

Estrategias de tratamiento y reutilización del agua empleada en circuitos de flotación en busca de operaciones más sustentables y eficientes.

Martha Araceli Elizondo Álvarez¹, Simon Bello Teodoro²

^{1,2}Departamento de Metalurgia Extractiva, Unidad Académica de Ingeniería I, Universidad Autónoma de Zacatecas "Francisco García Salinas". Circuito Marie Curie 1000, Col. Ciudad Argentum, Zacatecas, Zacatecas.

* martha.elizondo@uaz.edu.mx

* simon.bello276@uaz.edu.mx

Código de campo cambiado

RESUMEN

En la actualidad existe una gran preocupación por el desabasto y uso indebido de los recursos hídricos disponibles. Debido a esto, se han legislado normas que obligan a los consumidores a reutilizar el agua de proceso, que anteriormente se desechaba. En esta investigación se estudió el método de precipitación para remover Ca^{2+} y SO_4^{2-} de soluciones sintéticas, así como de efluentes industriales con alto contenido en estos iones para: (1) cumplir con las normas ambientales para su descarga, (2) evitar la depresión inadvertida de galena en el circuito Pb-Cu, así como la activación de esfalerita y (3) evitar la precipitación de cristales de yeso, que deprimen indiscriminadamente las especies minerales de interés (PbS, ZnS, CuFeS_2 , etc.). La remoción se llevó a cabo de manera individual mediante la precipitación de SO_4^{2-} como barita (BaSO_4) o celestita (SrSO_4) y Ca^{2+} como hidroxiapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$). Además, se estudió la precipitación simultánea de ambos iones (SO_4^{2-} y Ca^{2+}) como etringita ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$).

PALABRAS CLAVE: *tratamiento de efluentes; remoción de iones sulfato, precipitación*

ANTECEDENTES

En la actualidad, el agua se ha constituido como un recurso natural cada vez más escaso y se prevé que en las próximas décadas será aún más limitado. El consumo de agua por parte de las operaciones de concentración de sulfuros complejos es sumamente alto, lo cual ocasiona que las fuentes naturales de que hacen uso empiecen a ser sobreexplotadas, en ocasiones de manera irresponsable. Ante ese panorama, algunas compañías reutilizan el recurso hídrico en sus procesos, el cual generalmente se recicla de las presas de jales, derrames de espesadores y unidades de filtración (Johnson, 2003). Sin embargo, las aguas de reciclo comúnmente contienen concentraciones altas de iones naturalmente presentes en los acuíferos (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , CO_3^{2-}) y de iones inherentes al proceso (Ca^{2+} y SO_4^{2-} ; principalmente) que alteran la química del sistema (Bıçak et al., 2012; Bulut and Yenial, 2016).

En el caso de las operaciones de procesamiento de minerales con carencias de agua dulce o fresca, el empleo de fuentes de agua alternativas como el agua reciclada y el agua de mar, son opciones realistas para la flotación de minerales (Jeldres et al., 2017a; Jeldres et al., 2017b; Jeldres et al., 2016; Moreno et al., 2011; Rebolledo et al., 2017). Sin embargo, la variación de la calidad del agua debe considerarse cuidadosamente, ya que la fluctuación en su composición puede cambiar drásticamente el rendimiento de la flotación, y esto normalmente afecta de manera negativa la recuperación de los minerales de interés (Levay and Skinner, 2001; Rao and Finch, 1989; Shengo et al., 2016a, b).

La presencia de calcio en las aguas de operaciones de flotación de minerales sulfuros se debe al uso de óxido de calcio para elevar el pH desde alrededor de 7 (pH del agua fresca), hasta 10 ó 11, así como a la disolución de minerales que contienen calcio (i.e., calcita, dolomita, etc.), cuando están presentes en el mineral. Por su parte, la presencia de sulfato se debe a la oxidación natural del sulfuro de los minerales (Sánchez-Andrea et al., 2014), debido al oxígeno atmosférico en contacto con la suspensión durante la molienda, acondicionamiento, flotación y espesamiento, como se muestra en la Ecuación 1 (Mamelkina et al., 2017). Además, también se debe al metabisulfito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) que comúnmente se agrega como depresor de la ganga sulfurosa (i.e., pirita y pirrotita) (Grano et al., 1995). La Tabla 1 presenta las concentraciones de sulfato de las aguas de proceso de diversas operaciones mineras alrededor del mundo (Fernando et al., 2018), en la que se observa que la mayoría alcanza la concentración de saturación. Además, todas se encuentran muy por encima del límite permitido por los estándares de la WHO o la US EPA, el cual es menor de 250 mg/L (Fernando et al., 2018).



Tabla 1. Concentraciones de sulfato de las aguas de proceso de diversas operaciones mineras (Fernando et al., 2018).

Localization	Type of mine	Sulphate concentration (mg/L)	Reference
Harmony mine, South Africa	Gold	4800	Motaung et al. (2008)
Abandoned mine Guanajuato, Mexico	Silver	3567	Angel et al. (2014)
Mine site in Pennsylvania, USA (after lime treatment)	Coal	773	Hong et al. (2014)
Copper Mine, China	Copper	3000	Bai et al. (2013)
Carnoule's mine, France (inactive)	Lead-Zinc	2000-7500	Giloteaux et al. (2013)
Landau Colliery, South Africa	Coal	2650	Maree et al. (2004)
Chessy Mines, France	Copper	5000	Foucher et al. (2001)
Nickel Rim Mine Site, Canada	Nickel	2400-4600	Benner et al. (1997)
Avoca Mines, Ireland	Copper	10579	Gray (1996)

Existe evidencia, tanto industrial como de laboratorio, que muestra que la presencia de Ca^{2+} y SO_4^{2-} en las aguas de flotación de sulfuros, causa efectos adversos en los circuitos del proceso (Grano et al., 1997; Ikumapayi et al., 2012a; Ikumapayi et al., 2012b; Ikumapayi and Rao, 2015; Lascelles et al., 2003; Liu and Zhang, 2000; Piantadosi and Smart, 2002; Shahverdi et al., 2018). Estudios en nuestros laboratorios han mostrado que el Ca^{2+} activa a la esfalerita (ZnS) en el circuito de plomo, en la que debe de permanecer en los hundidos (Dávila-Pulido et al., 2015); mientras que el SO_4^{2-} deprime a la galena (PbS) en el circuito Pb-Cu (Elizondo-Álvarez et al., 2017). Además, la presencia simultánea de ambos iones a concentraciones por encima de 0.016 mol/L origina la precipitación de cristales de yeso, los cuales deprimen indiscriminadamente las especies minerales de interés (PbS , ZnS , CuFeS_2 , etc.) (Dávila-Pulido and Uribe-Salas, 2014). Cabe mencionar que los mecanismos de interacción entre algunos sulfuros y los iones calcio y sulfato han sido estudiados por diversos investigadores (Elizondo-Álvarez et al., 2017; Flores-Álvarez et al., 2017; October et al., 2020; Sui et al., 1998).

Los fenómenos descritos anteriormente dan como resultado una disminución en las recuperaciones de los valores metálicos y en las leyes de los concentrados finales. Con el objeto de disminuir su efecto adverso sobre la flotación, se han desarrollado varias estrategias para eliminar el calcio y el sulfato del agua de proceso. En esta investigación se estudió el método de precipitación para remover Ca^{2+} y SO_4^{2-} de soluciones sintéticas, así como de efluentes industriales con alto contenido en estos iones para: (1) cumplir con las normas ambientales para su descarga, (2) evitar la depresión inadvertida de galena en el circuito Pb-Cu, así como la activación de esfalerita y (3) evitar la precipitación de cristales de yeso, que deprimen indiscriminadamente las especies minerales de interés (PbS , ZnS , CuFeS_2 , etc.).

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Materiales

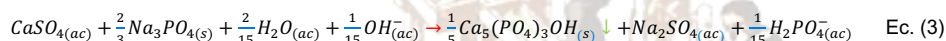
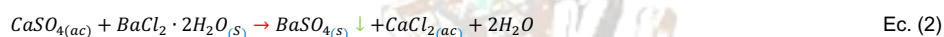
La solución sintética usada en este trabajo (solución saturada de sulfato de calcio 0.016 mol/L en equilibrio con yeso) se preparó usando sulfato de calcio dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Los reactantes que se usaron para tratar la solución sintética fueron cloruro de bario ($\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y fosfato de sodio (Na_3PO_4). Asimismo,

se evaluó la remoción simultánea de calcio y sulfato del agua sintética empleando hidróxido de aluminio (Al(OH)₃).

Por su parte, los reactantes que se usaron para la remoción de iones sulfato de un efluente industrial, proveniente de una planta ubicada en Perú, fueron cloruro de bario (BaCl₂·H₂O) y cloruro de estroncio (SrCl₂·6H₂O). Asimismo, se evaluó la remoción simultánea de calcio y sulfato del efluente empleando hidróxido de aluminio (Al(OH)₃).

Pruebas de remoción individual de calcio y sulfato a partir de agua sintética

Las mediciones de remoción de calcio y sulfato se llevaron a cabo en un vaso de precipitado que contenía 1 L de la solución sintética de CaSO₄·2H₂O (0.016 mol/L), a las condiciones de temperatura y pH de interés. La remoción de sulfato y calcio en la forma de precipitados de barita (BaSO₄) o hidroxiapatita (Ca₅(PO₄)₃OH) se llevó a cabo en dos etapas: En la primera se adicionó la cantidad estequiométrica de uno de los reactantes BaCl₂·2H₂O o Na₃PO₄ a la solución saturada; después de una hora bajo agitación rigurosa los sólidos precipitados se filtraron y secaron. En la segunda etapa, se adicionó el segundo reactante (BaCl₂·2H₂O o Na₃PO₄) a la solución filtrada y, después de una hora, la solución fue filtrada y los sólidos fueron secados a temperatura ambiente. Los tratamientos se llevaron a cabo de acuerdo con las siguientes reacciones:

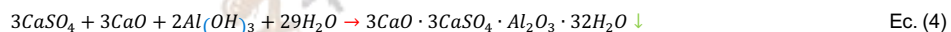


Las soluciones filtradas fueron analizadas mediante turbidimetría para determinar la concentración de sulfato remanente, mientras que la concentración de calcio residual se determinó mediante absorción atómica. Los sólidos fueron caracterizados mediante difracción de rayos X para asegurar la identidad de los precipitados obtenidos, y analizados mediante espectroscopia de emisión por plasma (ICP) con el propósito de determinar su contenido de calcio y fósforo.

Pruebas de remoción simultánea de calcio y sulfato a partir de agua sintética

Las mediciones de remoción simultánea de calcio y sulfato del agua sintética se llevaron a cabo en un reactor que contenía 1 L de la solución sintética de CaSO₄·2H₂O (0.016 mol/L). El reactor está equipado con un electrodo selectivo de iones de calcio (9720BNWP Thermo-Scientific) para monitorear la actividad del calcio, una sonda para medir la conductividad eléctrica de la solución (016010 Orion), un electrodo de pH y un termómetro. Los experimentos se llevaron a cabo a 25 °C. Para determinar la concentración de iones calcio se utilizó la técnica de titulación con EDTA, descrita por la norma ASTM D511-14, mientras que para determinar la concentración de iones sulfato se utilizó la técnica de turbidimetría, correspondiente a la norma ASTM D516-02.

En el tratamiento de remoción simultánea de iones calcio y sulfato, inicialmente se adiciona un agente alcalinizante (e.g., óxido de calcio) para obtener el medio alcalino y posteriormente se adiciona hidróxido de aluminio como fuente de iones aluminato (AlO_2^-), los cuales son necesarios para producir etringita, de acuerdo con la Ec. 4. Cabe mencionar que los reactantes fueron añadidos en un 20 % de exceso de la cantidad estequiométrica (1.05 g/L de CaO y 0.97 g/L de $Al(OH)_3$).



Al finalizar el tratamiento, el producto sólido de la reacción química ocurrida fue filtrado, secado y analizado por difracción de rayos X (DRX). Las soluciones filtradas fueron analizadas químicamente para determinar la concentración de iones calcio y sulfato residuales.

Pruebas de remoción individual de sulfato a partir de un efluente industrial

Los procesos de precipitación química a partir del efluente industrial se realizaron en el arreglo experimental que se describe a continuación. Este consiste en un reactor de 1.3 L de capacidad nominal, el cual se cargó con 1 L del efluente por prueba, con funcionamiento en batch y abierto a la atmósfera, añadiendo el reactante en una sola adición ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$ o $SrCl_2 \cdot 6H_2O$). La medición del pH y la conductividad se realizó mediante electrodos (Thermo Scientific) sumergidos en la solución durante todo el experimento. La Figura 1 muestra el arreglo experimental empleado. Por su parte, las ecuaciones 5 y 6 presentan las reacciones efectuadas.

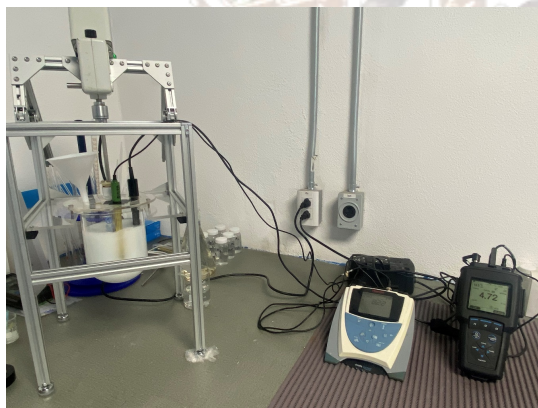


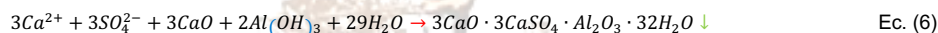
Figura 1. Arreglo experimental para las pruebas de precipitación química del efluente industrial.



Durante el tratamiento de precipitación, se tomaron muestras de la solución a diferentes tiempos (estos variaron para cada reactivo) para evaluar la cinética de reacción; estas muestras se filtraron inmediatamente para detener la reacción de precipitación empleando filtros de membrana de 2.5 µm y cuantificar el sulfato en la solución mediante turbidimetría (norma ASTM D516-02). Al finalizar cada experimento, se filtró la solución usando una bomba de vacío para recuperar los sólidos formados. Estos últimos fueron caracterizados mediante difracción de rayos X.

Pruebas de remoción simultánea de calcio y sulfato a partir de un efluente industrial

Antes de describir la metodología con el $Al(OH)_3$, es importante definir la relación estequiométrica necesaria para la formación de etringita ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$), esta relación quedará definida mediante la siguiente reacción:



De acuerdo con la Ec. 6, para tratar un litro de una solución que contiene 2198 mg/L de SO_4^{2-} , será necesaria una adición de 1.2812 g de CaO y 1.1892 g de $Al(OH)_3$ para obtener como producto final 9.5 g de etringita. Las adiciones estequiométricas mencionadas anteriormente están calculadas considerando la formación exclusiva de etringita.

Las mediciones de remoción simultánea de calcio y sulfato del efluente industrial se llevaron a cabo en un reactor de 1.3 L de capacidad, el cual se cargó con 1 L del efluente por prueba, con funcionamiento en batch y abierto a la atmósfera. De acuerdo con la estequiometría de formación de la etringita presentada en la Ec., se diseñó una serie de experimentos agregando la cantidad estequiométrica y cantidades superiores a ésta de ambos reactivos.

Durante el tratamiento de precipitación, se tomaron muestras de la solución a diferentes tiempos (1, 2, 3 y 4 horas) para evaluar la cinética de reacción; estas muestras se filtraron inmediatamente para detener la reacción de precipitación empleando filtros de membrana de 2.5 µm y cuantificar el sulfato en la solución mediante turbidimetría (norma ASTM D516-02). Al finalizar cada experimento, se filtró la solución usando una bomba de vacío para recuperar los sólidos formados. Estos últimos fueron caracterizados mediante difracción de rayos X.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Composición del agua sintética y del efluente industrial

La Tabla 2 presenta la composición del agua sintética ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 0.016 mol/L) y del efluente proveniente de una planta ubicada en Perú, las cuales se emplearon en los diferentes experimentos. En la tabla se observa que los iones sulfato y calcio son los componentes principales del efluente industrial, los cuales están en concentraciones superiores que en el agua sintética.

Tabla 2. Composición de las muestras de agua empleadas en los diferentes experimentos.

Tipo de muestra	Concentración, mg/L						
	SO ₄ ²⁻	Ca	Mg	Sr	Na	K	Li
Agua sintética	1,536	641	--	--	--	--	--
Efluente industrial	2,198	665	18.5	7.1	197.9	14.13	1.16

Pruebas de remoción individual de calcio y sulfato a partir de agua sintética

La Tabla 3 presenta la concentración inicial de calcio y sulfato del agua sintética, así como la concentración remanente de los mismos después del tratamiento químico bajo las distintas condiciones estudiadas. En la tabla se observa que independientemente del orden y modo de adición de los reactantes, así como de la temperatura y pH empleados, la concentración de sulfato remanente es inferior a 5 mg/L, lo cual confirma la remoción efectiva del ion SO₄²⁻ en todas las pruebas.

La menor concentración de calcio remanente (<0.10 mg/L) se obtuvo en la Prueba 2, la cual consistió en tratar la solución saturada de pH 11.5 a 60 °C empleando primero BaCl₂·2H₂O y después Na₃PO₄ como reactantes; obsérvese que al emplear los mismos reactantes y mismo pH, a valores de temperatura de 35° y 25°, la concentración de calcio residual aumenta a 3.8 y 5.5 mg/L, respectivamente. Dicha concentración residual se incrementa aún más (28 mg/L) al emplear los mismos reactantes, pero valores menores de temperatura y pH (25°C y pH 7.5).

Tabla 3. Concentración inicial de calcio y sulfato de la solución saturada (0.016 mol/L CaSO₄·2H₂O) y concentración residual después del tratamiento químico bajo las condiciones de interés.

No. prueba	Concentración inicial (mg/L)		Condiciones experimentales					Concentración residual (mg/L)	
	Ca	SO ₄	T (°C)	pH	Adiciones (g)		Orden de adición de reactantes	Ca	SO ₄
					BaCl ₂ ·2H ₂ O	Na ₃ PO ₄			
1	641	1536	35	11.6	3.9	1.6	(1) Na ₃ PO ₄ * (2) BaCl ₂ *	3.8	<5
2	641	1536	60	11.6	3.9	1.6	(1) Na ₃ PO ₄ (sin dosificar) (2) BaCl ₂ *	<0.10	<5
3	641	1536	25	7.5	3.9	1.6	(1) Na ₃ PO ₄ (sin dosificar) (2) BaCl ₂ *	28	<5
4	641	1536	25	11.6	3.9	1.6	simultáneamente (sin dosificar)	23	<5
5	641	1536	25	11.6	3.9	1.6	(1) Na ₃ PO ₄ ** (2) BaCl ₂ *	5.5	<5

Nota *Reactante dosificado en 5 adiciones acumulativas ** Reactante dosificado en 10 adiciones acumulativas

Caracterización de los precipitados mediante DRX

De acuerdo con los resultados mostrados y discutidos anteriormente, los precipitados de la Prueba 2 fueron seleccionados para ser caracterizados mediante difracción de rayos X (DRX). Los difractogramas obtenidos se muestran en la Figura 2. Los picos característicos obtenidos corresponden a la barita e hidroxiapatita,

que se identifican con el patrón de difracción 01-080-0512 y 00-024-0033, respectivamente. Cabe señalar que no se identificó ninguna otra fase, lo que indica que los precipitados obtenidos son prácticamente puros. Es importante hacer notar que, a diferencia de la barita, con la hidroxiapatita se observan picos muy amplios, lo cual indica que existe presencia de fases amorfas y que la estructura es poco cristalina.

Cabe señalar que estos resultados dan la pauta para explorar diferentes condiciones experimentales que permitan la obtención de una hidroxiapatita sin especies amorfas. Esto probablemente atendiendo el crecimiento de las partículas, mediante el control de las adiciones de reactivos, así como un posterior tratamiento térmico a diversas temperaturas.

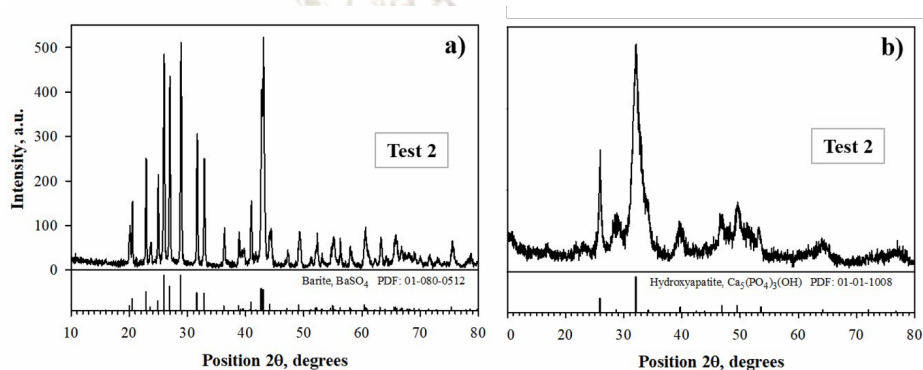


Figura 2. Patrones de difracción de rayos X de precipitados obtenidos en la Prueba 2: a) Barita y b) hidroxiapatita.

Pruebas de remoción simultánea de calcio y sulfato a partir de agua sintética

La Figura 3 muestra la remoción del calcio del agua sintética en función del tiempo, cuando es tratada con el hidróxido de aluminio. En la figura se observa que la velocidad de remoción de calcio parece ser proporcional a la concentración de calcio, después de 20 minutos de tratamiento hasta el final de la prueba. Al terminar el experimento, el pH de la solución registrado fue de 11.56, alcanzado a los 150 min. Las concentraciones de calcio y sulfato residual fueron de 130 y 175 mg/L, respectivamente. Estas concentraciones caen dentro de los límites fijados para el agua potable por las normas internacionales (NOM-127-SSA1, 1994; USEPA, 2018); además, dichos valores de concentración no afectan significativamente el rendimiento de la flotación de la mayoría de las especies de sulfuro de interés económico.

Resulta interesante observar que la concentración de sulfato residual es mayor que la de calcio. Este comportamiento puede deberse a que existen reacciones paralelas a la precipitación de etringita, como la formación de calcita (debido a la absorción de dióxido de carbono atmosférico), que consume calcio, pero

no sulfato, reduciendo así la fuerza impulsora de la precipitación de etringita (es decir, el consumo de sulfato).

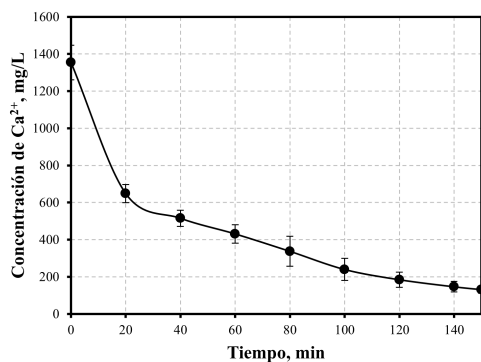


Figura 3. Concentración de calcio en función del tiempo del tratamiento de una solución sintética de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.016 mol/L), con una adición de 1.05 g/L de CaO y 0.97 g/L de $\text{Al}(\text{OH})_3$, pH final de 11.56.

Caracterización de los precipitados mediante DRX

Los precipitados fueron caracterizados mediante difracción de rayos X (DRX). El difractograma obtenido se muestra en la Figura 4 en donde se observa la evidente formación de etringita cuando se utiliza hidróxido de aluminio para tratar la solución sintética. Asimismo, se observa que parte del calcio fue consumido por el ion carbonato presente en la solución debido a la absorción de CO_2 atmosférico, lo que provoca la precipitación de calcita.

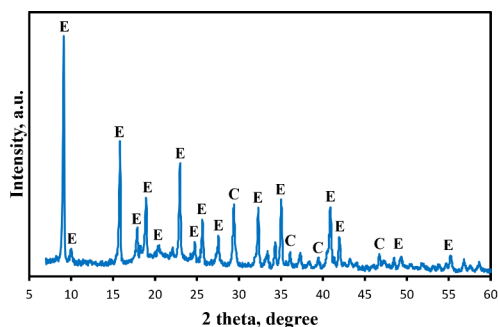


Figura 4. Espectro de difracción de rayos X de los sólidos producidos en el tratamiento de una solución sintética de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.016 mol/L), con una adición de 1.05 g/L de CaO y 0.97 g/L de $\text{Al}(\text{OH})_3$. E: etringita y C: calcita.

Pruebas de remoción individual de sulfato a partir de un efluente industrial

De acuerdo con la estequiometría de formación de BaSO_4 presentada en la Ec.5, la cual indica que se requiere una adición de 5.5891 g de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, se diseñó una serie de experimentos agregando la cantidad estequiométrica, -10% y -20% de la cantidad estequiométrica. Los resultados se presentan en la **Error! No se encuentra el origen de la referencia.a**, en donde se observa que la reacción transcurre rápidamente, ya que la mayor disminución en la concentración de sulfato se observa durante los primeros 5 minutos, en todos los casos. Además, se observa que cuando se agrega la cantidad estequiométrica, la concentración de sulfato disminuye abruptamente, alcanzando una concentración alrededor de 2 mg/L a los 5 minutos; esta concentración mínima se mantiene prácticamente constante hasta los 20 minutos de la experimentación. Estos resultados corresponden a una remoción de sulfato del 99.9%. Cuando la adición de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se realiza con 10% menos de la cantidad estequiométrica, la disminución en la concentración de sulfato alcanza 109 mg/L a los 20 minutos se alcanza una concentración de 109 mg/L de sulfato. Finalmente, con 20% menos de la cantidad estequiométrica de reactivo, la concentración de sulfato remanente es de 302 mg/L a los 20 minutos.

La Figura 5b muestra la variación del pH en función del tiempo durante los experimentos. Resulta importante hacer notar que en los primeros minutos se presenta una disminución abrupta del pH en todos los casos. Cuando se realiza la adición estequiométrica de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, el pH desciende de 9.5 a 8.17 a los dos minutos, posteriormente continúa disminuyendo de una manera más lenta hasta alcanzar un valor de 7.8 al finalizar el experimento. Cuando se realiza la adición de 10% menos del valor estequiométrico, el pH baja a 8.42 a los 4 minutos y, a diferencia de la adición estequiométrica, ya no continúa disminuyendo. El mismo comportamiento se observa con 20% menos del valor estequiométrico, en el cual la disminución de pH fue de 9.5 a 8.54.

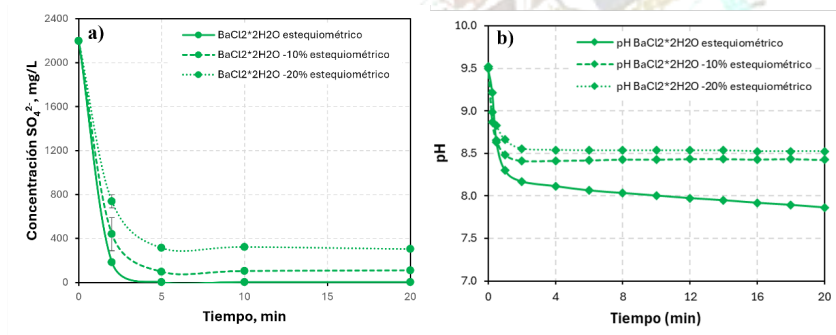


Figura 5. a) Concentración de SO_4^{2-} en función del tiempo y b) pH en función del tiempo; empleando diferentes cantidades de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ para precipitarlo en forma de BaSO_4 .

Por otra parte, de acuerdo con la estequiometría de formación de SrSO_4 presentada en la Ec.6, la cual indica que se requiere una adición de 6.1003 g de $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, se diseñó una serie de experimentos para conocer la remoción de sulfato empleando diferentes relaciones estequiométricas. Los resultados se presentan en la Figura 6a, en donde se observa que la concentración de sulfato disminuye suavemente conforme transcurre el tiempo cuando se añade la cantidad estequiométrica de $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, por lo que se decidió incrementar el tiempo de reacción, alcanzando una concentración de 301 mg/L a los 10 minutos; posteriormente la disminución de sulfato transcurre lentamente, alcanzando un valor de 237 mg/L a los 30 minutos, lo que corresponde a una remoción de sulfato del 89.18%. Para el caso de -5% de la cantidad estequiométrica se midió una concentración de sulfato de 367 mg/L a los 10 minutos, y de 281 a los 30 minutos. Por otra parte, para una adición de -7.5% de $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, se encontró una concentración de sulfato de 392 mg/L a los 10 minutos y de 333 mg/L a los 30 minutos.

Además, se encontró que ocurre una disminución en el pH de la solución (Figura 6b). Esta disminución en el pH es muy pronunciada durante los primeros 2 minutos de reacción. Para el caso de la adición estequiométrica, el pH va de 9.53 a 8.38 durante los primeros 2 minutos; la disminución en el pH continúa, aunque muy lentamente, hasta alcanzar 8.15 a los 30 minutos, valor ligeramente más alcalino que al emplear $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como reactante (pH final 7.89). Este mismo comportamiento se replica, en menor magnitud, para una adición de -5% y -7.5% del estequiométrico, midiéndose valores de 8.21 y 8.51, respectivamente, a los 30 minutos.

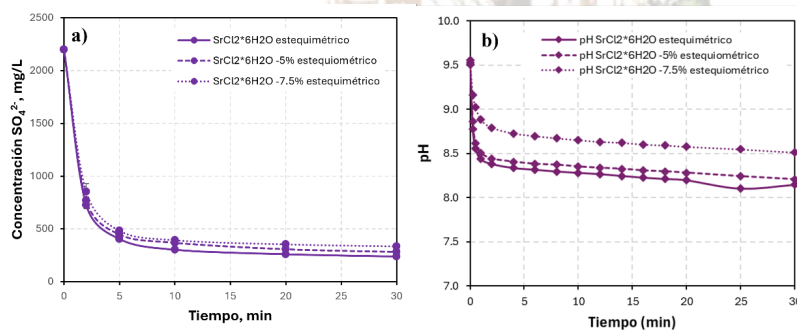


Figura 6. a) Concentración de SO_4^{2-} en función del tiempo y b) pH en función del tiempo; empleando diferentes cantidades de $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para precipitarlo en forma de SrSO_4 .

Caracterización de los precipitados mediante DRX

Los precipitados fueron caracterizados mediante difracción de rayos X (DRX). Los difractogramas obtenidos se muestran en la Figura 7. Los picos característicos obtenidos corresponden a la barita y

celestita, que se identifican con el patrón de difracción 01-001-1229 y 00-044-0375, respectivamente. Cabe señalar que no se identificó ninguna otra fase, lo que indica que los precipitados obtenidos son prácticamente puros.

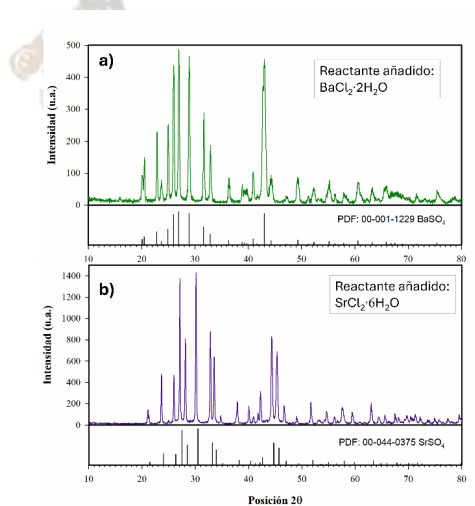


Figura 7. Difractogramas de los sólidos precipitados: a) BaSO₄ y b) SrSO₄.

Resulta importante mencionar que los precipitados obtenidos como subproductos podrían brindar un valor económico adicional al proceso, por mencionar, el BaSO₄ presenta aplicaciones industriales en la industria del petróleo y el gas al utilizarse como agente de peso en fluidos de perforación. Por su parte, en el área de la construcción, el BaSO₄ puede utilizarse como un aditivo para mejorar las propiedades del cemento y reducir su permeabilidad.

Pruebas de remoción simultánea de calcio y sulfato a partir de un efluente industrial

De acuerdo con la Ec. 6, para tratar un litro de una solución que contiene 2198 mg/L de SO₄²⁻, será necesaria una adición de 1.2812 g de CaO y 1.1892 g de Al(OH)₃ para obtener como producto etringita. Las adiciones estequiométricas mencionadas anteriormente están calculadas considerando la formación exclusiva de etringita. Se diseñaron una serie de experimentos agregando la cantidad estequiométrica de ambos reactivos. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 8 donde se puede observar que la disminución en la concentración de sulfato es pequeña, al pasar de 2198 mg/L a 1062 mg/L a las 4 horas del tratamiento. Estos resultados corresponden a una remoción de sulfato del 51.6 %.

Con el objetivo de promover la remoción del sulfato, se aumentó la adición de los reactantes CaO y $\text{Al}(\text{OH})_3$ a +40% y +30% de la cantidad estequiométrica, respectivamente. Se encontró que bajo estas condiciones la disminución en la concentración de sulfato aumento, al pasar de 2198 mg/L a 777 mg/L a las 4 horas del tratamiento. Estos resultados corresponden a una remoción de sulfato del 64.6 %. Finalmente, se aumentó la adición de los reactantes CaO y $\text{Al}(\text{OH})_3$ a +120% y +90% de la cantidad estequiométrica, respectivamente. Se encontró que la disminución en la concentración de sulfato aumento, al pasar de 2198 mg/L a 290 mg/L a las 4 horas del tratamiento. Estos resultados corresponden a una remoción de sulfato del 86.8 %.

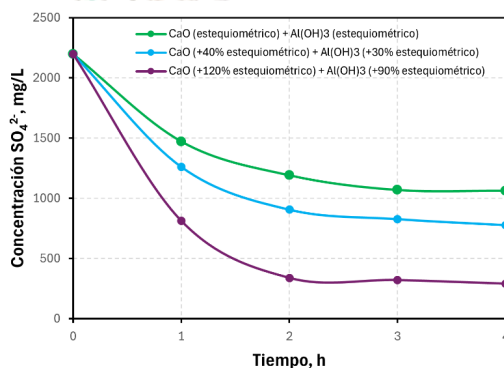


Figura 8. Concentración de SO_4^{2-} en función del tiempo empleando diferentes cantidades de CaO y $\text{Al}(\text{OH})_3$ para precipitarlo en forma de etringita ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaSO}_4\cdot32\text{H}_2\text{O}$).

Caracterización de los precipitados mediante DRX

Los precipitados obtenidos en la prueba donde se evaluaron las cantidades estequiométricas fueron caracterizados mediante difracción de rayos X (DRX). El difractograma obtenido se muestran en la Figura 9 en donde se observa la evidente formación de etringita. De manera similar a como ocurre con el agua sintética, se observa que parte del calcio fue consumido por el ion carbonato presente en la solución debido a la absorción de CO_2 atmosférico, lo que provoca la precipitación de calcita.

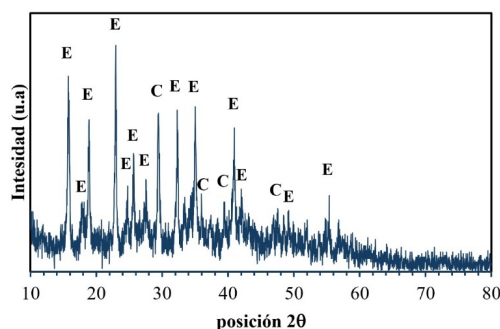


Figura 9. Espectro de difracción de rayos X de los sólidos producidos en el tratamiento de un efluente industrial con una adición de 1.2812 g/L de CaO y 1.1892 g/L de Al(OH)₃. E: etringita y C: calcita.

CONCLUSIONES

El tratamiento químico de la solución sintética a 60 °C, pH 11.5 y tratadas con 3.9 g/L de BaCl₂·2H₂O y 1.6 g/L de Na₃PO₄, promueve la precipitación de sulfato de bario e hidroxiapatita con concentraciones residuales inferiores a 0.10 y 5 mg/L de calcio y sulfato, respectivamente.

Los iones calcio y el sulfato de la solución sintética fueron removidos simultáneamente en forma de etringita (3CaO·Al₂O₃·3CaSO₄·32H₂O) con la adición de 1.05 g/L de CaO y 0.97 g/L de Al(OH)₃ amorfo. Se lograron eliminaciones de 83% de calcio y 91% de sulfato con un tiempo de reacción de 150 min.

La mejor eficiencia en la remoción de sulfato del efluente industrial la proporciona el cloruro de bario dihidratado. La adición estequiométrica permite reducir la concentración de sulfato a 2 mg/L en 20 minutos.

La remoción simultánea de iones calcio y sulfato del efluente industrial mediante la adición de CaO y Al(OH)₃ mostró que se requieren tiempos más largos respecto a cuando se usó el agua sintética. Además, la adición estequiométrica de ambos reactantes logró la remoción de sulfato del 51.3% con un tiempo de reacción de 4 horas, mientras que la adición de 120% de exceso de CaO y 90 % de exceso de Al(OH)₃ logró la remoción de sulfato del 83.8%.

Los precipitados obtenidos como subproductos podrían brindar un valor económico adicional al proceso, por mencionar, el BaSO₄ presenta aplicaciones industriales en la industria del petróleo y el gas al utilizarse como agente de peso en fluidos de perforación. Por su parte, en el área de la construcción, el BaSO₄ puede utilizarse como un aditivo para mejorar las propiedades del cemento y reducir su permeabilidad. Por otro lado, la etringita se usa como material adsorbente de contaminantes como el arsénico.

Se espera que la industria de procesamiento de minerales adopte el tratamiento químico de manera más decidida debido a su simplicidad y naturaleza económica.

REFERENCIAS

- Angel, P., Carreño Aguilera, G., Nava, J., Martínez, M.T., Ortiz, J., Removal of arsenic and sulfates from an abandoned mine drainage by electrocoagulation. Influence of hydrodynamic and current density. *International Journal of Electrochemical Science*, 2014, **9**, 710-719.
- Bai, H., Kang, Y., Quan, H., Han, Y., Sun, J., Feng, Y., Treatment of acid mine drainage by sulfate reducing bacteria with iron in bench scale runs. *Bioresource Technology*, 2013, **128**, 818-822.
- Benner, S.G., Blowes, D.W., Ptacek, C.J., A full-scale porous reactive wall for prevention of acid mine drainage. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 1997, **17(4)**, 99-107.
- Bıçak, Ö., Ekmekçi, Z., Can, M., Öztürk, Y., The effect of water chemistry on froth stability and surface chemistry of the flotation of a Cu-Zn sulfide ore. *International Journal of Mineral Processing*, 2012, **102-103**, 32-37.
- Bulut, G., Yenial, Ü., Effects of major ions in recycled water on sulfide minerals flotation. *Minerals & Metallurgical Processing*, 2016, **33(3)**, 137-143.
- Dávila-Pulido, G.I., Uribe-Salas, A., Effect of calcium, sulphate and gypsum on copper-activated and non-activated sphalerite surface properties. *Minerals Engineering*, 2014, **55**, 147-153.
- Dávila-Pulido, G.I., Uribe-Salas, A., Álvarez-Silva, M., López-Saucedo, F., The role of calcium in xanthate adsorption onto sphalerite. *Minerals Engineering*, 2015, **71**, 113-119.
- Elizondo-Álvarez, M.A., Flores-Álvarez, J.M., Dávila-Pulido, G.I., Uribe-Salas, A., Interaction mechanism between galena and calcium and sulfate ions. *Minerals Engineering*, 2017, **111**, 116-123.
- Fernando, W.A.M., Ilankoon, I.M.S.K., Syed, T.H., Yellishetty, M., Challenges and opportunities in the removal of sulphate ions in contaminated mine water: A review. *Minerals Engineering*, 2018, **117**, 74-90.
- Flores-Álvarez, J.M., Elizondo-Álvarez, M.A., Dávila-Pulido, G.I., Guerrero-Flores, A.D., Uribe-Salas, A., Electrochemical behavior of galena in the presence of calcium and sulfate ions. *Minerals Engineering*, 2017, **111**, 158-166.
- Foucher, S., Battaglia-Brunet, F., Ignatiadis, I., Morin, D., Treatment by sulfate reducing bacteria of Chessy acid mine drainage and metal recovery. *Chemical Engineering Science*, 2001, **56**, 1639-1645.
- Giloteaux, L., Duran, R., Casiot, C., Bruneel, O., Elbaz-Poulichet, F., Goñi-Urriza, M., Three-year survey of sulfate-reducing bacteria community structure in Carnoulès acid mine drainage (France), highly contaminated by arsenic. *FEMS Microbiology Ecology*, 2013, **83(3)**, 724-737.
- Grano, S.R., Lauder, D.W., Johnson, N.W., Ralston, J., An investigation of Galena recovery problems in the Hilton concentrator of Mount Isa Mines Limited, Australia. *Minerals Engineering*, 1997, **10(10)**, 1139-1163.
- Grano, S.R., Wong, P.L.M., Skinner, W., Johnson, N.W., Ralston, J., 1995. Detection and control of calcium sulfate precipitation In the lead circuit of the hilton concentrator of Mount Isa Mines Limited, Australia. *Society for Mining, Metallurgy & Exploration*.
- Gray, N.F., Field assessment of acid mine drainage contamination in surface and ground water. *Environmental Geology*, 1996, **27(4)**, 358-361.
- Hong, S., Cannon, F.S., Hou, P., Byrne, T., Nieto-Delgado, C., Sulfate removal from acid mine drainage using polypyrrole-grafted granular activated carbon. *Carbon*, 2014, **73**, 51-60.

Ikumapayi, F., Makitalo, M., Johansson, B., Rao, K., Recycling process water in sulfide flotation, Part A: Effect of calcium and sulfate on sphalerite recovery. *Minerals and Metallurgical Processing*, 2012a, **29**, 183-191.

Ikumapayi, F., Makitalo, M., Johansson, B., Rao, K.H., Recycling of process water in sulphide flotation: Effect of calcium and sulphate ions on flotation of galena. *Minerals Engineering*, 2012b, **39**, 77-88.

Ikumapayi, F., Rao, K.H., Recycling Process Water in Complex Sulfide Ore Flotation: Effect of Calcium and Sulfate on Sulfide Minerals Recovery. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2015, **36(1)**, 45-64.

Jeldres, R.I., Arancibia-Bravo, M.P., Reyes, A., Aguirre, C.E., Cortes, L., Cisternas, L.A., The impact of seawater with calcium and magnesium removal for the flotation of copper-molybdenum sulphide ores. *Minerals Engineering*, 2017a, **109**, 10-13.

Jeldres, R.I., Calisaya, D., Cisternas, L.A., An improved flotation test method and pyrite depression by an organic reagent during flotation in seawater. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 2017b, **117**, 499-504.

Jeldres, R.I., Forbes, L., Cisternas, L.A., Effect of Seawater on Sulfide Ore Flotation: A Review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2016, **37(6)**, 369-384.

Johnson, N.W., 2003. Issues in maximization of recycling of water in a mineral processing plant, In *Proceedings of Water in Mining*, pp. 239-245.

Lascelles, D., Finch, J.A., Sui, C., Depressant Action of Ca and Mg on Flotation of Cu Activated Sphalerite. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 2003, **42(2)**, 133-140.

Levay, G.S.R.S.C., Skinner, W.M., The impact of water quality on flotation performance. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 2001, **101(2)**, 69-75.

Liu, Q., Zhang, Y., Effect of calcium ions and citric acid on the flotation separation of chalcopyrite from galena using dextrin. *Minerals Engineering*, 2000, **13(13)**, 1405-1416.

Mamelkina, M.A., Cotillas, S., Lacasa, E., Sáez, C., Tuunila, R., Sillanpää, M., Häkkinen, A., Rodrigo, M.A., Removal of sulfate from mining waters by electrocoagulation. *Separation and Purification Technology*, 2017, **182**, 87-93.

Maree, J.P., Hlabela, P., Nengovhela, R., Geldenhuys, A.J., Mbhele, N., Nevhuladzi, T., Waanders, F.B., Treatment of Mine Water for Sulphate and Metal Removal Using Barium Sulphide. *Mine Water and the Environment*, 2004, **23(4)**, 195-203.

Moreno, P.A., Aral, H., Cuevas, J., Monardes, A., Adaro, M., Norgate, T., Bruckard, W., The use of seawater as process water at Las Luces copper-molybdenum beneficiation plant in Taltal (Chile). *Minerals Engineering*, 2011, **24(8)**, 852-858.

Motaung, S., Maree, J., De Beer, M., Bologo, L., Theron, D., Baloyi, J., Recovery of drinking water and by-products from gold mine effluents. *International Journal of Water Resources Development*, 2008, **24(3)**, 433-450.

NOM-127-SSA1, 1994. Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.

October, L.L., Corin, K.C., Manono, M.S., Schreithofer, N., Wiese, J.G., A fundamental study considering specific ion effects on the attachment of sulfide minerals to air bubbles. *Minerals Engineering*, 2020, **151**, 106313.

Piantadosi, C., Smart, R.S.C., Statistical comparison of hydrophobic and hydrophilic species on galena and pyrite particles in flotation concentrates and tails from TOF-SIMS evidence. *International Journal of Mineral Processing*, 2002, **64(1)**, 43-54.

Rao, S.R., Finch, J.A., A review of water re-use in flotation. *Minerals Engineering*, 1989, **2(1)**, 65-85.

Rebolledo, E., Laskowski, J.S., Gutierrez, L., Castro, S., Use of dispersants in flotation of molybdenite in seawater. *Minerals Engineering*, 2017, **100**, 71-74.

Sánchez-Andrea, I., Sanz, J.L., Bijmans, M.F.M., Stams, A.J.M., Sulfate reduction at low pH to remediate acid mine drainage. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, **269**, 98-109.

Shahverdi, M.R., Khodadadi Darban, A., Abdollahy, M., Yamini, Y., Investigation of effect of sulfate ion on xanthate consumption in galena flotation based on thermodynamic diagrams. *Journal of Mining and Environment*, 2018, **9(4)**, 1035-1048.

Shengo, L.M., Gaydardzhiev, S., Kalenga, N.M., Effects of process water recycling during flotation of copper and cobalt oxidised ores from Luiswishi deposit in the Democratic Republic of Congo. *Desalination and Water Treatment*, 2016a, **57(33)**, 15326-15342.

Shengo, L.M., Gaydardzhiev, S., Kalenga, N.M., Malachite and heterogenite behavior during the locked-cycle recycling of process water in flotation of copper-cobalt oxide ores. *International Journal of Mineral*

Processing, 2016b, **157**, 152-162.

Sui, C., Rashchi, F., Xu, Z., Kim, J., Nasset, J.E., Finch, J.A., Interactions in the sphalerite $\text{Ca-SO}_4\text{-CO}_3$ systems. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1998, **137(1)**, 69-77.

USEPA, 2018. 2018 Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories Tables, ed. Agency, U.S.E.P.

