

## REMOCION DE HIERRO COMO JAROSITAS DESDE EFLUENTES E PLANTAS DE FERROCEMENTACION DE COBRE

Hugo F. Maturana, Mario A. Gaete y Juan L. Pinto

Departamento de Ingeniería de Minas - Universidad de La Serena  
Benavente 980. Fax (56)(51) 223350.  
E-mail hmaturan@elqui.cic.userena.cl  
La Serena - Chile

### RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados preliminares sobre la remoción de hierro desde efluentes industriales líquidos de plantas de ferrocementación de cobre, mediante la formación de jarositas  $[AFe_3(SO_4)_2(OH)_6]$ ;  $A = K^+, Na^+, NH_4^+$ . Muestras del efluente tal como es producido en la faena (20-30 g/L  $Fe^{+2} = Fe$  total, pH 2.3-2.5) fueron sometidas a oxidación catalizada por *T. ferrooxidans* y el hierro en su estado férrico fue posteriormente precipitado como jarositas a 90° C. Los iones monovalentes formadores de jarositas usados fueron potasio, sodio o amonio, adicionados en forma de sulfatos. En el caso de formación de jarosita potásica se corroboró que la presencia de cristales de jarosita, previo al tratamiento térmico, actúan como núcleos iniciales, favoreciendo la cinética y extensión de la precipitación. En todos los casos la formación de jarosita ocurrió rápidamente, lo cual permitió obtener una fase acuosa con menor contenido de hierro y de mayor acidez que la inicial, la que podría ser recirculada al proceso de lixiviación ácida.

### INTRODUCCIÓN

La lixiviación ácida de minerales de cobre seguido de ferrocementación es un proceso todavía utilizado, sobretodo por la pequeña minería. Dicho proceso genera un efluente líquido residual ácido, con alto contenido de ion ferroso y otros metales pesados. Considerando aspectos metalúrgicos y ambientales, el manejo de este efluente no es fácil, debido a que las piscinas de evaporación tradicionales en muchos casos no logran cumplir con su objetivo y tampoco es conveniente su recirculación directa al proceso de lixiviación debido a su elevada carga de ion ferroso (10-30 g/L). Por otro lado, las regulaciones ambientales no

permiten su vertido al medioambiente por sus posibles efectos negativos.

Una forma de gestión para la minimización de residuos es la recirculación a los procesos, ya sea para aprovechar la fase hídrica o bien para aprovechar el contenido de especies útiles del residuo. Este concepto, aplicado al proceso lixiviación-ferrocementación significaría una importante economía del recurso hídrico, con la posibilidad de recircular el ácido sulfúrico remanente y recuperar el cobre de la solución de descarte. Por lo anterior, se plantea la necesidad de disponer de métodos de separación del hierro adecuados que permitan un proceso metalúrgico global ambientalmente aceptable.

En trabajos anteriores se ha investigado el abatimiento del hierro mediante el método neutralización-precipitación clásico (Ramírez, 1999). En este método los lodos resultantes son muy voluminosos, de bajo % de sólidos y los sólidos son de dudosa estabilidad química para su disposición.

También se ha investigado la precipitación del hierro mediante neutralización parcial con cal en efluentes en los cuales el ion ferroso ha sido oxidado a férrico en forma previa, mediante catálisis bacteriana (*T. ferrooxidans*) (Maturana y col., 1997; Maturana y col., 1999). En este caso, se ha logrado un importante ahorro de agente neutralizante, ya que la oxidación de hierro se realiza en ambiente ácido, la precipitación se realiza a pH 2.8-3.0 y se requiere menor cantidad de ácido para reacondicionar el efluente para su posterior recirculación a lixiviación.

Otra forma descrita para el control del hierro y de amplia aplicación en la industria metalúrgica del zinc es su precipitación en forma de jarosita (Ciriello et al, 1996; Hage et al, 1996), en la cual su formación se induce adicionando reactivos portadores de los iones monovalentes tales como sulfato de sodio o sulfato de amonio. Por otra parte, dado los grandes volúmenes de jarosita que se acumulan permanentemente en la

industria del zinc, intensa investigación se realiza con el objeto de encontrar aplicaciones para estos residuos (Dutrizac, 1982; López-Delgado et al., 1997; Pelino et al., 1996).

Considerando el diagrama de estabilidad de compuestos de hierro mostrado en la Figura N°1 y las características típicas de un efluente de planta de ferrocementación de cobre (pH ~ 2-3), se observa que las condiciones son propicias para la formación de jarosita, con la condición de tener el hierro al estado férrico.

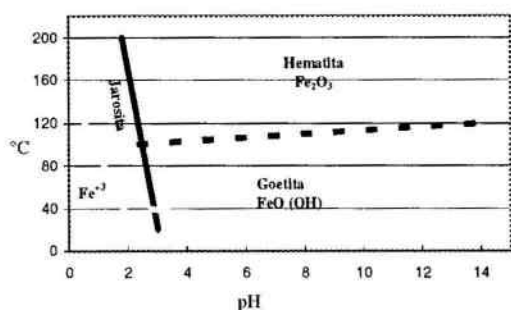


Figura N° 1: Campos de estabilidad de compuestos de hierro

Por otro lado, por estudios metalúrgicos desarrollados en la planta metalúrgica, se ha considerado que una solución de unos 6 g/L  $Fe^{+3}$  puede ser recirculada sin inconvenientes a la etapa de lixiviación, mejorando incluso la recuperación de cobre por la disolución de sulfuros, por efecto del mayor potencial de oxidación.

Teniendo en cuenta lo anterior, en este trabajo se presentan algunos resultados preliminares sobre la remoción de hierro de un efluente de una planta de ferrocementación de cobre, usando sulfato de potasio, sulfato de sodio y sulfato de amonio como inductores de formación de jarositas. Una etapa de gran relevancia en el proceso global es la oxidación previa del ion ferroso mediante catálisis bacteriana (*T. ferrooxidans*).

### MATERIALES Y MÉTODOS.-

**Efluente.-** El efluente estudiado fue proporcionado por una faena de lixiviación-ferrocementación de cobre de la IV Región, Chile, con contenidos variables de hierro y pH. Sus características se describen en la parte experimental.

**Biooxidación.-** La biooxidación de muestras de efluente se realizó en reactores de 2 L con agitación

mecánica, a 30 °C. Las soluciones se acondicionaron con nutrientes (Maturana y col., 1999) y se inocularon con suspensión de *T. ferrooxidans sp.* obtenidas previamente (Ramírez, 1999). Paralelamente se desarrolló un experimento en ausencia de bacterias. El hierro total y el ferroso en solución se determinaron mediante dicromatometría (Vogel, 1960). En algunos experimentos de biooxidación, los sólidos formados se recuperaron por filtración y se caracterizaron mediante difracción de rayos X.

**Precipitación de jarositas.-** Los experimentos de formación de jarositas a partir de efluentes biooxidados se realizaron en reactores de vidrio de 1 litro de capacidad, agitados mecánicamente mediante hélice (800 rpm) y a 90 °C. De acuerdo a la fórmula que representa la jarosita  $[AFe_3(SO_4)_2(OH)_6]$  la relación hierro:metal monovalente es 3:1, esta relación se tomó como base para la adición de sulfato de potasio, sodio o amonio, independiente de la presencia de estos iones en el efluente biooxidado original. Durante los experimentos se determinó el hierro remanente en solución mediante dicromatometría. La disminución del contenido de hierro disuelto fue considerado como indicador de la intensidad de precipitación de jarosita.

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN.-

**Biooxidación.-** En la Figura N° 2 se muestra el comportamiento típico de la oxidación del ion ferroso catalizada por bacterias en un efluente que contenía 20 g/L  $Fe^{+2}$  = Fe total) y pH 2.5. En este caso se observa una fase lag de casi tres días y luego una fase de oxidación rápida con una duración de 115 horas hasta agotarse el sustrato. Una vez iniciada la fase de oxidación rápida, el pH en la solución disminuyó paulatinamente desde 2.5 a 2.2 y el hierro disuelto disminuyó progresivamente a medida que transcurría el tiempo, precipitando entre un 25-30 % del contenido inicial. En ausencia de microorganismos sólo se alcanzó un 30% de oxidación del sustrato, durante el mismo tiempo de incubación. El difractograma de RX (Figura N° 3) del residuo sólido formado en esta etapa permitió establecer que dicho sólido corresponde fundamentalmente a K-jarosita.

De acuerdo a lo anterior, las reacciones involucradas durante la etapa de biooxidación son la oxidación del hierro ferroso y la formación de jarosita, las que se representan con las ecuaciones 1 y 2, respectivamente.

Figura N° 2: Evolución del hierro en solución y pH durante la biooxidación.-

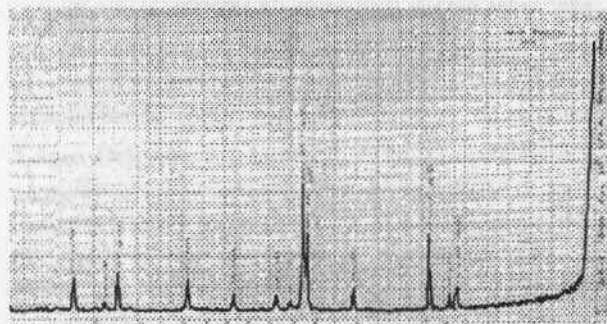
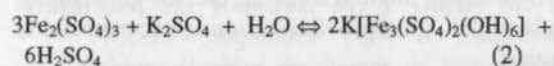


Figura N° 3: Diffractograma de jarosita obtenida en la etapa de biooxidación



La formación de K-jarosita durante el proceso de biooxidación daría cuenta de la precipitación de hierro y de la disminución del pH observada. En todos los experimentos de biooxidación realizados durante la investigación, con diferentes niveles de hierro inicial, el pH final resultó en el rango de 2.0-2.3.

**Formación de K-jarosita a 90°C utilizando sulfato de potasio (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).**- En estos experimentos la formación de jarosita potásica se indujo adicionando sulfato de potasio a soluciones completamente biooxidadas, en proporción molar Fe:K = 3:1.5, respecto al contenido de hierro disuelto. Las soluciones biooxidadas tenían pH 2.2 y la concentración de hierro disuelto era de 12 g/L. Se realizaron dos experimentos en iguales condiciones de t° y de reactivos, pero en uno de ellos, la jarosita preformada durante la biooxidación fue separada previamente mediante filtración.

Los resultados se muestran en la Figura N° 4 en la cual se observa una rápida precipitación de hierro desde la solución. En presencia de cristales de jarosita al inicio del tratamiento térmico, la cinética de precipitación del hierro y la cantidad de jarosita formada fue mayor. En el caso de la formación de jarosita en presencia de sólidos, el efluente residual con 6 g/L de hierro disueltos se obtuvo en alrededor de 12 min de tratamiento, en cambio en ausencia de éstos, se requirió de 27 min para lograr la misma concentración residual. Un tercer experimento sin adición de sulfato de potasio produjo sólo una reducción de 2 -3 % del hierro disuelto, durante el mismo tiempo de tratamiento. En el caso de mayor precipitación, el pH final de la solución fue 1.6.

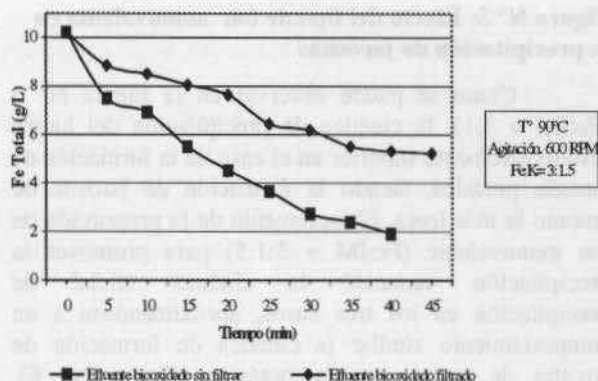
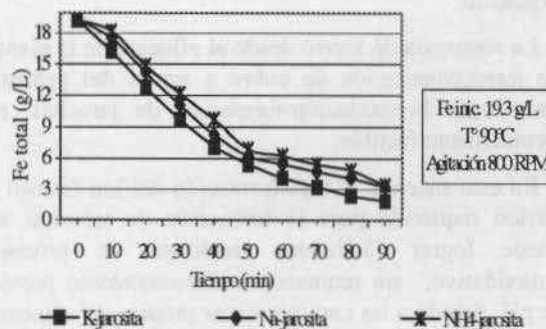


Figura N° 4: Efecto de la presencia inicial de cristales de jarosita en el proceso jarosita

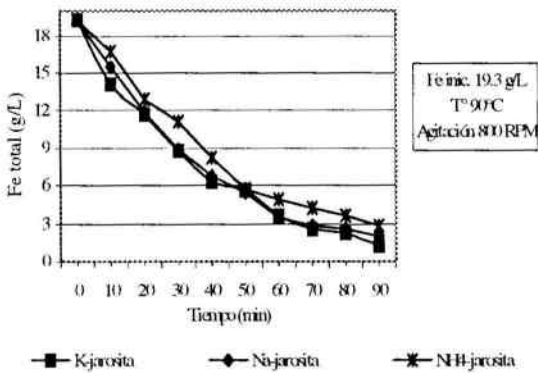
El resultado del efecto de la presencia previa de cristales de jarosita en la formación de nueva jarosita es similar al encontrado por otros autores (Dutrizac, 1996), considerándose entonces que éstos actúan como núcleos en el mecanismo tradicional de cristalización, reemplazando la fase de nucleación inicial. Este mismo comportamiento se ha encontrado en la precipitación con otros elementos monovalentes, lo cual permite establecer que en el proceso de formación de jarositas, la recirculación de cristales para ser usados como "siembra" es un factor importante de considerar.

**Formación de jarositas de diferentes iones monovalentes (IM).**- Como se ha mencionado anteriormente, la precipitación del hierro mediante el proceso jarosita es utilizado ampliamente en la industria del zinc, utilizándose principalmente ion sodio o amonio como especies monovalente. En estos experimentos, la formación de jarosita se indujo introduciendo estos iones en forma de sulfatos. La cantidad adicionada de estos reactivos fue la necesaria para obtener relaciones de Fe: IM = 3:1 y 3:1.5. Las soluciones biooxidadas fueron tratadas sin separar los sólidos preformados y contenían 19.3 g/L de hierro férrico en solución y pH 2.3.



**Figura N° 5: Efecto del tipo de ion monovalente en la precipitación de jarositas**

Como se puede observar en la Figura N° 5 (Fe:IM = 3:1), la cinética de precipitación del hierro resultó levemente superior en el caso de la formación de jarosita potásica, siendo la formación de jarosita de amonio la más lenta. El incremento de la proporción de ion monovalente (Fe:IM = 3:1.5) para promover la precipitación, aumentó la cinética inicial de precipitación en los tres casos, aproximándose a un comportamiento similar la cinética de formación de jarosita de sodio con la potásica (Figura N° 6). Comparando los experimentos de formación de jarosita (Figuras N° 4 y N° 6), los tiempos requeridos para lograr iguales niveles de hierro remanente en solución resultaron proporcionales a la concentración de hierro inicial del efluente. El pH de las soluciones al final de la precipitación fue de 1.4.



**Figura N° 6: Precipitación de Jarositas a relación Fe: IM = 3:1.5**

**CONCLUSIONES**

Los resultados de este trabajo permiten concluir lo siguiente:

- La remoción de hierro desde el efluente de la planta de ferrocementación de cobre a través del proceso combinado biooxidación-formación de jarositas, es técnicamente factible.
- En este sistema, la transformación del ion ferroso a férrico requerida para la formación de jarositas se puede lograr fácilmente mediante un proceso biooxidativo, sin requerir acondicionamiento previo de pH, debido a las características propias del efluente industrial.

- La evolución del pH durante la etapa de biooxidación permite obtener condiciones de acidez adecuadas para la formación de jarosita.
- La precipitación de jarositas a partir del efluente biooxidado se puede promover a 90°C, mediante la adición de cualquiera de los iones monovalentes ensayados.
- En la etapa de formación de jarositas se produce ácido sulfúrico (1.46 Kg H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> /Kg Fe precipitado), el cual puede ser aprovechado en la etapa de lixiviación de mineral, si el licor residual clarificado se recircula al proceso.
- La recirculación de la fase acuosa residual proveniente de la etapa de formación de jarositas favorecería la economía hídrica del proceso y contribuiría a la minimización de efectos ambientales negativos del proceso lixiviación-ferrocementación industrial.

**AGRADECIMIENTOS.-**

Los autores agradecen a la Dirección de Investigación de la Universidad de La Serena (Proyecto DIULS P2-02) y al Programa de Cooperación Científica con Iberoamérica del Ministerio de Educación y Cultura/AECI-ICI, España por el financiamiento otorgado.

**BIBLIOGRAFÍA**

Ciriello, C and Synnot, J. and Pye, J.(1996). The effect of Process Parameters on the precipitation of sodium Jarosite at Kidd. In " An Integrated Jarosite and Sludge Treatment Process. In "Iron Control and Disposal. Proceedings of the Second International Symposium on Iron Control in Hydrometallurgy" (Dutrizac J. and Harris G. Eds.), Ottawa, Canada, 117-134

Dutrizac, J.(1996). "The effect of seeding on the rate of precipitation of ammonium jarosite and sodium jarosite". Hydrometallurgy 42, 293-312.

Dutrizac, J. (1982). "Jarosite-type Compounds and their Application in Metallurgy Industry". In: Hydrometallurgy Research, Development and Plant Practice (K.Osseo-Asare and J.D. Miller Eds), The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, P.A., 531-551.

- Hage, J. and Shuling, R. and van Enk, R. (1996).** An Integrated Jarosite and Sludge Treatment Process. In "Iron Control and Disposal. Proceedings of the Second International Symposium on Iron Control in Hydrometallurgy", (Dutrizac J. and Harris G. Eds.)Ottawa,Canada, 581-593
- López-Delgado, A.; Alguacil, F. And López, F.(1997).** Recovery of iron from bio-oxidized sulphuric pickling waste water by precipitation as basic sulphates. *Hidrometallurgy* 45, pp 97-112.
- Maturana, H; Ramírez, M. y Gaete, M. (1997):** "Reducción del Contenido de Hierro de Efluentes Ferrosos mediante Biooxidación-Sedimentación". XII Congreso Chileno de Ingeniería Sanitaria y Ambiental", RI-1,Octubre, Copiapó, Chile.
- Maturana, H., Ramírez, M. y Gaete, M. (1999).** "Proceso bioquímico para el tratamiento de residuos líquidos de plantas de ferrocementación de cobre". *Revista de Minería y Geología*, vol XVI, N°1, pp 68-75.
- Pelino, M.; Cantalini, C; Abruzzese, C. and Plescia, P (1996).** *Hidrometallurgy* 40, pp 25-35.
- Ramírez, M. (1999).** Minimización de contaminantes y análisis de alternativas de tratamiento de efluentes en la Planta de la Compañía Minera Panulcillo S.A., Ovalle, IV Región, Chile. Tesis Magister, Universidad de La Serena.
- Vogel, A.** "Química Analítica Cuantitativa. Teoría y Práctica". Editorial Kapelusz, Buenos Aires, Argentina. 1960.