que pueden usarse en la presente invención incluyen filtración, sedimentación, clarificación, espesamiento, centrifugación, deshidratación, decantación y similares.

35 Una vez que el residuo sólido se ha separado del licor de lixiviación cargado, el residuo sólido se puede someter a un paso de lavado opcional para retirar la solución alcalina del mismo. El residuo sólido (que típicamente contendrá componentes valiosos y tendrá un contenido reducido de arsénico) puede enviarse luego al almacenamiento o enviarse a un procesamiento para recuperar los componentes valiosos del mismo. Por ejemplo, si el material de sulfuro que se está tratando comprende un mineral o concentrado de sulfuro de cobre, el residuo sólido contendrá sulfuro de cobre y el residuo se puede tratar para recuperar el cobre del mismo, por ejemplo, mediante fundición o  
40 por procesos hidrometalúrgicos.

45 El licor cargado que se separa del residuo sólido después del paso de lixiviación se puede tratar para retirar el arsénico del mismo. La persona experta en la técnica apreciará que el licor cargado, que contiene arsénico disuelto, puede tratarse de varias maneras para retirar el arsénico del mismo. Por ejemplo, el licor cargado se puede pasar a un proceso de cristalización, intercambio iónico, extracción con solvente o precipitación para formar un compuesto de arsénico. La cristalización o precipitación del arsénico puede ocurrir al reducir el pH del licor cargado hasta que se precipitan los compuestos de arsénico, y puede facilitarse mediante la adición de otros iones metálicos, tal como el hierro férrico. Alternativamente, el licor cargado se puede enfriar para inducir la precipitación de compuestos de arsénico. Los compuestos de arsénico precipitados se pueden separar del licor. El licor se puede reciclar, al menos parcialmente, al paso de lixiviación.

50 De manera similar, si el licor de lixiviación cargado contiene antimonio disuelto, el licor de lixiviación cargado puede tratarse mediante cualquier proceso conocido para retirar el antimonio de la solución.

El licor puede tratarse adicionalmente para regenerar material alcalino, usando procesos conocidos por los expertos en la técnica.

El paso de lixiviación usado en el método de la presente invención puede utilizar un único paso de lixiviación, o puede utilizar una pluralidad de pasos de lixiviación. Los pasos de lixiviación pueden comprender pasos de lixiviación simultáneos, pasos de lixiviación a contracorriente o pasos de lixiviación de corriente cruzada.

5 El proceso de lixiviación puede comprender un proceso de lixiviación en circuito abierto, o puede comprender un circuito de lixiviación que incluye el reciclaje del licor de lixiviación.

10 En un segundo aspecto, la presente invención proporciona un método para retirar selectivamente el arsénico de un material de sulfuro que contiene arsénico, comprendiendo el método los pasos de llevar a cabo un paso de lixiviación que comprende poner en contacto el material con una solución de lixiviación fresca que lixivía el arsénico del material para formar una solución de lixiviación que contiene arsénico disuelto y un sólido que comprende material de contenido reducido de arsénico, donde la solución de lixiviación fresca que se proporciona al paso de lixiviación comprende una solución alcalina que tiene un compuesto que contiene sulfuro presente en una cantidad de 0 a 1.0 veces la cantidad de compuesto que contiene azufre necesaria para reaccionar con el arsénico presente en el material, separando el sólido de la solución de lixiviación y reciclando al menos parte de la solución de lixiviación al paso de lixiviación.

15 Adecuadamente, la solución de lixiviación que se recicla al paso de lixiviación contiene uno o más compuestos que contienen sulfuro disuelto. El uno o más compuestos que contienen sulfuro disuelto pueden estar presentes en la solución de lixiviación que se recicla al paso de lixiviación en una cantidad de 0 a 1.0 veces la cantidad de compuesto que contiene azufre requerido para reaccionar con el arsénico presente en el material.

20 En otras realizaciones, el uno o más compuestos que contienen sulfuro disuelto pueden estar presentes en la solución de lixiviación que se recicla al paso de lixiviación en una cantidad de menos de 1.0 veces la cantidad de compuesto que contiene azufre requerida para reaccionar con el arsénico presente en el material.

25 Se ha encontrado sorprendentemente que poner en contacto un material de sulfuro que contiene arsénico con una solución de lixiviación fresca que tiene un compuesto que contiene azufre presente en una cantidad de 0 a 1.0 veces la cantidad de compuesto que contiene azufre requerido para reaccionar con el arsénico presente en el material no solo puede disolver arsénico, sino que también puede generar uno o más compuestos que contienen sulfuro disuelto en la solución de lixiviación. Reciclar al menos parte de la solución de lixiviación de nuevo al paso de lixiviación hace que los compuestos de azufre disueltos que están presentes en la solución de reciclaje retornen al paso de lixiviación, que se cree que mejora la cinética de lixiviación del arsénico.

30 En algunas realizaciones, la solución de lixiviación fresca que se alimenta al paso de lixiviación no contiene compuestos que contengan sulfuro.

35 En algunas realizaciones del segundo aspecto de la presente invención, el método se realiza como un método continuo. En este método, se carga inicialmente una solución de lixiviación fresca al paso de lixiviación. La solución de lixiviación se retira del paso de lixiviación y se devuelve parte de la solución de lixiviación como una corriente de reciclaje al paso de lixiviación. El retiro de sólidos del paso de lixiviación ocurrirá típicamente a la misma tasa que la tasa de alimentación de sólidos al paso de lixiviación. La adición de una solución de lixiviación fresca normalmente ocurre de tal manera que los requisitos químicos del paso de lixiviación se cumplen con la entrada combinada de solución de lixiviación fresca y solución de lixiviación reciclada.

40 En algunas realizaciones, hasta el 80% de la solución de lixiviación se recicla al paso de lixiviación. En otras realizaciones, hasta el 60%, o incluso hasta el 50%, o incluso hasta el 40%, o incluso hasta el 30%, de la solución de lixiviación se recicla en el paso de lixiviación.

El método del segundo aspecto de la presente invención también puede retirar antimonio si el material sólido también contenía antimonio.

Breve descripción de los dibujos

45 La figura muestra un diagrama de flujo del proceso que muestra un diagrama de flujo adecuado para usar en otra realización de la presente invención.

Descripción detallada de los dibujos

Se apreciará que los dibujos se han proporcionado con el propósito de ilustrar realizaciones preferidas de la presente invención. Por lo tanto, se entenderá que la presente invención no debe considerarse limitada únicamente a las características que se muestran en los dibujos adjuntos.

5 La figura muestra un diagrama de flujo que utiliza el reciclaje de la solución de lixiviación. En la realización mostrada en la figura, el paso de lixiviación se lleva a cabo en el recipiente 80 de lixiviación. Se suministra una alimentación 82 de material de sulfuro sólido que contiene arsénico al recipiente 80 de lixiviación. Se suministra solución fresca de lixiviación al recipiente de lixiviación a través de la línea 84. La solución fresca de lixiviación comprende una solución alcalina que no contiene  $\text{Na}_2\text{S}$  o que contiene  $\text{Na}_2\text{S}$  que está presente en una cantidad de 0 a 1.0 veces la cantidad de  $\text{Na}_2\text{S}$  que se requeriría para reaccionar completamente con el arsénico presente en el material que contiene sulfuro sólido que se alimenta al recipiente 80 de lixiviación.

10 Después de permitir el tiempo de residencia deseado en el paso de lixiviación, se transfiere la pasta del recipiente 80 de lixiviación al proceso 86 de separación sólido/líquido. Los sólidos abandonan el proceso 86 de separación sólido/líquido a través de la línea 88. El líquido que se separa de la pasta en el paso 86 se retira a través de la línea 90. Parte del líquido o solución de lixiviación en la línea 90 se recicla a través de la línea 96 al recipiente 80 de lixiviación. El resto de la solución de lixiviación en la línea 90 se envía a limpieza, retiro de arsénico, o eliminación.

15 En algunas realizaciones mostradas en la figura, la solución de lixiviación fresca puede comprender una solución alcalina, tal como una solución de soda cáustica, que no tiene sulfuro de sodio presente. Se ha encontrado sorprendentemente que la solución de lixiviación fresca puede generar compuestos de sulfuro disueltos cuando se lixivia o reacciona con el material sólido. Por lo tanto, la solución de lixiviación reciclada que se devuelve al paso de lixiviación (50 u 80) contendrá compuestos de sulfuro disueltos. Los presentes inventores creen que esto mejorará ventajosamente la cinética del retiro de arsénico y antimonio en el paso de lixiviación.

20 El experto en la técnica apreciará que el líquido de lixiviación que se recupera del paso 56 de separación sólido/líquido puede someterse a otros tratamientos para recuperar la alcalinidad o recuperar el material de sulfuro para reciclarlo al paso 50 de lixiviación, o para reutilizarlo en otros procesos o para la recuperación y venta como un bien valioso en sí mismo. El experto en la técnica apreciará fácilmente que se pueden usar varios procesos conocidos diferentes para tratar el licor.

**Ejemplos**

25 Con el fin de demostrar una realización de la presente invención, se llevaron a cabo varios ensayos experimentales a escala de laboratorio. La Tabla 1 resume los resultados de esas pruebas, que incluyen las condiciones de reacción que se usaron en el paso de lixiviación y el retiro de arsénico del material de sólidos alimentado al paso de lixiviación. En la Tabla 1, la prueba número 2 es la prueba experimental que se encuentra dentro del alcance de la presente invención. De hecho, en la prueba número 2, la solución de lixiviación inicial contenía cero  $\text{Na}_2\text{S}$  y aún se obtuvo un retiro del 87% de arsénico del material de sulfuro sólido alimentado al paso de lixiviación.

Tabla 1:

Prueba No		1	2	3
Sólidos				
Densidad de pasta	gpl	25	25	50
Sólidos de partida	gramos	250	250	500
Arsénico de partida	% p/p	1.38	1.38	1.38
Arsénico de partida	gramos	3.45	3.45	6.9
Arsénico de partida	moles	0.046	0.046	0.092
Arsénico final	% p/p	0.052	0.18	0.09
Retiro de arsénico		96	87	94
Solución				
Volumen	ml	1000	1000	1000
$\text{Na}_2\text{S}$	gpl	12	0	24

ES 2 713 518 T3

NaOH	gpl	226	226	226
Sulfuro de partida	moles	0.154	0	0.308
Proporción molar		3.3	0	3.3

5 Se llevaron a cabo otros ejemplos utilizando un diagrama de flujo de lixiviación de circuito cerrado con reciclaje de solución de lixiviación. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

Prueba No		Unidades	7	8
Tiempo de residencia		Horas	16	24
Sólidos				
Densidad de pasta		%p/p	49	51
Sólidos de partida		gramos	1433	1497
Antimonio de partida		%p/p	0.10	0.06
Antimonio de partida		moles	0.012	0.007
Antimonio final		%p/p	0.02	0.01
Retiro de antimonio		%	78	78
Arsénico de partida		%p/p	1.15	1.18
Arsénico de partida		gramos	16.5	17.6
Arsénico de partida		moles	0.22	0.24
Arsénico final		%p/p	0.07	0.09
Retiro de arsénico		%	90	94
Solución				
Volumen		ml	1210	1210
Na <sub>2</sub> S fresca añadida		g/L	0	0
Na <sub>2</sub> S de partida (Fuente reciclada)		g/L	12	14
NaOH de partida		g/L	241	220
Sulfuro de partida(S <sup>2-</sup> )		moles	0.19	0.22
Proporción molar de S <sup>2-</sup> :As (Añadido)			0	0
Proporción molar de S <sup>2-</sup> :As (Fuente reciclada)			0.86	0.94
Proporción molar de S <sup>2-</sup> :Sb (Añadido)			0	0
Proporción molar de S <sup>2-</sup> :Sb (Fuente reciclada)			16.4	29.9
Arsénico cinético en residuo				
Tiempo, h				

ES 2 713 518 T3

0		%p/p	1.15	1.18
8		%p/p	0.11	0.32
16		%p/p	0.07	0.14
24		%p/p		0.09
Composición de PLS Final				
As		g/L		18
Na		g/L		100
Sb		g/L		0.9
S <sup>-2</sup>		g/L		15
NaOH		g/L		120

Se llevaron a cabo ensayos de circuito cerrado adicionales utilizando la separación de lixiviación reciclada. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

5

Tabla 3

Prueba	#	18	19	20	21	22
Tamaño de molienda, p80	mm	15	16	15	15	16
Tiempos de residencia	h	8	16	16	16	16
Sólidos						
Densidad de pasta	% p/p	48	53	49	49	53
Masa inicial	g (seco)	1367	1482	1349	1349	1518
Concentración inicial de As	% p/p	1.075	1.161	1.275	1.275	1.181
Masa inicial de As	g	14.69	17.20	17.19	17.19	17.94
Moles iniciales de As	mol	0.196	0.230	0.229	0.229	0.239
Masa final	g (seco)	1364	1464	1268	1268	1459
Concentración final de As	% p/p	0.052	0.058	0.131	0.131	0.132
Masa final de As	g	0.71	0.84	1.66	1.66	1.92
Moles finales de As	mol	0.009	0.011	0.022	0.022	0.026
Retiro de arsénico	%	95.17	95.09	90.34	90.34	89.29
Concentración inicial de Sb						
Concentración inicial de Sb	% p/p			0.106	0.106	
Masa inicial de Sb	g			1.43	1.43	
Moles iniciales de Sb	mol			0.012	0.012	
Concentración final de Sb	% p/p			0.034	0.034	
Masa final de Sb	g			0.43	0.43	
Moles finales de Sb	mol			0.003	0.003	
Retiro de antimonio	%			70.19	70.19	
Solución						

ES 2 713 518 T3

Volumen reciclado	mL	0	0	520	520	520
NaOH	g/L	0	0	180	180	124
Na <sub>2</sub> S	g/L	0	0	34	34	38
Sulfuro reciclado	g	0	0	7	7	8
Sulfuro reciclado	mol	0	0	0	0	0
Volumen de compensación	mL	1270	1210	690	690	690
NaOH	g/L	241	185	279	279	222
Na <sub>2</sub> S	g/L	24	24	0	0	0
Sulfuro de compensación	g	12.70	11.98	0.00	0.00	0.00
Sulfuro de compensación	mol	0.396	0.374	0.000	0.000	0.000
Volumen inicial	mL	1270	1210	1210	1210	1210
Inicial NaOH	g/L	241	241	241	241	241
Inicial Na <sub>2</sub> S	g/L	24	24	14	14	19
Sulfuro inicial	g	12.70	11.98	7.02	7.02	9.44
Sulfuro inicial	mol	0.396	0.374	0.219	0.219	0.294
Proporción molas (S <sup>2-</sup> :AS)		2.02	1.63	0.95	0.95	1.23

Tabla 3 (continuación)

Prueba	#	23	24	25	26	27
Tamaño de molienda, p80	mm	15	15	16	16	15
Tiempos de residencia	hr	16	16	16	16	16
Sólidos						
Densidad de pasta	% p/p	51	49	53	51	49
Masa inicial	g (seco)	1535	1367	1568	1510	1423
Concentración inicial de As	% p/p	1.111	1.110	1.132	1.164	1.060
Masa inicial de As	g	17.06	15.17	17.74	17.58	15.08
Moles iniciales de As	mol	0.228	0.203	0.237	0.235	0.201
Masa final	g (seco)	1505	1314	1519	1464	1375
Concentración final de As	% p/p	0.051	0.171	0.181	0.095	0.154
Masa final de As	g	0.78	2.25	2.75	1.39	2.12
Moles finales de As	mol	0.010	0.030	0.037	0.019	0.028
Retiro de arsénico	%	95.46	85.19	84.52	92.07	85.95
Concentración inicial de Sb	% p/p	0.056	0.098		0.059	0.096
Masa inicial de Sb	g	0.87	1.33		0.90	1.36
Moles iniciales de Sb	mol	0.007	0.011		0.007	0.011
Concentración final de Sb	% p/p	0.010	0.36		0.010	0.033
Masa final de Sb	g	0.16	0.48		0.14	0.46
Moles finales de Sb	mol	0.001	0.004		0.001	0.004

ES 2 713 518 T3

Retiro de antimonio	%	82.05	64.12		83.92	66.29
Solución						
Volumen reciclado	mL	520	520	520	520	520
NaOH	g/L	170	188	104	148	204
Na <sub>2</sub> S	g/L	49	27	35	34	28
Sulfuro reciclado	g	11	6	7	7	6
Sulfuro reciclado	mol	0	0	0	0	0
Volumen de compensación	mL	690	690	690	690	690
NaOH	g/L	257	279	222	257	279
Na <sub>2</sub> S	g/L	0	0	0	0	0
Sulfuro de compensación	g	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Sulfuro de compensación	mol	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Volumen inicial	mL	1210	1210	1210	1210	1210
NaOH inicial	g/L	220	241	241	220	241
Na <sub>2</sub> S inicial	g/L	21	11	20	16	13
Sulfuro inicial	g	10.32	5.71	9.76	7.99	6.40
Sulfuro inicial	mol	0.322	0.178	0.305	0.249	0.200
Proporción molar (S <sup>2-</sup> :AS)		1.41	0.88	1.29	1.06	0.99

Tabla 3 (continuación)

Prueba	#	28	29	30	31	32
Tiempos de residencia	hr	16	16	16	16	16
Sólidos						
Densidad de pasta	% p/p	53	51	49	53	51
Masa inicial	g (seco)	1527	1522	1433	1565	1497
Concentración inicial de As	% p/p	1.082	1.161	1.150	1.037	1.177
Masa inicial de As	g	16.52	17.67	16.48	16.22	17.62
Moles iniciales de As	mol	0.220	0.236	0.220	0.217	0.235
Masa final	g (seco)	1494	1473	1321	1540	1447
Concentración final de As	% p/p	0.144	0.114	0.073	0.226	0.087
Masa final de As	g	2.14	1.68	0.96	3.47	1.26
Moles finales de As	mol	0.029	0.022	0.013	0.046	0.017
Retiro de arsénico	%	87.02	90.51	94.15	78.59	92.83
Concentración inicial de Sb	% p/p		0.065	0.098		0.060
Masa inicial de Sb	g		0.99	1.41		0.90
Moles iniciales de Sb	mol		0.008	0.012		0.007
Concentración final de Sb	% p/p		0.010	0.017		0.012

ES 2 713 518 T3

Masa final de Sb	g		0.15	0.23		0.17
Moles finales de Sb	mol		0.001	0.002		0.001
Retiro de antimonio	%		84.52	83.68		80.55
Solución						
Volumen reciclado	mL	520	520	520	520	520
NaOH	g/L	112	136	184	104	128
Na <sub>2</sub> S	g/L	36	36	29	34	27
Sulfuro reciclado	g	8	8	6	7	6
Sulfuro reciclado	mol	0	0	0	0	0
Volumen de compensación	mL	690	690	690	690	690
NaOH	g/L	222	257	279	222	257
Na <sub>2</sub> S	g/L	0	0	0	0	0
Sulfuro de compensación	g	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Sulfuro de compensación	mol	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Volumen inicial	mL	1210	1210	1210	1210	1210
NaOH inicial	g/L	241	220	241	241	220
Na <sub>2</sub> S inicial	g/L	20	17	12	19	14
Sulfuro inicial	g	9.81	8.41	6.09	9.47	7.07
Sulfuro inicial	mol	0.306	0.262	0.190	0.295	0.220
Proporción molar (S <sup>2-</sup> :AS)		1.39	1.11	0.86	1.36	0.94

5 Las realizaciones de la presente invención proporcionan un método para retirar el arsénico del material que contiene sulfuro sólido que no requiere que la solución de lixiviación de partida que se alimenta al paso de lixiviación contenga Na<sub>2</sub>S en una cantidad que esté en exceso estequiométrico a la cantidad requerida para reaccionar con y retirar el arsénico presente en el material de sulfuro sólido. Este es un resultado sorprendente que está completamente en desacuerdo con el conocimiento convencional en esta técnica, que requirió un exceso estequiométrico significativo de Na<sub>2</sub>S para asegurar el retiro satisfactorio del arsénico en marcos de tiempo comercialmente aceptables. Como consecuencia de la presente invención, se pueden reducir significativamente los costes operativos del circuito de lixiviación ya que se requiere que una cantidad reducida de Na<sub>2</sub>S se alimente al paso de lixiviación en la solución de lixiviación inicial o en cualquier solución de lixiviación de compensación alimentada al paso de lixiviación.

15 La presente invención proporciona un método para retirar selectivamente arsénico de materiales de sulfuro sólido que contienen arsénico. Metales como el cobre, zinc, plomo, oro, plata, metales del grupo del platino, cobalto y níquel permanecen en su mayor parte en el residuo de la lixiviación.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para retirar selectivamente el arsénico de un material de sulfuro que contiene arsénico, donde el método comprende los pasos de llevar a cabo un paso de lixiviación que comprende poner en contacto el material con una solución de lixiviación fresca que lixivía el arsénico del material para formar una solución de lixiviación cargada que contiene arsénico disuelto y un sólido que comprende un material de sulfuro de contenido reducido de arsénico, donde la solución de lixiviación fresca que se proporciona al paso de lixiviación comprende una solución alcalina que tiene un compuesto que contiene sulfuro presente en una cantidad subestequiométrica con base en la cantidad de compuesto que contiene sulfuro requerido para reaccionar con el arsénico presente en el material, y luego separar el sólido de la solución de lixiviación cargada, caracterizado porque al menos parte de la solución de lixiviación cargada separada del sólido se recicla al paso de lixiviación.
- 10 2. Un método como se reivindica en la reivindicación 1, en el que la cantidad de compuestos que contienen sulfuro presentes en la solución de lixiviación fresca o soluciones de reciclaje da como resultado la obtención de una proporción molar de S<sup>2</sup>/As desde 0 a 1.2.
- 15 3. Un método como se reivindica en la reivindicación 1, en el que la cantidad de compuestos que contienen sulfuro presentes en la solución de lixiviación fresca o soluciones de reciclaje da como resultado la obtención de una una proporción molar de S<sup>2</sup>/As desde 0 a 1.
4. Un método como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la solución de lixiviación fresca no contiene compuestos de sulfuro.
- 20 5. Un método como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la solución de lixiviación fresca proporcionada al paso de contacto tiene al menos 8 moles de material alcalino (calculado como equivalente de OH-) por cada mol de As presente en el sólido.
6. Un método como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la solución de lixiviación fresca incluye hidróxido de sodio presente en una concentración de 1.75 moles a 6.25 moles por litro.
- 25 7. Un método como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el paso de lixiviación se realiza a una temperatura de 30°C hasta el punto de ebullición de la solución o pasta y una pasta de material sólido y solución de lixiviación formada en el paso de lixiviación tiene un contenido de sólidos en el intervalo de 5 a 90% p/p, preferiblemente de 5 a 60% p/p, más preferiblemente de 30 a 55% p/p.
- 30 8. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el paso de lixiviación se realiza a una presión por encima de la presión atmosférica y la temperatura utilizada en el paso de lixiviación es superior a 100°C.
9. Un método como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la solución de lixiviación cargada que se recicla al paso de lixiviación contiene uno o más compuestos disueltos que contienen sulfuro.
- 35 10. Un método como se reivindica en la reivindicación 9 en el que están presentes uno o más compuestos que contienen sulfuro disuelto en la solución de lixiviación cargada que se recicla al paso de lixiviación en una cantidad de 0 a 1.0 veces la cantidad de compuesto que contiene azufre requerido para reaccionar con el arsénico presente en el material.
- 40 11. Un método como se reivindica en la reivindicación 10 en el que están presentes uno o más compuestos que contienen sulfuro disuelto en la solución de lixiviación cargada que se recicla al paso de lixiviación en una cantidad mayor de 1.0 veces la cantidad de compuesto que contiene azufre requerido para reaccionar con el arsénico presente en el material.
12. Un método como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la solución de lixiviación fresca que se alimenta al paso de lixiviación no contiene compuestos que contengan sulfuro.

