

Restabl.



Organizacion y
Digitalizacion CSA Ltda



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
INVENTARIO

PCT

SOLICITUD
PATENTE DE INVENCION

EXPEDIENTE N° **09-78878**

TITULO: METODO Y APARATO PARA
REMOVER ARSENICO DE UN MATERIAL
PORTADOR DE ARSENICO

CLASIFICACION INTERNACIONAL: _____

SOLICITANTE: MOLYCORP MINERALS, LLC

DOMICILIO: California, Estados Unidos

APODERADO: DARIO CARDENAS NAVAS

BOGOTÁ, D.C. _____

Can

PETITORIO



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-078878- -00000-0000

Fecha: 2009-07-29 14:45:27 Dep. 2020 NUECREACIONI
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 96

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL

①

SOLICITUD DE:

☒ Patente de Invención

☐ Patente de Modelo de Utilidad

☒ Capítulo I

☐ Capítulo II

②

SOLICITANTE

Nombre: **Molycorp Minerals, LLC**

Dirección: HC1 Box 224, Mountain Pass, CA92366 USA.

Nacionalidad o Domicilio: California, Estados Unidos

Lugar de Constitución: Estados Unidos

Teléfono: 3137800 Fax: 3122410

E-mail: general@cardenasycardenas.com

IDENTIFICACION

☐ NIT ☐ NIT

☐ Otro ☒ Otro

Cuál
Número

③

REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: **DARIO CARDENAS NAVAS**

Dirección: Carrera 7 No 71-52 Torre B Piso 9

Teléfono: 3137800 Fax: 3122410

E-Mail: general@cardenasycardenas.com

IDENTIFICACION

☒ NIT ☐ NIT

☐ Otro ☐ Otro

Cual
Número 17066629 TP 1250
BTA C.S.J.

④

INVENTOR(ES)
(72)

Nombre:
1. John L. BURBA
2. Carl R. HASSLER
3. C. Brock O'KELLEY
4. Charles F. WHITEHEAD

Dirección:
1. 9359 Hidden Pines Court Parker, Colorado 80134 US
2. 12408 Tanager Drive Northwest, Gig Harbor, Washington 98332 US
3. 3620 W. Pebble Road, Las Vegas, Nevada 89139 US.
4. 875 East Silverado Ranch Boulevard, Apartment #2023, Las Vegas, Nevada 89139 US.

Nacionalidad o Domicilio:
1. Estadounidense
2. Estadounidense
3. Estadounidense
4. Estadounidense

⑤ PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/US2007/087921 Fecha 18.12.2007

Publicación Internacional No. WO/2008/082952A3 Fecha 10.07.2008

⑥ Título(54): MÉTODO Y APARATO PARA REMOVER ARSÉNICO DE UN MATERIAL PORTADOR DE ARSÉNICO

⑦

Clasificación Internacional (51):

⑧

Prioridad

SI ☒ NO ☐

(33)País de Origen

Estados Unidos

(32)Fecha

28.12.06

(31)N° de Solicitud

60/882, 365

⑨

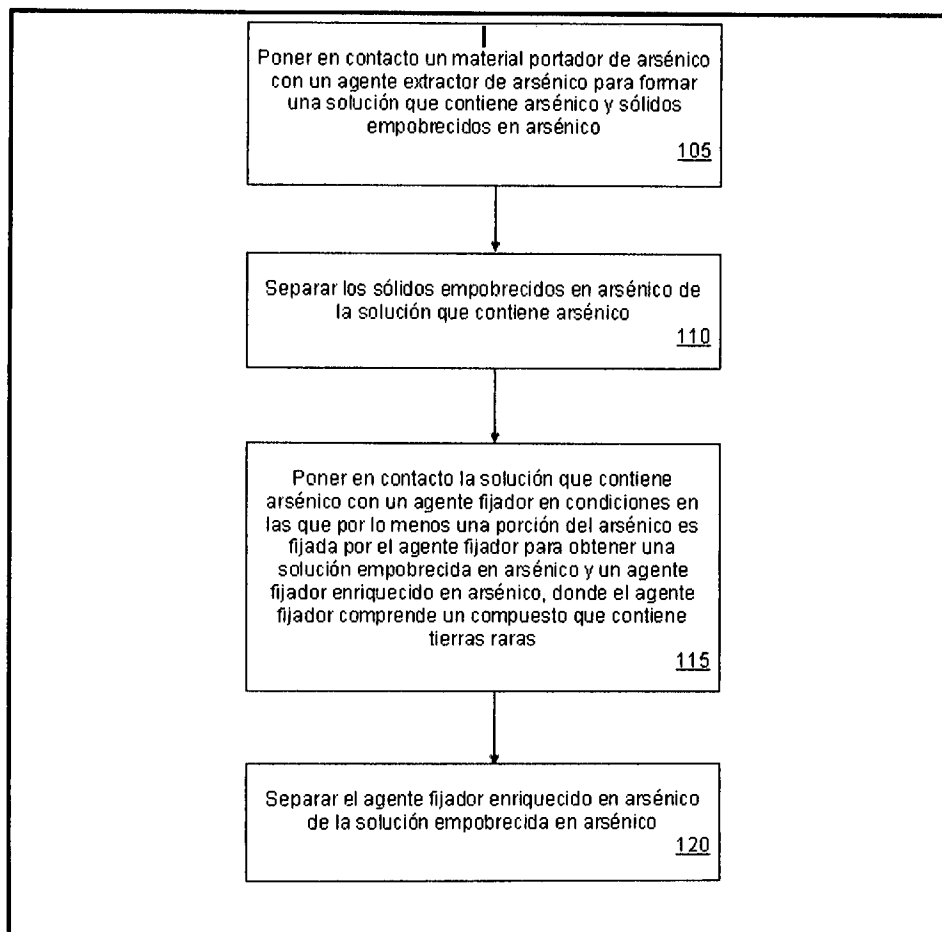
Comprobante de Pago No.: 09-54,254 / 09-54,258

Fecha 24.07.2009

10 ANEXOS

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.
- ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☐ Poderes, si fuere el caso.
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano (Resumen, Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA)
- ☐ Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☒ Arte final 12x12.
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☒ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional.
- ☐ Otros

11 FIGURA CARACTERISTICA



12

Solicito la Concesión de la patente

NOMBRE: **DARIO CARDENAS NAVAS**

FIRMA:

C.C. 17066629 BTA TP.

1250 C.S.J.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-078878- -00000-0000

Fecha: 2009-07-29 14:45:27 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 96

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 09 - 54,254
FECHA : JULIO 24 DE 2009

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CARDENAS Y CARDENAS P.I.	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	111851143	24/07/2009	8,905,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	540,000.00
TOTAL :			\$ 540,000.00

SON: QUINIENTOS CUARENTA MIL PESOS

~~CARDENAS & CARDENAS~~

RESPONSABLE : _____

ABOGADOS

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

ESTA CERTIFICACION DE EXCEDENTE DE PAGO SOLO PODRA SER UTILIZADA
COMO PARTE DE LA CANCELACION DE UNA TARIFA VIGENTE Y NO PODRA SER
SUSTITUIDA POR NINGUN RECIBO.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-078878- -00000-0000

Fecha: 2009-07-29 14:45:27 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONAL
Act. 411 PRESENTACION Folios: 96

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

CERTIFICACION DE EXCEDENTE : 09 - 54,258
FECHA : JULIO 24 DE 2009

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CARDENAS Y CARDENAS P.T. CONSIGNACION		BANCO DE BOGOTA	062754387	111851143	24/07/2009	8,905,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	
	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	500,000.00
	TOTAL :	\$ 500,000.00

SUN: QUINIENTOS MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

PATENTE DE INVENCION ____ PCT X MODELO DE UTILIDAD ____ DISEÑO INDUSTRIAL ____

(21) N° de solicitud:

(22) Fecha de solicitud:

(51) Clasificación Internacional :

(71) Solicitante(s) **Molycorp Minerals, LLC**

(72) Inventor(es) **John L. Burba; Carl R. Hassler; C. Brock O'Kelley; Charles F. Whitehead.**

(74) Apoderado: **DARIO CARDENAS NAVAS**

(30) Prioridad	(31) No. Prioridad	(32) Fecha	(33) País
	60/882, 365	28.12.2006	Estados Unidos

(85) Fecha inicio fase nacional:

(87) Publicación internacional

(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT

Fecha: **10.07.2008**

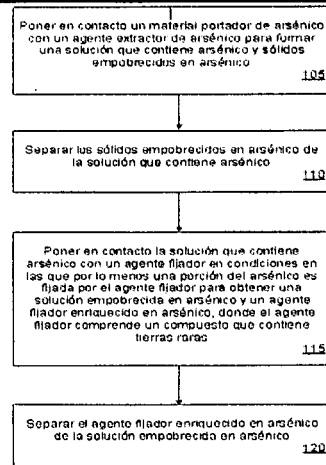
Fecha de presentación de la solicitud: **18.12.2007**

N° publicación **WO/2008/082952 A3**

No. de solicitud **PCT/US2007/087921**

(54) Título: **MÉTODO Y APARATO PARA REMOVER ARSÉNICO DE UN MATERIAL PORTADOR DE ARSÉNICO**

(21) N° de solicitud:		(22) Fecha de solicitud:	
(51) Clasificación Internacional:			
(71) Solicitante(s) Molycorp Minerals, LLC			
(72) Inventor(es) John L. Burba; Carl R. Hassler; C. Brock O'Kelley; Charles F. Whitehead.			
(74) Apoderado: DARIO CARDENAS NAVAS			
(30) Prioridad	(31) No. Prioridad	(32) Fecha	(33) País
	60/882, 365	28.12.2006	Estados Unidos
(85) Fecha limite inicio fase nacional:		(87) Publicación internacional:	
(86) Datos relativos a la presentación de la solíc. PCT		Fecha: 10.07.2008	
Fecha de presentación de la solicitud: 18.12.2007		No.Publicación: WO/2008/082952 A3	
No. de solicitud PCT/US2007/087921			



(54) Titulo: **MÉTODO Y APARATO PARA REMOVER ARSÉNICO DE UN MATERIAL PORTADOR DE ARSÉNICO**

(57) Resumen: Un método y aparato para remover arsénico de un material portador de arsénico. El método incluye los pasos de poner en contacto un material portador de arsénico con un agente lixivador de arsénico para formar una solución que contiene arsénico y sólidos empobrecidos en arsénico. El agente lixivador puede ser una sal inorgánica, un ácido inorgánico, un ácido orgánico y/o un agente alcalino. Los sólidos empobrecidos en arsénico se separan de la solución que contiene arsénico, la cual se pone en contacto con un agente fijador para producir una solución empobrecida en arsénico y un agente fijador enriquecido en arsénico. El agente fijador comprende un compuesto que contiene tierras raras que pueden incluir cerio, lantano o praseodimio. El agente fijador se separa entonces de la solución empobrecida en arsénico. Se puede separar y recuperar un metal recuperable de los sólidos empobrecidos en arsénico, la solución que contiene arsénico o la solución empobrecida en arsénico. Los metales recuperables pueden incluir un metal del Grupo IA, Grupo IIA, Grupo VIII y los metales de transición.

(21) N° de solicitud:		(51) Int Cl:	
22) Fecha de solicitud:		(71) Solicitante(s) Molycorp Minerals, LLC	
(30) Prioridad	(31) No. Prioridad 60/882, 365	32) Fecha 28.12.2006	(33) País Estados Unidos
		(72) Inventor(es) John L. Burba; Carl R. Hassler; C. Brock O'Kelley; Charles F. Whitehead.	
		(74) Apoderado: DARIO CARDENAS NAVAS	
(85) Fecha limite inicio fase nacional:		(87) Publicación internacional	
(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT		Fecha: 10.07.2008	
Fecha de presentación de la solicitud: 18.12.2007		N° publicación: WO/2008/082952 A3	
No. de solicitud PCT/US2007/087921			
(54) Titulo: MÉTODO Y APARATO PARA REMOVER ARSÉNICO DE UN MATERIAL PORTADOR DE ARSÉNICO			

Resumen: Un método y aparato para remover arsénico de un material portador de arsénico. El método incluye los pasos de poner en contacto un material portador de arsénico con un agente lixivador de arsénico para formar una solución que contiene arsénico y sólidos empobrecidos en arsénico. El agente lixivador puede ser una sal inorgánica, un ácido inorgánico, un ácido orgánico y/o un agente alcalino. Los sólidos empobrecidos en arsénico se separan de la solución que contiene arsénico, la cual se pone en contacto con un agente fijador para producir una solución empobrecida en arsénico y un agente fijador enriquecido en arsénico. El agente fijador comprende un compuesto que contiene tierras raras que pueden incluir cerio, lantano o praseodimio. El agente fijador se separa entonces de la solución empobrecida en arsénico. Se puede separar y recuperar un metal recuperable de los sólidos empobrecidos en arsénico, la solución que contiene arsénico o la solución empobrecida en arsénico. Los metales recuperables pueden incluir un metal del Grupo IA, Grupo IIA, Grupo VIII y los metales de transición.

ABSTRACT OF THE INVENTION

A method and apparatus for removing arsenic from an arsenic-bearing material. The method includes the steps of contacting an arsenic-bearing material with an arsenic
5 leaching agent to form an arsenic-containing solution and arsenic-depleted solids. The leaching agent can be an inorganic salt, an inorganic acid, an organic acid, and/or an alkaline agent. The arsenic-depleted solids are separated from the arsenic-containing solution, which is contacted with a fixing agent to produce an arsenic-depleted solution and an arsenic-laden fixing agent. The fixing agent comprises a rare earth-containing
10 compound that can include cerium, lanthanum, or praseodymium. The fixing agent is then separated from the arsenic-depleted solution. A recoverable metal in the arsenic-depleted solids, arsenic-containing solution or arsenic-depleted solution can be separated and recovered. Recoverable metals can include metal from Group IA, Group IIA, Group VIII and the transition metals.

15

METHOD AND APPARATUS FOR REMOVING ARSENIC FROM AN ARSENIC BEARING MATERIAL

FIELD OF THE INVENTION

5

This invention relates generally to the removal of arsenic from arsenic bearing materials, and specifically, to the fixing of arsenic from solutions formed from such materials.

10

BACKGROUND OF THE INVENTION

The presence of arsenic in waters, soils and waste materials may originate from or have been concentrated through geochemical reactions, mining and smelting operations, the land-filling of industrial wastes, the disposal of chemical agents, as well as the past
15 manufacture and use of arsenic-containing pesticides. Because the presence of high levels of arsenic may have carcinogenic and other deleterious effects on living organisms and because humans are primarily exposed to arsenic through drinking water, the U.S. Environmental Protection Agency (EPA) and the World Health Organization have set the maximum contaminant level (MCL) for arsenic in drinking water at 10 parts per billion
20 (ppb). As a result, a problem facing industries such as mining, metal refining, steel manufacturing, glass manufacturing, chemical and petro-chemical and power generation is the reduction or removal of arsenic from process streams, effluents and byproducts.

Arsenic occurs in the inorganic form in aquatic environments primarily the result of dissolution of solid phase arsenic such as arsenolite (As_2O_3), arsenic anhydride As_2O_5 and realgar (AsS_2). Arsenic occurs in water in four oxidation or valence states, i.e., -3, 0,
25 +3, and +5. Under normal conditions arsenic is found dissolved in aqueous or aquatic systems in the +3 and +5 oxidation states, usually in the form of arsenite (AsO_2^{-1}) and arsenate (AsO_4^{-3}). The effective removal of arsenic by coagulation techniques requires the arsenic to be in the arsenate form. Arsenite, in which the arsenic exists in the +3
30 oxidation state, is only partially removed by adsorption and coagulation techniques

because its main form, arsenious acid (HAsO_2), is a weak acid and remains un-ionized at pH levels between 5 and 8 when adsorption is most effective.

Various technologies have been used to remove arsenic from aqueous systems. Examples of such techniques include adsorption on high surface area materials, such as alumina, activated carbon, lanthanum oxide and cerium dioxide, ion exchange with anion exchange resins, precipitation and electrodialysis. In the case of solid or semi-solid materials, attempts have been made to solidify or stabilize the arsenic in situ to prevent migration into surrounding soils or groundwater. However, because such stabilization procedures tend to be quite costly, and in some cases are unproven, there is a need for alternate methods and techniques for handling arsenic in such materials.

SUMMARY OF THE INVENTION

In one embodiment, the present invention provides a method for removing arsenic from an arsenic-bearing material. The method includes the steps of contacting an arsenic-bearing material with an arsenic leaching agent to form an arsenic-containing solution and arsenic-depleted solids, and separating the arsenic-depleted solids from the arsenic-containing solution. The arsenic leaching agent can include one or more of an inorganic salt, an inorganic acid, an organic acid, and an alkaline agent.

The method further includes the step of contacting the arsenic-containing solution with a fixing agent under conditions in which at least a portion of the arsenic is fixed by the fixing agent to yield an arsenic-depleted solution and an arsenic-laden fixing agent and separating the arsenic-depleted solution from the arsenic-laden fixing agent. The fixing agent comprises a rare earth-containing compound. The rare earth-containing compound can include one or more of cerium, lanthanum, or praseodymium. Where the rare earth-containing compound comprises a cerium-containing compound, the cerium-containing compound can be derived from thermal decomposition of a cerium carbonate. The rare earth-containing compound can include cerium dioxide. When a recoverable metal is in solution in the arsenic-containing solution and the fixing agent comprises an insoluble compound that does not react with the recoverable metal to form an insoluble product.

The arsenic-containing solution can be contacted with the fixing agent by flowing the arsenic-containing solution through a bed of the fixing agent or by adding the fixing agent to the arsenic-containing solution. The arsenic-containing solution can have a pH of more than about 7, or more than about 9, or more than about 10, when the arsenic-containing solution is contacted with the fixing agent. In other embodiments, the arsenic-containing solution can have a pH of less than about 7, or less than about 4, or less than about 3, when the arsenic-containing solution is contacted with the fixing agent. The arsenic-containing solution can include at least about 1000 ppm sulfate when the arsenic-containing solution is contacted with the fixing agent.

One or more of the arsenic-containing solution, the arsenic-depleted solids, and the arsenic-depleted solution can include a recoverable metal. When present in the arsenic depleted solids, the method can optionally include the step of adding the arsenic-depleted solids to a feedstock in a metal refining process to separate the recoverable metal from the arsenic-depleted solids. When the recoverable metal is present in the arsenic-containing solution, the method can optionally include the step of electrolyzing or precipitating the recoverable metal from the arsenic-containing solution. When the recoverable metal is present in the arsenic-depleted solution, the method can optionally include the step of electrolyzing the arsenic-depleted solution to separate the recoverable metal from the arsenic-depleted solution. The recoverable metal can include a metal from Group IA, Group IIA, Group VIII and the transition metals.

In another embodiment, the present invention provides as apparatus for removing arsenic from an arsenic-bearing material. The apparatus includes a leaching unit for contacting the arsenic-bearing material with an arsenic leaching agent under conditions such that at least a portion of the arsenic is extracted to form an arsenic-containing solution and arsenic-depleted solids. A separator is provided for separating the arsenic-containing solution from the arsenic-depleted solids.

The apparatus further includes an arsenic fixing unit operably connected to the leaching unit to receive the arsenic-containing solution. The arsenic fixing unit includes a contact zone having a fixing agent comprising a rare earth-containing compound for contacting the arsenic-containing solution and fixing at least a portion of the arsenic to yield an arsenic-depleted solution and an arsenic-laden fixing agent. The contact zone of

the arsenic fixing unit can be disposed in a tank, pipe, column or other suitable vessel. A separator is provided for separating the arsenic-laden fixing agent from the arsenic-depleted solution.

5 The fixing agent comprises a rare earth-containing compound. The rare earth-containing compound can include one or more of cerium, lanthanum, or praseodymium. Where the rare earth-containing compound comprises a cerium-containing compound, the cerium-containing compound can be derived from thermal decomposition of a cerium carbonate. The rare earth-containing compound can include cerium dioxide. When a recoverable metal is in solution in the arsenic-containing solution and the fixing agent
10 comprises an insoluble compound that does not react with the recoverable metal to form an insoluble product.

The apparatus can optionally include a filtration unit connected to the arsenic fixing unit for receiving the arsenic-laden fixing agent and producing a filtrate. The filtration unit can optionally be in fluid communication with an inlet of the arsenic fixing
15 unit for recycling the filtrate to the arsenic fixing unit.

The apparatus can optionally further include a second arsenic fixing unit that comprises a contact zone having a fixing agent comprising a rare earth-containing compound for contacting the arsenic-containing solution and fixing at least a portion of the arsenic to yield an arsenic-depleted solution. When the apparatus includes a second
20 fixing unit, the apparatus can include a manifold in fluid communication with an inlet of each of the arsenic fixing units for selectively controlling a flow of the arsenic-containing solution to each of the arsenic fixing units, for selectively controlling a flow of a sluce stream to each of the arsenic fixing units and/or for selectively controlling a flow of fixing agent to each of the arsenic fixing units.

25 The apparatus can optionally further include a metal recovery unit operably connected at least one of the leaching unit and the arsenic fixing unit for separating a recoverable metal from one or more of the arsenic-depleted solids, the arsenic-containing solution, and the arsenic-depleted solution. The metal recovery unit can include one or more of an electrolyzer and a precipitation unit.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

5 The invention may be understood by reference to the following description taken in conjunction with the accompanying drawings.

Figure 1 is a flow chart representation of a method of the present invention.

Figure 2A is a schematic view of an apparatus of the present invention.

Figure 2B is a schematic view of an apparatus of the present invention.

Figure 3A is a schematic view of an apparatus of the present invention.

10 Figure 3B is a schematic view of an apparatus of the present invention.

Figure 3C is a schematic view of an apparatus of the present invention.

Figure 4 is a schematic view of an apparatus of the present invention.

Figure 5 is a schematic view of an arsenic fixing unit suitable for use in an apparatus of the present invention.

15 While the invention is susceptible to various modifications and alternative forms, specific embodiments thereof have been shown by way of example in the drawings and are herein described in detail. It should be understood, however, that the description herein of specific embodiments is not intended to limit the invention to the particular forms disclosed, but on the contrary, the intention is to cover all modifications, 20 equivalents, and alternatives falling within the spirit and scope of the invention as defined by the appended claims.

DETAILED DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

25 Illustrative embodiments of the invention are described below. In the interest of clarity, not all features of an actual embodiment are described in this specification. It will of course be appreciated that in the development of any such actual embodiment, numerous implementation-specific decisions must be made to achieve the developers' specific goals, such as compliance with system-related and business-related constraints, 30 which will vary from one implementation to another. Moreover it will be appreciated that such a development effort might be complex and time-consuming, but would

nevertheless be a routine undertaking for those of ordinary skill in the art having the benefit of this disclosure.

It will be understood that the methods and apparatuses disclosed herein can be used to treat any solids-containing material that has as an undesirable amount of arsenic. 5 Examples of such materials can include byproducts and waste materials from industries such as mining, metal refining, steel manufacturing, glass manufacturing, chemical and petrochemical, as well as contaminated soils, wastewater sludge, and the like. Specific examples can include mine tailings, mats and residues from industrial processes, soils contaminated by effluents and discharges from such processes, spent catalysts, and 10 sludge from wastewater treatment systems. While portions of the disclosure herein refer to the removal of arsenic from mining tailings and residues from hydrometallurgical operations, such references are illustrative and should not be construed as limiting.

The arsenic-bearing material can also contain other inorganic contaminants, such as selenium, cadmium, lead, mercury, chromium, nickel, copper and cobalt, and organic 15 contaminants. The disclosed methods can remove arsenic from such materials even when elevated concentrations of such inorganic contaminants are present. More specifically, arsenic can be effectively removed from solutions prepared from such arsenic-bearing materials that comprise more than about 1000 ppm inorganic sulfates.

The arsenic-bearing materials can also contain particularly high concentrations of 20 arsenic. Solutions prepared from such materials can contain more than about 20 ppb arsenic and frequently contain in excess of 1000 ppb arsenic. The disclosed methods are effective in decreasing such arsenic levels to amounts less than about 20 ppb, in some cases less than about 10 ppb, in others less than about 5 ppb and in still others less than about 2 ppb.

25 The disclosed methods are also able to effectively fix arsenic from solution over a wide range of pH levels, as well as extreme pH values. In contrast to many conventional arsenic removal techniques, this capability eliminates the need to alter and/or maintain the pH of the solution within a narrow range when removing arsenic. Moreover, it adds flexibility in that the selection of materials and processes for leaching arsenic from an 30 arsenic-bearing material can be made without significant concern for the pH of the resulting arsenic-containing solution. Further still, elimination of the need to adjust and

maintain pH while fixing arsenic from an arsenic-containing solution provides significant cost advantages.

In one aspect of the present invention, a method is provided for separating arsenic from an arsenic-bearing material. The method includes the step of contacting an arsenic-bearing material with an arsenic leaching agent to form an arsenic-containing solution and arsenic-depleted solids and separating the arsenic-depleted solids from the arsenic-containing solution. The arsenic-containing solution is contacted with a fixing agent under conditions in which at least a portion of the arsenic is fixed by the fixing agent to yield an arsenic-depleted solution and an arsenic-laden fixing agent and separating the arsenic-laden fixing agent from the arsenic-depleted solution. The fixing agent comprises a rare earth-containing compound.

The arsenic-bearing material is contacted with an arsenic leaching agent to form an arsenic-containing solution and arsenic-depleted solids. Arsenic can be leached from solids such as contaminated soils, industrial byproducts and waste materials by leaching or extraction to release the arsenic from such solids. Within the mining and hydrometallurgical industries, leaching refers to the dissolution of metals or other compounds of interest from an ore or other solid into an appropriate solution. Depending on the nature of the arsenic-bearing materials, pretreatment or processing such as by grinding or milling may be desired to promote dissolution and release of arsenic.

The arsenic leaching agent can include one or more of an inorganic salt, an inorganic acid, an organic acid and an alkaline agent. The selection of the leaching agent will depend on the nature of the arsenic-bearing material and other compounds that are present. Specific examples of inorganic salt leaching agents include potassium salts such as potassium phosphate, potassium chloride, potassium nitrate, potassium sulfate, sodium perchlorate and the like. Examples of inorganic acids that may be used to leach arsenic from solids include sulfuric acid, nitric acid, phosphoric acid, hydrochloric acid, perchloric acid and mixtures thereof. Organic acid leaching agents can include citric acid, acetic acids and the like. Alkaline agents can include sodium hydroxide among others. A more detailed description of arsenic leaching agents and their use may be had by reference to M. Jang et al., "Remediation Of Arsenic-Contaminated Solids And Washing Effluents", *Chemosphere*, 60, pp 344-354, (2005); M. G. M. Alam et al.,

"Chemical Extraction of Arsenic from Contaminated Soil", *J. Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng.*, 41 (4), pp 631-643 (2006); and S.R. Al-Abed et al., "Arsenic Release From Iron Rich Mineral Processing Waste; Influence of pH and Redox Potential", *Chemosphere*, 66, pp 775-782 (2007).

5 The arsenic-bearing material is contacted with the leaching agent to form a slurry in a tank, container or other vessel suitable for holding such solutions and materials. Pumps, mixers or other suitable means may be included for promoting agitation and contact between the leaching agent and the arsenic-bearing materials. More specifically, the arsenic-bearing material can be contacted with the arsenic leaching agent in an open
10 tank, a pressure vessel at elevated temperatures, or by flowing or percolating the leaching agent through arsenic-bearing material and collecting the arsenic-containing solution that issues therefrom. Where the leach requires elevated temperatures and pressures to achieve the desired arsenic extraction, an autoclave may be used. Examples of this include pressure oxidation of sulfide-containing ores and concentrates, high-pressure acid
15 leaching of nickel laterites, and wet-air oxidation of organics. Batch and continuous reactors constructed from stainless steel, titanium and other corrosive resistant materials are commercially available for such processes. A more detailed description of leaching in hydrometallurgical operations may be had by reference to www.hazenusa.com.

 Following the arsenic leach, the arsenic-containing solution is separated from
20 insoluble materials, referred to herein as arsenic-depleted solids. One or more steps may be required to separate the solution from such liquids solids. A variety of separation options are available, including screening, settling, filtration, and centrifuging, depending on the size and physical characteristics of the solids.

 Where the arsenic-depleted solids include a recoverable metal, the method can
25 optionally include the step of separating the recoverable metal from the arsenic-depleted solids. As used herein, recoverable metal can include virtually any metal of interest, but specifically includes metals from Group IA, Group IIA, Group VIII, and the transition metals. One method for recovering a marketable metal product is to use electrochemistry. More specifically, the arsenic-depleted solids can be added to a
30 feedstock of a metal refining process. By way of example, electrowinning or

electrorefining are widely used processes for recovering and refining copper, nickel, zinc, lead, cobalt, and manganese dioxide.

Where the arsenic-containing solution includes a recoverable metal as described herein, the method can optionally include the step of separating the recoverable metal
5 from the solution prior to contacting the solution with an arsenic fixing agent. Methods for separating the recoverable metal can include combining the arsenic-containing solution with a process stream in a metal refining process such as a process employing electrochemistry. Another method for separating a recoverable metal from the arsenic-containing solution includes precipitating the recoverable metal from the solution.

10 Precipitation reactions are widely used to recover metal values or to remove impurities from process streams and waste waters. Many hydrometallurgical processes contain one or more precipitation steps. For instance, hydroxide is used to precipitate iron from acid streams, neutralize acid streams for disposal, recover nickel and cobalt hydroxide from sulfate liquors, and remove metals from wastewater. Platinum group metals are also
15 recovered from acidic leach solutions by precipitation. Sulfide is another common compound used in precipitation steps. Hydrogen sulfide is used to recover copper from copper-bearing streams and nickel and cobalt from acid sulfate liquors. Sodium hydrosulfide and calcium sulfide are widely used to remove zinc, copper, lead, silver, and cadmium from waste streams. Therefore, an apparatus of the invention can optionally
20 include a precipitation vessel. In such an embodiment, a separator as described herein can optionally be used to separate precipitated metals from the arsenic-containing solution. A more detailed description of precipitation in hydrometallurgical operations may be had by reference to www.hazenusa.com.

The arsenic-containing solution is contacted with the fixing agent in a tank,
25 container or other vessel suitable for holding such solutions and materials. The solution is at a temperature and pressure, usually ambient conditions, such that the solution remains in the liquid state, although elevated temperature and pressure conditions may be used. The tank may optionally include a mixer or other means for promoting agitation and contact between the arsenic-containing solution and the fixing agent. Non-limiting
30 examples of suitable vessels are described in U.S. Patent No. 6,383,395, which description is incorporated herein by reference.

The fixing agent can be any rare earth-containing compound that is effective at fixing arsenic in solution through precipitation, adsorption, ion exchange or other mechanism. The fixing agent can be soluble, slightly soluble or insoluble in the aqueous solution. In some embodiments, the fixing agent has a relatively high surface area of at least about 70 m³/g, and in some cases more than about 80 m³/g, and in still other cases more than 90 m³/g. The fixing agent can be substantially free of arsenic prior to contacting the arsenic-containing solution or can be partially-saturated with arsenic. When partially-saturated, the fixing agent can comprise between about 0.1 mg and about 80 mg of arsenic per gram of fixing agent.

The fixing agent can include one or more of the rare earths including lanthanum, cerium, praseodymium, neodymium, promethium, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium and lutetium. Specific examples of such materials that have been described as being capable of removing arsenic from aqueous solutions include trivalent lanthanum compounds (U.S. Patent No. 4,046,687), soluble lanthanide metal salts (U.S. Patent No. 4,566,975), lanthanum oxide (U.S. Patent No. 5,603,838), lanthanum chloride (U.S. Patent No. 6,197,201), mixtures of lanthanum oxide and one or more other rare earth oxides (U.S. Patent No. 6,800,204), cerium oxides (U.S. Patent No. 6,862,825); mesoporous molecular sieves impregnated with lanthanum (U.S. Patent Application Publication No. 20040050795), and polyacrylonitrile impregnated with lanthanide or other rare earth metals (U.S. Patent Application Publication No. 20050051492). It should be understood that such rare earth-containing fixing agents may be obtained from any source known to those skilled in the art.

In some embodiments, the rare-earth containing compound can comprise one or more of cerium, lanthanum, or praseodymium. Where the fixing agent comprises a compound containing cerium, the fixing agent can be derived from cerium carbonate. More specifically, such a fixing agent can be prepared by thermally decomposing a cerium carbonate or cerium oxalate in a furnace in the presence of air. When the fixing agent comprises cerium dioxide, it is generally preferred to use solid particles of cerium dioxide, which are insoluble in water and relatively attrition resistant. Water-soluble cerium compounds such as ceric ammonium nitrate, ceric ammonium sulfate, ceric

sulfate, and ceric nitrate can also be used as the fixing agent, particularly where the concentration of arsenic in solution is high.

Optionally, a fixing agent that does not contain a rare earth compound can also be used. Such optional fixing agents can include any solid, liquid or gel that is effective at
5 fixing arsenic in solution through precipitation, adsorption, ion exchange or some other mechanism. These optional fixing agents can be soluble, slightly soluble or insoluble in aqueous solutions. Optional fixing agents can include particulate solids that contain cations in the +3 oxidation state that react with the arsenate in solution to form insoluble arsenate compounds. Examples of such solids include alumina, gamma-alumina,
10 activated alumina, acidified alumina such as alumina treated with hydrochloric acid, metal oxides containing labile anions such as aluminum oxychloride, crystalline aluminosilicates such as zeolites, amorphous silica-alumina, ion exchange resins, clays such as montmorillonite, ferric salts, porous ceramics. Optional fixing agents can also include calcium salts such as calcium chloride, calcium hydroxide, and calcium carbonate, and
15 iron salts such as ferric salts, ferrous salts, or a combination thereof. Examples of iron-based salts include chlorides, sulfates, nitrates, acetates, carbonates, iodides, ammonium sulfates, ammonium chlorides, hydroxides, oxides, fluorides, bromides, and perchlorates. Where the iron salt is a ferrous salt, a source of hydroxyl ions may also be required to promote the co-precipitation of the iron salt and arsenic. Such a process and materials are
20 described in more detail in U.S. Patent No. 6,177,015, issued Jan. 23, 2001 to Blakey et al. Other optional fixing agents are known in the art and may be used in combination with the rare earth-containing fixing agents described herein. Further, it should be understood that such optional fixing agents may be obtained from any source known to those skilled in the art.

25 Particulate solids such as insoluble fixing agents and insoluble arsenic-containing compounds can be separated from the various solutions described herein for further processing. Any liquid-solids separation technique, such as screening, filtration, gravity settling, centrifuging, hydrocycloning or the like can be used to remove such particulate solids. An optional flocculant, coagulant or thickener can also be added to the solution
30 before the particulate solids are removed. Such agents are useful for achieving a desired particle size and improving the settling properties of the arsenic-laden fixing agent.

Examples of inorganic coagulants include ferric sulfate, ferric chloride, ferrous sulfate, aluminum sulfate, sodium aluminate, polyaluminum chloride, aluminum trichloride among others. Organic polymeric coagulants and flocculants can also be used, such as polyacrylamides (cationic, nonionic, and anionic), EPI-DMA's (epichlorohydrin-
5 dimethylamines), DADMAC's (polydiallyldimethyl-ammonium chlorides), dicyandiamide/formaldehyde polymers, dicyandiamide/amine polymers, natural guar, etc.

The arsenic-laden fixing agent is separated from an arsenic-depleted solution in a separator. In some embodiments, the arsenic laden fixing agent is directed to a filtration unit that is connected to the separator wherein the fixing agent is filtered to produce a
10 filtrate and arsenic-laden solids. The solids are directed out of the filtration unit for appropriate disposal or further handling. The filtration unit has an outlet in fluid communication with the arsenic fixing unit for recycling the filtrate to the contact zone where it is combined with in-coming fresh arsenic-containing solution and contacted with fixing agent.

15 The rare earth-containing fixing agents of the present invention are particularly advantageous in their ability to remove arsenic from solution over a wide range of pH values and at extreme pH values. The pH of the arsenic-containing solution can be less than about 7 when the arsenic-containing solution is contacted with the first portion of fixing agent. More specifically, the pH of the arsenic-containing solution can be less than
20 about 4, and still more specifically, the pH of the arsenic-containing solution can be less than about 3 when the arsenic-containing solution is contacted with the first portion of fixing agent. In other embodiments, the pH of the arsenic-containing solution can be more than about 7 when the arsenic-containing solution is contacted with the first portion of fixing agent. More specifically, the pH of the arsenic-containing solution can be more
25 than about 9, and still more specifically, the pH of the arsenic-containing solution can be more than about 10 when the arsenic-containing solution is contacted with the first portion of fixing agent. To the extent that it is desirable to adjust or control the pH, an optional acid and/or alkaline addition may be added to the solution as is well known in the art. Acid addition can include the addition of a mineral acid such as hydrochloric or
30 sulfuric acid. Alkaline addition can include the addition of sodium hydroxide, sodium carbonate, calcium hydroxide, ammonium hydroxide and the like.

When the arsenic-containing solution includes a recoverable metal as described herein, the method can optionally include the step of separating the recoverable metal from the arsenic-depleted solution. Where the recoverable metal is in solution in the arsenic-containing solution, the fixing agent is preferably an insoluble compound that
5 selectively adsorbs arsenic from the solution and does not react or reacts only weakly with the recoverable metal to form an insoluble product. The recoverable metal can be separated from the arsenic-depleted solution by combining the arsenic-depleted solution with a process stream in a metal refining process. More specifically, the metal refining process can include electrolyzing the arsenic-depleted solution to separate the recoverable
10 metal from solution. By way of example, the removal of contaminants to form a solution for separating various metals through electrorefining processes is described in detail in U.S. Patent No. 6,569,224 issued May 27, 2003 to Kerfoot et al.

In another embodiment, the present invention provides an apparatus for removing arsenic from an arsenic-bearing material. The apparatus includes a leaching unit for
15 contacting the arsenic-bearing material with an arsenic leaching agent under conditions such that at least a portion of the arsenic is extracted to form an arsenic-containing solution and arsenic-depleted solids.

A separator is provided for separating the arsenic-containing solution from the arsenic-depleted solids.

20 The apparatus further includes an arsenic fixing unit operably connected to the leaching unit to receive the arsenic-containing solution. The arsenic fixing unit includes a contact zone having a fixing agent comprising a rare earth-containing compound for contacting the arsenic-containing solution and fixing at least a portion of the arsenic to yield an arsenic-depleted solution and an arsenic-laden fixing agent. The contact zone of
25 the arsenic fixing unit can be disposed in a tank, pipe, column or other suitable vessel.

A separator is provided for separating the arsenic-laden fixing agent from the arsenic-depleted solution.

The fixing agent comprises a rare earth-containing compound. The rare earth-containing compound can include one or more of cerium, lanthanum, or praseodymium.
30 Where the rare earth-containing compound comprises a cerium-containing compound, the cerium-containing compound can be derived from thermal decomposition of a cerium

carbonate. The rare earth-containing compound can include cerium dioxide. When a recoverable metal is in solution in the arsenic-containing solution and the fixing agent comprises an insoluble compound that does not react with the recoverable metal to form an insoluble product.

5 The apparatus can optionally include a filtration unit connected to the arsenic fixing unit for receiving the arsenic-laden fixing agent and producing a filtrate. The filtration unit can optionally be in fluid communication with an inlet of the arsenic fixing unit for recycling the filtrate to the arsenic fixing unit.

 The apparatus can optionally further include a second arsenic fixing unit that
10 comprises a contact zone having a fixing agent comprising a rare earth-containing compound for contacting the arsenic-containing solution and fixing at least a portion of the arsenic to yield an arsenic-depleted solution and a separator for separating the arsenic-laden fixing agent from the arsenic-depleted solution. When the apparatus includes a second fixing unit, the apparatus can include a manifold in fluid
15 communication with an inlet of each of the arsenic fixing units for selectively controlling a flow of the arsenic-containing solution to each of the arsenic fixing units, for selectively controlling a flow of a sluce stream to each of the arsenic fixing units and/or for selectively controlling a flow of the fixing agent to each of the arsenic fixing units.

 The apparatus can optionally further include a metal recovery unit operably
20 connected at least one of the leaching unit and the arsenic fixing unit for separating a recoverable metal from one or more of the arsenic-depleted solids, the arsenic-containing solution, and the arsenic-depleted solution. The metal recovery unit can include one or more of an electrolyzer and a precipitation unit.

25 **DETAILED DESCRIPTION OF THE FIGURES**

 Figure 1 is a flow chart representation of method 100. Method 100 includes step
105 of contracting an arsenic-bearing material with an arsenic leaching agent to form an arsenic-containing solution and arsenic-depleted solids. In step 110, the arsenic-depleted
30 solids are separated from the arsenic-containing solution. In step 115, the arsenic-containing solution is contacted with fixing agent under conditions in which at least a

portion of the arsenic is fixed by the fixing agent to yield an arsenic-depleted solution and an arsenic-laden fixing agent, the fixing agent comprises a rare earth-containing compound. In step 120, the arsenic-laden fixing agent is separated from the arsenic-depleted solution.

5 Figure 2A is a schematic representation of apparatus 200A. Arsenic-bearing material 201A is contacted with leaching agent 203A in arsenic leaching unit 205A. Separator 210A separates an arsenic-containing solution formed in unit 205A from arsenic depleted solids. This solution is directed through line 214A to arsenic fixing unit 280A. The fixing unit 280A includes contact zone 215A where the arsenic is fixed and
10 removed from solution. Separator 220A separates the arsenic-laden fixing agent from the arsenic-depleted solution, which is directed out of the apparatus through line 225A.

 Figure 2B is a schematic representation of apparatus 200B. Arsenic-bearing material 201B is contacted with leaching agent 203B in arsenic leaching unit 205B. The apparatus includes separator 210B for separating an arsenic-containing solution formed in
15 unit 205B from arsenic-depleted solids. This solution is directed through line 214B to arsenic fixing unit 280B. Fixing unit 280B includes tank 215B that is operably connected to separator 220B. An arsenic-depleted solution is directed out of separator 220B and fixing unit 280B through line 225B. Arsenic-laden fixing agent is directed out of separator 220B through line 221B.

20 Figure 3A is a schematic representation of system 300A. Arsenic-bearing material 301A is contacted with leaching agent 303A in arsenic leaching unit 305A. The apparatus includes separator 310A for separating an arsenic-containing solution formed in unit 305A from arsenic-depleted solids. This solution is directed through line 314A to arsenic fixing unit 380A. The fixing unit 380A includes contact zone where the arsenic is
25 fixed and removed from solution. Separator 320A separates the arsenic-laden fixing agent from the arsenic-depleted solution, which is directed out of the apparatus through line 325A. Where the arsenic-depleted solids comprise a recoverable metal, the arsenic-depleted solids can be conveyed on line 330A to metal recovery unit 335A.

 Figure 3B is a schematic representation of apparatus 300B. Arsenic-bearing
30 material 301B is contacted with leaching agent 303B in arsenic leaching unit 305B. The apparatus includes separator 310B for separating an arsenic-containing solution formed in

unit 305B from arsenic-depleted solids. This solution is directed to precipitation tank 335B where it is contacted with a precipitation agent 333B to precipitate the recoverable metal from the arsenic-containing solution. Separator 331B separates the precipitated metal from the arsenic-containing solution. The precipitated metal can be directed from the precipitation tank through line 334B for further processing and handling. The arsenic-containing solution is directed through line 314B to arsenic fixing unit 380B. Fixing unit 380B includes contact zone 315B where the arsenic is fixed and removed from solution. Separator 320B separates the arsenic-laden fixing agent from the arsenic-depleted solution, which is directed out of the apparatus through line 325B.

Figure 3C is a schematic representation of apparatus 300C. Arsenic-bearing material 301C is contacted with leaching agent 303C in arsenic leaching unit 305C. The arsenic leaching unit includes separator 310C for separating an arsenic-containing solution formed in unit 305C from arsenic-depleted solids. This solution is directed through line 314C to arsenic fixing unit 380C. The fixing unit 380C includes contact zone 315C where the arsenic is fixed and removed from solution. Separator 320C separates the arsenic-laden fixing agent from the arsenic-depleted solution. The arsenic-depleted solution comprises a recoverable metal and is directed out of fixing unit 380C through line 325C to a metal recovery unit 335C. Preferably, metal recovery unit 335C includes an electrolyzer (not shown) for separating the recoverable metal from the arsenic-depleted solution.

Figure 4 is a schematic representation of apparatus 400. Apparatus 400 is similar to apparatus 200B that is illustrated in Figure 2B in that it includes tank 415 and separator 420. Apparatus 400 also includes filtration unit 440 connected downstream of separator 420 for receiving the arsenic-laden fixing agent and producing a filtrate and arsenic-laden solids. The arsenic laden solids are directed out of filtration unit 440 through line 443 to disposal or further handling. The filtrate is directed out of the filtration unit through line 441, which is connected to an inlet of the arsenic fixing unit 480 for combining the filtrate with arsenic-containing solution delivered through line 414.

Figure 5 is a schematic representation of apparatus 500 that includes arsenic fixing units 580A and 580B and filtration unit 540. As illustrated, apparatus 500 includes manifold 560 and a plurality of columns 570A and 570B. The columns have contact

zones 515A and 515B and separators 520A and 520B, respectively. Manifold 560 receives arsenic-containing solution through line 514, a sluce solution through line 512 and fresh fixing agent through line 513. Manifold 560 controls the flow of each of these materials to columns 570A and 570B through lines 562A and 562B respectively. Valves
5 (not shown) at the bottom of each of columns 570A and 570B control the flow of arsenic-depleted solution or arsenic-laden fixing agent from the columns.

When the fixing agent in column 570A is saturated and requires replacement, manifold 560 interrupts the flow of arsenic-containing solution to column 570A. The valve (not shown) at the bottom of column 570A is actuated to allow the arsenic-laden
10 fixing agent to flow out through line 521 to filtration unit 540. Manifold 560 directs a sluce stream or solution into column 570A to slurry any residual fixing agent from the column. The slurried fixing agent is likewise directed to filtration unit 540 where a filtrate and arsenic-laden solids are produced. The filtrate is directed back to manifold 560 through line 541 where it is combined with fresh arsenic-containing solution entering
15 the manifold. The arsenic-laden solids are conveyed out of filtration unit 540 on line 543 for disposal or handling. The valve at the bottom of column 570A is closed and manifold 560 directs a flow of fresh fixing agent into contact zone 515A. While this operation is underway, manifold 560 maintains the flow of arsenic-containing solution into column 570B so as to achieve a continuous process for removing arsenic from the
20 solution. The arsenic-depleted solution separated from the fixing agent in column 570B is then directed out through line 525 for further processing or disposal.

The particular embodiments disclosed above are illustrative only, as the invention may be modified and practiced in different but equivalent manners apparent to those skilled in the art having the benefit of the teachings herein. Furthermore, no limitations
25 are intended to the details of construction or design herein shown, other than as described in the claims below. It is therefore evident that the particular embodiments disclosed above may be altered or modified and all such variations are considered within the scope and spirit of the invention. Accordingly, the protection sought herein is as set forth in the claims below.

WHAT IS CLAIMED IS:

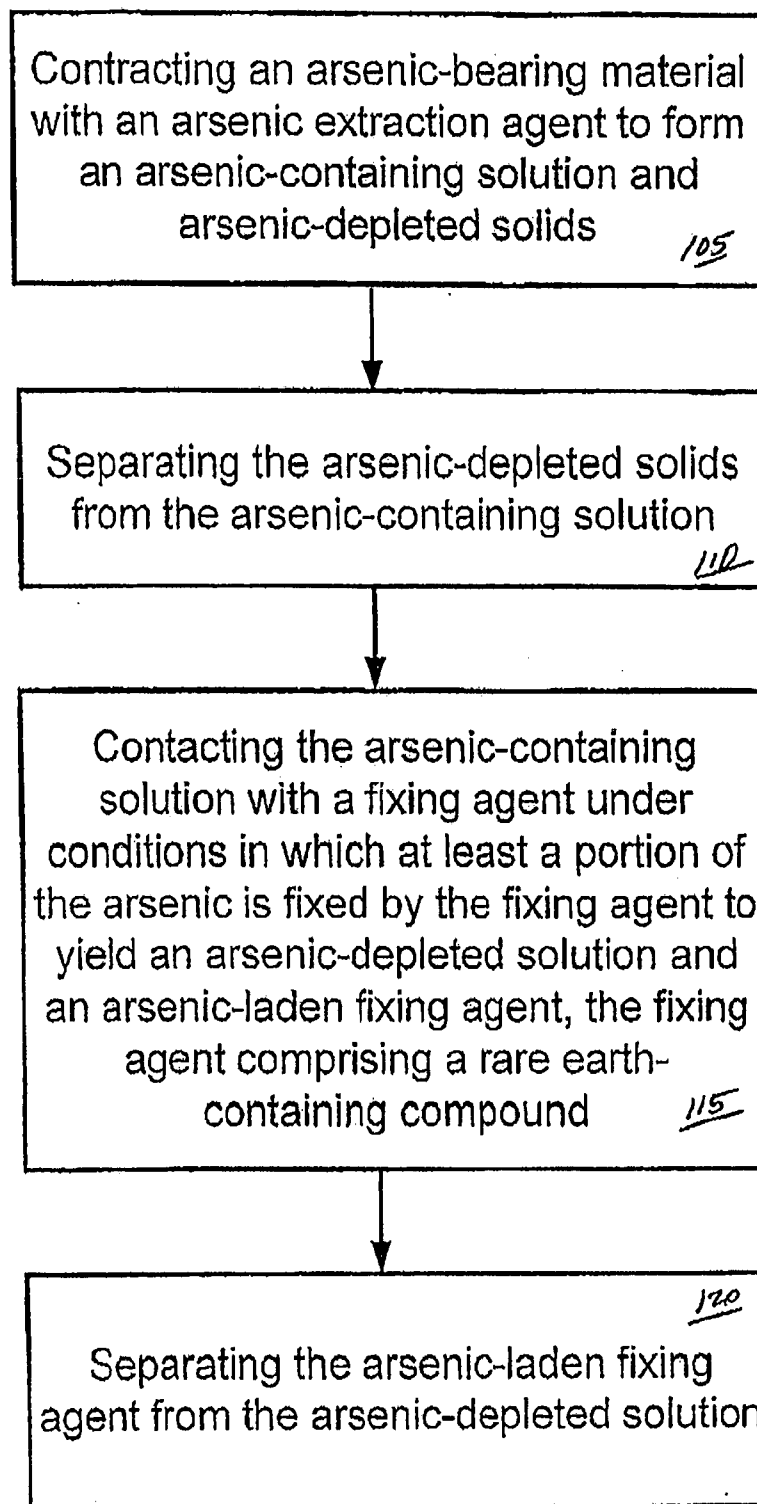
1. A method for removing arsenic from an arsenic-bearing material, the method comprising the steps of:
 - 5 contacting an arsenic-bearing material with an arsenic leaching agent to form an arsenic-containing solution and arsenic-depleted solids;
separating the arsenic-depleted solids from the arsenic-containing solution;
contacting the arsenic-containing solution with a fixing agent under conditions in which at least a portion of the arsenic is fixed by the fixing agent to yield
10 an arsenic-depleted solution and an arsenic-laden fixing agent, the fixing agent comprising a rare earth-containing compound; and
separating the arsenic-laden fixing agent from the arsenic-depleted solution.
2. The method of claim 1, wherein one or more of the arsenic-containing solution, the
15 arsenic-depleted solids, and the arsenic-depleted solution comprises a recoverable metal.
3. The method of claim 2, further comprising the step of precipitating the recoverable
20 metal from one or more of the arsenic-containing solution and the arsenic-depleted solution.
4. The method of claim 2, further comprises the step of electrolyzing one or more of
the arsenic-containing solution and the arsenic-depleted solution to separate the
recoverable metal.
25
5. The method of claim 2, further comprising adding the arsenic-depleted solids to a
feedstock in a metal refining process to separate the recoverable metal.
6. The method of claim 1, wherein the arsenic leaching agent comprises one or more
30 of an inorganic salt, an inorganic acid, an organic acid, and an alkaline agent.

7. The method of claim 6, wherein the alkaline agent comprises sodium hydroxide.
8. The method of claim 1, wherein the recoverable metal comprises a metal from Group IA, Group IIA, Group VIII and the transition metals.
- 5 9. The method of claim 1, wherein the arsenic-containing solution has a pH of more than about 7 when the arsenic-containing solution is contacted with the fixing agent.
- 10 10. The method of claim 9, wherein the arsenic-containing solution has a pH of more than about 9 when the arsenic-containing solution is contacted with the fixing agent.
11. The method of claim 10, wherein the arsenic-containing solution has a pH of more than about 10 when the arsenic-containing solution is contacted with the fixing agent.
- 15 12. The method of claim 1, wherein the arsenic-containing solution has a pH of less than about 7 when the arsenic-containing solution is contacted with the fixing agent.
13. The method of claim 12, wherein the arsenic-containing solution has a pH of less than about 4 when the arsenic-containing solution is contacted with the fixing agent.
- 20 14. The method of claim 13, wherein the arsenic-containing solution has a pH of less than about 3 when the arsenic-containing solution is contacted with the fixing agent.
- 25 15. The method of claim 1, wherein the arsenic-containing solution comprises at least about 1000 ppm sulfate when the arsenic-containing solution is contacted with the fixing agent.
- 30 16. The method of claim 1, wherein the recoverable metal is in solution and the fixing agent comprises an insoluble compound that does not react with the recoverable metal to form an insoluble product.

17. The method of claim 1, wherein the rare earth-containing compound comprises one or more of cerium, lanthanum, or praseodymium.
- 5 18. The method of claim 17, wherein the rare earth-containing compound comprises a cerium-containing compound derived from thermal decomposition of a cerium carbonate.
- 10 19. The method of claim 17, wherein the rare earth-containing compound comprises cerium dioxide.
20. The method of claim 1, wherein the arsenic-depleted solution comprises less than about 20 ppb arsenic.
- 15 21. An apparatus for removing arsenic from an arsenic-bearing material, the apparatus comprising:
- a leaching unit for contacting the arsenic-bearing material with an arsenic leaching agent under conditions such that at least a portion of the arsenic is extracted to form an arsenic-containing solution and arsenic-depleted solids;
 - 20 a separator for separating the arsenic-containing solution from the arsenic-depleted solids;
 - an arsenic fixing unit operably connected to the leaching unit to receive the arsenic-containing solution, the arsenic fixing unit comprising a contact zone having a fixing agent comprising a rare earth-containing compound for
 - 25 contacting the arsenic-containing solution and fixing at least a portion of the arsenic to yield an arsenic-depleted solution and an arsenic-laden fixing agent; and
 - a separator for separating the arsenic-laden fixing agent from the arsenic-depleted solution.
- 30

22. The apparatus of claim 21, further comprising a metal recovery unit operably connected at least one of the leaching unit and the arsenic fixing unit for separating a recoverable metal from one or more of the arsenic-depleted solids, the arsenic-containing solution, and the arsenic-depleted solution.
- 5
23. The apparatus of claim 22, wherein the metal recovery unit comprises an electrolyzer.
24. The apparatus of claim 22, wherein the metal recovery unit comprises a precipitation vessel.
- 10
25. The apparatus of claim 22, wherein the recoverable metal is in solution in the arsenic-containing solution and the fixing agent comprises an insoluble compound that does not react with the recoverable metal to form an insoluble product.
- 15
26. The apparatus of claim 21, wherein the rare earth-containing compound comprises one or more of cerium, lanthanum, or praseodymium.
27. The apparatus of claim 26, wherein the rare earth-containing compound comprises a cerium-containing compound derived from cerium carbonate.
- 20
28. The apparatus of claim 26, wherein the rare earth-containing compound comprises cerium dioxide.
- 25
29. The apparatus of claim 21, further comprising a filtration unit connected to the arsenic fixing unit for receiving the arsenic-laden fixing agent and producing a filtrate.
30. The apparatus of claim 29, wherein the filtration unit is in fluid communication with an inlet of the arsenic fixing unit for recycling the filtrate to the arsenic fixing unit.
- 30

31. The apparatus of claim 21, wherein the contact zone is disposed within a column.
32. The apparatus of claim 21, further comprising a second arsenic fixing unit
5 comprising:
a contact zone having a fixing agent comprising a rare earth-containing
compound for contacting the process stream and fixing at least a portion of
the arsenic to yield an arsenic-depleted stream comprising the recoverable
metal and an arsenic-laden fixing agent; and
10 a separator for separating the arsenic-laden fixing agent from the arsenic-
depleted solution.
33. The apparatus of claim 32, further comprising a manifold in fluid communication
with an inlet of each of the arsenic fixing units for selectively controlling a flow of
15 the process stream to each of the arsenic fixing units.
34. The apparatus of claim 32, further comprising a manifold in fluid communication
with an inlet of each of the arsenic fixing units for selectively controlling a flow of
a sluce stream to each of the arsenic fixing units.
20
35. The apparatus of claim 32, further comprising a manifold in fluid communication
with an inlet of each of the arsenic fixing units for selective controlling a flow of
the fixing agent to each of the arsenic fixing units.



100
↙

Figure 1

1/5

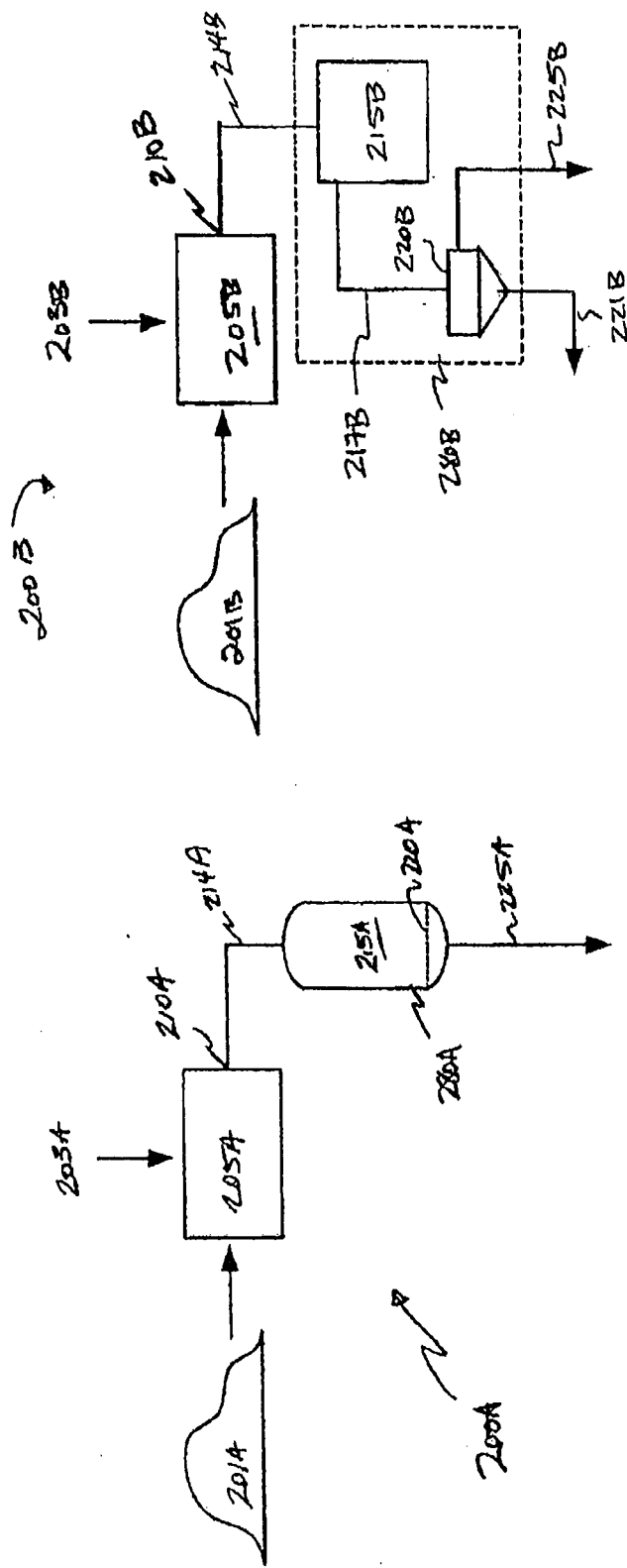
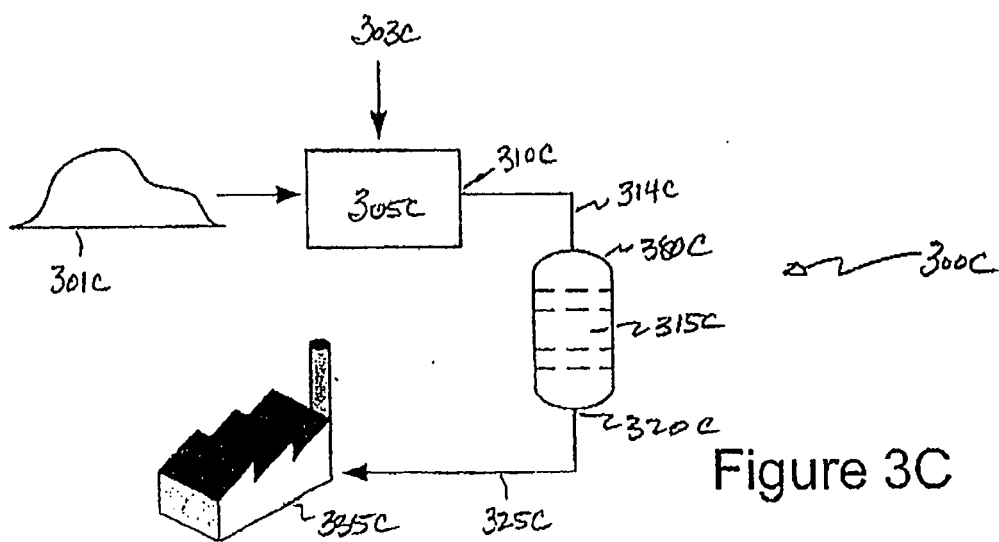
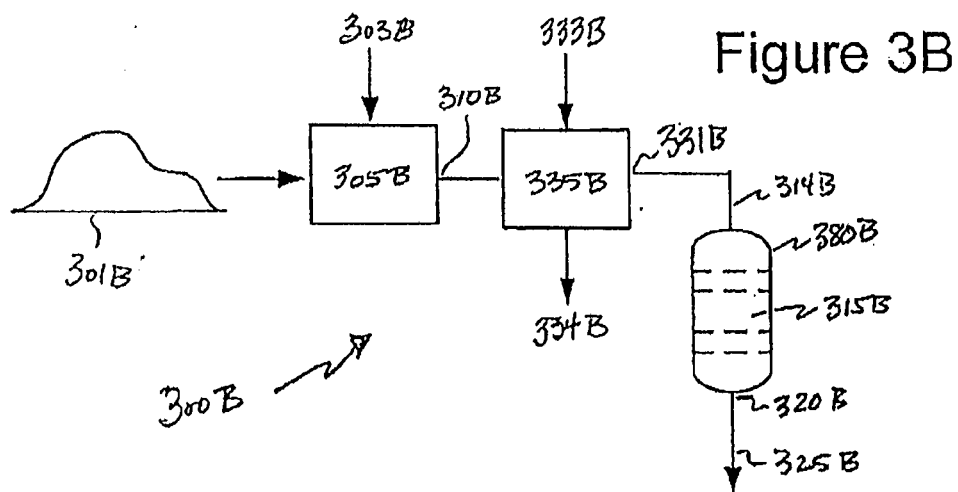
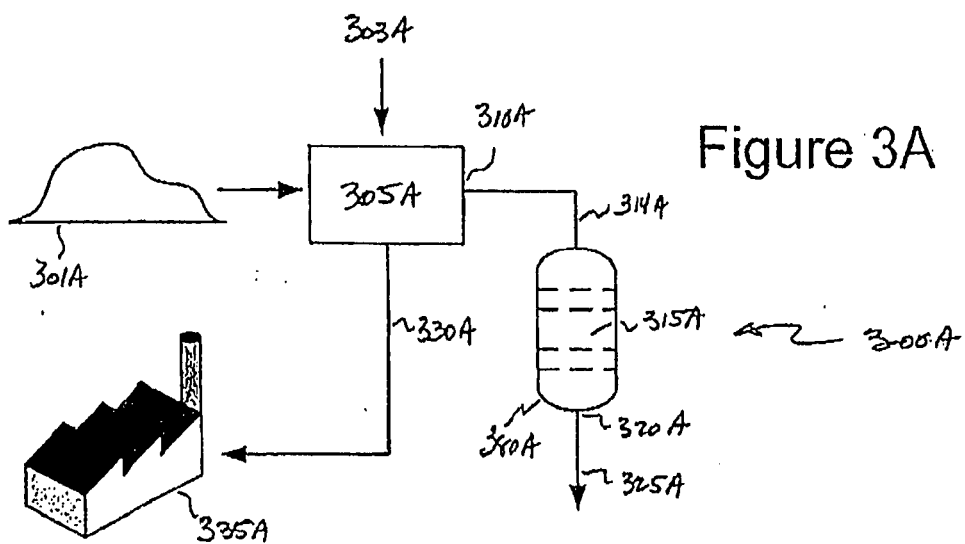


Figure 2B

Figure 2A



3/5

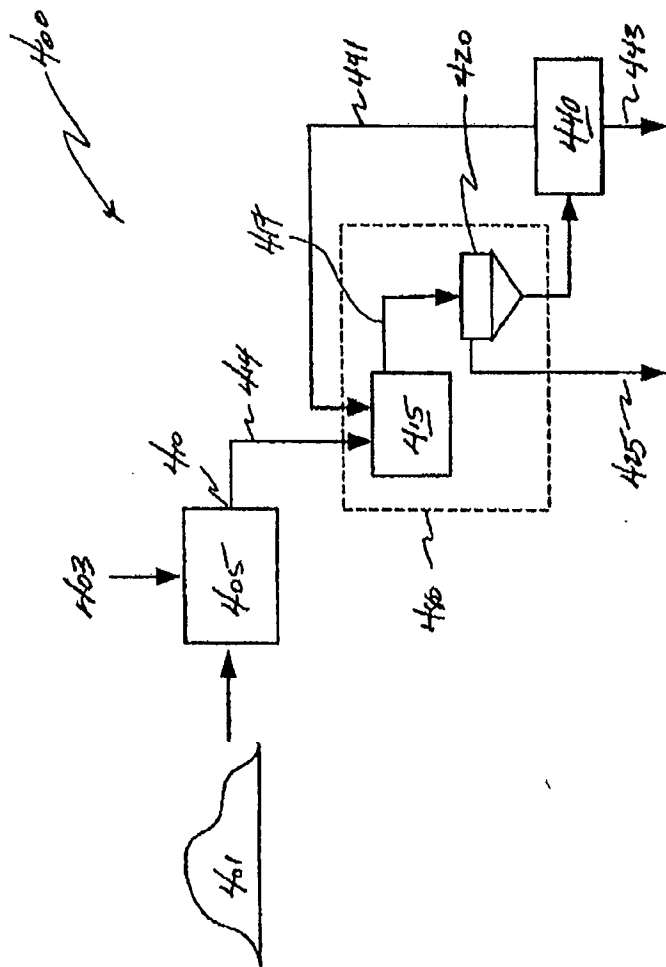


Figure 4

4/5

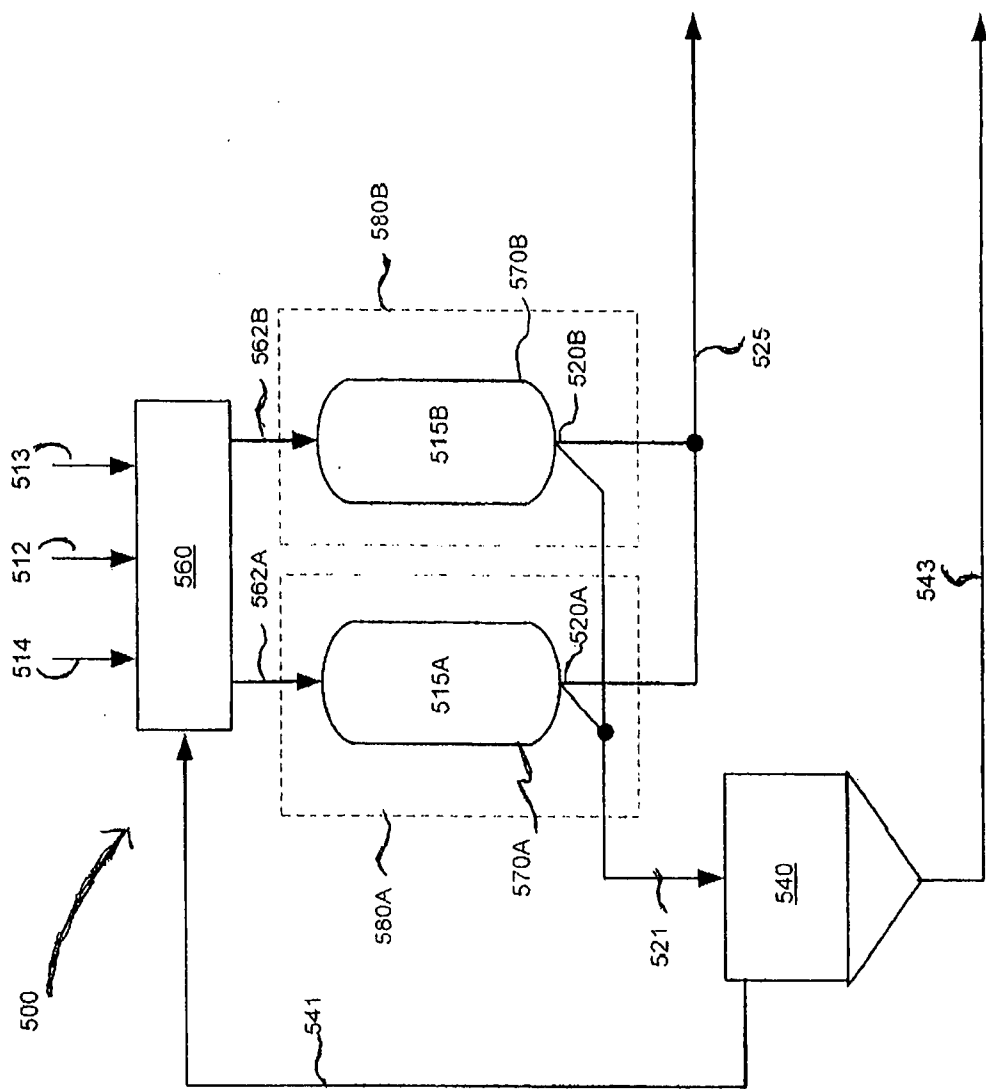


Figure 5

RESUMEN

Un método y aparato para remover arsénico de un material portador de arsénico. El método incluye los pasos de poner en contacto un material portador de arsénico con un agente lixivador de arsénico para formar una solución que contiene arsénico y sólidos empobrecidos en arsénico. El agente lixivador puede ser una sal inorgánica, un ácido inorgánico, un ácido orgánico y/o un agente alcalino. Los sólidos empobrecidos en arsénico se separan de la solución que contiene arsénico, la cual se pone en contacto con un agente fijador para producir una solución empobrecida en arsénico y un agente fijador enriquecido en arsénico. El agente fijador comprende un compuesto que contiene tierras raras que pueden incluir cerio, lantano o praseodimio. El agente fijador se separa entonces de la solución empobrecida en arsénico. Se puede separar y recuperar un metal recuperable de los sólidos empobrecidos en arsénico, la solución que contiene arsénico o la solución empobrecida en arsénico. Los metales recuperables pueden incluir un metal del Grupo IA, Grupo IIA, Grupo VIII y los metales de transición.

MÉTODO Y APARATO PARA REMOVER ARSÉNICO DE UN MATERIAL PORTADOR DE ARSÉNICO

5 CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere en general a la remoción de arsénico de materiales portadores de arsénico, y específicamente, a la fijación de arsénico de soluciones formadas a partir de dichos materiales.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La presencia de arsénico en aguas, suelos y materiales de desecho se puede originar o haberse concentrado mediante reacciones geoquímicas, minería y operaciones de fundición, vertederos de desechos industriales, disposición de agentes químicos, así como también manufactura y uso de pesticidas con contenido de arsénico en el pasado. Debido a que la presencia de altos niveles de arsénico puede tener efectos carcinogénicos y otros efectos deletéreos en los organismos vivos y a que los humanos se encuentran principalmente expuestos al arsénico a través del agua potable, la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) y la Organización Mundial de la Salud han fijado el nivel máximo de contaminante (MCL) para arsénico en agua potable en 10 partes por billón (ppb). Como resultado, un problema que enfrentan las industrias tales como las de la minería, refinación de metales, fabricación de acero, fabricación de vidrio, química y petroquímica y de generación de energía es la reducción o remoción de arsénico de las corrientes, efluentes y subproductos de proceso.

El arsénico en forma inorgánica se presenta en los ambientes acuáticos principalmente como resultado de la disolución de arsénico en fase sólida tal como arsenolita (As_2O_3), anhídrido arsénico (As_2O_5) y realgar (AsS_2). El arsénico se presenta en agua en cuatro estados de oxidación o valencia, esto es, -3, 0, +3 y +5. En condiciones normales, el arsénico se encuentra disuelto en sistemas acuosos o acuáticos en los estados de oxidación +3 y +5,

usualmente en la forma de arsenita (AsO_2^{-1}) y arsenato (AsO_4^{-3}). La remoción efectiva de arsénico mediante técnicas de coagulación requiere que el arsénico se encuentre en la forma de arsenato. La arsenita, en la cual el arsénico existe en el estado de oxidación +3, se remueve únicamente de manera parcial mediante técnicas de adsorción y coagulación debido a que su forma principal, el ácido arsenioso (HAsO_2), es un ácido débil y permanece sin ionizarse a niveles de pH de entre 5 y 8 cuando la adsorción es más efectiva.

Se han utilizado varias tecnologías para remover arsénico de sistemas acuosos. Entre los ejemplos de dichas tecnologías, se incluyen adsorción en materiales de alta área superficial, tales como alúmina, carbón activado, óxido de lantano y dióxido de cerio, intercambio iónico con resinas de intercambio aniónico, precipitación y electrodiálisis. En el caso de materiales sólidos o semisólidos, se han realizado esfuerzos para solidificar o estabilizar el arsénico in situ de modo de prevenir la migración hacia suelos circundantes o aguas subterráneas. Sin embargo, en razón de que dichos procedimientos de estabilización tienden a ser muy costosos, y en algunos casos no han sido probados, existe la necesidad de métodos y técnicas alternativos para manejar el arsénico en dichos materiales.

RESUMEN DE LA INVENCION

En una modalidad, la presente invención proporciona un método para remover arsénico de un material portador de arsénico. El método incluye los pasos de poner en contacto un material portador de arsénico con un agente lixivador de arsénico para formar una solución que contiene arsénico y sólidos empobrecidos en arsénico, y separar los sólidos empobrecidos en arsénico de la solución que contiene arsénico. El agente lixivador de arsénico puede incluir uno(a) o más de una sal inorgánica, un ácido inorgánico, un ácido orgánico y un agente alcalino.

El método además incluye el paso de poner en contacto la solución que contiene arsénico con un agente fijador en condiciones en las cuales por lo menos una porción del arsénico es fijada por el agente fijador para obtener una solución empobrecida en arsénico y un agente fijador enriquecido en arsénico,

y separar la solución empobrecida en arsénico del agente fijador enriquecido en arsénico. El agente fijador comprende un compuesto que contiene tierras raras. El compuesto que contiene tierras raras puede incluir uno o más de cerio, lantano o praseodimio. En los casos en los que el compuesto que
5 contiene tierras raras comprende un compuesto que contiene cerio, el compuesto que contiene cerio se puede obtener de la descomposición térmica de un carbonato de cerio. El compuesto que contiene tierras raras puede incluir dióxido de cerio. Cuando un metal recuperable se encuentra en solución en la solución que contiene arsénico, el agente fijador comprende un compuesto
10 insoluble que no reacciona con el metal recuperable para formar un producto insoluble.

La solución que contiene arsénico puede ponerse en contacto con el agente fijador fluyendo la solución que contiene arsénico a través de un lecho del agente fijador o añadiendo el agente fijador a la solución que contiene
15 arsénico. La solución que contiene arsénico puede tener un pH de más de alrededor de 7, o de más de alrededor de 9, o de más de alrededor de 10, cuando la solución que contiene arsénico se pone en contacto con el agente fijador. En otras modalidades, la solución que contiene arsénico puede tener un pH de menos de alrededor de 7, o de menos de alrededor de 4, o de menos de
20 alrededor de 3, cuando la solución que contiene arsénico se pone en contacto con el agente fijador. La solución que contiene arsénico puede incluir por lo menos alrededor de 1000 ppm de sulfato inorgánico cuando la solución que contiene arsénico se pone en contacto con el agente fijador.

Uno(a) o más de la solución que contiene arsénico, los sólidos empobrecidos en arsénico y la solución empobrecida en arsénico puede(n)
25 incluir un metal recuperable. Cuando se encuentra presente en los sólidos empobrecidos en arsénico, el método puede opcionalmente incluir el paso de añadir los sólidos empobrecidos en arsénico a una carga alimentadora en un proceso de refinación de metales para separar el metal recuperable de los
30 sólidos empobrecidos en arsénico. Cuando el metal recuperable se encuentra presente en la solución que contiene arsénico, el método puede opcionalmente incluir el paso de electrolizar o precipitar el metal recuperable de la solución que contiene arsénico. Cuando el metal recuperable se encuentra presente en

la solución empobrecida en arsénico, el método puede opcionalmente incluir el paso de electrolizar la solución empobrecida en arsénico para separar el metal recuperable de la solución empobrecida en arsénico. El metal recuperable puede incluir un metal del Grupo IA, Grupo IIA, Grupo VIII y los metales de transición.

En una modalidad, la presente invención proporciona un aparato para remover arsénico de un material portador de arsénico. El aparato incluye una unidad lixivadora para poner en contacto el material portador de arsénico con un agente lixivador de arsénico en condiciones en las que por lo menos una porción del arsénico es extraída para formar una solución que contiene arsénico y sólidos empobrecidos en arsénico. Se provee un separador para separar la solución que contiene arsénico de los sólidos empobrecidos en arsénico.

El aparato además incluye una unidad fijadora de arsénico conectada de forma operable a la unidad lixivadora para recibir la solución que contiene arsénico. La unidad fijadora de arsénico incluye una zona de contacto que tiene un agente fijador que comprende un compuesto que contiene tierras raras para ponerse en contacto con la solución que contiene arsénico y fijar por lo menos una porción del arsénico para obtener una solución empobrecida en arsénico y un agente fijador enriquecido en arsénico. La zona de contacto de la unidad fijadora de arsénico puede encontrarse dispuesta en un tanque, tubo, columna u otro recipiente adecuado. Se provee un separador para separar el agente fijador enriquecido en arsénico de la solución empobrecida en arsénico.

El agente fijador comprende un compuesto que contiene tierras raras. El compuesto que contiene tierras raras puede incluir uno o más de cerio, lantano o praseodimio. En los casos en los que el compuesto que contiene tierras raras comprende un compuesto que contiene cerio, el compuesto que contiene cerio se puede obtener de la descomposición térmica de un carbonato de cerio. El compuesto que contiene tierras raras puede incluir dióxido de cerio. Cuando un metal recuperable se encuentra en solución en la solución que contiene arsénico, el agente fijador comprende un compuesto insoluble que no reacciona con el metal recuperable para formar un producto insoluble.

El aparato puede opcionalmente incluir una unidad filtradora conectada a la unidad fijadora de arsénico para recibir el agente fijador enriquecido en arsénico y producir un filtrado. La unidad filtradora puede opcionalmente encontrarse en comunicación fluida con una entrada de la unidad fijadora de arsénico para reciclar el filtrado hacia la unidad fijadora de arsénico.

El aparato puede opcionalmente incluir además una segunda unidad fijadora de arsénico que comprende una zona de contacto que tiene un agente fijador que comprende un compuesto que contiene tierras raras para ponerse en contacto con la solución que contiene arsénico y fijar por lo menos una porción del arsénico para obtener una solución empobrecida en arsénico. Cuando el aparato incluye una segunda unidad fijadora de arsénico, el aparato puede incluir un distribuidor (*manifold*) en comunicación fluida con una entrada de cada una de las unidades fijadoras de arsénico para controlar de forma selectiva un flujo de la solución que contiene arsénico hacia cada una de las unidades fijadoras de arsénico, para controlar de forma selectiva un flujo de una corriente de descarga hacia cada una de las unidades fijadoras de arsénico y/o para controlar de forma selectiva un flujo del agente fijador hacia cada una de las unidades fijadoras de arsénico.

El aparato puede opcionalmente incluir además una unidad de recuperación de metales conectada de forma operable a la unidad lixiviadora o a la unidad fijadora de arsénico o a ambas para separar un metal recuperable de uno(a) o más de los sólidos empobrecidos en arsénico, la solución que contiene arsénico y la solución empobrecida en arsénico. La unidad de recuperación de metales puede incluir un electrolizador o una unidad de precipitación o ambos.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Se puede comprender la invención por referencia a la descripción siguiente en conjunción con las figuras adjuntas.

La Figura 1 es una representación en diagrama de flujo de un método de la presente invención.

La Figura 2A es una vista esquemática de un aparato de la presente invención.

La Figura 2B es una vista esquemática de un aparato de la presente invención.

5 La Figura 3A es una vista esquemática de un aparato de la presente invención.

La Figura 3B es una vista esquemática de un aparato de la presente invención.

10 La Figura 3C es una vista esquemática de un aparato de la presente invención.

La Figura 4 es una vista esquemática de un aparato de la presente invención.

La Figura 5 es una vista esquemática de una unidad fijadora de arsénico apropiada para utilizarse en un aparato de la presente invención.

15 Si bien la invención es susceptible de varias modificaciones y formas alternativas, se han mostrado modalidades específicas de la misma a manera de ejemplo en las figuras y se describen aquí en detalle. Se debe entender, no obstante, que la descripción de modalidades específicas no pretende limitar la invención a las formas particulares divulgadas, sino al contrario, la intención es
20 cubrir todas las modificaciones, equivalentes y alternativas que se encuentren dentro del espíritu y ámbito de la invención como se define en las reivindicaciones adjuntas.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS MODALIDADES PREFERIDAS

25

A continuación se describen modalidades ilustrativas de la invención. Para mayor claridad, no se describen en esta descripción todas las características de una modalidad concreta. Se apreciará por supuesto que en el desarrollo de cada modalidad concreta, se deben realizar varias decisiones
30 específicas de implementación para alcanzar los objetivos específicos de quien la desarrolla, tales como el cumplimiento de restricciones relacionadas con el sistema o con motivos comerciales, que variarán de una implementación a otra. Más todavía, se apreciará que dicho esfuerzo de desarrollo será complejo y

demandará tiempo, pero será sin embargo una tarea rutinaria para una persona versada en la materia que tenga el beneficio de esta divulgación.

Se entenderá que el método y aparato que se describen aquí pueden utilizarse para tratar cualquier material que contenga sólidos y que tiene una
5 cantidad indeseable de arsénico. Entre los ejemplos de dichos materiales, se pueden incluir subproductos y materiales de desecho de industrias como minería, refinación de metales, fabricación de acero, fabricación de vidrio, química y petroquímica, así como también suelos contaminados, lodo de aguas
10 residuales, y similares. Entre los ejemplos más específicos, se pueden incluir relaves mineros, residuos de procesos industriales, suelos contaminados por efluentes y descargas de dichos procesos, catalizadores agotados y lodo de sistemas de tratamiento de aguas residuales. Si bien partes de la presente divulgación se refieren a la remoción de arsénico de relaves y residuos mineros de las operaciones hidrometalúrgicas, dichas referencias son ilustrativas y no
15 deben interpretarse como limitantes.

El material portador de arsénico puede también contener otros contaminantes inorgánicos, tales como selenio, cadmio, plomo, mercurio, cromo, níquel, cobre y cobalto, y contaminantes orgánicos. Los métodos divulgados pueden remover arsénico de dichos materiales incluso cuando se
20 encuentran presentes concentraciones elevadas de dichos contaminantes inorgánicos. Más específicamente, se puede remover efectivamente el arsénico de soluciones preparadas a partir de dichos materiales portadores de arsénico y que comprenden más de alrededor de 1000 ppm de sulfatos inorgánicos.

Los materiales portadores de arsénico pueden también contener
25 concentraciones particularmente altas de arsénico. Las soluciones preparadas a partir de dichos materiales pueden contener más de alrededor de 20 ppb de arsénico y frecuentemente contienen más de 1000 ppb. Los métodos divulgados son efectivos para reducir dichos niveles de arsénico a cantidades menores a alrededor de 20 ppb, en algunos casos menores a alrededor de 10
30 ppb, en otros casos menores a alrededor de 5 ppb e incluso en otros casos menores a alrededor de 2 ppb.

Los métodos divulgados son también capaces para fijar efectivamente el arsénico de una solución en un amplio rango de niveles de pH, así como

también a valores extremos de pH. Al contrario de muchas técnicas convencionales de remoción de arsénico, esta capacidad elimina la necesidad de alterar y/o mantener el pH de la solución dentro de un estrecho rango cuando se remueve el arsénico. Más todavía, se proporciona flexibilidad en el sentido de que se puede realizar la selección de materiales y procesos para lixiviar arsénico de un material portador de arsénico sin ninguna preocupación importante respecto del pH de la solución resultante que contiene arsénico. Aún más, la eliminación de la necesidad de ajustar y mantener el pH al fijar el arsénico de una solución que contiene arsénico proporciona importantes ventajas en términos de costo.

En un aspecto de la presente invención, se proporciona un método para separar arsénico de un material portador de arsénico. El método incluye los pasos de poner en contacto un material portador de arsénico con un agente lixivador de arsénico para formar una solución que contiene arsénico y sólidos empobrecidos en arsénico y separar los sólidos empobrecidos en arsénico de la solución que contiene arsénico. La solución que contiene arsénico se pone en contacto con un agente fijador en condiciones en las que por lo menos una porción del arsénico es fijada por el agente fijador para obtener una solución empobrecida en arsénico y un agente fijador enriquecido en arsénico y se separa el agente fijador enriquecido en arsénico de la solución empobrecida en arsénico. El agente fijador comprende un compuesto que contiene tierras raras.

Se pone en contacto el material portador de arsénico con un agente lixivador de arsénico para formar una solución que contiene arsénico y sólidos empobrecidos en arsénico. Se puede lixiviar el arsénico de sólidos tales como suelos contaminados, subproductos industriales y materiales de desecho mediante lixiviación o extracción para liberar el arsénico de dichos sólidos. Al interior de las industrias minera e hidrometalúrgica, la lixiviación se refiere a la disolución de metales u otros compuestos de interés de una mena u otro sólido en una solución apropiada. Dependiendo de la naturaleza de los materiales portadores de arsénico, podría ser deseable el pretratamiento o procesamiento mediante trituración o molienda para promover la disolución y liberación de arsénico.

El agente lixiviador de arsénico puede incluir uno(a) o más de una sal inorgánica, un ácido inorgánico, un ácido orgánico y un agente alcalino. La selección del agente lixiviador dependerá de la naturaleza del material portador de arsénico y otros compuestos que se encuentren presentes. Entre los

5 ejemplos específicos de sales inorgánicas como agentes lixivadores, se incluyen sales de potasio, tales como fosfato de potasio, cloruro de potasio, nitrato de potasio y sulfato de potasio, perclorato de sodio y similares. Entre los

10 ejemplos de ácidos inorgánicos que se pueden utilizar para lixiviar el arsénico de sólidos, se incluyen ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido clorhídrico, ácido perclórico y mezclas de los mismos. Los ácidos orgánicos como agentes lixivadores pueden incluir ácido cítrico, ácidos acéticos y similares. Los agentes alcalinos pueden incluir hidróxido de sodio entre otros. Se puede tener una descripción más detallada de los agentes lixivadores de

15 arsénico y su utilización mediante referencia a M. Jang et al., "Remediation Of Arsenic-Contaminated Solids And Washing Effluents", *Chemosphere*, 60, pp. 344-354, (2005); M. G. M. Alam et al., "Chemical Extraction of Arsenic from Contaminated Soil", *J. Environ Sci Health A Tox Hazard Subsidi Environ Eng.*, 41 (4), pp. 631 -643 (2006); y S.R. Al-Abed et al., "Arsenic Release From Iron Rich Mineral Processing Waste; Influence of pH and Redox Potential",

20 *Chemosphere*, 66, pp. 775-782 (2007).

El material portador de arsénico se pone en contacto con el agente lixiviador para formar una pasta en un tanque, contenedor u otro recipiente adecuado para mantener dichas soluciones y materiales. Se pueden incluir bombas, agitadores u otros medios adecuados para promover la agitación y

25 contacto entre el agente lixiviador y los materiales portadores de arsénico. Más específicamente, se puede poner en contacto el material portador de arsénico con el agente lixiviador de arsénico en un tanque abierto, un recipiente de presión a temperaturas elevadas, o fluyendo o percolando el agente lixiviador a través del material portador de arsénico y recogiendo la solución que contiene

30 arsénico que se emite de allí. En los casos en los que la lixiviación requiere de elevadas temperaturas y presiones para alcanzar las extracciones deseadas de arsénico, se puede utilizar una autoclave. Entre los ejemplos de esto, se incluyen oxidación a presión de menas y concentrados que contienen sulfuro,

lixiviación ácida a alta presión de lateritas de níquel y oxidación por aire húmedo de sustancias orgánicas. Los reactores discontinuos y continuos contruidos de acero inoxidable, titanio y otros materiales resistentes a la corrosión se encuentran disponibles en el comercio para dichos procesos. Se
5 puede tener una descripción más detallada de la lixiviación en operaciones hidrometalúrgicas mediante referencia a www.hazenus.com.

Luego de la lixiviación del arsénico, la solución que contiene arsénico se separa de los materiales insolubles, a los que se refiere aquí como sólidos empobrecidos en arsénico. Se puede requerir de uno o más pasos para
10 separar la solución de dichos sólidos líquidos. Se encuentra disponible una variedad de opciones de separación, que incluyen tamizado, sedimentación, filtración y centrifugación, dependiendo del tamaño y características físicas de los sólidos.

En los casos en los que los sólidos empobrecidos en arsénico incluyen
15 un metal recuperable, el método puede opcionalmente incluir el paso de separar el metal recuperable de los sólidos empobrecidos en arsénico. En la forma en que se utiliza aquí, el metal recuperable puede incluir casi cualquier metal de interés, pero específicamente incluye metales del Grupo IA, Grupo IIA, Grupo VIII y los metales de transición. La utilización de electroquímica es uno
20 de los métodos para recuperar un producto metálico comercializable. Más específicamente, se pueden añadir los sólidos empobrecidos en arsénico a una carga de alimentación de un proceso de refinación de metales. A manera de ejemplo, la electrodeposición y la electrefinación son procesos ampliamente utilizados para recuperar y refinar cobre, níquel, zinc, plomo, cobalto y dióxido
25 de manganeso.

En los casos en los que la solución que contiene arsénico incluye un metal recuperable como se describe aquí, el método puede opcionalmente incluir el paso de separar el metal recuperable de la solución antes de poner en contacto la solución con un agente fijador de arsénico. Los métodos para
30 separar el metal recuperable pueden incluir el combinar la solución que contiene arsénico con una corriente de proceso en un proceso de refinación de metales tal como un proceso que utiliza electroquímica. Otro método para separar un metal recuperable de una solución que contiene arsénico incluye

precipitar el metal recuperable de la solución. Las reacciones de precipitación son ampliamente utilizadas para recuperar valores metálicos o para remover impurezas de corrientes y aguas residuales de proceso. Muchos procesos hidrometalúrgicos contienen uno o más pasos de precipitación. Por ejemplo, se utiliza hidróxido para precipitar hierro de corrientes ácidas, neutralizar corrientes ácidas para su disposición, recuperar hidróxido de níquel y de cobalto de las lejías residuales al sulfato y remover metales de aguas residuales. Los metales del grupo del platino también se recuperan de soluciones ácidas de lixiviación mediante precipitación. El sulfuro es otro compuesto común utilizado en los pasos de precipitación. El sulfuro de hidrógeno se utiliza para recuperar cobre de corrientes portadoras de cobre y níquel y cobalto de lejías ácidas residuales al sulfato. El sulfuro ácido de sodio y el sulfuro de calcio se utilizan ampliamente para remover zinc, cobre, plomo, plata y cadmio de corrientes de desecho. Por lo tanto, un aparato de la invención puede opcionalmente incluir un recipiente de precipitación. En dicha modalidad, se puede opcionalmente utilizar un separador como se describe aquí para separar los metales precipitados de la solución que contiene arsénico. Se puede tener una descripción más detallada de la precipitación en operaciones hidrometalúrgicas mediante referencia a www.hazenusa.com.

La solución que contiene arsénico se pone en contacto con el agente fijador en un tanque, contenedor u otro recipiente adecuado para mantener dichas soluciones y materiales. La solución se encuentra a una temperatura y presión, usualmente condiciones ambientales, tales que la solución permanece en estado líquido, sin perjuicio de que se puedan utilizar condiciones de temperatura y presión elevadas. El tanque puede opcionalmente incluir un agitador u otros medios para promover la agitación y contacto entre la solución que contiene arsénico y el agente fijador. Ejemplos no limitativos de recipientes adecuados se describen en la patente de los Estados Unidos No. 6,383,395, cuya descripción se incorpora aquí por referencia.

El agente fijador puede ser cualquier compuesto que contiene tierras raras y que es efectivo para fijar arsénico en solución mediante precipitación, adsorción, intercambio iónico u otro mecanismo. El agente fijador puede ser soluble, poco soluble o insoluble en solución acuosa. En algunas modalidades,

el agente fijador tiene un área superficial relativamente alta de por lo menos alrededor de 70 m³/g, y en algunos casos más de alrededor de 80 m³/g, e incluso en otros casos más de 90 m³/g. El agente fijador puede sustancialmente encontrarse libre de arsénico antes de ponerse en contacto con la solución que contiene arsénico o puede encontrarse saturado parcialmente con arsénico. Cuando se encuentra parcialmente saturado, el agente fijador puede comprender entre alrededor de 0.1 mg y alrededor de 80 mg de arsénico por gramo de agente fijador.

El agente fijador puede incluir una o más tierras raras incluyendo lantano, cerio, praseodimio, neodimio, prometio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio y lutecio. Ejemplos específicos de dichos materiales que se han descrito como capaces de remover arsénico de soluciones acuosas incluyen compuestos de lantano trivalente (patente de los Estados Unidos No. 4,046,687), sales solubles de metal lantánido (patente de los Estados Unidos No. 4,566,975), óxido de lantano (patente de los Estados Unidos No. 5,603,838), cloruro de lantano (patente de los Estados Unidos No. 6,197,201), mezclas de óxido de lantano y uno o más óxidos de otras tierras raras (patente de los Estados Unidos No. 6,800,204), óxidos de cerio (patente de los Estados Unidos No. 6,862,825); tamices moleculares mesoporosos impregnados con lantano (solicitud de patente de los Estados Unidos No. 20040050795) y poliacrilonitrilo impregnado con metales lantánidos u otros metales de tierras raras (solicitud de patente de los Estados Unidos No. 20050051492). Se debe también entender que se pueden obtener dichos agentes fijadores que contienen tierras raras de cualquier fuente conocida para las personas versadas en la materia.

En algunas modalidades, el compuesto que contiene tierras raras puede comprender uno o más de cerio, lantano o praseodimio. En los casos en los que el agente fijador comprende un compuesto que contiene cerio, el agente fijador puede obtenerse de carbonato de cerio. Más específicamente, se puede preparar dicho agente fijador descomponiendo térmicamente un carbonato de cerio u oxalato de cerio en un horno en presencia de aire. Cuando el agente fijador comprende dióxido de cerio, se prefiere generalmente utilizar partículas sólidas de dióxido de cerio, las cuales son insolubles en agua y relativamente

resistentes al desgaste. Se pueden también utilizar compuestos de cerio solubles en agua tales como nitrato de amonio cérico, sulfato de amonio cérico, sulfato cérico y nitrato cérico como el agente fijador, especialmente en los casos en los que la concentración de arsénico en solución es alta.

- 5 Opcionalmente, se puede utilizar también un agente fijador que no contiene un compuesto de tierras raras. Dichos agentes fijadores opcionales pueden incluir cualquier sólido, líquido o gel que es efectivo para fijar arsénico en solución mediante precipitación, adsorción, intercambio iónico u otro mecanismo. Estos agentes fijadores opcionales pueden ser solubles, poco
- 10 solubles o insolubles en solución acuosa. Los agentes fijadores opcionales pueden incluir sólidos particulados que contienen cationes en el estado de oxidación +3 que reaccionan con el arsenato en solución para formar compuestos insolubles de arsenato. Entre los ejemplos de dichos sólidos, se incluyen alúmina, alúmina gamma, alúmina activada, alúmina acidificada como
- 15 la alúmina tratada con ácido clorhídrico, óxidos metálicos que contienen aniones lábiles tales como oxiclورو de aluminio, aluminosilicatos cristalinos como zeolitas, sílice alúmina amorfa, resinas de intercambio iónico, arcillas como montmorillonita, sales férricas, cerámicas porosas. Los agentes fijadores opcionales pueden también incluir sales cálcicas como cloruro de calcio,
- 20 hidróxido de calcio y carbonato de calcio, y sales de hierro como sales férricas, sales ferrosas o una combinación de las mismas. Entre los ejemplos de sales a base de hierro, se incluyen cloruros, sulfatos, nitratos, acetatos, carbonatos, yoduros, sulfatos de amonio, cloruros de amonio, hidróxidos, óxidos, fluoruros, bromuros y percloratos. En los casos en los que la sal de hierro es una sal
- 25 ferrosa, se puede requerir también de una fuente de iones hidroxilo para promover la co-precipitación de la sal de hierro y el arsénico. Dichos proceso y materiales se describen con más detalle en la patente de los Estados Unidos No. 6,177,015, otorgada el 23 de enero de 2001 a Blakey et al. Se conocen en la técnica otros agentes fijadores opcionales y se pueden utilizar en
- 30 combinación con los agentes fijadores que contienen tierras raras aquí descritos. Además, se debe entender que se pueden obtener dichos agentes fijadores opcionales de cualquier fuente conocida para las personas versadas en la materia.

Los sólidos particulados tales como agentes fijadores insolubles y compuestos insolubles que contienen arsénico se pueden separar de las varias soluciones descritas aquí para su posterior procesamiento. Se puede utilizar cualquier técnica de separación de líquidos-sólidos, como tamizado, filtración, sedimentación por gravedad, centrifugación, hidrociclizado o similares para remover dichos sólidos particulados. Se puede también añadir un floculante, coagulante o espesador adicional a la solución antes de que se remuevan los sólidos particulados. Dichos agentes son útiles para alcanzar un tamaño de partícula deseado y mejorar las propiedades de sedimentación del agente fijador enriquecido en arsénico. Entre los ejemplos de coagulantes inorgánicos, se incluyen sulfato férrico, cloruro férrico, sulfato ferroso, sulfato de aluminio, aluminato de sodio, cloruro de polialuminio, tricloruro de aluminio, entre otros. También se pueden utilizar coagulantes y floculantes poliméricos orgánicos, tales como poliacrilamidas (catiónicas, no iónicas y aniónicas), EPI-DMA's (epiclorhidrina- dimetilaminas), DADMAC's (cloruros de polidialildimetilamonio), polímeros de dicianidamida/formaldehído, polímeros de dicianidamida/amina, guar natural, etc.

El agente fijador enriquecido en arsénico se separa de una solución empobrecida en arsénico en un separador. En algunas modalidades, el agente fijador enriquecido en arsénico se dirige hacia una unidad filtradora que se encuentra conectada al separador en donde se filtra el agente fijador para producir un filtrado y sólidos enriquecidos en arsénico. Los sólidos se dirigen fuera de la unidad filtradora para su disposición apropiada o manejo posterior. La unidad filtradora tiene una salida en comunicación fluida con la unidad fijadora de arsénico para reciclar el filtrado hacia la zona de contacto donde se combina con una solución que contiene arsénico entrante y fresca y se pone en contacto con el agente fijador.

Los agentes fijadores que contienen tierras raras de la presente invención son particularmente ventajosos por su habilidad para remover arsénico de una solución en un amplio rango de valores de pH y a valores extremos de pH. El pH de la solución que contiene arsénico puede ser de menos de alrededor de 7 cuando la solución que contiene arsénico se pone en contacto con la primera porción del agente fijador. Más específicamente, el pH

de la solución que contiene arsénico puede ser de menos de alrededor de 4, y aún más específicamente, el pH de la solución que contiene arsénico puede ser de menos de alrededor de 3 cuando la solución que contiene arsénico se pone en contacto con la primera porción del agente fijador. En otras

5 modalidades, el pH de la solución que contiene arsénico puede ser de más de alrededor de 7 cuando la solución que contiene arsénico se pone en contacto con la primera porción del agente fijador. Más específicamente, el pH de la solución que contiene arsénico puede ser de más de alrededor de 9, y aún más específicamente, el pH de la solución que contiene arsénico puede ser de más

10 de alrededor de 10 cuando la solución que contiene arsénico se pone en contacto con la primera porción del agente fijador. En la medida en que es deseable ajustar o controlar el pH, se puede añadir una adición ácida y/o alcalina opcional a la solución como es bien conocido en la materia. La adición ácida puede incluir la adición de un ácido mineral como ácido clorhídrico o

15 sulfúrico. La adición alcalina puede incluir la adición de hidróxido de sodio, carbonato de sodio, hidróxido de calcio, hidróxido de amonio y similares.

Cuando la solución que contiene arsénico incluye un metal recuperable como se describe aquí, el método puede opcionalmente incluir el paso de separar el metal recuperable de la solución empobrecida en arsénico. En los

20 casos en los que el metal recuperable se encuentra en solución en la solución que contiene arsénico, el agente fijador es preferiblemente un compuesto insoluble que selectivamente adsorbe arsénico de la solución y no reacciona o reacciona sólo débilmente con el metal recuperable para formar un producto insoluble. Se puede separar el metal recuperable de la solución empobrecida

25 en arsénico combinando la solución empobrecida en arsénico con una corriente de proceso en un proceso de refinación de metales. Más específicamente, el proceso de refinación de metales puede incluir electrolizar la solución empobrecida en arsénico para separar el metal recuperable de la solución. A manera de ejemplo, la remoción de contaminantes para formar una solución

30 para separar varios metales mediante procesos de electrefinación se describe en detalle en la patente de los Estados Unidos No. 6,569,224 otorgada el 27 de mayo de 2003 a Kerfoot et al.

En otra modalidad, la presente invención proporciona un aparato para remover arsénico de un material portador de arsénico. El aparato incluye una unidad lixivadora para poner en contacto el material portador de arsénico con un agente lixivador de arsénico en condiciones en las que por lo menos una
5 porción del arsénico es extraída para formar una solución que contiene arsénico y sólidos empobrecidos en arsénico.

Se provee un separador para separar la solución que contiene arsénico de los sólidos empobrecidos en arsénico.

El aparato además incluye una unidad fijadora de arsénico conectada de
10 forma operable a la unidad lixivadora para recibir la solución que contiene arsénico. La unidad fijadora de arsénico incluye una zona de contacto que tiene un agente fijador que comprende un compuesto que contiene tierras raras para ponerse en contacto con la solución que contiene arsénico y fijar por lo menos una porción del arsénico para obtener una solución empobrecida en arsénico y
15 un agente fijador enriquecido en arsénico. La zona de contacto de la unidad fijadora de arsénico puede encontrarse dispuesta en un tanque, tubo, columna u otro recipiente adecuado.

Se provee un separador para separar el agente fijador enriquecido en arsénico de la solución empobrecida en arsénico.

El agente fijador comprende un compuesto que contiene tierras raras. El
20 compuesto que contiene tierras raras puede incluir uno o más de cerio, lantano o praseodimio. En los casos en los que el compuesto que contiene tierras raras comprende un compuesto que contiene cerio, el compuesto que contiene cerio se puede obtener de la descomposición térmica de un carbonato de cerio. El
25 compuesto que contiene tierras raras puede incluir dióxido de cerio. Cuando un metal recuperable se encuentra en solución en la solución que contiene arsénico, el agente fijador comprende un compuesto insoluble que no reacciona con el metal recuperable para formar un producto insoluble.

El aparato puede opcionalmente incluir una unidad filtradora conectada a
30 la unidad fijadora de arsénico para recibir el agente fijador enriquecido en arsénico y producir un filtrado. La unidad filtradora puede opcionalmente encontrarse en comunicación fluida con una entrada de la unidad fijadora de arsénico para reciclar el filtrado hacia la unidad fijadora de arsénico.

El aparato puede opcionalmente incluir además una segunda unidad fijadora de arsénico que comprende una zona de contacto que tiene un agente fijador que comprende un compuesto que contiene tierras raras para ponerse en contacto con la solución que contiene arsénico y fijar por lo menos una

5 porción del arsénico para obtener una solución empobrecida en arsénico y un separador para separar el agente fijador enriquecido en arsénico de la solución empobrecida en arsénico. Cuando el aparato incluye una segunda unidad fijadora de arsénico, el aparato puede incluir un distribuidor (*manifold*) en comunicación fluida con una entrada de cada una de las unidades fijadoras de

10 arsénico para controlar de forma selectiva un flujo de la solución que contiene arsénico hacia cada una de las unidades fijadoras de arsénico, para controlar de forma selectiva un flujo de una corriente de descarga hacia cada una de las unidades fijadoras de arsénico y/o para controlar de forma selectiva un flujo del agente fijador hacia cada una de las unidades fijadoras de arsénico.

15 El aparato puede opcionalmente incluir además una unidad de recuperación de metales conectada de forma operable a la unidad lixiviadora o a la unidad fijadora de arsénico o a ambas para separar un metal recuperable de uno(a) o más de los sólidos empobrecidos en arsénico, la solución que contiene arsénico y la solución empobrecida en arsénico. La unidad de

20 recuperación de metales puede incluir un electrolizador o una unidad de precipitación o ambos.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS FIGURAS

25 La Figura 1 es una representación en diagrama de flujo del método 100. El método 100 incluye el paso 105 de poner en contacto un material portador de arsénico con un agente lixivador de arsénico para formar una solución que contiene arsénico y sólidos empobrecidos en arsénico. En el paso 110, los sólidos empobrecidos en arsénico se separan de la solución que contiene

30 arsénico. En el paso 115, la solución que contiene arsénico se pone en contacto con el agente fijador en condiciones en las cuales por lo menos una porción del arsénico es fijada por el agente fijador para obtener una solución empobrecida en arsénico y un agente fijador enriquecido en arsénico, el agente

fijador comprende un compuesto que contiene tierras raras. En el paso 120, el agente fijador enriquecido en arsénico se separa de la solución empobrecida en arsénico.

La Figura 2A es una representación esquemática del aparato 200A. El material portador de arsénico 201A se pone en contacto con el agente lixivador 203A en la unidad lixivadora de arsénico 205A. El separador 210A separa una solución que contiene arsénico formada en la unidad 205A de los sólidos empobrecidos en arsénico. Esta solución se dirige a través de la vía 214A hacia la unidad fijadora de arsénico 280A. La unidad fijadora 280A incluye la zona de contacto 215A donde se fija el arsénico y se lo remueve de la solución. El separador 220A separa el agente fijador enriquecido en arsénico de la solución empobrecida en arsénico, la cual se dirige hacia fuera del aparato a través de la vía 225A.

La Figura 2B es una representación esquemática del aparato 200B. El material portador de arsénico 201B se pone en contacto con el agente lixivador 203B en la unidad lixivadora de arsénico 205B. El aparato incluye el separador 210B para separar la solución que contiene arsénico formada en la unidad 205B de los sólidos empobrecidos en arsénico. Esta solución se dirige a través de la vía 214B hacia la unidad fijadora de arsénico 280B. La unidad fijadora 280B incluye el tanque 215B que se encuentra conectado de forma operable al separador 220B. Una solución empobrecida en arsénico se dirige hacia fuera del separador 220B y la unidad fijadora 280B a través de la vía 225B. El agente fijador enriquecido en arsénico se dirige hacia fuera del separador 220B a través de la vía 221B.

La Figura 3A es una representación esquemática del sistema 300A. El material portador de arsénico 301A se pone en contacto con el agente lixivador 303A en la unidad lixivadora de arsénico 305A. El aparato incluye el separador 310A para separar una solución que contiene arsénico formada en la unidad 305A de los sólidos empobrecidos en arsénico. Esta solución se dirige a través de la vía 314A hacia la unidad fijadora de arsénico 380A. La unidad fijadora 380A incluye una zona de contacto donde se fija el arsénico y se lo remueve de la solución. El separador 320A separa el agente fijador enriquecido en arsénico de la solución empobrecida en arsénico, la cual se dirige hacia fuera del

aparato a través de la vía 325A. En los casos en los que los sólidos empobrecidos en arsénico comprenden un metal recuperable, los sólidos empobrecidos en arsénico se pueden transportar en la vía 330A hacia la unidad de recuperación de metales 335A.

- 5 La Figura 3B es una representación esquemática del aparato 300B. El material portador de arsénico 301B se pone en contacto con el agente lixivador 303B en la unidad lixivadora de arsénico 305B. El aparato incluye el separador 310B para separar la solución que contiene arsénico formada en la unidad 305B de los sólidos empobrecidos en arsénico. Esta solución se dirige al
- 10 tanque de precipitación 335B donde se pone en contacto con un agente precipitador 333B para precipitar el metal recuperable de la solución que contiene arsénico. El separador 331B separa el metal precipitado de la solución que contiene arsénico. El metal precipitado puede dirigirse desde el tanque de precipitación a través de la vía 334B para su procesamiento o manejo posterior.
- 15 La solución que contiene arsénico se dirige a través de la vía 314B hacia la unidad fijadora de arsénico 380B. La unidad fijadora 380B incluye la zona de contacto 315B donde se fija el arsénico y se lo remueve de la solución. El separador 320B separa el agente fijador enriquecido en arsénico de la solución empobrecida en arsénico, la cual se dirige hacia fuera del aparato a través de
- 20 la vía 325B.

- La Figura 3C es una representación esquemática del aparato 300C. El material portador de arsénico 301C se pone en contacto con el agente lixivador 303C en la unidad lixivadora de arsénico 305C. La unidad lixivadora de arsénico incluye el separador 310C para separar una solución que contiene
- 25 arsénico formada en la unidad 305C de los sólidos empobrecidos en arsénico. Esta solución se dirige a través de la vía 314C hacia la unidad fijadora de arsénico 380C. La unidad fijadora 380C incluye la zona de contacto 315C donde se fija el arsénico y se lo remueve de la solución. El separador 320C separa el agente fijador enriquecido en arsénico de la solución empobrecida en
- 30 arsénico. La solución empobrecida en arsénico comprende un metal recuperable y se la dirige hacia fuera de la unidad fijadora de arsénico 380C a través de la vía 325C hacia una unidad de recuperación de metales 335C. Preferiblemente, la unidad de recuperación de metales incluye un electrolizador

(no mostrado) para separar el metal recuperable de la solución empobrecida en arsénico.

La Figura 4 es una representación esquemática del aparato 400. El aparato 400 es similar al aparato 200B que se ilustra en la Figura 2B en el sentido de que incluye el tanque 415 y el separador 420. El aparato 400 también incluye la unidad filtradora 440 conectada después (*downstream*) del separador 420 para recibir el agente fijador enriquecido en arsénico y producir un filtrado y sólidos enriquecidos en arsénico. Los sólidos enriquecidos en arsénico se dirigen hacia fuera de la unidad filtradora 440 a través de la vía 443 para su disposición o manejo posterior. El filtrado se dirige hacia fuera de la unidad filtradora a través de la vía 441, la cual está conectada a una entrada de la unidad fijadora de arsénico 480 para combinar el filtrado con solución que contiene arsénico conducida a través de la vía 414.

La Figura 5 es una representación esquemática del aparato 500 que incluye las unidades fijadoras de arsénico 580A y 580B y la unidad filtradora 540. Como se ilustra, el aparato 500 incluye el distribuidor 560 y una pluralidad de columnas 570A y 570B. Las columnas tienen las zonas de contacto 515A y 515B y los separadores 520A y 520B, respectivamente. El distribuidor 560 recibe la solución que contiene arsénico a través de la vía 514, una solución de descarga a través de la vía 512 y agente fijador fresco a través de la vía 513. El distribuidor 560 controla el flujo de cada uno de estos materiales hacia las columnas 570A y 570B a través de las vías 562A y 562B respectivamente. Las válvulas (no mostradas) en el fondo de cada una de las columnas 570A y 570B controlan el flujo de la solución empobrecida en arsénico o del agente fijador enriquecido en arsénico de las columnas.

Cuando el agente fijador en la columna 570A se satura y requiere ser reemplazado, el distribuidor 560 interrumpe el flujo de la solución que contiene arsénico hacia la columna 570A. Se acciona la válvula (no mostrada) al fondo de la columna 570A para permitir que el agente fijador enriquecido en arsénico fluya hacia fuera a través de la vía 521 hacia la unidad filtradora 540. El distribuidor 560 dirige una corriente o solución de descarga al interior de la columna 570A para convertir en pasta el agente fijador residual de la columna. El agente fijador en pasta se dirige igualmente hacia la unidad filtradora 540

donde se obtienen un filtrado y sólidos enriquecidos en arsénico. El filtrado se dirige de vuelta al distribuidor 560 a través de la vía 541 donde se combina con una solución fresca que contiene arsénico que entra al distribuidor. Los sólidos enriquecidos en arsénico se transportan hacia fuera de la unidad filtradora 540 en la vía 543 para su disposición o manejo. La válvula que se encuentra al fondo de la columna 570A se cierra y el distribuidor 560 dirige un flujo de agente fijador fresco en la zona de contacto 515A. Mientras esta operación se encuentra en marcha, el distribuidor 560 mantiene el flujo de la solución que contiene arsénico hacia el interior de la columna 570B de modo de conseguir un proceso continuo para remover arsénico de la solución. La solución empobrecida en arsénico separada del agente fijador en la columna 570B se dirige entonces hacia fuera a través de la vía 525 para su posterior procesamiento o disposición.

Las modalidades particulares descritas arriba son únicamente ilustrativas, pues la invención puede modificarse y practicarse de maneras diferentes pero equivalentes, evidentes para las personas versadas en la técnica que tengan el beneficio de las presentes enseñanzas. Es más, no se pretende ninguna limitación a los detalles de construcción o diseño aquí mostrados, salvo las que se describen en las reivindicaciones que siguen. Es por lo tanto evidente que se pueden alterar y modificar las modalidades particulares divulgadas arriba y que todas estas variaciones se consideran dentro del ámbito y espíritu de la invención. En consecuencia, la protección que aquí se busca es como consta en las reivindicaciones que siguen.

LO QUE SE REIVINDICA ES:

1. Un método para remover arsénico de un material portador de arsénico, comprendiendo el método los pasos de:
 - 5 poner en contacto un material portador de arsénico con un agente lixivador de arsénico para formar una solución que contiene arsénico y sólidos empobrecidos en arsénico, separar los sólidos empobrecidos en arsénico de la solución que contiene arsénico;
 - 10 poner en contacto la solución que contiene arsénico con un agente fijador en condiciones en las cuales por lo menos una porción del arsénico es fijada por el agente fijador para obtener una solución empobrecida en arsénico y un agente fijador enriquecido en arsénico, donde el agente fijador
 - 15 comprende un compuesto que contiene tierras raras; y, separar el agente fijador enriquecido en arsénico de la solución empobrecida en arsénico.
2. El método de la reivindicación 1, en el que uno(a) o más de la
20 solución que contiene arsénico, los sólidos empobrecidos en arsénico y la solución empobrecida en arsénico comprende(n) un metal recuperable.
3. El método de la reivindicación 2, que además comprende el paso de
25 precipitar el metal recuperable de la solución que contiene arsénico o de la solución empobrecida en arsénico o de ambas.
4. El método de la reivindicación 2, que además comprende el paso de
30 electrolizar la solución que contiene arsénico o la solución empobrecida en arsénico o ambas para separar el metal recuperable.

5. El método de la reivindicación 2, que además comprende añadir los sólidos empobrecidos en arsénico a una carga de alimentación en un proceso de refinación de metales para separar el metal recuperable.
- 5 6. El método de la reivindicación 1, en el que el agente lixiviador de arsénico comprende uno o más de una sal inorgánica, un ácido inorgánico, un ácido orgánico y un agente alcalino.
7. El método de la reivindicación 6, en el que el agente alcalino
10 comprende hidróxido de sodio.
8. El método de la reivindicación 1, en el que el metal recuperable comprende un metal del Grupo IA, Grupo IIA, Grupo VIII y los metales de transición.
15
9. El método de la reivindicación 1, en el que la solución que contiene arsénico tiene un pH de más de alrededor de 7 cuando la solución que contiene arsénico se pone en contacto con el agente fijador.
- 20 10. El método de la reivindicación 9, en el que la solución que contiene arsénico tiene un pH de más de alrededor de 9 cuando la solución que contiene arsénico se pone en contacto con el agente fijador.
- 25 11. El método de la reivindicación 10, en el que la solución que contiene arsénico tiene un pH de más de alrededor de 10 cuando la solución que contiene arsénico se pone en contacto con el agente fijador.
- 30 12. El método de la reivindicación 1, en el que la solución que contiene arsénico tiene un pH de menos de alrededor de 7 cuando la solución que contiene arsénico se pone en contacto con el agente fijador.

13. El método de la reivindicación 12, en el que la solución que contiene arsénico tiene un pH de menos de alrededor de 4 cuando la solución que contiene arsénico se pone en contacto con el agente fijador.
- 5 14. El método de la reivindicación 13, en el que la solución que contiene arsénico tiene un pH de menos de alrededor de 3 cuando la solución que contiene arsénico se pone en contacto con el agente fijador.
- 10 15. El método de la reivindicación 1, en el que la solución que contiene arsénico comprende por lo menos alrededor de 1000 ppm de sulfato cuando la solución que contiene arsénico se pone en contacto con el agente fijador.
- 15 16. El método de la reivindicación 1, en el que el metal recuperable se encuentra en solución y el agente fijador comprende un compuesto insoluble que no reacciona con el metal recuperable para formar un producto insoluble.
- 20 17. El método de la reivindicación 1, en el que el compuesto que contiene tierras raras comprende uno o más de cerio, lantano o praseodimio.
- 25 18. El método de la reivindicación 17, en el que el compuesto que contiene tierras raras comprende un compuesto que contiene cerio obtenido de la descomposición térmica de un carbonato de cerio.
- 30 19. El método de la reivindicación 17, en el que el compuesto que contiene tierras raras comprende dióxido de cerio.
20. El método de la reivindicación 1, en el que la solución empobrecida en arsénico comprende menos de alrededor de 20 ppb de arsénico.

21. Un aparato para remover arsénico de un material portador de arsénico, comprendiendo el aparato:

una unidad lixiviadora para poner en contacto el material portador de arsénico con un agente lixivador de arsénico en condiciones en las que por lo menos una porción del arsénico es extraída para formar una solución que contiene arsénico y sólidos empobrecidos en arsénico;

un separador para separar la solución que contiene arsénico de los sólidos empobrecidos en arsénico;

una unidad fijadora de arsénico conectada de forma operable a la unidad lixiviadora para recibir la solución que contiene arsénico, donde la unidad fijadora de arsénico comprende una zona de contacto que tiene un agente fijador que comprende un compuesto que contiene tierras raras para ponerse en contacto con la solución que contiene arsénico y fijar por lo menos una porción del arsénico para obtener una solución empobrecida en arsénico y un agente fijador enriquecido en arsénico; y,

un separador para separar el agente fijador enriquecido en arsénico de la solución empobrecida en arsénico.

22. El aparato de la reivindicación 21, que además comprende una unidad de recuperación de metales conectada de forma operable a la unidad lixiviadora o a la unidad fijadora de arsénico o a ambas para separar un metal recuperable de uno(a) o más de los sólidos empobrecidos en arsénico, la solución que contiene arsénico y la solución empobrecida en arsénico.

23. El aparato de la reivindicación 22, en el que la unidad de recuperación de metales comprende un electrolizador.

24. El aparato de la reivindicación 22, en el que la unidad de recuperación de metales comprende un recipiente de precipitación.

- 5 25. El aparato de la reivindicación 22, en el que el metal recuperable se encuentra en solución en la solución que contiene arsénico y el agente fijador comprende un compuesto insoluble que no reacciona con el metal recuperable para formar un producto insoluble.
- 10 26. El aparato de la reivindicación 21, en el que el compuesto que contiene tierras raras comprende uno o más de cerio, lantano o praseodimio.
27. El aparato de la reivindicación 26, en el que el compuesto que contiene tierras raras comprende un compuesto que contiene cerio obtenido de carbonato de cerio.
- 15 28. El aparato de la reivindicación 26, en el que el compuesto que contiene tierras raras comprende dióxido de cerio.
- 20 29. El aparato de la reivindicación 21, que además comprende una unidad filtradora conectada a la unidad fijadora de arsénico para recibir el agente fijador enriquecido en arsénico y producir un filtrado.
- 25 30. El aparato de la reivindicación 29, en el que la unidad de filtración se encuentra en comunicación fluida con una entrada de la unidad fijadora de arsénico para reciclar el filtrado hacia la unidad fijadora de arsénico.
31. El aparato de la reivindicación 21, en el que la zona de contacto se encuentra dispuesta en el interior de una columna.
- 30 32. El aparato de la reivindicación 21, que además comprende una segunda unidad fijadora de arsénico que comprende:
una zona de contacto que tiene un agente fijador que comprende un compuesto que contiene tierras raras para ponerse en

contacto con la corriente de proceso y fijar por lo menos una porción del arsénico para obtener una corriente empobrecida en arsénico que comprende el metal recuperable y un agente fijador enriquecido en arsénico; y,

5 un separador para separar el agente fijador enriquecido en arsénico de la solución empobrecida en arsénico.

10 33. El aparato de la reivindicación 32, que además comprende un distribuidor en comunicación fluida con una entrada de cada una de las unidades fijadoras de arsénico para controlar de forma selectiva un flujo de la corriente de proceso hacia cada una de las unidades fijadoras de arsénico.

15 34. El aparato de la reivindicación 32, que además comprende un distribuidor en comunicación fluida con una entrada de cada una de las unidades fijadoras de arsénico para controlar de forma selectiva un flujo de una corriente de descarga hacia cada una de las unidades fijadoras de arsénico.

20 35. El aparato de la reivindicación 32, que además comprende un distribuidor en comunicación fluida con una entrada de cada una de las unidades fijadoras de arsénico para controlar de forma selectiva un flujo del agente fijador hacia cada una de las unidades fijadoras de arsénico.

25

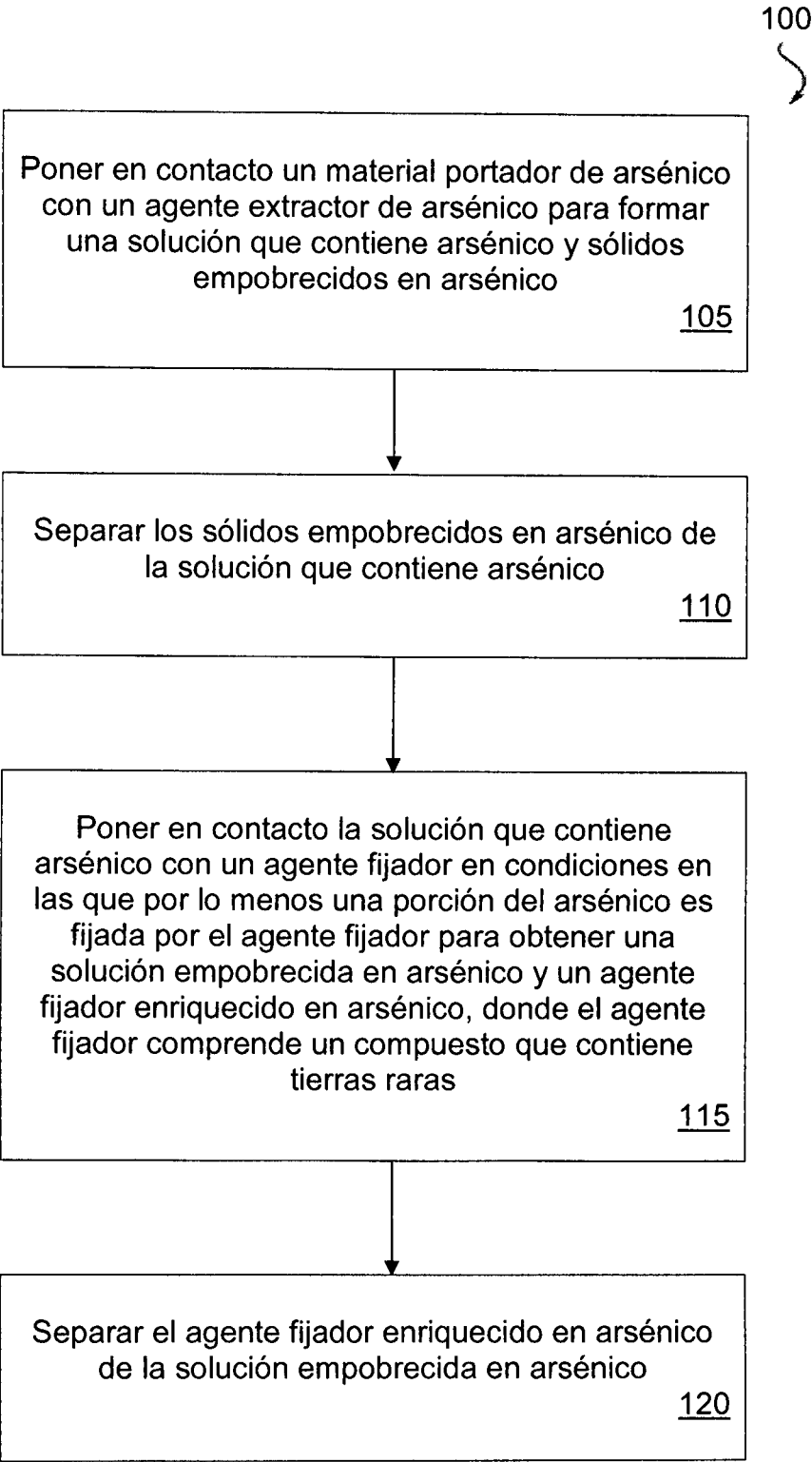


FIG. 1

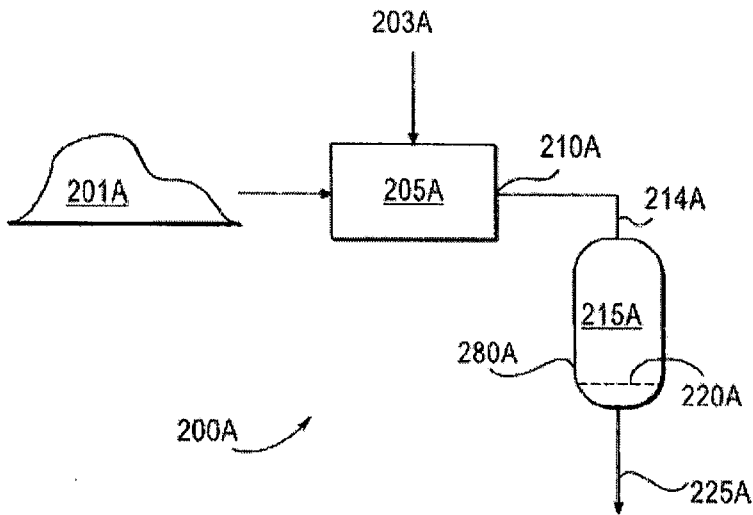


FIG. 2A

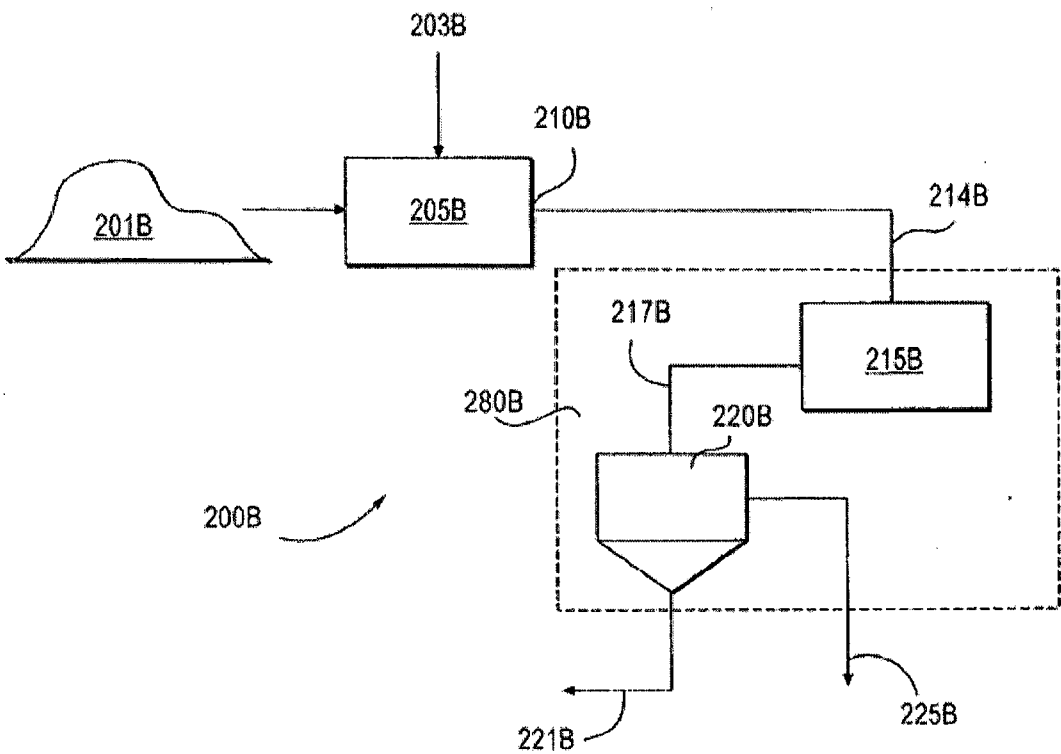


FIG. 2B

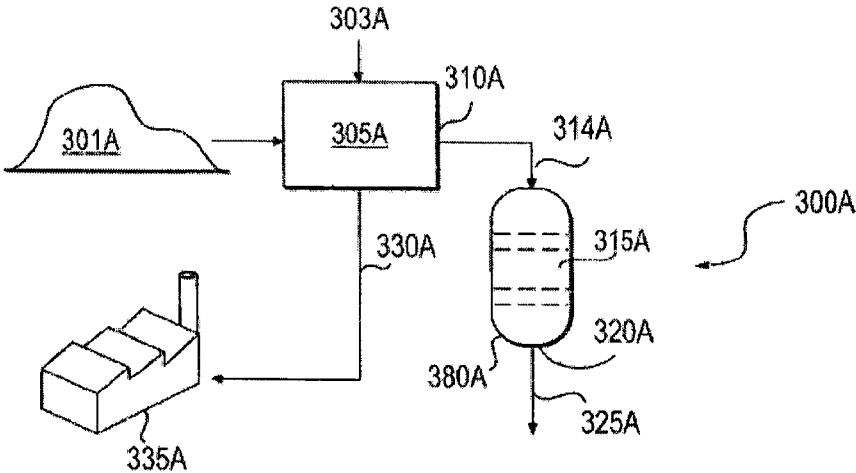


FIG. 3A

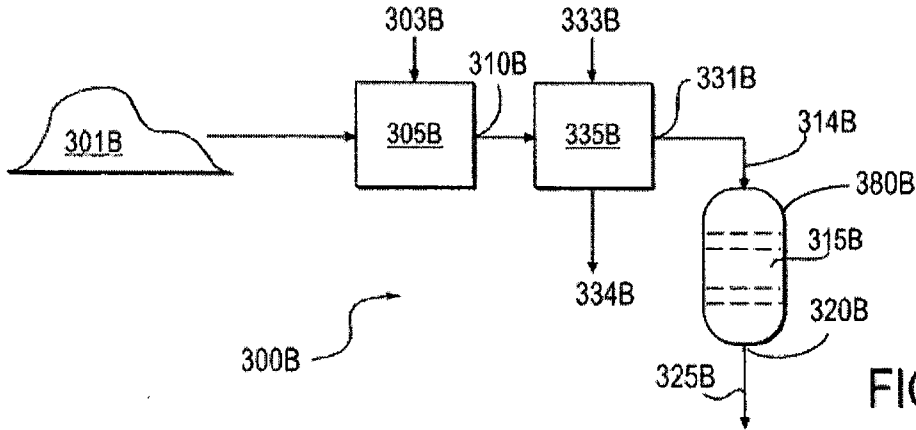


FIG. 3B

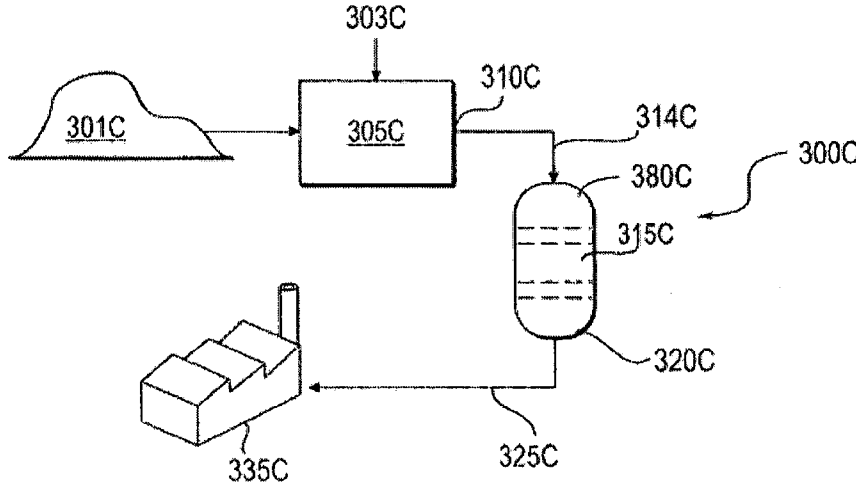


FIG. 3C

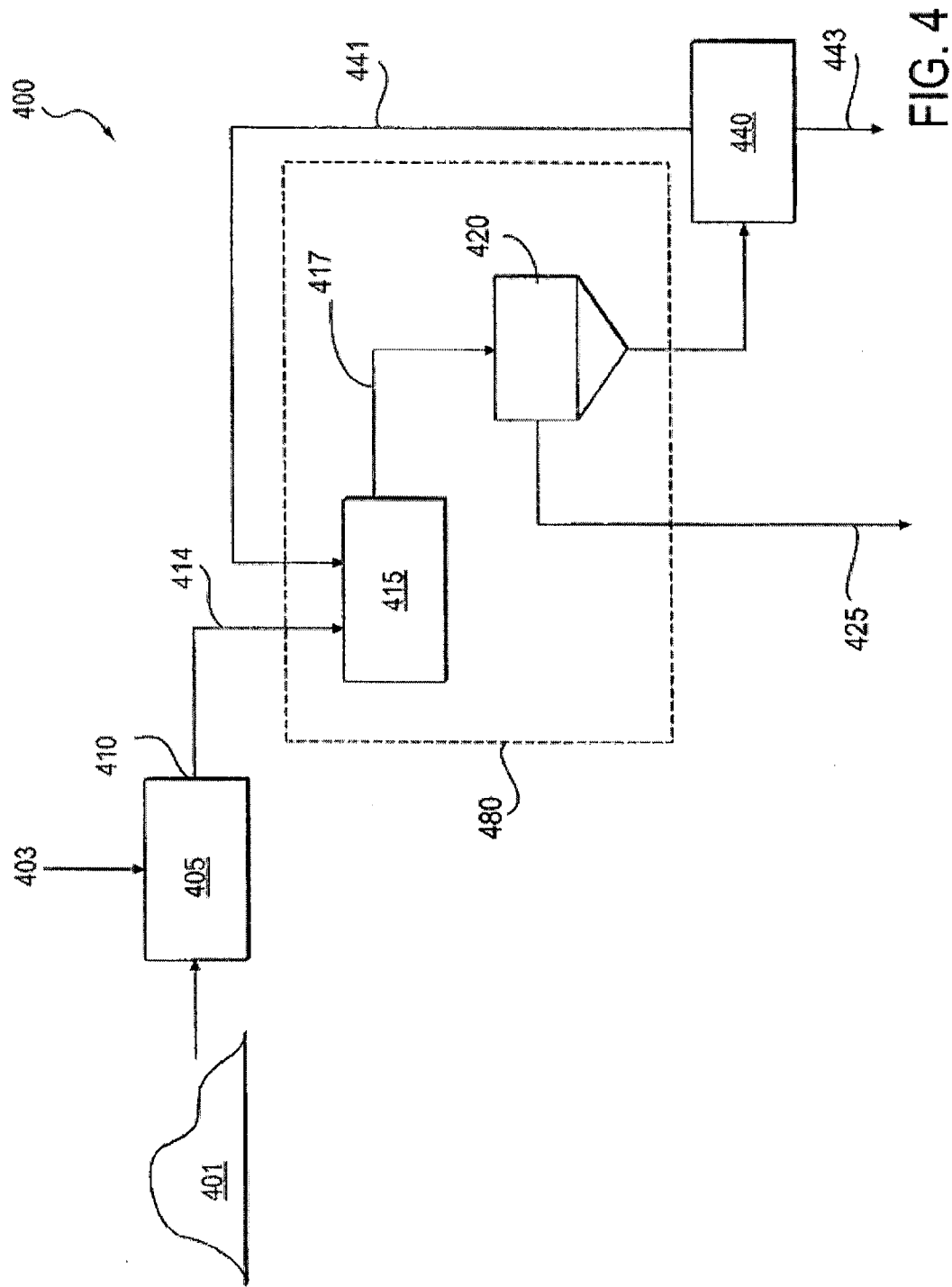


FIG. 4

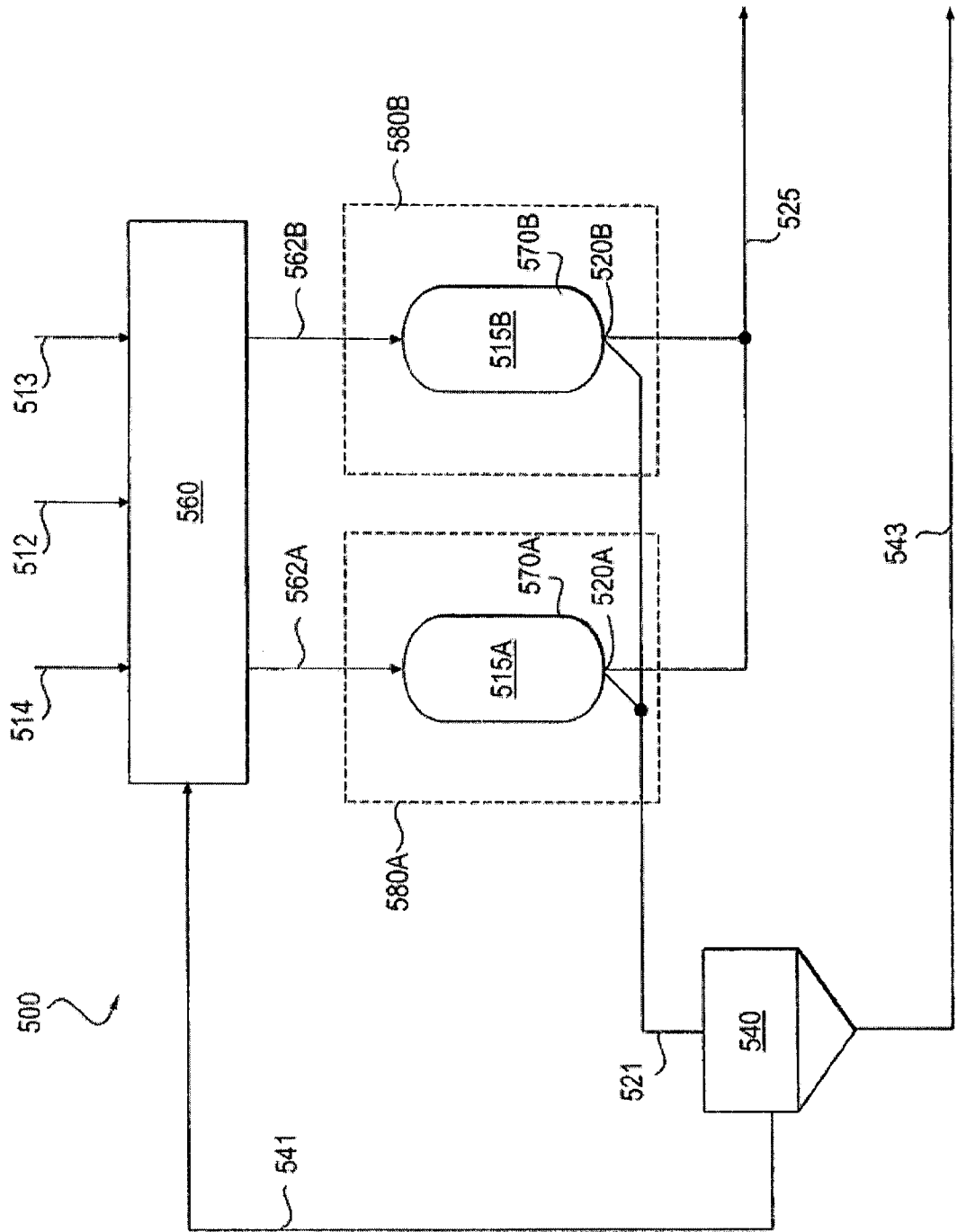


FIG. 5

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference 11/958,602	FOR FURTHER ACTION see Form PCT/ISA/220 as well as, where applicable, item 5 below.	
International application No. PCT/US 07/87921	International filing date (<i>day/month/year</i>) 18 December 2007 (18.12.2007)	(Earliest) Priority Date (<i>day/month/year</i>) 28 December 2006 (28.12.2006)
Applicant Cheveron U.S.A. Inc.		

This international search report has been prepared by this International Searching Authority and is transmitted to the applicant according to Article 18. A copy is being transmitted to the International Bureau.

This international search report consists of a total of 2 sheets.

☐ It is also accompanied by a copy of each prior art document cited in this report.

1. Basis of the report

a. With regard to the language, the international search was carried out on the basis of:

- ☒ the international application in the language in which it was filed.
☐ a translation of the international application into _____ which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 23.1(b)).

b. ☐ This international search report has been established taking into account the rectification of an obvious mistake authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rule 43.6bis(a)).

c. ☐ With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, see Box No. I.

2. ☐ Certain claims were found unsearchable (see Box No. II).

3. ☐ Unity of invention is lacking (see Box No. III).

4. With regard to the title,

- ☒ the text is approved as submitted by the applicant.
☐ the text has been established by this Authority to read as follows:

5. With regard to the abstract,

- ☒ the text is approved as submitted by the applicant.
☐ the text has been established, according to Rule 38.2(b), by this Authority as it appears in Box No. IV. The applicant may, within one month from the date of mailing of this international search report, submit comments to this Authority.

6. With regard to the drawings,

- a. the figure of the drawings to be published with the abstract is Figure No. 1
☒ as suggested by the applicant.
☐ as selected by this Authority, because the applicant failed to suggest a figure.
☐ as selected by this Authority, because this figure better characterizes the invention.
- b. ☐ none of the figures is to be published with the abstract.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 07/87921

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(8) - C10G 45/04 (2008.01) USPC - 208/251H; 210/714 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC												
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) USPC: 208/251H; 210/714 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched USPC: 210/198.1, 210/203, 210/205, 210/209, 210/282, 210/284, 210/665, 210/667, 210/668, 210/681, 210/683, 210/721, 210/724, 210/726 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WEST and Google Patents, Scholar, and Web: arsenic, treatment, facility, unit, cerium carbonate, precipitation, leaching, recover, sodium hydroxide, sulfate												
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT												
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.										
Y	US 4,891,067 A (RAPPAS et al.) 02 January 1990 (02.01.1990), col. 2, ln 21-23; col. 4, ln 21-35; col. 4, ln 66 - col. 5, ln 3; col. 8, ln 43-46; col. 8, ln 65-67; col. 9, ln 1-25; col. 9, ln 37-50	1-35										
Y	US 2006/0207945 A1 (WITHAM et al.) 21 September 2006 (21.09.2006), para [0006]-[0009], [0012], [0013], [0015], [0016], [0022], [0024]	1-35										
Y	US 2004/0089841 A1 (GREEN) 13 May 2004 (13.05.2004), para [0014], [0052], [0054]	4, 5, 23										
Y	US 2006/0030476 A1 (LOVELL et al.) 09 February 2006 (09.02.2006), para [0022], [0056], [0067]	14, 15										
Y	US 4,477,315 A (TOMASZEWSKI) 16 May 1984 (16.05.1984), col. 9, ln 40-42	18, 27										
Y	US 2005/0205495 A1 (BARRETT et al.) 22 September 2005 (22.09.2005), para [0155]	33-35										
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐												
* Special categories of cited documents: <table border="0"><tr><td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td><td>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</td></tr><tr><td>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</td><td>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</td></tr><tr><td>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</td><td>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</td></tr><tr><td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td><td>"&" document member of the same patent family</td></tr><tr><td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td><td></td></tr></table>			"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention											
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone											
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art											
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family											
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed												
Date of the actual completion of the international search 1 April 2008 (01.04.2008)		Date of mailing of the international search report 24 APR 2008										
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-3201		Authorized officer: Lee W. Young PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774										

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2007)

PATENT COOPERATION TREATY

From the
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

To:
Frank C. Turner
CHEVERON CORPORATION, Law Department
Post Office Box 6006
San Ramon, CA 94583-0806

PCT

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

(PCT Rule 43bis.1)

↓
In IPM
A-1 34 AMD

Date of mailing
(day/month/year)

24 APR 2008

10-28-08

Applicant's or agent's file reference
11/958,602

FOR FURTHER ACTION

See paragraph 2 below

International application No.

PCT/US 07/87921

International filing date (day/month/year)

18 December 2007 (18.12.2007)

Priority date (day/month/year)

28 December 2006 (28.12.2006)

International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC

IPC(8) - C10G 45/04 (2008.01)

USPC - 208/251H; 210/714

Applicant Chevron U.S.A. Inc.

1. This opinion contains indications relating to the following items:

- ☒ Box No. I Basis of the opinion
- ☐ Box No. II Priority
- ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- ☐ Box No. IV Lack of unity of invention
- ☒ Box No. V Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability: citations and explanations supporting such statement
- ☐ Box No. VI Certain documents cited
- ☐ Box No. VII Certain defects in the international application
- ☐ Box No. VIII Certain observations on the international application

DOCKETED
FOR ACTION BY

2. FURTHER ACTION

If a demand for international preliminary examination is made, this opinion will be considered to be a written opinion of the International Preliminary Examining Authority ("IPEA") except that this does not apply where the applicant chooses an Authority other than this one to be the IPEA and the chosen IPEA has notified the International Bureau under Rule 66.1bis(b) that written opinions of this International Searching Authority will not be so considered.

If this opinion is, as provided above, considered to be a written opinion of the IPEA, the applicant is invited to submit to the IPEA a written reply together, where appropriate, with amendments, before the expiration of 3 months from the date of mailing of Form PCT/ISA/220 or before the expiration of 22 months from the priority date, whichever expires later.

For further options, see Form PCT/ISA/220.

3. For further details, see notes to Form PCT/ISA/220.

Name and mailing address of the ISA/US
Mail Stop PCT, Attn: ISA/US
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450
Facsimile No. 571-273-3201

Date of completion of this opinion

1 April 2008 (01.04.2008)

Authorized officer:

Lee W. Young

PCT Helpdesk: 571-272-4300
PCT OSP: 571-272-7774

Form PCT/ISA/237 (cover sheet) (April 2007)

Entered 05/13

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

International application No.

PCT/US 07/87921

Box No. I Basis of this opinion

1. With regard to the language, this opinion has been established on the basis of:

- ☒ the international application in the language in which it was filed.
☐ a translation of the international application into _____ which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 23.1(b)).

2. ☐ This opinion has been established taking into account the rectification of an obvious mistake authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rule 43bis.1(a))

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, this opinion has been established on the basis of:

a. type of material

- ☐ a sequence listing
☐ table(s) related to the sequence listing

b. format of material

- ☐ on paper
☐ in electronic form

c. time of filing/furnishing

- ☐ contained in the international application as filed
☐ filed together with the international application in electronic form
☐ furnished subsequently to this Authority for the purposes of search

4. ☐ In addition, in the case that more than one version or copy of a sequence listing and/or table(s) relating thereto has been filed or furnished, the required statements that the information in the subsequent or additional copies is identical to that in the application as filed or does not go beyond the application as filed, as appropriate, were furnished.

5. Additional comments:

**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY**

International application No.

PCT/US 07/87921

Box No. V Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-35	YES
	Claims	NONE	NO
Inventive step (IS)	Claims	NONE	YES
	Claims	1-35	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-35	YES
	Claims	NONE	NO

2. Citations and explanations:

Claims 1-3, 6-13, 16, 17, 19-22, 24-26, and 28-32 lack an inventive step under PCT Article 33(3) as being obvious over US 4,891,067 A to Rappas et al. (hereinafter "Rappas"), in view of US 2006/0207945 A1 to Witham et al. (hereinafter "Witham").

As per claim 1, Rappas teaches a method for removing arsenic from an arsenic-bearing material (col. 2, ln 21-23), the method comprising the steps of: contacting an arsenic-bearing material with an arsenic leaching agent to form an arsenic-containing solution and arsenic-depleted solids (col. 4, ln 21-35); separating the arsenic-depleted solids from the arsenic-containing solution (col. 4, ln 66 - col. 5, ln 3). However, Rappas does not teach contacting the arsenic-containing solution with a fixing agent under conditions in which at least a portion of the arsenic is fixed by the fixing agent to yield an arsenic-depleted solution and an arsenic-laden fixing agent, the fixing agent comprising a rare earth-containing compound; and separating the arsenic-laden fixing agent from the arsenic-depleted solution. Witham does teach contacting the arsenic-containing solution with a fixing agent under conditions in which at least a portion of the arsenic is fixed by the fixing agent to yield an arsenic-depleted solution and an arsenic-laden fixing agent (para [0006]-[0009]), the fixing agent comprising a rare earth-containing compound (para [0006], [0016]); and separating the arsenic-laden fixing agent from the arsenic-depleted solution (para [0013]). It would have been obvious to one of skill in the art to combine the fixing agent of Witham to the leaching agent of Rappas to provide a more cost effective and efficient method for removing arsenic.

As per claim 2, claim 1 is obvious over Rappas, in view of Witham, as described above. Rappas further teaches wherein one or more of the arsenic-containing solution, the arsenic-depleted solids, and the arsenic-depleted solution comprises a recoverable metal (col. 4, ln 21-35).

As per claim 3, claim 2 is obvious over Rappas, in view of Witham, as described above. Rappas further teaches further comprising the step of precipitating the recoverable metal from one or more of the arsenic-containing solution and the arsenic-depleted solution (col. 8, ln 43-46).

As per claim 6, claim 1 is obvious over Rappas, in view of Witham, as described above. Rappas further teaches wherein the arsenic leaching agent comprises one or more of an inorganic salt, an inorganic acid, an organic acid, and an alkaline agent (col. 4, ln 21-35).

As per claim 7, claim 6 is obvious over Rappas, in view of Witham, as described above. Rappas further teaches wherein the alkaline agent comprises sodium hydroxide (col. 4, ln 21-35).

As per claim 8, claim 1 is obvious over Rappas, in view of Witham, as described above. Rappas further teaches wherein the recoverable metal comprises a metal from Group IA, Group IIA, Group VIII and the transition metals (col. 4, ln 21-35).

As per claim 9, claim 1 is obvious over Rappas, in view of Witham, as described above. Witham further teaches wherein the arsenic-containing solution has a pH of more than about 7 when the arsenic-containing solution is contacted with the fixing agent (para [0022]--"a pH greater than about 3.0").

As per claim 10, claim 9 is obvious over Rappas, in view of Witham, as described above. Witham further teaches wherein the arsenic-containing solution has a pH of more than about 9 when the arsenic-containing solution is contacted with the fixing agent (para [0022]--"a pH greater than about 3.0").

As per claim 11, claim 10 is obvious over Rappas, in view of Witham, as described above. Witham further teaches wherein the arsenic-containing solution has a pH of more than about 10 when the arsenic-containing solution is contacted with the fixing agent (para [0022]--"a pH greater than about 3.0").

As per claim 12, claim 1 is obvious over Rappas, in view of Witham, as described above. Witham further teaches wherein the arsenic-containing solution has a pH of less than about 7 when the arsenic-containing solution is contacted with the fixing agent (para [0022]--"a pH greater than about 3.0").

As per claim 13, claim 12 is obvious over Rappas, in view of Witham, as described above. Witham further teaches wherein the arsenic-containing solution has a pH of less than about 4 when the arsenic-containing solution is contacted with the fixing agent (para [0022]--"a pH greater than about 3.0").

-----PLEASE SEE SUPPLEMENTAL BOX BELOW-----

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
10 July 2008 (10.07.2008)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2008/082952 A3

- (51) International Patent Classification:
C10G 45/04 (2006.01)
- (21) International Application Number:
PCT/US2007/087921
- (22) International Filing Date:
18 December 2007 (18.12.2007)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:
60/882,365 28 December 2006 (28.12.2006) US
- (71) Applicant (for all designated States except US):
CHEVRON U.S.A. INC. [US/US]; 6001 Bollinger Canyon Road - 3rd Floor, San Ramon, CA 94583 (US).
- (72) Inventors; and
- (75) Inventors/Applicants (for US only): **BURBA, John L., III** [US/US]; 9359 Hidden Pines Ct., Parker, Colorado 80134 (US). **HASSLER, Carl R.** [US/US]; 12408 Tanager

Drive Northwest, Gig Harbor, Washington 98332 (US). **O'KELLEY, C. Brock** [US/US]; 3620 W. Pebble Rd., Las Vegas, Nevada 89139 (US). **WHITEHEAD, Charles F.** [US/US]; 875 East Silverado Ranch Blvd., Apt #2063, Las Vegas, Nevada 89183 (US).

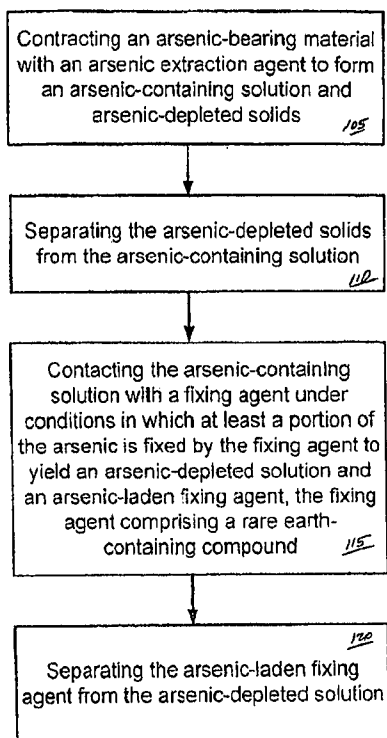
(74) Agents: **TURNER, Frank C.** et al.; Chevron Corporation, Law Department, Post Office Box 6006, San Ramon, California 94583-0806 (US).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,

[Continued on next page]

(54) Title: METHOD AND APPARATUS FOR REMOVING ARSENIC FROM AN ARSENIC BEARING MATERIAL



(57) Abstract: A method and apparatus for removing arsenic from an arsenic-bearing material. The method includes the steps of contracting an arsenic-bearing material with an arsenic leaching agent to form an arsenic-containing solution and arsenic-depleted solids. The leaching agent can be an inorganic salt, an inorganic acid, an organic acid, and/or an alkaline agent. The arsenic-depleted solids are separated from the arsenic-containing solution, which is contacted with a fixing agent to produce an arsenic-depleted solution and an arsenic-laden fixing agent. The fixing agent comprises a rare earth-containing compound that can include cerium, lanthanum, or praseodymium. The fixing agent is then separated from the arsenic-depleted solution. A recoverable metal in the arsenic-depleted solids, arsenic-containing solution or arsenic-depleted solution can be separated and recovered. Recoverable metals can include metal from Group IA, Group IIA, Group VIII and the transition metals.

WO 2008/082952 A3



GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:
— *with international search report*

(88) Date of publication of the international search report:
4 September 2008

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 07/87921

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(8) - C10G 45/04 (2008.01) USPC - 208/251H; 210/714 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																							
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) USPC: 208/251H; 210/714 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched USPC: 210/198.1, 210/203, 210/205, 210/209, 210/282, 210/284, 210/665, 210/667, 210/668, 210/681, 210/683, 210/721, 210/724, 210/726 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WEST and Google Patents, Scholar, and Web: arsenic, treatment, facility, unit, cerium carbonate, precipitation, leaching, recover, sodium hydroxide, sulfate																							
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>US 4,891,067 A (RAPPAS et al.) 02 January 1990 (02.01.1990), col. 2, ln 21-23; col. 4, ln 21-35; col. 4, ln 66 - col. 5, ln 3; col. 8, ln 43-46; col. 8, ln 65-67; col. 9, ln 1-25; col. 9, ln 37-50</td> <td>1-35</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 2006/0207945 A1 (WITHAM et al.) 21 September 2006 (21.09.2006), para [0006]-[0009], [0012], [0013], [0015], [0016], [0022], [0024]</td> <td>1-35</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 2004/0089841 A1 (GREEN) 13 May 2004 (13.05.2004), para [0014], [0052], [0054]</td> <td>4, 5, 23</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 2006/0030476 A1 (LOVELL et al.) 09 February 2006 (09.02.2006), para [0022], [0056], [0067]</td> <td>14, 15</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 4,477,315 A (TOMASZEWSKI) 16 May 1984 (16.05.1984), col. 9, ln 40-42</td> <td>18, 27</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 2005/0205495 A1 (BARRETT et al.) 22 September 2005 (22.09.2005), para [0155]</td> <td>33-35</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	Y	US 4,891,067 A (RAPPAS et al.) 02 January 1990 (02.01.1990), col. 2, ln 21-23; col. 4, ln 21-35; col. 4, ln 66 - col. 5, ln 3; col. 8, ln 43-46; col. 8, ln 65-67; col. 9, ln 1-25; col. 9, ln 37-50	1-35	Y	US 2006/0207945 A1 (WITHAM et al.) 21 September 2006 (21.09.2006), para [0006]-[0009], [0012], [0013], [0015], [0016], [0022], [0024]	1-35	Y	US 2004/0089841 A1 (GREEN) 13 May 2004 (13.05.2004), para [0014], [0052], [0054]	4, 5, 23	Y	US 2006/0030476 A1 (LOVELL et al.) 09 February 2006 (09.02.2006), para [0022], [0056], [0067]	14, 15	Y	US 4,477,315 A (TOMASZEWSKI) 16 May 1984 (16.05.1984), col. 9, ln 40-42	18, 27	Y	US 2005/0205495 A1 (BARRETT et al.) 22 September 2005 (22.09.2005), para [0155]	33-35
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																					
Y	US 4,891,067 A (RAPPAS et al.) 02 January 1990 (02.01.1990), col. 2, ln 21-23; col. 4, ln 21-35; col. 4, ln 66 - col. 5, ln 3; col. 8, ln 43-46; col. 8, ln 65-67; col. 9, ln 1-25; col. 9, ln 37-50	1-35																					
Y	US 2006/0207945 A1 (WITHAM et al.) 21 September 2006 (21.09.2006), para [0006]-[0009], [0012], [0013], [0015], [0016], [0022], [0024]	1-35																					
Y	US 2004/0089841 A1 (GREEN) 13 May 2004 (13.05.2004), para [0014], [0052], [0054]	4, 5, 23																					
Y	US 2006/0030476 A1 (LOVELL et al.) 09 February 2006 (09.02.2006), para [0022], [0056], [0067]	14, 15																					
Y	US 4,477,315 A (TOMASZEWSKI) 16 May 1984 (16.05.1984), col. 9, ln 40-42	18, 27																					
Y	US 2005/0205495 A1 (BARRETT et al.) 22 September 2005 (22.09.2005), para [0155]	33-35																					
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐																							
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family																							
Date of the actual completion of the international search 1 April 2008 (01.04.2008)		Date of mailing of the international search report 24 APR 2008																					
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-3201		Authorized officer: Lee W. Young PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774																					

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2007)

11/958,602

1/5

PCT REQUESTOriginal (for **SUBMISSION**)

0	For receiving Office use only	
0-1	International Application No.	
0-2	International Filing Date	
0-3	Name of receiving Office and "PCT International Application"	
0-4	Form PCT/RO/101 PCT Request	
0-4-1	Prepared Using	PCT-SAFE [EASY mode] Version 3.51.022.197 MT/FOP 20071101/0.20.5.10
0-5	Petition The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty	
0-6	Receiving Office (specified by the applicant)	United States Patent and Trademark Office (USPTO) (RO/US)
0-7	Applicant's or agent's file reference	11/958,602
I	Title of Invention	METHOD AND APPARATUS FOR REMOVING ARSENIC FROM AN ARSENIC BEARING MATERIAL
II	Applicant	
II-1	This person is	applicant only
II-2	Applicant for	all designated States except US
II-4	Name	CHEVRON U.S.A. INC.
II-5	Address	6001 Bollinger Canyon Road - 3rd Floor SAN RAMON, CA 94583 United States of America
II-6	State of nationality	US
II-7	State of residence	US
II-8	Telephone No.	925 842-0991
II-9	Facsimile No.	925 842-2051
II-10	e-mail	fctu@chevron.com

PCT REQUEST

Original (for SUBMISSION)

III-1	Applicant and/or inventor	
III-1-1	This person is	applicant and inventor
III-1-2	Applicant for	US only
III-1-4	Name (LAST, First)	BURBA, John L., III
III-1-5	Address	9359 Hidden Pines Ct. Parker, Colorado 80134 United States of America
III-1-6	State of nationality	US
III-1-7	State of residence	US
III-2	Applicant and/or inventor	
III-2-1	This person is	applicant and inventor
III-2-2	Applicant for	US only
III-2-4	Name (LAST, First)	HASSLER, Carl R.
III-2-5	Address	12408 Tanager Drive Northwest Gig Harbor, Washington 98332 United States of America
III-2-6	State of nationality	US
III-2-7	State of residence	US
III-3	Applicant and/or inventor	
III-3-1	This person is	applicant and inventor
III-3-2	Applicant for	US only
III-3-4	Name (LAST, First)	O'KELLEY, C. Brock
III-3-5	Address	3620 W. Pebble Rd. Las Vegas, Nevada 89139 United States of America
III-3-6	State of nationality	US
III-3-7	State of residence	US
III-4	Applicant and/or inventor	
III-4-1	This person is	applicant and inventor
III-4-2	Applicant for	US only
III-4-4	Name (LAST, First)	WHITEHEAD, Charles F.
III-4-5	Address	875 East Silverado Ranch Blvd., Apt #2063 Las Vegas, Nevada 89183 United States of America
III-4-6	State of nationality	US
III-4-7	State of residence	US

PCT REQUEST

Original (for SUBMISSION)

IV-1	Agent or common representative; or address for correspondence The person identified below is hereby/ has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as:	agent
IV-1-1	Name (LAST, First)	TURNER, Frank C.
IV-1-2	Address	CHEVRON CORPORATION, LAW DEPARTMENT POST OFFICE BOX 6006 SAN RAMON, California 94583-0806 United States of America
IV-1-3	Telephone No.	925 842-0991
IV-1-4	Facsimile No.	925 842-2051
IV-1-5	e-mail	FCTU@CHEVRON.COM
IV-1-6	Agent's registration No.	39,863
IV-2	Additional agent(s)	additional agent(s) with same address as first named agent
IV-2-1	Name(s)	ROTH, Steven H. (28,467); UZZELL, Allen H. (27,602)
V	DESIGNATIONS	
V-1	The filing of this request constitutes under Rule 4.9(a), the designation of all Contracting States bound by the PCT on the international filing date, for the grant of every kind of protection available and, where applicable, for the grant of both regional and national patents.	
VI-1	Priority claim of earlier national application	
VI-1-1	Filing date	28 December 2006 (28.12.2006)
VI-1-2	Number	60/882,365
VI-1-3	Country	US
VI-2	Priority document request The receiving Office is requested to prepare and transmit to the International Bureau a certified copy of the earlier application(s) identified above as item(s):	VI-1

PCT REQUEST

Original (for SUBMISSION)

VI-3	Incorporation by reference : where an element of the international application referred to in Article 11(1)(iii)(d) or (e) or a part of the description, claims or drawings referred to in Rule 20.5(a) is not otherwise contained in this international application but is completely contained in an earlier application whose priority is claimed on the date on which one or more elements referred to in Article 11(1)(iii) were first received by the receiving Office, that element or part is, subject to confirmation under Rule 20.6, incorporated by reference in this international application for the purposes of Rule 20.6.		
VII-1	International Searching Authority Chosen	United States Patent and Trademark Office (USPTO) (ISA/US)	
VIII	Declarations	Number of declarations	
VIII-1	Declaration as to the identity of the inventor	-	
VIII-2	Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to apply for and be granted a patent	-	
VIII-3	Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to claim the priority of the earlier application	-	
VIII-4	Declaration of inventorship (only for the purposes of the designation of the United States of America)	-	
VIII-5	Declaration as to non-prejudicial disclosures or exceptions to lack of novelty	-	
IX	Check list	number of sheets	electronic file(s) attached
IX-1	Request (including declaration sheets)	5	✓
IX-2	Description	17	-
IX-3	Claims	5	-
IX-4	Abstract	1	✓
IX-5	Drawings	5	-
IX-7	TOTAL	33	
	Accompanying Items	paper document(s) attached	electronic file(s) attached
IX-8	Fee calculation sheet	✓	-
IX-17	PCT-SAFE physical media	-	✓
IX-19	Figure of the drawings which should accompany the abstract	1	
IX-20	Language of filing of the international application	English	

PCT REQUEST

Original (for SUBMISSION)

X-1	Signature of applicant, agent or common representative	/TURNER, FRANK C. Reg. No. 39,863/
X-1-1	Name (LAST, First)	TURNER, Frank C.
X-1-2	Name of signatory	
X-1-3	Capacity	

FOR RECEIVING OFFICE USE ONLY

10-1	Date of actual receipt of the purported international application	
10-2	Drawings:	
10-2-1	Received	
10-2-2	Not received	
10-3	Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application	
10-4	Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2)	
10-5	International Searching Authority	ISA/US
10-6	Transmittal of search copy delayed until search fee is paid	

FOR INTERNATIONAL BUREAU USE ONLY

11-1	Date of receipt of the record copy by the International Bureau	
------	--	--

11/958,602

1/5

PCT REQUESTOriginal (for **SUBMISSION**)

0	For receiving Office use only	
0-1	International Application No.	
0-2	International Filing Date	
0-3	Name of receiving Office and "PCT International Application"	
0-4	Form PCT/RO/101 PCT Request	
0-4-1	Prepared Using	PCT-SAFE [EASY mode] Version 3.51.022.197 MT/FOP 20071101/0.20.5.10
0-5	Petition The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty	
0-6	Receiving Office (specified by the applicant)	United States Patent and Trademark Office (USPTO) (RO/US)
0-7	Applicant's or agent's file reference	11/958,602
I	Title of Invention	METHOD AND APPARATUS FOR REMOVING ARSENIC FROM AN ARSENIC BEARING MATERIAL
II	Applicant	
II-1	This person is	applicant only
II-2	Applicant for	all designated States except US
II-4	Name	CHEVRON U.S.A. INC.
II-5	Address	6001 Bollinger Canyon Road - 3rd Floor SAN RAMON, CA 94583 United States of America
II-6	State of nationality	US
II-7	State of residence	US
II-8	Telephone No.	925 842-0991
II-9	Facsimile No.	925 842-2051
II-10	e-mail	fctu@chevron.com

PCT REQUEST

Original (for SUBMISSION)

III-1	Applicant and/or inventor	
III-1-1	This person is	applicant and inventor
III-1-2	Applicant for	US only
III-1-4	Name (LAST, First)	BURBA, John L., III
III-1-5	Address	9359 Hidden Pines Ct. Parker, Colorado 80134 United States of America
III-1-6	State of nationality	US
III-1-7	State of residence	US
III-2	Applicant and/or inventor	
III-2-1	This person is	applicant and inventor
III-2-2	Applicant for	US only
III-2-4	Name (LAST, First)	HASSLER, Carl R.
III-2-5	Address	12408 Tanager Drive Northwest Gig Harbor, Washington 98332 United States of America
III-2-6	State of nationality	US
III-2-7	State of residence	US
III-3	Applicant and/or inventor	
III-3-1	This person is	applicant and inventor
III-3-2	Applicant for	US only
III-3-4	Name (LAST, First)	O'KELLEY, C. Brock
III-3-5	Address	3620 W. Pebble Rd. Las Vegas, Nevada 89139 United States of America
III-3-6	State of nationality	US
III-3-7	State of residence	US
III-4	Applicant and/or inventor	
III-4-1	This person is	applicant and inventor
III-4-2	Applicant for	US only
III-4-4	Name (LAST, First)	WHITEHEAD, Charles F.
III-4-5	Address	875 East Silverado Ranch Blvd., Apt #2063 Las Vegas, Nevada 89183 United States of America
III-4-6	State of nationality	US
III-4-7	State of residence	US

PCT REQUEST

Original (for SUBMISSION)

IV-1	Agent or common representative; or address for correspondence The person identified below is hereby/ has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as:	agent
IV-1-1	Name (LAST, First)	TURNER, Frank C.
IV-1-2	Address	CHEVRON CORPORATION, LAW DEPARTMENT POST OFFICE BOX 6006 SAN RAMON, California 94583-0806 United States of America
IV-1-3	Telephone No.	925 842-0991
IV-1-4	Facsimile No.	925 842-2051
IV-1-5	e-mail	FCTU@CHEVRON.COM
IV-1-6	Agent's registration No.	39,863
IV-2	Additional agent(s)	additional agent(s) with same address as first named agent
IV-2-1	Name(s)	ROTH, Steven H. (28,467); UZZELL, Allen H. (27,602)
V	DESIGNATIONS	
V-1	The filing of this request constitutes under Rule 4.9(a), the designation of all Contracting States bound by the PCT on the international filing date, for the grant of every kind of protection available and, where applicable, for the grant of both regional and national patents.	
VI-1	Priority claim of earlier national application	
VI-1-1	Filing date	28 December 2006 (28.12.2006)
VI-1-2	Number	60/882,365
VI-1-3	Country	US
VI-2	Priority document request The receiving Office is requested to prepare and transmit to the International Bureau a certified copy of the earlier application(s) identified above as item(s):	VI-1

PCT REQUEST

Original (for SUBMISSION)

VI-3	Incorporation by reference : where an element of the International application referred to in Article 11(1)(iii)(d) or (e) or a part of the description, claims or drawings referred to in Rule 20.5(a) is not otherwise contained in this international application but is completely contained in an earlier application whose priority is claimed on the date on which one or more elements referred to in Article 11(1)(iii) were first received by the receiving Office, that element or part is, subject to confirmation under Rule 20.6, incorporated by reference in this international application for the purposes of Rule 20.6.		
VII-1	International Searching Authority Chosen	United States Patent and Trademark Office (USPTO) (ISA/US)	
VIII	Declarations	Number of declarations	
VIII-1	Declaration as to the identity of the inventor	-	
VIII-2	Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to apply for and be granted a patent	-	
VIII-3	Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to claim the priority of the earlier application	-	
VIII-4	Declaration of inventorship (only for the purposes of the designation of the United States of America)	-	
VIII-5	Declaration as to non-prejudicial disclosures or exceptions to lack of novelty	-	
IX	Check list	number of sheets	electronic file(s) attached
IX-1	Request (including declaration sheets)	5	✓
IX-2	Description	17	-
IX-3	Claims	5	-
IX-4	Abstract	1	✓
IX-5	Drawings	5	-
IX-7	TOTAL	33	
	Accompanying Items	paper document(s) attached	electronic file(s) attached
IX-8	Fee calculation sheet	✓	-
IX-17	PCT-SAFE physical media	-	✓
IX-19	Figure of the drawings which should accompany the abstract	1	
IX-20	Language of filing of the international application	English	

PCT REQUEST

Original (for SUBMISSION)

X-1	Signature of applicant, agent or common representative	/TURNER, FRANK C. Reg. No. 39,863/
X-1-1	Name (LAST, First)	TURNER, Frank C.
X-1-2	Name of signatory	
X-1-3	Capacity	

FOR RECEIVING OFFICE USE ONLY

10-1	Date of actual receipt of the purported international application	
10-2	Drawings:	
10-2-1	Received	
10-2-2	Not received	
10-3	Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application	
10-4	Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2)	
10-5	International Searching Authority	ISA/US
10-6	Transmittal of search copy delayed until search fee is paid	

FOR INTERNATIONAL BUREAU USE ONLY

11-1	Date of receipt of the record copy by the International Bureau	
------	--	--

PATENT COOPERATION TREATY

PCT/US2007/087921

SAC/DWS

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCTNOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

SWARTZ, Douglas, W.
Sheridan Ross P.C.
1560 Broadway, Suite 1200
Denver, CO 80202
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

RECEIVED

MAY 11 2009

SHERIDAN ROSS P.C.
DOCKETING DEPT.

Date of mailing (day/month/year) 24 April 2009 (24.04.2009)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 6062-35-PCT	
International application No. PCT/US2007/087921	International filing date (day/month/year) 18 December 2007 (18.12.2007)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☐ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

Name and Address CHEVRON U.S.A. INC. 6001 Bollinger Canyon Road - 3rd Floor San Ramon, CA 94583 United States of America	State of Nationality US	State of Residence US
	Telephone No. 925 842-0991	
	Facsimile No. 925 842-2051	
	E-mail address fctu@chevron.com	

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☐ the person ☒ the name ☒ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address MOLYCORP MINERALS, LLC HC1 Box 224 Mountain Pass, CA 92366 United States of America	State of Nationality US	State of Residence US
	Telephone No. 925 842-0991	
	Facsimile No. 925 842-2051	
	E-mail address ☐ Notifications by e-mail authorized	

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office
☐ the International Searching Authority
☐ the Authority(ies) specified for supplementary search☐ the International Preliminary Examining Authority
☒ the designated Offices concerned
☐ the elected Offices concerned
☐ other:

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. +41 22 338 87 20	Authorized officer Marquis Catherine e-mail pt03.pct@wipo.int Telephone No. +41 22 338 74 03
---	---

PATENT

THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re International Application of

CHEVRON U.S.A. INC.

International Application No.

PCT/US2007/087921

International Filing Date

18 December 2007

(Applicant's Ref. No. 11/958,602)

MAIL STOP PCT

OFFICER: NISA GILCHRIST-JONES

P. O. Box 6006
San Ramon, CA 94583-0806

RESPONSE TO INVITATION TO CORRECT DEFECTS UNDER PCT RULE 11.13 IN
PCT INTERNATIONAL APPLICATION

Commissioner for Patents
Mail Stop PCT
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450
Attention: Ms. Nisa Gilchrist-Jones

Dear Ms. Gilchrist-Jones:

This is in response to the Invitation to Correct Defects mailed February 26, 2008 for the subject International Application, PCT/US2007/087921 (copy attached).

"Express Mail" mailing label No. EV 461467849 US

Date of Deposit April 25, 2008

I hereby certify that this paper or fee is being deposited with the United States Postal Service "Express Mail Post Office to Address" service under 37 CFR 1.10 on the date indicated above and is addressed to the Commissioner for Patents Alexandria, VA 22313-1450

ALEXIS BUSH HARRIS

(Typed or printed name of person mailing paper or fee)

(Signature of person mailing paper or fee)

The Receiving Office in the Invitation to Correct Defects, Annex C1 to Form PCT/RO/106, finds that the drawings of the international application as filed do not comply with the physical requirements under, Rule 11.13.

Applicant has enclosed a fresh set of drawings Figures 1-5 to correct the defect in Rule 11.13, which Applicant believes are in compliance with the PCT requirements. Applicant requests the Officer to replace the original drawings in the International Application with the enclosed fresh set of drawings Figures 1-5.

If Officer desires to discuss this matter, the Officer is most earnestly solicited to undersigned.

Respectfully submitted,


Frank C. Turner
Attorney for Applicant
Reg. No. 39,863
(925) 842-0991

Enclosures

April 25, 2008

ANNEX C1 TO FORM PCT/RO/106

International application No.

PCT/US2007/087921

This receiving Office has found that, with regard to the presentation of the drawings of the international application as filed, the physical requirements are not complied with to the extent that compliance therewith is necessary for:

1. ☒ reasonably uniform international publication (Rules 11 and 26.3(a)(i)) (*defects to be specified*):

Sheets containing drawings:

- a. ☐ the sheets do not admit of direct reproduction
- b. ☐ the sheets are not free from creases, cracks, folds
- c. ☐ one side of the sheets is not left unused
- d. ☐ the paper of the sheets is not flexible/strong/white/smooth/non-shiny/durable
- e. ☐ the drawings do not commence on a new sheet
- f. ☐ the sheets are not connected as prescribed (Rule 11.4(b))
- g. ☐ the sheets are not A4 size (29.7cm x 21cm)
- h. ☐ the minimum margins on the sheets are not as prescribed (top: 2.5cm; left side: 2.5cm; right side: 1.5cm; bottom: 1cm)
- i. ☐ the file reference number indicated on the sheets does not appear in the left-hand corner of the sheets, within 1.5 cm of the top of the sheets
- j. ☐ the file reference number exceeds the maximum of 12 characters
- k. ☐ the sheets are not free from frames around usable or used surfaces
- l. ☐ the sheets are not numbered in consecutive Arabic numerals (e.g. 1/3, 2/3, 3/3)
- m. ☐ the sheet numbers are not centered at the top or bottom of the sheets
- n. ☐ the sheet numbers are in the margin (see h. above for the size of the margins)
- o. ☐ the sheets contain alterations/overwritings/interlineations/too many erasures
- p. ☐ the sheets contain photocopy marks

Drawings (Rule 11.13):

- a. ☒ do not admit of direct reproduction
- b. ☐ contain unnecessary text matter
- c. ☐ contain words so placed as to prevent translation without interference with lines thereof
- d. ☒ are not executed in durable black color; the lines are not uniformly thick and well-defined
- e. ☐ contain cross-sections not properly hatched
- f. ☒ would not be properly distinguishable in reduced reproduction
- g. ☐ contain scales not represented graphically
- h. ☒ contain numbers, letters and reference lines lacking simplicity and clarity
- i. ☒ contain lines drafted without the aid of drafting instruments
- j. ☐ contain disproportionate elements of a figure not necessary for clarity
- k. ☐ contain numbers and letters of height less than 0.32 cm
- l. ☐ contain letters not conforming to the Latin, and where customary, Greek alphabets
- m. ☐ contain figures on two or more sheets which form a single complete figure but which are not able to be assembled without concealing parts thereof
- n. ☐ contain figures which are not properly arranged and clearly separated
- o. ☐ contain different figures not numbered in consecutive Arabic numerals
- p. ☐ contain different figures not numbered independently of the numbering of the sheets
- q. ☐ are not restricted to reference signs mentioned in the description
- r. ☐ do not contain reference signs that are mentioned in the description
- s. ☐ contain the same feature denoted by different reference signs
- t. ☐ are not arranged in an upright position, clearly separated from one another
- u. ☐ are not presented sideways with the top of the figures at the left side of the sheets

2. ☒ satisfactory reproduction (Rules 11 and 26.3(b)(i))

Further observations (if necessary):

NEW DRAWING REQUIRED

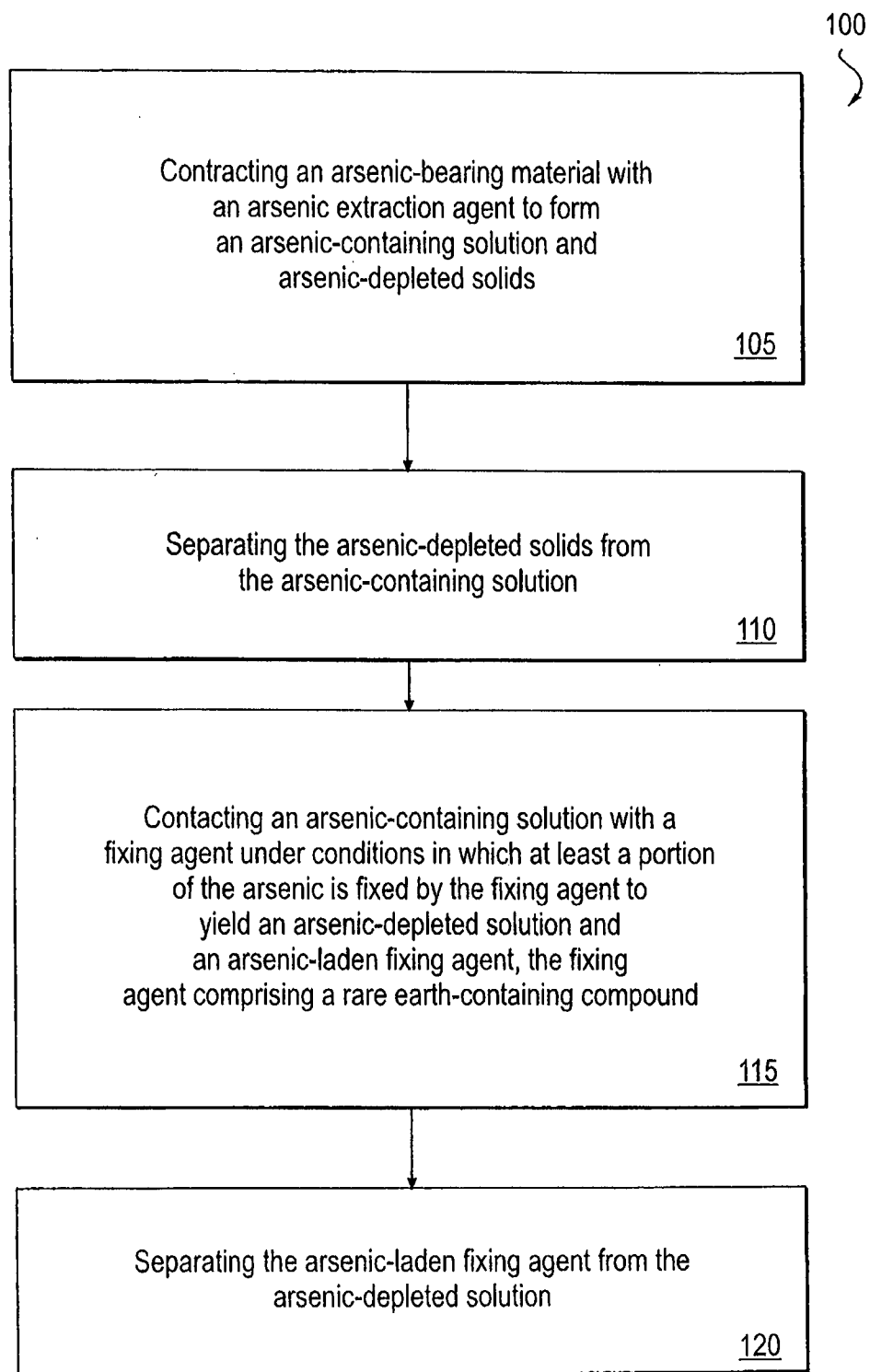


FIG. 1

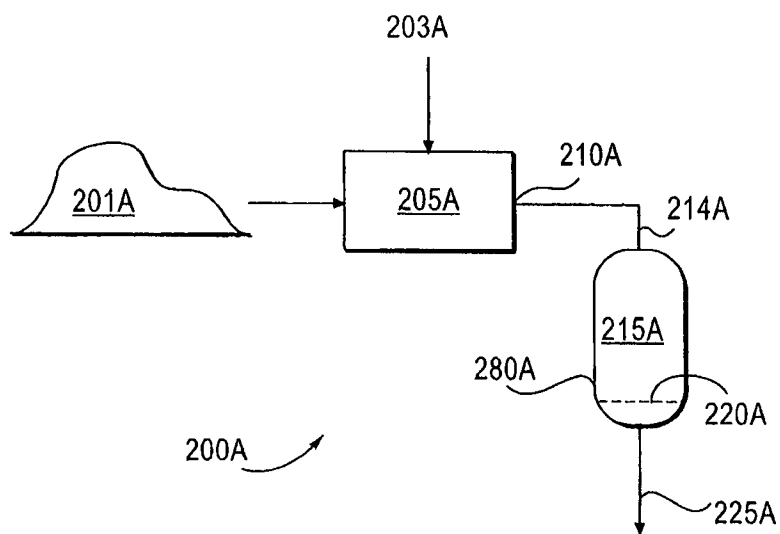


FIG. 2A

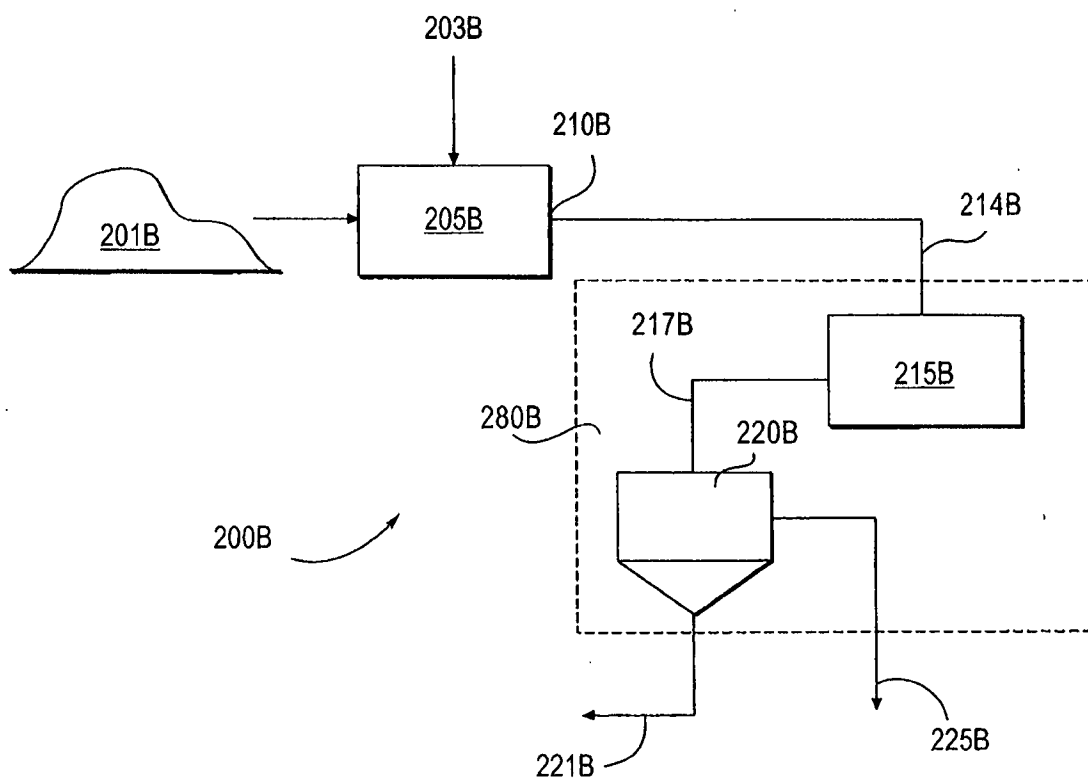


FIG. 2B

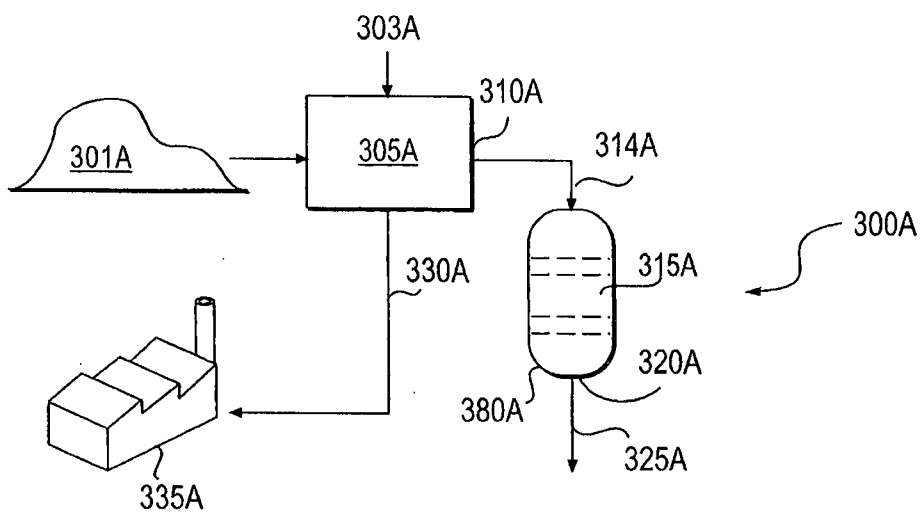


FIG. 3A

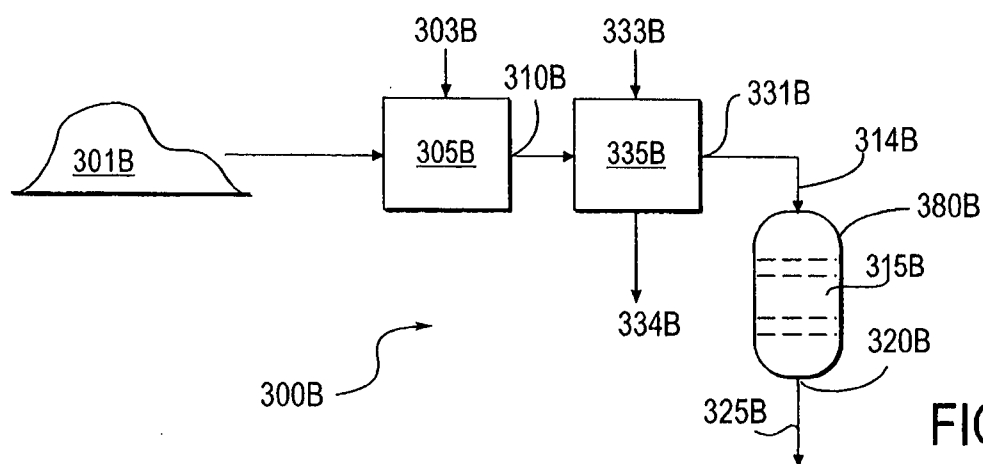


FIG. 3B

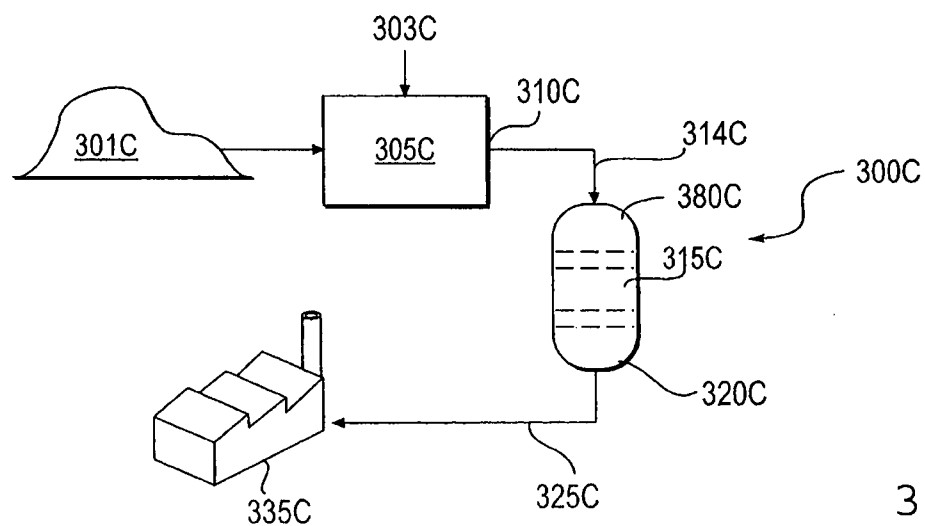


FIG. 3C

3 / 3

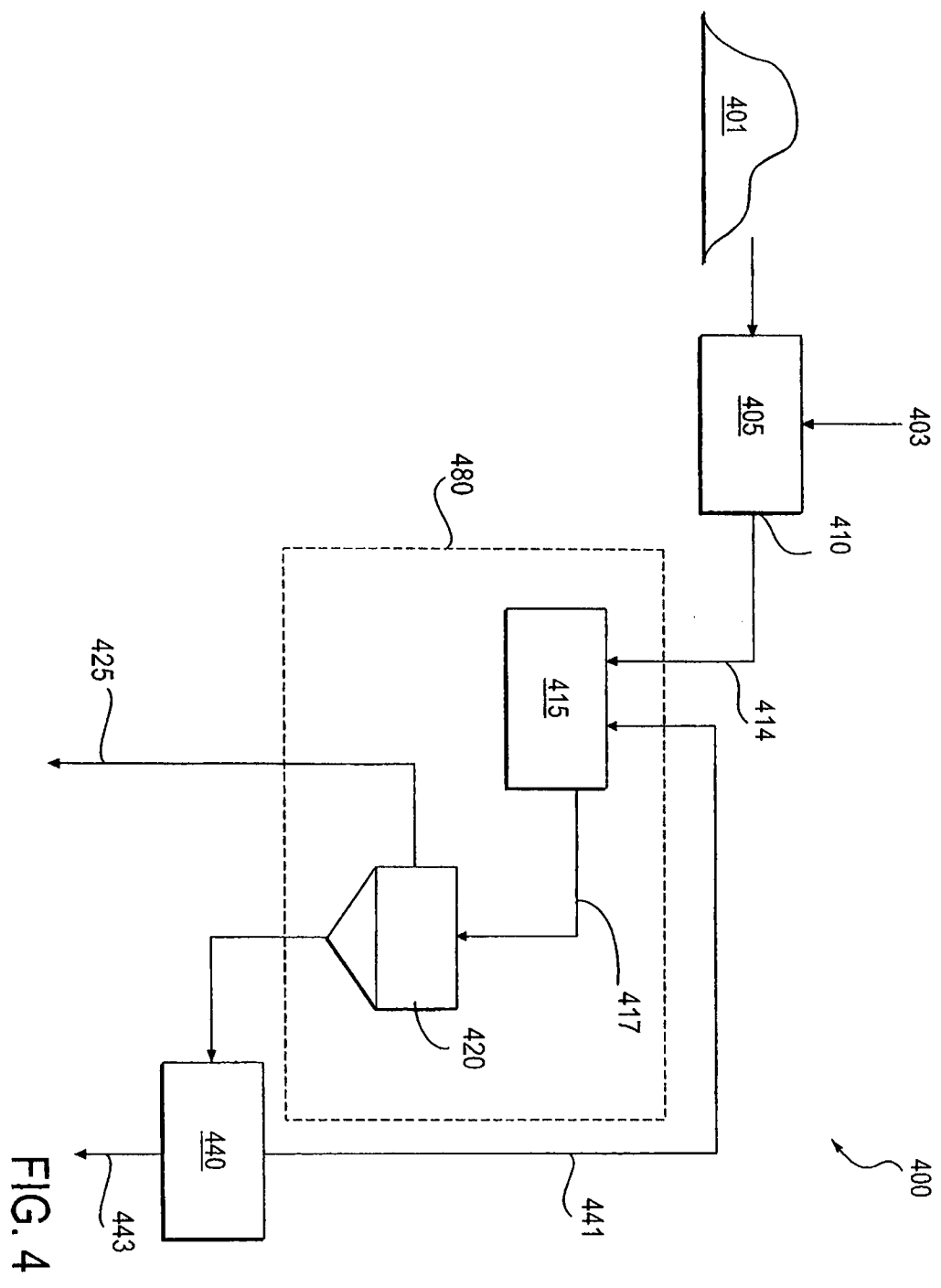


FIG. 4

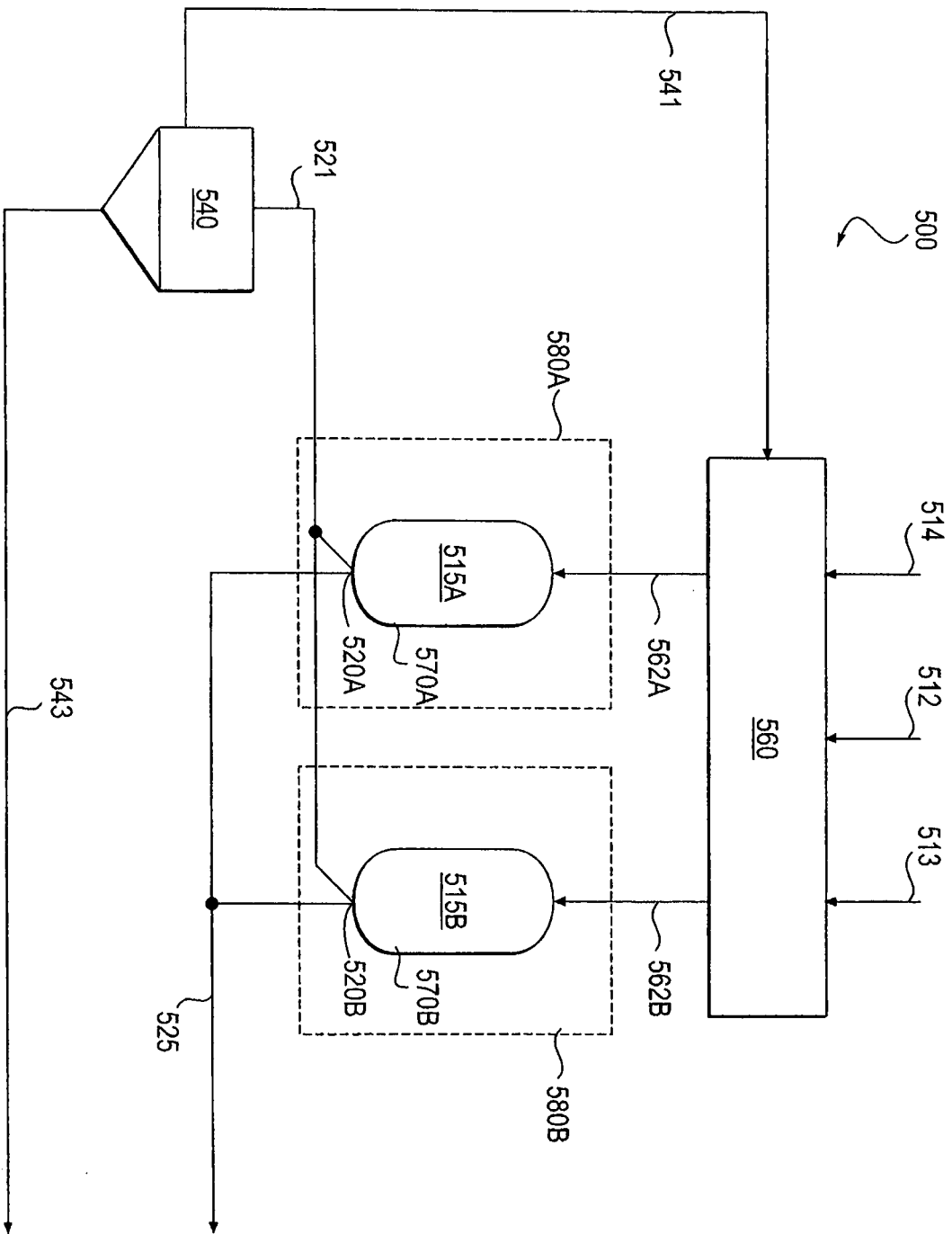


FIG. 5

Poner en contacto un material portador de arsénico con un agente extractor de arsénico para formar una solución que contiene arsénico y sólidos empobrecidos en arsénico 105

Separar los sólidos empobrecidos en arsénico de la solución que contiene arsénico 110

Poner en contacto la solución que contiene arsénico con un agente fijador en condiciones en las que por lo menos una porción del arsénico es fijada por el agente fijador para obtener una solución empobrecida en arsénico y un agente fijador enriquecido en arsénico, donde el agente fijador comprende un compuesto que contiene tierras raras 115

Separar el agente fijador enriquecido en arsénico de la solución empobrecida en arsénico 120

Poner en contacto un material portador de arsénico con un agente extractor de arsénico para formar una solución que contiene arsénico y sólidos empobrecidos en arsénico 105

Separar los sólidos empobrecidos en arsénico de la solución que contiene arsénico 110

Poner en contacto la solución que contiene arsénico con un agente fijador en condiciones en las que por lo menos una porción del arsénico es fijada por el agente fijador para obtener una solución empobrecida en arsénico y un agente fijador enriquecido en arsénico, donde el agente fijador comprende un compuesto que contiene tierras raras 115

Separar el agente fijador enriquecido en arsénico de la solución empobrecida en arsénico 120

97

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-078878- -00000-0000

Fecha: 2009-07-29 14:45:27 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 96



stria y Comercio
ERINTENDENCIA

REQUISITOS MÍNIMOS PARA ADMISIÓN A TRAMITE PCT

PATENTE DE INVENCION

[✓]

MODELO DE UTILIDAD []

- ◆ Indicación de que se solicita la concesión de una patente [✓]
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud [✓]
- ◆ Descripción de la invención [✓]
- ◆ Dibujos de ser estos pertinentes [✓]
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas [✓]

COMPLETA []

INCOMPLETA []

DISEÑO INDUSTRIAL []

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial []
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud []
- ◆ Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño []
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas []

COMPLETA []

INCOMPLETA []

ESQUEMA DE TRAZADO []

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de Trazado []
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud []
- ◆ Representación gráfica del esquema trazado []
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas []

COMPLETA []

INCOMPLETA []

Claudia M Nueva Cortes.

Firma Responsable

Fecha _____

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5,7y10'
Conmutador: 3 82 0840
Fax: 3505220
E-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá D.C. - Colombia