

Proceso bioquímico para el tratamiento de residuos líquidos de plantas de ferrocementación de cobre

Hugo Maturana¹ ¹Departamento de Ingeniería de Minas, Universidad de La Serena, Chile
 Mónica Ramírez² ²Instituto de Investigaciones Mineras, Universidad Nacional de San Juan, Argentina
 Mario Gaete¹

RESUMEN: El proceso tradicional de lixiviación ácido-ferrocementación de cobre genera un residuo líquido de carácter ácido con altos contenidos de ión ferroso y sulfato, además de otros metales en menor proporción. Este efluente, por sus características, habitualmente no es recirculado al proceso de lixiviación y su descarte al medio posee restricciones desde el punto de vista ambiental. En este trabajo se presentan los resultados obtenidos en el tratamiento de un efluente real mediante un proceso oxidativo-biológico seguido de precipitación química con el objetivo de lograr la disminución del contenido de hierro a niveles adecuados que permita su recirculación al proceso. Se investigó la biooxidación del ión ferroso con un cultivo adaptado de *T. ferrooxidans*. La solución biooxidada fue neutralizada parcialmente con cal y sometida a procesos de sedimentación en presencia de floculantes. Como un método alternativo para separar el hierro biooxidado se investigó el proceso jarosita.

La oxidación del hierro ferroso, catalizada por bacterias, ocurrió eficientemente hasta con concentraciones de alrededor de 20-25 g/L de ión ferroso a pH inicial 2.5. La neutralización parcial con lechada de cal permitió reducir rápidamente la concentración de ión férrico en las soluciones biooxidadas y la mayor velocidad de sedimentación de los sólidos formados se logró con floculantes de tipo no iónicos. En la precipitación del hierro como jarosita potásica, la temperatura, pH y la concentración de K_2SO_4 resultaron factores determinantes para la eficiencia del proceso. Las aguas claras obtenidas poseen la calidad necesaria para ser recirculadas a la etapa de lixiviación, al llevar al mínimo la descarga del residuo líquido y favorecer la economía hídrica.

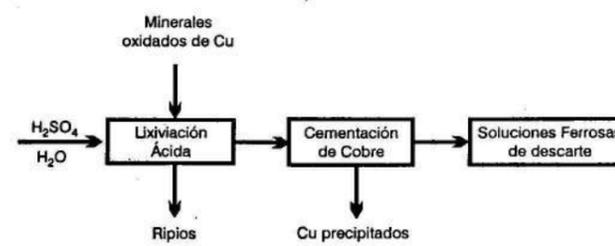
ABSTRACT: The traditional process of acid leaching-precipitation of copper with iron and sulfate contents, besides other metals in minor proportion. For this reason, the handling of this effluent is problematic, since it cannot be discarded to the environment neither can be recycled, due to its high iron content. This paper presents the results obtained for the treatment of an actual effluent by biooxidation, followed by chemical precipitation of iron. The objective was to remove the iron to a level that allows its recycling to the process. Biooxidation of ferrous iron by adapted *T. ferrooxidans* was investigated. The oxidized solution was partially neutralized with lime and sedimented in presence of different flocculants. As an alternative method of ferric iron precipitation, the process jarosite was also tested. At pH 2.5, the biooxidation occur efficiently until concentrations of 20-25 g/L of ferrous iron. The dissolved iron was quickly reduced by partial neutralization with lime and the best settling velocity of the precipitate was obtained with non ionic flocculants. In the iron precipitation as jarosite, temperature, K_2SO_4 concentration and pH of solution were important factors for the process. The clear water obtained has the necessary quality to be recycled to the leaching stage, avoiding the discharge of the residual liquid effluent to environment and favoring the water conservation.

Palabras claves: tratamiento de residuales, ferrocementación de cobre.

INTRODUCCIÓN

A pesar de la introducción de nuevas tecnologías en la hidrometalurgia, la obtención de cobre precipitado mediante ferrocementación con chatarra aún es practicada por la pequeña minería debido a su simplicidad y bajos costos de operación y de inversión. Este proceso se resume en la Figura 1.

El proceso involucra un alto consumo de agua ya que el efluente final de la etapa de ferrocementación contiene altos niveles de ión ferroso (15-25 g/L) y otros iones disueltos, tales como sulfato y metales pesados, y habitualmente no es recirculado al proceso de lixiviación. El manejo de este residuo líquido industrial, generalmente, contempla su vertido a piscinas de evaporación natural, las cuales pocas veces cumplen con el objetivo, ya sea por limitaciones de superficie disponible o por bajas tasas de evaporación en el lugar. Por otro lado, el vertido a cauces naturales provoca efectos ambientales negativos debido a su elevada salinidad, alta demanda química de oxígeno, presencia de metales pesados y ácido sulfúrico remanente. Paralelamente, la elevación del pH a lo largo de la trayectoria del cauce y la presencia de oxígeno provoca oxidación e hidrólisis precipitando compuestos férricos de color amarillo-ocre, que impactan visualmente en la superficie. Un efluente típico presenta la siguiente composición química parcial (Tabla 1):



Lixiviación Ácida:



Cementación:



FIGURA 1.

TABLA 1. Composición parcial de un efluente de descarte

Fe ²⁺ (g/L)	SO ₄ ²⁻ (g/L)	Cu ²⁺ (mg/L)	As (mg/L)	Mn (mg/L)	Mo (mg/L)	Zn (mg/L)	pH
20	51	22	19	735	0,66	337	2,8

La necesidad de economía hídrica, sobre todo en regiones desérticas o semidesérticas, unido a legislaciones ambientales cada vez más estrictas, ha conducido a la necesidad de contar con alternativas de tratamiento de estos residuos líquidos que sean simples, económicas y eficientes, y que permitan desecharlos de acuerdo con la normativa ambiental o recircularlos al proceso (Rubio *et al.*, 1996).

Existen numerosas técnicas disponibles para la eliminación de metales pesados presentes en aguas residuales, tales como la oxidación-precipitación química, electrodiálisis, ósmosis inversa e intercambio iónico (White *et al.*, 1996); sin embargo, la mayoría posee altos costos de capital, operacionales o de mantención.

Considerando que las características del efluente se asimilan a un drenaje ácido de roca (DAR) una de las formas en que se ha enfrentado el problema consiste en neutralizar y oxidar químicamente el efluente a pH 9.5 y luego separar los sólidos precipitados mediante sedimentación (Murdock, 1994). La etapa de oxidación es fundamental puesto que el hierro férrico es más insoluble que en su estado ferroso, lo que favorece su precipitación en función del pH (Sengupta, 1993). Este esquema de tratamiento tiene un costo importante asociado al consumo de agente neutralizante, ya que la cinética de oxidación del ión ferroso por el oxígeno es rápida solo a pH > 8.

En la perspectiva de que el efluente tratado sea recirculado al proceso, este debe ser acondicionado con ácido antes de utilizarlo en la lixiviación. De lo anterior se

infiere que sería ventajoso efectuar la oxidación al estado férrico y su posterior precipitación al pH lo más bajo posible. Lo anterior implica un ahorro, que disminuye así el costo de la neutralización y los de reacondicionamiento ácido.

Es bien conocido el principio de la biohidrometalurgia que utiliza bacterias del tipo *T. ferrooxidans* para acelerar la oxidación de sulfuros metálicos a través de los mecanismos directo e indirecto (Rossi, 1990). Este tipo de bacteria tiene la capacidad de catalizar la cinética de oxidación el ión ferroso por el oxígeno en condiciones de pH 1.5 - 2.5 en varios órdenes de magnitud.

En este contexto, la oxidación del ión ferroso catalizada por bacterias acidófilas ferroxidantes, previo a la precipitación del hierro por neutralización, es una alternativa atractiva ya que podría ser realizada a pH más bajo que el requerido para la oxidación por el oxígeno en el proceso tradicional, con el correspondiente ahorro de reactivo neutralizante.

Si consideramos como objetivo operacional la recirculación del efluente tratado hacia la etapa de lixiviación, los altos contenidos de hierro de las soluciones previamente biooxidadas pueden ser minimizados ya sea mediante neutralización con cal (Murdock *et al.*, 1994) o por tratamiento térmico en condiciones análogas al proceso jarosita (Dutrizac, 1982)

Este trabajo informa los resultados de un estudio a escala de laboratorio sobre la biooxidación del Fe (II) contenido en un efluente proveniente de una planta típica de ferrocementación de cobre en Chile. El estudio también involucra una comparación preliminar entre la precipitación de hierro férrico por neutralización con cal y el proceso de formación de jarosita por tratamiento térmico. De forma complementaria se analiza el comportamiento de la sedimentación de los precipitados férricos en presencia de floculantes. Ensayos previos realizados en la planta metalúrgica señalan que una solución con un máximo de 6 g/L es beneficiosa para su proceso industrial

MATERIALES Y MÉTODOS

Efluente

El efluente estudiado corresponde a una solución acuosa de descarte de una planta de procesamiento de minerales con un contenido de hierro de alrededor de 20 g/L, casi todo al estado ferroso, y con pH que varía entre 2.5 y 3. El ión ferroso es el sustrato oxidable para los microorganismos. Como las características del efluente cambian durante el almacenamiento, cada vez que fue necesario se procesaron muestras recién extraídas de la planta.

Bacterias

En los experimentos de biooxidación se utilizó un cultivo de *Thiobacillus ferrooxidans* sp. aislado en la Uni-

versidad de La Serena a partir de muestras tomadas en el mismo sector de la planta metalúrgica. Los cultivos fueron inicialmente desarrollados en medio MC (0.4 g/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 0.4 g/L $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y 0.4 g/L $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), acidificado con ácido sulfúrico a pH 1.8-2.0, y con sulfato ferroso (5 g/L Fe^{+2}) como sustrato oxidable. Los inóculos bacterianos utilizados en los experimentos se prepararon resuspendiendo en agua acidificada bacterias recolectadas mediante microfiltración desde el sobrenadante de un cultivo previo.

Bioxidación

Los experimentos de bioxidación se realizaron a 30 °C y pH 2.5 (inicial) en matraces Erlenmeyers de 250 mL, incubados en un agitador rotatorio ambiental con control de temperatura y en reactores de vidrio de 2 litros de capacidad introducidos en baño termoregulado. El efluente en todos los experimentos se acondicionó con nutrientes inorgánicos de acuerdo a la composición del medio MC. Cuando fue requerido, el pH inicial fue ajustado con ácido sulfúrico.

El hierro total y el ferroso en solución se determinó mediante dicromatometría (Vogel, 1960) y el contenido hierro (III) en el sistema durante los experimentos se estimó por diferencia entre el hierro total del efluente inicial y el ión ferroso en solución.

La velocidad de oxidación del ión ferroso se calculó como la pendiente del gráfico $[\text{Fe}(\text{III})]$ vs tiempo en la fase de oxidación rápida (Rubio et al., 1995).

Precipitación del hierro por neutralización con $\text{Ca}(\text{OH})_2$

A partir de soluciones completamente bioxidadas se realizaron ensayos de neutralización en reactores de mezcla rápida, y se dosificó una lechada preparada al 10 % (p/v) con cal apagada de 90 % de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. El hierro remanente en solución a los diferentes pH se determinó por dicromatometría en muestras filtradas.

Precipitación del Fe por formación de jarosita potásica

La precipitación del hierro se realizó a partir soluciones totalmente bioxidadas que contenían entre 12.1-12.3 g/L de hierro total disuelto (férrico) y pH inicial 2.4.

Los experimentos de formación de jarosita se realizaron en reactores de vidrio de 1 litro de capacidad, agitados mecánicamente mediante hélice (500 rpm) e introducidos en baño de aceite termostático. Como la jarosita potásica es más estable que sus análogos de cationes monovalentes (Dutrizac, 1982) y usualmente incorpora más impurezas que otra jarositas (Dutrizac, 1984), el reactivo utilizado para la formación de jarosita fue K_2SO_4 .

Se estudió el efecto de la concentración de K_2SO_4 , de la temperatura y del pH en la cinética y extensión de la precipitación del hierro. El progreso de la reacción se monitoreó colectando periódicamente muestras desde los reactores, en las cuales se analizó mediante dicromatometría el hierro total remanente en solución. Los sólidos formados fueron colectados mediante filtración, posteriormente lavados con agua caliente y caracterizados mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica.

Floculación-Sedimentación de sólidos

Los ensayos de floculación fueron realizados mediante el procedimiento convencional de *jar test* (Besra, 1996). Se estudiaron floculantes de tipo no iónico, aniónicos y catiónicos, derivados de la poliacrilamida. Los floculantes se adicionaron como soluciones al 0.1 % p/v, obtenidas a partir de soluciones madre al 0.5 % p/v, preparadas previamente.

Los ensayos de sedimentación se realizaron en probetas graduadas de 1 000 mL de capacidad (35 cm de altura a la marca de 1 000 mL) con suspensiones obtenidas en la etapa de neutralización parcial con cal hasta pH 2.7. En estas condiciones, la suspensiones contenían alrededor de 9 % de sólidos.

Las suspensiones floculadas fueron transferidas a las probetas y después de invertirlas dos veces, se dejaron sedimentar. Se midió el nivel del lodo a intervalos regulares de tiempo y las velocidades de sedimentación se estimaron desde la parte recta de los gráficos altura de lodo vs tiempo.

DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

Efecto catalítico de los microorganismos en la oxidación de ión ferroso.

Para verificar el efecto catalítico de las bacterias sobre la oxidación del ión ferroso se prepararon dos matraces con 200 mL de efluente original (19.9 g/L Fe^{+2} , 19.9 g/L Fe total y pH 2.5) adicionados de nutrientes inorgánicos. Uno de ellos se inoculó con una suspensión de bacterias, dejando el otro sin inocular como referencia. Ambos matraces se incubaron a 30 °C, y se monitoreó periódicamente el ión ferroso remanente.

Los resultados que se presentan en la Figura 2 muestran que en presencia de bacterias, luego de una fase de latencia de 62 h comenzó una rápida oxidación del ión ferroso, en cambio en ausencia de microorganismos, la oxidación resultó escasa. La velocidad de la oxidación biocatalizada fue de 314 mg/L/h, agotándose el sustrato al cabo de 115 h de tratamiento. En el experimento sin bacterias sólo se alcanzó un 31% de oxidación del sustrato, durante el mismo tiempo de incubación.

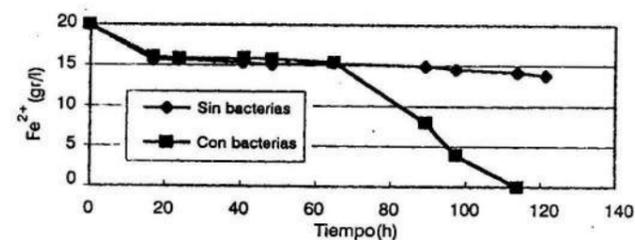


FIGURA 2. Efecto de las bacterias sobre la oxidación de Fe^{+2} en presencia y ausencia de *T. ferrooxidans*.

Efecto de la concentración de ión ferroso en la cinética de bioxidación

A partir del efluente original (pH 2.5) utilizado en el experimento anterior, se prepararon diluciones con agua acidulada a pH 2.5 para obtener soluciones de 15 g/L y 10 g/L de hierro total. Al efluente original y a sus diluciones se le adicionaron nutrientes inorgánicos, se inocularon con un mismo volumen de suspensión de bacterias e incubaron a 30 °C. Periódicamente se monitoreó el pH y el ión ferroso y total en solución.

Los resultados que se ilustran en la Figura 3 mostraron que la concentración de ión ferroso inicial afectó la duración de la fase de latencia resultando más prolongada a mayor concentración. A 20 g/L de hierro inicial la fase de latencia fue de 65 h, en cambio a 10 g/L esta estuvo prácticamente ausente.

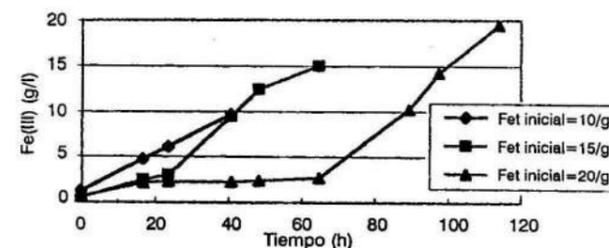


FIGURA 3. Efecto de la concentración inicial de Fe^{+2} en la oxidación a $\text{Fe}(\text{III})$

Si comparamos las fases de oxidación rápida, veremos que las cinéticas de oxidación resultaron más altas a concentraciones de hierro mayores, o sea, superiores a 15 g/L. Las velocidades específicas de oxidación para 10, 15 y 20 g/L de hierro inicial fueron de 310, 385 y 314 mg/L/h, respectivamente.

En estos experimentos el hierro en solución disminuyó progresivamente a medida que transcurrió la oxidación, precipitando entre un 25-30 % como sales férricas (Figura 4). El sólido precipitado se identificó mediante difracción de rayos X y corresponde fundamentalmente a jarosita.

El pH de las soluciones disminuyó en los tres casos hasta valores de alrededor de 2.2, hecho que se atribuye a los fenómenos de hidrólisis del ión férrico, con la

consiguiente formación de productos de baja solubilidad. Lo ocurrido a concentración de 20 g/L de hierro se ilustra en la Figura 5.

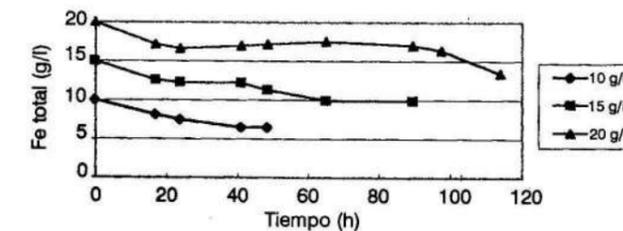


FIGURA 4. Fe total a diferentes concentraciones de Fe^{+2} inicial.

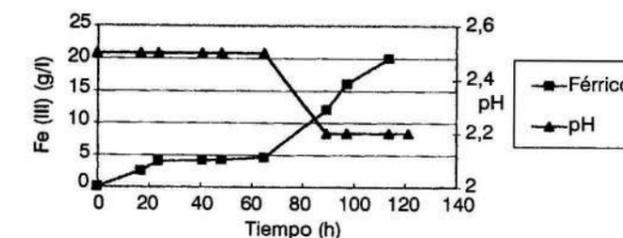


FIGURA 5. Variación de pH durante la oxidación del ión Fe^{+2} a pH inicial 2,5.

Neutralización con lechada de cal

En todos los experimentos de bioxidación realizados con el efluente tal como provino de la planta (alrededor de 20 g/L Fe), la concentración de hierro total disuelto disminuyó en forma más o menos importante debido a la constante hidrólisis del ión férrico, a medida que se oxida el ión ferroso. Sin embargo, los niveles alcanzados (13-16 g/L Fe t disuelto) no cumplen con los requisitos necesarios para la recirculación de agua al proceso (6 g/L) o con la norma para descarga de RILES a cauces naturales (10 mg/L).

Con el objeto de reducir el contenido de hierro en un efluente bioxidado típico (16 g/L Fe^{+3} , pH 2.2), se procedió a realizar una neutralización progresiva utilizando lechada de cal al 10 %. Después de cada adición se midió el pH de la suspensión y se tomó una muestra para la determinación del hierro total remanente en solución.

La precipitación del hierro fue escasa entre los pH 2.2 y 2.6 aumentando bruscamente a pH inmediatamente superiores (Figura 6). De acuerdo con este comportamiento, la concentración de hierro adecuada para la recirculación del efluente, previa separación del sólido, se logró a pH 2.6-2.8. La concentración máxima permitida para su descarte a cauces naturales (10 mg/L) se obtuvo a pH alrededor de 4. Los sólidos precipitados correspondieron fundamentalmente a hidróxidos de hierro (III) y yeso sintético.

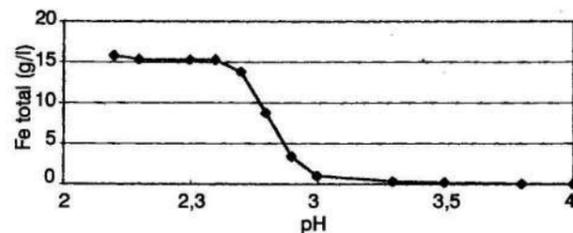


FIGURA 6. Hierro en solución a diferentes pH.

La velocidad de asentamiento del lodo determinada mediante sedimentación en probeta fue de 3.6×10^{-3} cm/s con un líquido sobrenadante muy turbio.

PRECIPITACIÓN DEL Fe POR FORMACIÓN DE JAROSITA POTÁSICA

Precipitación de jarosita a pH iniciales 1.6 y 2.4 (90°C)

El efluente biooxidado utilizado en esta experiencia tenía una concentración de hierro en solución de 12.3 g/L, todo al estado férrico. Presentaba además un pH 2.4 y alrededor de 2 % de sólidos correspondiente a jarositas preformadas en el proceso de biooxidación.

De acuerdo con la fórmula que representa la jarosita potásica ($KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$) la relación hierro : potasio es 3 : 1. Se ignoró la presencia de otros iones monovalentes en el medio (H_3O^+ , Na^+ , NH_4^+), y se aseguró esta relación agregando K_2SO_4 suficiente a 1 L de efluente biooxidado, de acuerdo a su contenido de hierro. El proceso de formación de jarosita se desarrolló a 90 °C y en condiciones iniciales de pH 1.6 (ajustado con H_2SO_4) y pH 2.4 (original).

El experimento se monitoreó mediante análisis de hierro disuelto remanente en muestras colectadas periódicamente y se determinó el pH y % de sólidos resultante al final la reacción (210 min)

Los resultados que se muestran en la Figura 7 establecen que en las condiciones experimentales utilizadas, la mayor cinética y extensión de la precipitación ocurrió pH inicial 2.4. Tomando como referencia el objetivo de obtener soluciones con un máximo de 6 g/L de hierro para recircular al proceso de lixiviación, este valor se alcanzó alrededor de los 22 min de reacción en el caso de pH inicial 2.4 y solo a los 37 min en el caso de pH inicial 1.6.

Los porcentajes de sólidos que se obtuvieron a pH iniciales de 2.4 y 1.6 y después de 210 min fueron de 6.5 % y 5.5 %, respectivamente, corroborando la mayor extensión de la precipitación a pH inicial mayor. En ambos experimentos se detectó una disminución del pH en el transcurso de la reacción, demostrándose la producción de ácido durante la formación de jarosita.

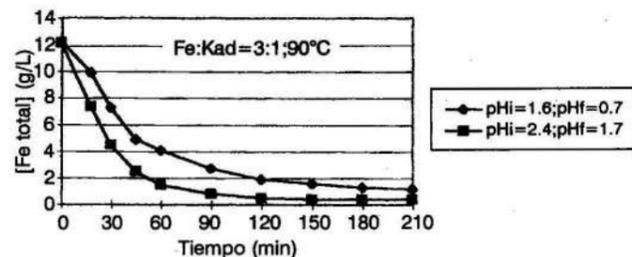


FIGURA 7. Efecto del pH en la precipitación de jarosita

Precipitación de jarosita a 70 °C y 90 °C (pH inicial 2.4)

Estos experimentos se realizaron con un efluente biooxidado similar al anterior (12.1 g/L Fe total en solución) y pH 2.4. Se seleccionaron dos temperaturas para inducir la formación de jarosita, 90 °C y 70 °C. El pH inicial para ambos experimentos fue el mismo del efluente biooxidado (pH 2.4) con adición de K_2SO_4 para una proporción Fe : K adicionado = 3 : 1.

Como se muestra en la Figura 8, la cinética de precipitación de hierro resultó mayor a la temperatura más elevada. La reacción desarrollada a 90 °C permitió obtener un efluente con 6 g/L de hierro en solución alrededor de los 20 min, en cambio, a 70 °C esto se logró luego de 43 min de reacción. Al finalizar los experimentos (210 min), los porcentajes de sólidos obtenidos a 90 °C y 70 °C fueron de 5.5 % 4.5 %, respectivamente. Lo anterior corrobora la mayor extensión de precipitación a temperatura más alta, en las condiciones en que se realizaron los experimentos.

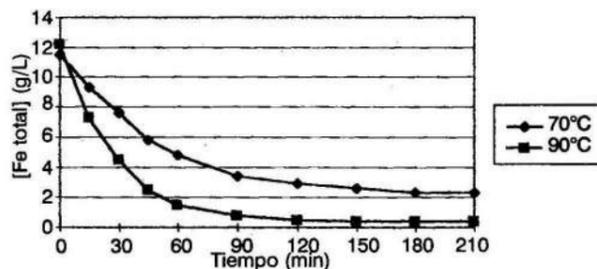


FIGURA 8. Efecto de la T° en la precipitación de jarosita.

Precipitación de jarosita a diferentes concentraciones de K_2SO_4 (pH 2.4, 90 °C.)

Estos experimentos se realizaron con un efluente biooxidado similar a los anteriores y las reacciones de precipitación se realizaron a pH inicial 2.5 y a 90 °C. Se realizó un experimento con adición de K_2SO_4 para dar una relación Fe : K adicionado = 3 : 1 y otro con la mitad de K_2SO_4 anterior. Se desarrolló un tercer experi-

mento sin adición de sulfato de potasio, como referencia.

Los resultados que se representan en la Figura 9 muestran que la mayor cinética y extensión ocurrió a concentración de K_2SO_4 más alta (Fe : K adicionado = 3 : 1). El objetivo de obtener una solución apta para ser recirculada al proceso, se logró alrededor de los 22 min. de reacción para la relación Fe : K adicionado = 3 : 1 y sólo después de 30 min en el caso de relación Fe : K adicionado = 3 : 0.5. También se puede observar que en estos dos experimentos la cinética de precipitación de hierro resultó muy similar hasta los 15 min de reacción, declinando la velocidad levemente después de este tiempo en el caso de menor concentración de K_2SO_4 . En el experimento realizado sin adición de K_2SO_4 , la precipitación fue escasa disminuyendo la concentración hierro disuelto solo hasta 7.8 g/L después de 210 min de reacción.

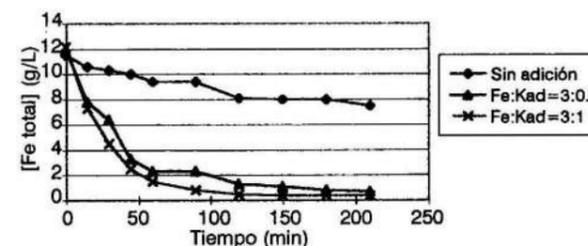


FIGURA 9. Efecto de la adición de K_2SO_4 en la precipitación de jarosita.

Floculación-sedimentación de efluente biooxidado y neutralizado a pH 2.7

En la lenta cinética de sedimentación del lodo formado durante la neutralización con cal (3.6×10^{-3} cm/s), se estudió el efecto de diversos floculantes derivados de poliacrilamida en la velocidad de asentamiento de lodo. Para este efecto se prepararon suspensiones de lodos neutralizando soluciones biooxidadas hasta pH 2.7 con cal. Con cada tipo de floculante se investigó el efecto de diversas dosificaciones en la velocidad de sedimentación. El hierro total disuelto antes de la adición de floculante era alrededor de 5.2 g/L y las suspensiones contenían alrededor de un 9% de sólidos (p/v).

Las pruebas de floculación-sedimentación se realizaron con volúmenes de 1 000 mL en probetas de vidrio de 1 L (35 cm de altura). Los floculantes ensayados en diferentes dosificaciones (5-70 g/m³) se relacionan en la Tabla 2.

TABLA 2.

Catiónicos	No iónicos	Aniónicos
Magnafloc 352	Superfloc 127	Magnafloc E-10
Magnafloc 292	Superfloc 20	Magnafloc 20'7
Magnafloc 140	Magnafloc 351	

De todos los experimentos, los mejores resultados se obtuvieron con los floculantes de tipo no iónicos Superfloc 127 y Magnafloc 351 y el catiónico (débil) M-352, en las dosificaciones que se muestran en la Figura 10.

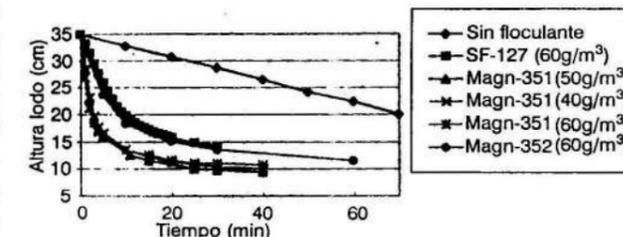


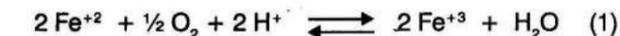
FIGURA 10. Sedimentación de lodos en presencia de floculantes.

Se puede observar en primer término, que el floculante no iónico Magnafloc 351 induce la mayor velocidad de sedimentación en la fase de asentamiento libre, prácticamente independiente de las dosificaciones utilizadas. El punto de compresión en estos casos se estimó alrededor de 4 min. Las alturas de lodo determinadas en el punto de compresión para las dosificaciones de 40, 50 y 60 g/m³ fueron de 17.8 , 17.2 y 16.9 cm respectivamente. A dosificación de 50 g/m³ se observó un comportamiento levemente superior una vez logrado el punto de compresión. A esta dosificación, la velocidad de sedimentación calculada en la fase de asentamiento libre fue de 0.76 cm/seg, valor 219 veces mayor que el obtenido en ausencia de floculante.

DISCUSIÓN

Biooxidación

La mayor cinética de oxidación del ión ferroso en presencia de bacterias (ver Figura 2) permitió demostrar que a pesar del alto contenido de hierro y otros iones en el efluente *T. ferroxidans* sp. es capaz de catalizar la reacción eficientemente. La oxidación catalizada del ión ferroso puede ser representada por la siguiente ecuación (Sengupta, 1993)



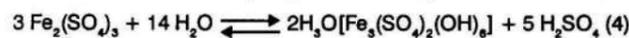
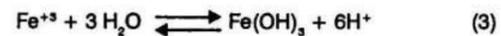
Los experimentos realizados a diferentes niveles de ión ferroso inicial (Figura 3) mostraron que a mayores concentraciones de ión ferroso se prolongó la fase de latencia. A pesar de lo anterior, a concentraciones de 15 y 20 g/L, una vez alcanzada la fase rápida de oxidación (asociada a fase logarítmica de crecimiento bacteriano), la cinética de oxidación se favorece respecto a la encontrada a 10 g/L. La mayor velocidad se obtuvo a 15 g/L de ión ferroso.

A pH < 3.5 y T° constante la cinética de oxidación química del ión ferroso por el oxígeno es independiente del pH y se representa por la ecuación 2 (Sengupta,

1993). En la oxidación biocatalizada, entre otras variables, la utilización del oxígeno también es dependiente de la concentración y de la actividad bacteriana. El hecho de que la cinética de oxidación a 20 g/L de ión ferroso haya resultado menor que a 15 g/L puede ser debido a un efecto inhibitor del sustrato o a la mayor fuerza iónica de la solución en la actividad bacteriana.

$$d \text{Fe}^{+3}/dt = k [\text{Fe}^{+2}] \times [\text{O}_2] \quad (2)$$

En estos experimentos a diferentes concentraciones de ión ferroso también se encontró que el comienzo de la fase de oxidación rápida coincide con la disminución de pH hacia valores menores que 2.5 (Ej: Figura 5, 20 g/L Fe^{+2}). Como la oxidación del Fe^{+2} consume protones (Ec. 1), la disminución del pH hacia valores menores ocurre cuando predominan los fenómenos de hidrólisis del Fe^{+3} y formación de productos de baja solubilidad. Las reacciones fundamentales de la formación de estos productos se representan en las ecuaciones 3 y 4 (Ciriello and Synnot, 1996). Lo anterior se corrobora con la disminución de la concentración de hierro en solución a medida que progresa la oxidación (Figura 4).



Cabe destacar que la precipitación de hierro observada durante la biooxidación, también se ve favorecida por el microambiente de mayor pH que se genera en la superficie bacteriana (Ec. 1), lo que produce un efecto de nucleación para la formación de precipitados, los cuales son difíciles de redissolver (Wiertz et al., 1994). Junto con lo anterior, el incremento de la concentración del ión férrico a medida que progresa la oxidación contribuye a la mantención de la saturación de la solución.

Los experimentos anteriores permitieron establecer que la oxidación del ión ferroso presente en efluente puede realizarse en forma rápida con mínimos costos de neutralización y sin necesidad de dilución.

Precipitación del hierro por neutralización parcial con cal

El objetivo principal de esta parte del trabajo fue obtener un efluente con un menor contenido de hierro disuelto, de modo que pueda recircularse al proceso sin que lo afecte.

Con la curva de neutralización de la solución biooxidada con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Figura 6), se seleccionó un efluente biooxidado y neutralizado a pH 2.7, el cual contiene alrededor de 5.4 g/L de hierro remanente en solución. El uso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ presenta la ventaja de precipitar sulfato junto con el hierro, como se demostró mediante difracción de rayos X. Las reacciones involucradas se pueden representar a través de las ecuaciones 5 y 6 (Sengupta, 1993).



De acuerdo con los resultados, la precipitación del hierro desde las soluciones biooxidadas mediante el proceso de neutralización parcial con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ es una opción técnicamente factible y que debiera considerarse por su simplicidad.

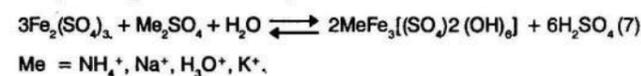
Formación de jarosita

Los resultados obtenidos en los diferentes experimentos de formación de jarosita potásica permitieron establecer que este proceso también es una opción atractiva para minimizar los contenidos de hierro férrico presente en las soluciones obtenidas por biooxidación.

La temperatura, pH y la concentración de K_2SO_4 resultaron de gran relevancia en la cinética y extensión de la precipitación de hierro. Los experimentos realizados sin adición de K_2SO_4 demuestran que el efluente sometido al proceso de jarosita es deficitario en iones requeridos para su formación. No se realizaron estudios de optimización.

Desde el punto de vista metalúrgico, de las condiciones operacionales estudiadas el mejor resultado se obtuvo a pH inicial 2.4, adición de K_2SO_4 (Fe : K adicionado = 3 : 1) y desarrollando el proceso a 90 °C. En este caso, el nivel límite de 6 g/L Fe^{+3} para recircular el efluente tratado requirió solo 22 min de calentamiento. La rápida formación de jarosita posiblemente fue favorecida por la presencia de cristales jarosíticos formados durante la etapa de biooxidación, los cuales actuaron probablemente como agentes de nucleación inicial (Dutrizac, 1996). No se realizaron estudios de optimización ni ensayos con otros iones monovalentes comunes.

La ecuación 7 representa el proceso general de formación de jarosita, el cual es ampliamente utilizado en el manejo del hierro en la industria minero-metalúrgica (Tamargo et al., 1996)



Como se observa en esta ecuación, la reacción genera H_2SO_4 el cual es el reactivo principal para la lixiviación de cobre.

Floculación-sedimentación

Los ensayos de floculación-sedimentación mostraron que el uso de floculantes es muy importante para el proceso de separación de los sólidos formados en la neutralización parcial del efluente biooxidado. Los floculantes no iónicos fueron los que proporcionaron las mejores cinéticas de sedimentación. El más adecuado desde este punto de vista resultó el Magnafloc 351 con dosificación de 50 g/m³ de suspensión.

La velocidad de sedimentación determinada de la pendiente de la curva durante fase anterior al punto de compresión (Figura 9) fue de 0.76 cm/s. De acuerdo con la relación de Talmage $C \times H = C_o \times H_o$

(Wills, 1988), el lodo asentado en 4 min, posee un 18.3 % de sólidos alcanzando un 32 % después de 30 min de sedimentación. Este valor es satisfactorio, ya que en general los sistemas de abatimiento de hierro por procesos similares resultan de menor porcentaje de sólido (Murdock et al., 1944).

Las características del asentamiento del lodo con floculante Magnafloc 351 (50 g/m³) indican que se puede recuperar rápidamente más del 50 % de agua clarificada con un corto tiempo de retención (4 min) y alrededor del 80 % con un tiempo de asentamiento de 40 min. El lodo extraído es susceptible de ser deshidratado mecánicamente antes de ser dispuesto o almacenado, y aumenta la recuperación de agua para su recirculación.

CONCLUSIONES

Como el proceso de lixiviación del cual proviene el efluente estudiado utiliza una solución acuosa ácida (H_2SO_4), ambos métodos propuestos, biooxidación-neutralización parcial y biooxidación-formación de jarosita, ofrecen claras ventajas desde el punto de vista técnico sobre el método químico clásico.

El hecho de que la biooxidación ocurra con su máxima eficiencia a pH cercano al del efluente, la adecuación de este parámetro no sería de gran costo. Por otro lado, el abatimiento del hierro al estado férrico hasta los niveles deseados se obtuvo a pH 2.7-2.8, lo que significa un costo menor en el reacondicionamiento ácido para la recirculación y a la vez, un menor consumo de cal, si se le compara con el proceso en que la oxidación química por oxígeno se realiza a pH > 8.

El proceso con formación de jarosita requiere una mayor temperatura pero corto tiempo de tratamiento, no necesita neutralización y genera ácido durante su formación. Ambos procesos representan una economía hídrica y de reactivos.

Los resultados obtenidos permiten visualizar una potencial aplicación en la industria minera, pero se requiere de estudios adicionales para optimizar las condiciones de operación y evaluar sus costos. Paralelamente es preciso conocer otras características de los productos sólidos formados orientadas a su utilización o a su disposición final.

BIBLIOGRAFÍA

- BESRA, L.; P. SINGH; P. REDDY; D. SENGUPTA y S. BHOUMIK: «Effect of Flocculant on Settling and Filtration of Iron-Ore Sludge», en: *Minerals and Metallurgical Processing*, B (4) :170-174, 1996.
- CIRIELLO, C. y J. SYNNOTT: «The Effect of Process Parameters on the Precipitation of Jarosita», en: *Iron Control and Disposal*, Dutrizac J. and Harris Eds, Montreal, pp. 117-134, 1996.
- DUTRIZAC, J.: «Jarosite-type Compounds and Their Application in Metallurgy Industry», en: K. Osseo-Asare and J.D. Miller (Editors), *Hidrometallurgy Research, Development and Plant Practice*, The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, P.A., pp. 531-551, 1982.
- : «The Behaviour of Impurities During Jarosite Precipitation», en: R.G. Bautista (Editor), *Hidrometallurgical Process Fundamentals*, Plenum Press, New York, pp. 125-169, 1984.
- : «The Effect of Seeding on the Rate of Precipitation of Ammonium Jarosite and Sodium Jarosite», en: *Hidrometallurgy* No. 42, pp. 293-312, 1996.
- MURDOCK, D.; J. FOX y J. BENSLEY: «Treatment of Acid Drainage by the High Density Sludge Process», *COMINCO Eng. Services Ltd.*, Canada, 1994.
- ROSSI, G.: *Biohidrometallurgy*, Mc. Graw Hill, Hamburg, 1990.
- RUBIO, A.; A. GIMENO; F.J. GARCIA; P. GONZÁLEZ y F. LÓPEZ: «Iron Oxidation of Sulfuric Water Pickling Liquor and Crystallization of Ferric and Ammonium Sulfates by *Thiobacillus ferrooxidans*», en: *Biohidrometallurgical Processing*, C. Jeréz y col. eds., Vol. 1. Universidad de Chile, Santiago de Chile, pp. 323-331, 1995.
- RUBIO, J.; I. SCHNEIDER y W. ALIAGA: «New Processes for Heavy Metals Separation from Waste Water Streams in the Mining Industry», en: *Clean Technology for the Mining Industry*, Universidad de Concepción, Chile, pp. 85-97, 1996.
- SENGUPTA, M.: *Environmental impacts of mining*, Lewis Publishers, Boca Raton, USA, pp. 121-165, 1993.
- TAMARGO, F.; F. SAN MARTÍN y M. VALCARCEL: *Iron Control and Disposal*, Dutrizac J. and Harris Eds, Montreal, pp. 93-100, 1996.
- VOGEL, A.: *Química analítica cuantitativa: teoría y práctica*, Buenos Aires, Editorial Kapelusz, Argentina, 1960.
- WHITE, K.; E. BELLINGER y A. CÁRDENAS: «The Use of Constructed Wetlands to Mitigate Metal Pollution from Mining Effluents», en: *Clean Technology for the Mining Industry*, Universidad de Concepción, Chile, pp. 129-139, 1996.
- WIERTZ, J.; Y. GODOY y B. ESCOBAR: «Dissolved Iron Equilibrium in Bacterial Leaching System», en: *Hidrometallurgy '94*, Chapman and Hall, London, pp. 383-393, 1994.
- WILLS, B.A.: *Mineral Processing Technology*, Pergamon Press, 4ta. Edic. New York, pp. 644-683, 1988.