

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 606 346**

51 Int. Cl.:

C02F 3/08 (2006.01)
C02F 3/10 (2006.01)
C02F 3/34 (2006.01)
C02F 1/66 (2006.01)
C02F 103/10 (2006.01)
C02F 103/16 (2006.01)
C02F 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.10.2009 PCT/FI2009/050822**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **22.04.2010 WO10043764**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.10.2009 E 09756533 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.09.2016 EP 2349936**

54 Título: **Proceso para extraer hierro de una solución acuosa ácida**

30 Prioridad:

13.10.2008 FI 20085962

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.03.2017

73 Titular/es:

**TALVIVAARAN KAIVOSOSAKEHTIÖ OYJ
(100.0%)
Ahventie 4 B 47
02170 Espoo, FI**

72 Inventor/es:

**NURMI, PAULIINA;
KAKSONEN, ANNA y
PUHAKKA, JAAKKO**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 606 346 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso para extraer hierro de una solución acuosa ácida

Campo de la invención

5 La invención se relaciona con un proceso para extraer y precipitar hierro de una solución acuosa, y particularmente con procesos hidrometalúrgicos. La invención se relaciona además con un aparato para ejecutar dicha extracción de hierro.

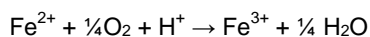
Fundamento de la invención

10 El hierro juega un papel esencial en los procesos hidrometalúrgicos donde se solubilizan minerales de sulfuro tales como pirita y calcopirita. Siendo inherentemente de frecuente y abundancia ocurrencia, el hierro está presente siempre en depósitos minerales junto con metales valiosos, y típicamente será retirado durante el procesamiento hidrometalúrgico y en el tratamiento de los drenajes ácidos de minas al ambiente.

El hierro disuelto es retirado comúnmente por ejemplo mediante precipitación química. Se sabe remover el hierro disuelto como hidróxido mediante precipitación, usando cal o caliza, dando como resultado sin embargo un considerable problema de residuo de yeso.

15 Otra alternativa es usar el retiro biológico de hierro. El retiro combinado biológico y químico de hierro puede ser usado para reducir costos causados por sustancias químicas y la cantidad de residuo producido.

20 En el retiro microbiológico de hierro, se usan bacterias que oxidan compuestos de hierro y azufre, en donde dichas bacterias están presentes de manera inherente en asociación con los minerales. Las bacterias que tienen actividad en la lixiviación biológica crecen típicamente en el intervalo ácido de pH de 1 a 3, y adquieren su energía mediante oxidación de compuestos de hierro o azufre inorgánico. El carbón necesario para el crecimiento bacteriano se deriva del dióxido de carbono atmosférico. Sobre la base de la temperatura del crecimiento óptimo, las bacterias pueden clasificarse en bacterias mesofílicas, 25 a 40°C, tales como Acidithiobacillus ferrooxidans, y bacterias termofílicas, 45 a 50°C, tales como Acidomicrobium ferrooxidans, y Archaea termofílico, 70 a 85°C. En la biolixiviación de minerales de sulfuro, las bacterias pueden oxidar los sulfuros metálicos usando iones férricos que ellas producen:



30 Además, el hierro férrico (Fe^{3+}) producido por los microbios actúa en la solución como un agente oxidante, contribuyendo así a la disolución química de metales desde los respectivos minerales. En esta reacción, el hierro férrico será reducido para dar nuevamente hierro ferroso (Fe^{2+}), el cual puede ser oxidado nuevamente por los microbios para dar la forma férrica. Después de la disolución, es preferible retirar el hierro férrico del líquido de lixiviación, y así del proceso, por ejemplo mediante precipitación como hidróxido, jarosita, o goetita. De otro modo por ejemplo la precipitación de jarosita sobre los minerales durante la biolixiviación de minerales de sulfuro puede prevenir el contacto bacteriano con la superficie mineral, y limitar así la reacción y transferencia de masa durante la oxidación.

35 En la práctica, el retiro biológico de hierro se ha convertido en un proceso complicado e incluso ineficiente, particularmente a escala industrial. Un problema típico es una concentración de hierro demasiado alta, haciendo necesario diluir la solución que es tratada, dando como resultado elevados volúmenes que deben ser procesados, u obstrucción del aparato por el hierro que va a ser separado, dando como resultado una oxidación ineficiente.

40 Típicamente, en los aparatos disponibles las tasas de oxidación son demasiado bajas, la precipitación es desfavorable, o las capacidades o métodos usados aquí son simplemente demasiado modestos para operaciones y uso de escala industrial.

45 A partir del resumen del documento JP62282698 se conoce un proceso para tratamiento de agua residual, donde dentro de un tanque de oxidación se introducen hierro ferroso y bacterias oxidantes del hierro, seguido por la adición de carbonato de calcio, para el ajuste de pH en el intervalo de 2.0-4.4. El proceso es ayudado por agitación con aire o por medios mecánicos. De este modo, el hierro ferroso es oxidado para dar hierro férrico, el cual es precipitado a continuación como hidróxido férrico, con carbonato de calcio. Después de la precipitación, se pasa el líquido sobrante a un tanque de clarificación donde se concentra el precipitado. Este precipitado concentrado es circulado junto con el crecimiento bacteriano que está unido a él, y se retorna al tanque de oxidación el carbonato de calcio que no reaccionó.

50 Se conoce el retiro biológico de hierro desde el líquido de lixiviación hidrometalúrgico, usando un reactor agitado en

lote (documento de la India no. 1427/DEL/2004 disponible por solicitud en la Oficina India de Patentes). Al mismo tiempo se oxida el hierro en el líquido de lixiviación y se precipita en presencia de Thiobacillus ferrooxidans al pH de 2.5 a 2.9, y a la temperatura de 30 a 35°C, dando como resultado la oxidación de sulfato ferroso hasta sulfato férrico, y precipitación del mismo en el tanque de mezcla. Después de ello, sedimentan los compuestos de jarosita producidos durante la precipitación y se separan mediante métodos conocidos de separación. Las bacterias usadas son circuladas junto con la totalidad del líquido, y la precipitación que tiene lugar en el tanque, también en las paredes del mismo, da como resultado una necesidad de eliminación de las paredes del tanque del producto precipitado.

El documento WO 99/01383 presenta un proceso para la oxidación de iones ferrosos en agua cruda ácida diluida para dar iones férricos, seguida por precipitación química para dar una pasta de hidróxido férrico, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, mediante el aumento del pH a un valor suficientemente alto en el mismo paso el proceso. Para la precipitación eficiente de hidróxido de férrico, el valor del pH debería ser por lo menos 3, preferiblemente más de 5. También es posible llevar a cabo la reacción en un lecho fluidizado usando fluidización con un flujo de gas, en presencia de carbonato de calcio para neutralizar la solución acuosa ácida. La cantidad de iones ferrosos en la solución de alimentación es de hasta 5 g/l, preferiblemente menor a 4 g/l. Cualquier sulfato en la solución de alimentación es precipitado con carbonato de calcio desde la solución para dar yeso. El procesamiento del precipitado de hidróxido, que tiene pobre sedimentación es complicado, y además, se requiere también un floculante para la precipitación del mismo. Tales precipitados tienden a obstruir los aparatos del proceso. Es un requerimiento para el proceso un contenido de materia sólida de por lo menos 5 g/l, preferiblemente 50 a 200 g/l. El tamaño de partícula de la materia sólida debería ser inferior a 0.5 mm. En el proceso, se circula el precipitado sedimentado hasta el inicio del proceso. Los microbios son separados fácilmente de la superficie de la materia portadora, mediante burbujas de gas que contiene oxígeno, alimentado directamente al paso del proceso donde están presentes los microbios.

El documento WO 02/072486 divulga un reactor de lecho fluidizado que tiene una porción de lecho fluidizado y una porción de precipitación combinadas en la misma construcción del aparato, donde son llevados al tiempo así de manera conjunta en el mismo reactor todos los procesos, la oxidación biológica, la precipitación química y la sedimentación física. El agua residual es introducida dentro del reactor de lecho fluidizado/precipitación operado continuamente, sin embargo no se presentan ejemplos de la composición de dicha agua residual. El lecho fluidizado es fluidizado por medio de una corriente circulante de gas, es decir aire. Se menciona en la publicación que los microbios presentes en la reacción pueden ser unos que oxidan hierro, sin embargo no se mencionan las concentraciones más altas posibles de hierro ferroso en la solución de alimentación. En el caso en que la solución de alimentación contenga hierro, será precipitado en el reactor para dar hidróxido u óxido férrico, seguido por la sedimentación de dicho precipitado en el fondo del reactor, es decir la porción de precipitación donde él será retirado. Hay una zona entre la porción de lecho fluidizado y la porción del fondo donde las partículas portadoras del lecho fluidizado se mezclan parcialmente con la pasta de hidróxido férrico que está sedimentando. Dado que el mismo reactor comprende tanto la oxidación biológica como la precipitación (y la zona intermedia), no es posible optimizar el proceso respecto a ninguna de las etapas individuales. El elevado valor de pH usado, incluso tan alto como 12, resulta en una elevada demanda de sustancias químicas de precipitación. Además, la circulación de gas que contiene oxígeno en el lecho fluidizado no es favorable para la actividad de la masa microbiana.

El artículo de Omura, T. et al., Biological oxidation of ferrous iron in high acid mine drainage by fluidized bed reactor, Wat. Sci. Tech., Kyoto 1991, páginas 1447-1456, presenta cálculos que pueden ser aplicados para la realización de un modelo de la oxidación de hierro ferroso presente en aguas de drenaje de minas ácidas, para dar hierro férrico en un reactor de lecho fluidizado que contiene la bacteria Acidithiobacillus ferrooxidans sobre soporte de IRA-938. El lecho fluidizado que tiene microbios es fluidizado con aire. De acuerdo con la publicación, se obtuvo una oxidación de 90% a una rata de flujo de 0.75 a 4.5 l/h, y a una concentración de hierro ferroso de 1 g/l. En el proceso, la separación de la solución y el precipitado es llevada a cabo en un lecho fluidizado, dando así un precipitado de hidróxido férrico que permanece en el lecho fluidizado. Debido a obstrucciones causadas por el hidróxido férrico, tiene que ajustarse el pH a un valor por debajo de 2, incluso aunque en teoría la precipitación debería comenzar solamente a un pH de más de 2.5. Como el pH era mayor a 2 en el experimento ejecutado en la publicación, se encontró que el hidróxido férrico precipitaba inmediatamente sobre la superficie del soporte, y el experimento tuvo que ser interrumpido. No se describió la circulación de la solución en el sistema reactor.

J.A. Puhakka et al. "High-Rate Fluidized-Bed Ferric Sulphate Generation for hydrometallurgical Applications" en Advanced Materials Research vols. 20-21 (2007), páginas 54-57 divulga elevadas ratas de oxidación de hierro, por encima de $26 \text{ kgm}^{-3}\text{h}^{-1}$, obtenidas en un reactor de lecho fluidizado usando cultivo de Leptospirillum ferriphilum. Soluciones de lixiviación de montón simulado incluyendo sulfato ferroso pudieron ser oxidadas a pH por debajo de 1. Se encontró que el desempeño del reactor de lecho fluidizado descendía cuando el pH aumentaba. La precipitación de jarosita sobre los soportes de carbón activado dentro del reactor jugó un papel importante en la retención de biomasa en el lecho fluidizado. Se divulgó un aparato que consiste en un reactor de lecho fluidizado, unidad de aireación, y posiblemente un tanque de decantación.

T. van der Meer et al. "Effect of fluidized-bed carrier material on biological ferric sulphate generation" en Minerals Engineering vol. 20 (2007), páginas 782-792 utiliza un aparato mencionado en Puhakka et al. y divulgan experimentos y resultados más detallados sobre diferentes materiales portadores.

5 P., H.-M. Kinnunen et al. "High-rate ferric sulphate generation by a Leptospirillum ferriphilum-dominated biofilm and the role of jarosite in biomass retainment in a fluidized-bed reactor" vol. 85 (2004), páginas 697-705 utiliza un aparato mencionado en Puhakka et al. y discuten más detalle el papel de los precipitados de jarosita acumulados en la parte superior del material portador de biomasa de carbón activado dentro del reactor de lecho fluidizado, el cual mejora la retención de biomasa.

10 El propósito es un retiro rápido y eficiente de hierro a escala industrial, de soluciones acuosas ácidas que contienen iones ferrosos, mediante el proceso de la invención.

Además, el proceso de la invención permite la eliminación de los problemas técnicos asociados con procesos de gran escala descritos anteriormente.

Breve descripción de la invención

15 La presente invención se relaciona con un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, para el retiro de hierro de solución ácida acuosa que contiene iones ferrosos.

La invención se relaciona además con un aparato de acuerdo con la reivindicación 11 para ejecutar dicho proceso.

20 Se encontró que el contenido de hierro de una solución ácida rica en hierro ferroso de un proceso hidrometalúrgico, por ejemplo del lixiviado biológico en montón, puede ser reducido rápida y eficientemente pasando la solución a través de un aparato de tratamiento, que comprende un lecho fluidizado y un concentrador. La solución que va a ser tratada, que contiene hierro ferroso es primero oxidada biológicamente en un reactor de lecho fluidizado separado, para obtener hierro férrico, seguido por la introducción de la solución de hierro férrico en un concentrador donde precipita el compuesto de hierro férrico y puede así ser retirado del aparato, como materia sólida.

25 Con el proceso y aparatos de la invención, puede alcanzarse un retiro muy rápido y eficiente de hierro, elevada capacidad de precipitación y propiedades superiores del precipitado. Además, el proceso usado es flexible y aplicable para soluciones con propiedades muy diferentes. Usando este proceso, adicionalmente al hierro, pueden retirarse también sulfatos, de soluciones tales como aguas residuales. En la invención, la oxidación de hierro por microbios y la precipitación de hierro oxidado son operaciones unitarias separadas que pueden ser optimizadas separadamente sin compromisos. En el proceso de la invención, los microorganismos que oxidan hierro están unidos a la superficie del material soporte, logrando así concentraciones de biomasa considerablemente más altas y de acuerdo con ello mayores tasas de oxidación de hierro, que anteriormente. Además, con el proceso de la invención pueden tratarse aguas residuales que contienen cantidades considerablemente mayores de hierro, en comparación con aguas que podrían ser tratadas con procesos descritos en la técnica previa.

35 El proceso de la presente invención es considerablemente más eficiente que el proceso descrito por ejemplo en el documento JP62282698. Con el proceso de la invención pueden tratarse aguas residuales que contienen cantidades significativamente mayores de hierro, tales como 15 g de Fe^{2+}/l o mayores, mientras con el proceso descrito en el documento JP62282698 pudo tratarse agua residual que contenía hierro no mayor a 0.120 g de Fe^{2+}/l . Una ventaja del proceso de la invención es también que el hierro no precipita como hidróxido, por ejemplo en la forma de $Fe(OH)_3$, el cual es amorfo y está distribuido muy finamente, haciendo muy difícil la separación del mismo de una solución. En el proceso de la invención, no se requiere agitación mecánica en la operación unitaria biológica.

45 El proceso de la presente invención es considerablemente más eficiente y puede ser aplicado más ampliamente que el proceso descrito por ejemplo en el documento de patente india no. 1427/DEL/2004. La solución que va a ser tratada puede ser introducida dentro del reactor a una mayor velocidad, y las concentraciones de hierro ferroso en la solución de alimentación pueden ser significativamente mayores. Adicionalmente, los intervalos de temperatura y pH, en los cuales puede ser ejecutado el proceso de la invención, son más amplios. La bacteria utilizada en la invención, tal como Leptospirillum ferriphilum, tolera concentraciones férricas considerablemente más altas que, por ejemplo, la bacteria Acidithiobacillus ferrooxidans. Una mayor eficiencia en la eliminación de hierro es una ventaja adicional del proceso de la invención.

La Figura 1 muestra esquemáticamente un aparato de tratamiento de la invención.

50 La Figura 2 muestra la variación en la rata de oxidación de iones ferrosos y eficiencia de oxidación durante una etapa experimental (Ejemplo 1).

La Figura 3 muestra la variación en la rata de oxidación de iones ferrosos y la eficiencia de oxidación durante una

etapa experimental (Ejemplo 2).

La Figura 4 muestra la rata de oxidación de iones ferrosos, y eficiencias de oxidación después de ajustar el pH de la solución, corriente abajo del lecho fluidizado a un valor entre 2.5 y 3.5 (KOH), y un valor entre 3.2 y 2.8 (CaCO₃).

5 La Figura 5 muestra la variación en la cantidad de hierro precipitado y eficiencia de precipitación durante una etapa experimental (Ejemplo 1).

La Figura 6 muestra la variación en la cantidad de hierro precipitado y eficiencia de precipitación durante una etapa experimental (Ejemplo 2).

La Figura 7 muestra la precipitación de iones férricos y eficiencia de precipitación después de ajustar el pH de la solución, corriente abajo del lecho fluidizado a un valor entre 2.5 y 3.5 (KOH), y un valor entre 3.2 y 2.8 (CaCO₃).

10 La Figura 8 muestra el análisis del producto precipitado, indicando que la fase sólida contiene principalmente jarosita.

Descripción detallada de la invención

En el proceso de acuerdo con un primer aspecto de la invención, se trata una solución acuosa ácida que contiene iones ferrosos. Esta solución que va a ser tratada puede ser cualquier solución que satisface dichos criterios. La solución que va a ser tratada es seleccionada preferiblemente del grupo que consiste en una solución acuosa ácida o de proceso del tratamiento de suelo contaminado, solución producida en el tratamiento de corrientes residuales industriales, o materiales residuales que contienen metales, y una solución producida en un proceso hidrometalúrgico. Más preferiblemente, la solución es corriente de solución de un proceso hidrometalúrgico, o proceso de lixiviación biológica hidrometalúrgica, más preferiblemente una corriente de solución que contiene grandes cantidades de hierro y otros metales de un proceso de lixiviación biológica hidrometalúrgica, puesto que el proceso de la invención es particularmente eficiente para el retiro de hierro, y puesto que las soluciones en cuestión son ácidas y contienen bacterias que oxidan hierro y nutrientes necesarios para el crecimiento de las mismas. Adicionalmente al hierro, estas soluciones contienen típicamente níquel, cobalto, zinc, cobre, manganeso, magnesio, aluminio, sodio, calcio y aniones tales como sulfatos. De modo particular preferiblemente, la solución en sí misma contiene nutrientes necesarios para el crecimiento de biomasa, obviando así la adición separada de los mismos.

De acuerdo con una realización preferible, la solución acuosa ácida que contiene iones ferrosos contiene también compuestos de azufre, preferiblemente en la forma de iones sulfato.

30 De acuerdo con otra realización preferible, la solución acuosa que va a ser tratada es obtenida de la recuperación de metales de minerales, mediante lixiviación en montón. Las bacterias que oxidan hierro y azufre tales como *At. ferrooxidans* crecen naturalmente sobre las superficies de minerales y aguas de drenaje de los montones de minerales. Ellas son típicamente microbios autóctonos del sitio de lixiviación biológica de montón regional, y están así bien adaptadas a condiciones ambientales locales.

35 De acuerdo con una realización, se añade caldo de cultivo de la solución acuosa que va a ser tratada, con el propósito de ayudar en el crecimiento de la biomasa usada para la oxidación. Dicho caldo de cultivo contiene preferiblemente sustancias traza necesarias para la biomasa. Dicho caldo de cultivo es más preferiblemente una solución de ácido sulfúrico con un pH de 0.5 a 4.0, de acuerdo con el propósito de aplicación, y contiene sulfato de amonio, sulfato de sodio, cloruro de potasio, hidrogenofosfato de potasio, sulfato de magnesio y nitrato de calcio. La necesidad de cloruro, calcio y nitrato en el caldo de cultivo es cuestionable, pero pueden ser añadidos si es necesario. Más preferiblemente, se añade como caldo de cultivo el medio 9K conocido en la técnica, que contiene por ejemplo aproximadamente 3 g/l de sulfato de amonio, por ejemplo aproximadamente 1.5 g/l de sulfato de sodio, por ejemplo aproximadamente 1.5 g/l de cloruro de potasio, por ejemplo aproximadamente 0.05 g/l de hidrogenofosfato de potasio, por ejemplo aproximadamente 0.5 g/l de sulfato de magnesio, y por ejemplo aproximadamente 0.01 g/l de nitrato de calcio. Además, el caldo de cultivo puede contener también por ejemplo 45 aproximadamente 0.350 g/l de hidrogenofosfato de amonio, por ejemplo aproximadamente 0.050 g/l de carbonato de potasio, y por ejemplo aproximadamente 0.050 g/l de sulfato de magnesio.

La solución de alimentación que va a ser introducida en el lecho fluidizado puede contener metales valiosos, o pueden retirarse de la solución metales valiosos, antes del tratamiento de ella mediante el proceso de la invención.

50 Para el tratamiento mediante el proceso de la invención, generalmente no es necesario un ajuste del valor de pH de la solución fresca de alimentación. El pH de la solución de alimentación que va a ser introducida en el lecho fluidizado está preferiblemente entre 0.1 y 7, más preferiblemente entre 0.5 y 7, con máxima preferencia entre 0.5 y 5. El ajuste sustancial de pH es realizado corriente arriba del concentrador. Debido a ratas de flujo extremadamente altas, el pH de la solución en el aparato se tornará uniforme y es casi igual a través del aparato, tal como en el

reactor. Si es necesario, puede ajustarse el pH con sustancias químicas conocidas para el ajuste de pH, tales como ácido sulfúrico o un agente cáustico.

Una ventaja general de la invención es el hecho de que el intervalo disponible de pH es amplio. En un tratamiento biológico convencional, el pH es restringido típicamente a valores entre 1.5 y 3.0 para garantizar la actividad del material biológico usado y evitar condiciones perjudiciales. En el proceso de la invención, puede usarse un intervalo de pH adecuado más flexible para la solución que va a ser tratada, debido a la posibilidad de dilución local efectiva de la solución que va a ser oxidada y de control del progreso de la solución, es decir rata de flujo en el aparato de tratamiento. Esto reduce la necesidad de un control en el pH, y así gastos.

Generalmente, una solución de alimentación con elevado contenido de hierro, causa problemas en procesos hidrometalúrgicos convencionales, donde el hierro puede no ser retirado de modo suficientemente eficiente. La reducción en la concentración da como resultado la necesidad de usar aparatos más grandes y menos económicos y/o mayores cantidades de la solución que va a ser tratada. Con el proceso de la invención, es posible tratar incluso soluciones que contienen grandes cantidades de hierro disuelto. La concentración de hierro ferroso en la solución ácida de alimentación de acuerdo con la invención, es preferiblemente 30 g/l o menos, más preferiblemente de 3 a 30 g/l, con máxima preferencia de 3 a 20 g/l, tal como de 9 a 15 g/l. Las concentraciones y contenidos de hierro en las soluciones de alimentación que van a ser tratadas dependen típicamente de la mineralogía del mineral, y pueden variar ampliamente entre diferentes depósitos. Por esta razón, la flexibilidad considerando la composición de la solución de alimentación obtenida con el proceso de la invención, es una ventaja permitiendo así el uso del proceso en muy diferentes ambientes de operación.

En el proceso de la invención, se retira hierro de la solución ácida acuosa que contiene iones ferrosos, mediante por lo menos los siguientes pasos:

En el primer paso (a), la solución ácida acuosa que contiene iones ferrosos, esto es, la solución que va a ser tratada, es introducida en el reactor de lecho fluidizado, donde los iones ferrosos son oxidados preferiblemente mediante microbios para dar iones férricos, donde la solución fluye a través del lecho fluidizado del reactor con una rata suficiente para suministrar fluidización y mezcla eficientes. En el segundo paso (b), se pasa la solución del paso (a) que contiene sustancialmente iones férricos a un concentrador donde se deja precipitar desde la solución un compuesto sulfúrico que contiene iones férricos, para dar materia sólida, seguido por la recuperación de la materia sólida así obtenida, que contiene iones férricos. En el reactor de lecho fluidizado se logra una eficiente oxidación biológica del hierro. Preferiblemente en la oxidación biológica, los microbios que oxidan iones ferrosos para dar iones férricos están unidos a la superficie de un material soporte. El lecho compuesto por el material soporte es fluidizado y mezclado mediante una cantidad suficiente de una solución que fluye hacia arriba, preferiblemente donde la solución es circulada en el aparato de la invención y es bombeada hasta el reactor de lecho fluidizado.

La expresión "rata suficiente" en el paso (a) se refiere a la rata de flujo de la solución obtenida cuando se combina el rebosamiento del concentrador con la solución de alimentación, donde la cantidad del mismo es por ejemplo 6 a 650 veces comparada con la de la solución de alimentación, y se pasa la cantidad de la solución así obtenida, esto es, "cantidad suficiente" a través del lecho fluidizado. La rata de flujo de la solución a través del lecho fluidizado es mantenida efectiva para alcanzar un proceso eficiente de oxidación y prevenir que el compuesto oxidado precipite ya en el reactor de lecho fluidizado. Una rata de flujo suficiente de la solución a través del lecho fluidizado se refiere a una rata de flujo que previene se tornen demasiado altas concentraciones locales, por ejemplo en los microbios o cerca a ellos, siendo la cinética de precipitación suficientemente baja respecto a dicha rata de flujo de la solución a través del lecho, se evita así sustancialmente la precipitación en el lecho fluidizado.

En el caso en que la solución combinada con la solución de alimentación fresca sea circulada eficientemente y suficientemente diluida en el lecho fluidizado, se evita cualquiera de los efectos tóxicos sobre los microbios del lecho. Al mismo tiempo, el lecho fluidizado es mantenido libre de cualquier precipitación, reduciéndose así el mantenimiento necesario y problemas y costos asociados con él.

La solución de alimentación que va a ser introducida corriente arriba del lecho fluidizado es diluida también por la solución circulada con elevada rata y, de acuerdo con ello, ya no es necesaria una dilución separada de la solución que va a ser tratada, antes de alimentarla al proceso.

Suficiente cantidad de la solución se refiere a la solución obtenida por circulación de la solución ya empobrecida en compuestos de hierro, hacia arriba en el lecho fluidizado y mediante introducción de solución de alimentación fresca al reactor. Entonces la cantidad total de solución que pasa a través del lecho fluidizado es alta, de 6 a 650 veces comparada con la cantidad de solución de alimentación fresca. En operación de menor escala, tal como en el laboratorio o una planta piloto, es preferible una cantidad de 150 a 650, más preferible de 150 a 320 veces respecto a la cantidad de solución fresca de alimentación. Para una escala industrial grande, aquellos expertos en la técnica son capaces de estimar una aproximación gruesa de la cantidad total de solución, sobre la base de experimentos

ES 2 606 346 T3

5 llevados a cabo en un laboratorio o planta piloto. Más preferiblemente, la cantidad para la escala industrial es de 7 a 150, más preferiblemente de 9 a 150, tal como de 9.5 a 50 veces comparada con la cantidad de solución fresca de alimentación, para prevenir que la cantidad total que va a ser circulada se torne excesivamente alta y, además, para tener la capacidad de ejecutar la circulación de una manera económicamente factible, usando aparatos razonables y con costos razonables. Al mismo tiempo, la rata de flujo a través del lecho fluidizado se torna suficientemente alta, siendo el término "suficiente" definido arriba.

10 La diferencia entre los volúmenes del lecho fluidizado durante la suspensión y la operación, respectivamente, es ilustrada por la relación de fluidización. Preferiblemente para la fluidización de la invención, dicha relación de fluidización está entre 20 y 40%, preferiblemente entre 25 y 35%, más preferiblemente aproximadamente 30%. La transferencia de masa lograda así es particularmente eficiente debido a una elevada área superficial reactiva de la biopelícula obtenida. Con esta disposición, pueden evitarse también los denominados flujo y obstrucción de canal, en contraposición a otras construcciones.

La solución de alimentación fresca que va a ser tratada, que contiene hierro, es mezclada con la solución circulada mediante bombeo con elevada velocidad.

15 De acuerdo con una realización preferible, para una escala de laboratorio la rata de flujo a través del lecho fluidizado está entre 30 y 50 l/h, preferiblemente entre 35 y 45 l/h.

De acuerdo con otra realización preferible, para una escala de planta piloto la rata de flujo a través del lecho fluidizado está entre 700 y 1100 l/h, preferiblemente entre 750 y 1050 l/h.

20 Preferiblemente, la rata de alimentación de la solución fresca al reactor es por lo menos 0.1 l/h, más preferiblemente por lo menos 2.4 l/h, con máxima preferencia por lo menos 4.8 l/h, tal como 9.6 l/h. En este caso, el tiempo teórico de residencia (HRT) de hierro presente en la solución fresca alimentación en el lecho fluidizado, por ejemplo para una escala de planta piloto que comprende un reactor con un volumen total de 14 l, y un lecho fluidizado con un volumen de 9.3 l durante la fluidización, es menor a 4 h, preferiblemente menor a 3 h, más preferiblemente menor a 1 a 3 h.

25 Si es necesario, puede calentarse la solución que fluye a través del reactor de lecho fluidizado. Preferiblemente, se ajusta la temperatura de la solución a un valor entre 15 y 45°C, más preferiblemente entre 30 y 40°C.

30 El valor de pH de la solución circulada es ajustado corriente abajo del lecho fluidizado, antes de pasar al concentrador. Si es necesario, puede ajustarse el pH mediante la adición de sustancias químicas para el ajuste de pH, conocidas para este propósito, tales como ácido sulfúrico o un agente cáustico, preferiblemente un agente cáustico. Después del ajuste, el valor de pH de la solución que pasa al concentrador es mayor a 2, más preferiblemente mayor a 2.5. El pH es mantenido por debajo de 4, más preferiblemente por debajo de 3.5, tal como entre 2 y 3.5, o 2.5 y 3.5, con máxima preferencia por debajo de 3, tal como entre 2 y 3, o 2.5 y 3. La precipitación es realizada de manera más eficiente mediante la elevación del pH, dando como resultado sin embargo un aumento en el consumo de sustancias químicas para el ajuste de pH. Como se dijo anteriormente, no siempre es necesario ajustar el pH de la solución introducida en el lecho fluidizado, puesto que en el proceso para la solución que va a ser tratada es aceptable un intervalo razonablemente amplio de pH. Sin embargo, el pH de la solución que pasa debería ajustarse para que esté en el intervalo que permite la precipitación del compuesto de hierro que contiene azufre.

40 Para la fluidización, no se introduce gas en el lecho fluidizado. La fluidización es lograda mediante flujo líquido que consiste en una mezcla de la solución fresca de alimentación y solución circulada. Bien sea la solución o ambas de ellas pueden ser oxidadas bien sea separada o conjuntamente, preferiblemente aireadas antes de pasar la solución al lecho fluidizado. Es deseable evitar la fluidización con gas dado que, por el flujo de gas, la masa microbiana se desprende del material soporte, lo cual es perjudicial para la operación del lecho fluidizado.

45 De acuerdo con una realización preferible, existe un tanque separado de aireación corriente arriba del lecho, para airear la solución antes de la introducción de la misma al lecho fluidizado.

50 La eficiencia de oxidación en la solución ferrosa está en el intervalo de más de 90%, preferiblemente 95%, más preferiblemente 96%, con máxima preferencia 97% o por encima, tal como más de 99%. La rata de oxidación está entre 1 y 8.5 g/l-h, preferiblemente entre 3.3 y 7 g/l-h, con máxima preferencia entre 4 y 7 g/l-h. En este caso, la cantidad de iones ferrosos que emigran del reactor al paso de precipitación será muy baja, preferiblemente menor de 0.1 g/l. La oxidación es vista también desde el incremento del potencial redox, donde el potencial de la solución que abandona el reactor es preferiblemente mayor a 450 mV. Mientras la cantidad de oxígeno disuelto en la solución puede permanecer en el nivel suficiente para el mantenimiento de la actividad microbiana, es preferible introducir en el reactor oxígeno adicional, mediante aireación, si es necesario. En la transferencia de masa de oxígeno, se obtiene un valor de 35 kg de O₂/m³-d o menos. Más de 85% de la cantidad de hierro férrico en la

solución de alimentación puede ser precipitada a partir de ella, preferiblemente más de 90%, más preferiblemente más de 95%.

De acuerdo con una realización preferible, se usan en el fondo del reactor esferas de vidrio o cuerpos de material cerámico, para promover la distribución homogénea del flujo de líquido y/o para prevenir que el material de soporte abandone el reactor.

El material de soporte adecuado debería tener una elevada área superficial específica, una elevada porosidad, y además ser suficientemente inerte para los propósitos de aplicación en cuestión. En el proceso de la invención, se usan los materiales de soporte típicos adecuados para biomasas. Preferiblemente, el soporte es carbón activado, tierras diatomáceas, tales como celita, alúmina, u otro material cerámico adecuado. Más preferiblemente, el material de soporte es carbón activado, debido a la máxima área superficial obtenida.

De acuerdo con el proceso de la invención, los microbios que pueden ser unidos al soporte son usados preferiblemente en el reactor de lecho fluidizado. Dichos microbios pueden pertenecer a una cepa bacteriana bien adecuada para las condiciones en cuestión, tal como cepa bacteriana acidofílica que oxida hierro. La bacteria puede ser cualquier bacteria útil para la oxidación de hierro bajo condiciones ácidas. La bacteria puede ser seleccionada preferiblemente del grupo consistente en *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans*, *Acidimicrobium ferrooxidans*, y *Leptospirillum ferriphilum*. Son de máxima preferencia las bacterias de la especie de *Leptospirillum ferriphilum* que toleran concentraciones particularmente altas de hierro férrico. La ocurrencia local puede servir como un criterio para la selección de la especie bacteriana; en este caso, es preferible favorecer poblaciones inherentes en y que van a ser enriquecidas del proceso hidrometalúrgico, agua de drenaje de minas, o el ambiente del sitio de aplicación, dada la aclimatación asumida a las condiciones locales.

Una vez se retira del lecho fluidizado la solución oxidada, las cantidades totales del material de soporte y microbios permanecen sustancialmente allí.

En el segundo paso del proceso de la invención, la solución que contiene sustancialmente iones férricos, obtenida del lecho fluidizado usado en el primer paso, es pasada al concentrador para la precipitación de un compuesto que contiene iones férricos de la solución para dar materia sólida, seguido por la recuperación de dicha materia sólida que contiene iones férricos así obtenidos.

La precipitación es ejecutada en el concentrador, donde la materia sólida que precipita de la solución sedimenta durante un tiempo de residencia suficiente. El concentrador es un dispositivo para la separación mediante gravedad, de los precipitados del licor madre. El licor madre es retirado del concentrador en forma de un rebosamiento claro, mientras la materia sólida que va a ser retirada, el precipitado, será enriquecida en el producto de fondo. El precipitado formado es recuperado a través de una válvula en el fondo del concentrador, mientras la fase líquida sedimentada tal como el rebosamiento, pasa a tratamientos subsiguientes. El precipitado así formado es sedimentado fácilmente sin necesidad de ayudas de precipitación, tales como agentes de floculación que causan costos extra y cargas ambientales.

La solución de alimentación contiene compuestos de azufre, particularmente en forma de sulfatos. Los iones férricos son entonces precipitados desde la solución en forma de compuestos de hierro con azufre, de la manera conocida, y así en la materia sólida recuperada están presentes compuestos de azufre que contienen hierro, preferiblemente sulfato férrico, más preferiblemente jarosita. Aparte de hierro, también se retira de la solución azufre, sin necesidad de ninguna ayuda adicional para unir hierro. El hierro puede ser precipitado preferiblemente en la forma de jarosita de Na, K, NH₄ o hidronio. Típicamente, el hierro férrico precipitado es una solución sólida que consiste en diferentes tipos de jarositas. Más preferiblemente, la precipitación de jarosita es llevada a cabo de acuerdo con la Figura 7, como jarosita de sodio. Para esta precipitación se requieren concentraciones relativamente altas de sodio en la solución que va a ser tratada, o uso de agentes cáusticos para el control de pH. Igualmente puede ejecutarse la precipitación rápida en la forma bien sea de jarosita de potasio o de amonio, y así puede ajustarse la composición de la jarosita, mediante las concentraciones de cationes monovalentes.

La temperatura durante la precipitación es inferior a 70°C, preferiblemente inferior a 60°C, más preferiblemente inferior a 37°C, tal como entre 30 y 37°C. El tiempo de retención en la precipitación está preferiblemente entre 0.5 y 1.5 h, más preferiblemente aproximadamente 1 h para escala de laboratorio, y entre 2.5 y 3.5 h, más preferiblemente aproximadamente 3 h, para escala de piloto, y el precipitado así obtenido será fácilmente separado y sedimentado. El índice de volumen de lodo, SVI, que ilustra la habilidad de sedimentación del precipitado, varía entre 3 y 45 ml/g, preferiblemente entre 5 y 30 ml/g, de acuerdo con las condiciones experimentales.

La solución que abandona el lecho fluidizado pasa al ajuste de pH, llevado a cabo en una unidad o tanque separado para ajuste de pH. Puede mejorarse la precipitación de hierro férrico y la calidad del precipitado obtenido, elevando el pH de la solución. El ajuste del valor de pH puede ser llevado a cabo de una manera conocida, por ejemplo usando un aparato de titulación automática. Como el agente que va a ser añadido para ajuste de pH,

5 pueden usarse compuestos adecuados para este propósito, preferiblemente bases, más preferiblemente solución de hidróxido de sodio, carbonato de potasio o hidróxido de sodio, más preferiblemente pasta de carbonato de potasio. El agente de ajuste de pH es añadido en un tanque separado con mezcla eficiente. El tiempo de residencia de la solución este paso es suficiente, preferiblemente inferior a 1 hora, más preferiblemente menos de 40 min, con máxima preferencia menos de 10 min, tal como entre 5 y 10 min para mezclar el agente de ajuste de pH con la solución que va a ser tratada de una manera suficientemente uniforme, y habilitar una reacción suficientemente completa entre los dos.

10 La fase líquida del paso de precipitación es preferiblemente pasada a aireación. Los microbios que oxidan hierro son aerobios, y así requieren oxígeno para estar activos. La aireación es llevada a cabo usando un gas que contiene oxígeno, preferiblemente usando aire puro u oxígeno puro, más preferiblemente usando oxígeno puro. Para la aireación, preferiblemente se pasa la solución a un tanque separado de aireación, para alimentar el gas que contiene oxígeno en forma de pequeñas burbujas a la solución que va a ser aireada, por ejemplo a través de un medio sinterizado u otro colector adecuado para distribuir una corriente de gas, para ejecutar una oxidación con máxima uniformidad y eficiencia. Preferiblemente, la solución que va a ser tratada, que comprende más
15 preferiblemente tanto las soluciones de alimentación como circulada, es sometida a aireación antes de la introducción de la misma en el lecho fluidizado en el paso (a).

20 Además, de acuerdo con una realización preferible, la solución obtenida después del paso (b), empobrecida en iones férricos, preferiblemente la solución aireada, es circulada parcial o totalmente en el mismo proceso en cuestión o en un proceso diferente. Preferiblemente la solución en cuestión, preferiblemente la solución aireada, es circulada en retorno sustancialmente a la alimentación del reactor de lecho fluidizado en el paso (a), esto es, la solución es circulada continuamente al aparato. Preferiblemente, la solución obtenida después del paso (b), la solución circulada, es circulada de vuelta al paso (a), mientras se retira la solución del proceso a una rata igual a la rata de alimentación de la solución al proceso. Sustancialmente, en la solución circulada no está presente materia sólida, tal como lodo que contiene hierro férrico y azufre, donde el contenido de materia sólida es inferior a 1% en peso.
25

30 La Figura 1 muestra una realización preferible de la presente invención, donde la solución 1 de alimentación pasa primero al reactor de lecho fluidizado 2 del aparato de tratamiento, para la oxidación de hierro ferroso. Desde el lecho fluidizado, el hierro férrico oxidado es introducido a ajuste 3 de pH y adicionalmente a tanque 4 de mezcla. Desde el tanque de mezcla, la solución de hierro férrico pasa al concentrador 5 para sedimentación del compuesto férrico que precipita en el fondo del tanque, seguido por la recuperación del mismo a través de la válvula A. El rebosamiento del tanque es pasado a la unidad 6 de aireación, seguido por circulación sustancial del mismo a través de la válvula 7, de vuelta a la corriente de alimentación del lecho fluidizado 2. Si es necesario, puede retirarse de la unidad de aireación parte de la solución B aireada.

35 El proceso de la invención puede ser usado para el tratamiento de cualquier solución ácida que contiene hierro ferroso, para recuperar hierro y/o para reducir el contenido de hierro de la solución. Las aplicaciones preferibles están dirigidas al tratamiento de soluciones ácidas acuosas y de proceso producidas en la descontaminación de suelo contaminado, corrientes residuales industriales o materiales residuales que contienen metales, o el tratamiento de corrientes de solución de procesos de lixiviación hidrometalúrgicos o biohidrometalúrgicos. Más preferiblemente, el proceso es aplicado a corrientes de solución de procesos de lixiviación hidrometalúrgicos o biohidrometalúrgicos, más preferiblemente corrientes de solución que contienen elevadas cantidades de hierro y otros metales, y sulfatos.
40

45 El proceso de la invención puede ser parte también de un sistema para la precipitación de hierro en una aplicación hidrometalúrgica, de acuerdo con los parámetros de proceso, y resultado final deseados, necesidad de retiro de hierro o la cantidad de hierro. Preferiblemente, el proceso puede ser usado en combinación con precipitación química.

De acuerdo con otro aspecto de la invención, se suministra un aparato de tratamiento de acuerdo con la reivindicación 14, para retirar hierro de una solución acuosa ácida que contiene iones ferrosos.

50 El aparato de la invención comprende por lo menos un reactor de lecho fluidizado adecuado para la oxidación de iones ferrosos para dar iones férricos, y es resistente a la acidez de la solución que va a ser tratada. Preferiblemente, dicho lecho fluidizado comprende materiales de soporte descritos anteriormente, más preferiblemente carbón activado, y microbios necesarios para la reacción de oxidación, más preferiblemente bacteria *Leptospirillum ferriphilum*. Los medios necesarios para la operación del lecho fluidizado son conocidos en la técnica previa.

55 Además, en el aparato de la invención está presente por lo menos un concentrador para la precipitación de los iones férricos desde la solución para dar materia sólida, la cual es recuperada. El concentrador es consistente con la técnica anterior

Además, el aparato de la invención comprende medios para la circulación eficiente de la solución en el aparato.

Estas partes del aparato son unidades funcionales separadas, donde pueden ajustarse independientemente las condiciones. Así, cada paso del proceso puede ser ejecutado bajo condiciones que son típicas y óptimas para dicho paso.

5 Adicionalmente al reactor de lecho fluidizado, concentrador y medios para la circulación de la solución, el aparato comprende también medios para el ajuste de pH y mezcla. Ellos están localizados preferiblemente entre el lecho fluidizado y el tanque de precipitación. Más preferiblemente, los medios para mezclar la solución están localizados en la unidad para el ajuste de pH.

10 Los medios para aireación de la solución, tales como la unidad de aireación, están conectados preferiblemente a la salida del tanque de precipitación, corriente arriba de cualquier circulación de la solución al lecho fluidizado y/o inmediatamente corriente arriba del lecho fluidizado.

El aparato de la invención es operado preferiblemente de manera continua. En este caso, si es necesario, se retira la solución circulada, purificada.

15 Con el proceso y aparatos de la invención se alcanza un retiro rápido y eficiente de la solución que va a ser tratada. Elevando el contenido de hierro ferroso en la solución de alimentación puede aumentarse la rata de oxidación de hierro, mientras el ajuste de pH de la solución de circulación permite la optimización de la precipitación de hierro férrico. Además, mediante el control de la rata de circulación de la fase líquida, se logra flexibilidad en el tratamiento de diferentes soluciones de alimentación.

Con los siguientes Ejemplos se ilustra la invención, sin querer limitar el alcance de ella.

20 Ejemplos

En los experimentos de los Ejemplos, se analiza la concentración de iones ferrosos por medios espectrofotométricos (Shimadzu UV 1601, Japón) para escala de laboratorio y con el instrumento Novaspec II (Farmacia, Suecia) para experimentos de planta piloto, usando un método colorimétrico de orto-fenantrolina. Si es necesario, pueden usarse instrumentos adecuados similares conocidos en la técnica, para determinación colorimétrica o espectrofotométrica de absorbancia.

25 La rata de oxidación en el lecho fluidizado es calculada como la diferencia entre el contenido de hierro ferroso en la solución de alimentación y el efluente del lecho fluidizado, respectivamente, con base en la rata de alimentación para el volumen de lecho fluidizado de carbón activado.

30 La concentración total de hierro disuelto es analizada mediante espectrofotometría de absorción atómica (Perkin Elmer 1100 EEUU), y espectrometría de emisión óptica (Optima 2100 DV, Perkin Elmer, EEUU). Se calcula la cantidad de hierro férrico precipitado en g/l, como la diferencia entre las cantidades totales de hierro férrico en la solución de alimentación y efluente, respectivamente. La rata de precipitación es expresada también en g/día para experimentos de laboratorio. Se calcula la eficiencia de precipitación como el porcentaje de hierro férrico de la cantidad total de hierro ferroso en la alimentación.

35 Se determinan el pH y el potencial redox usando el instrumento WTW pH 315i (WTW, Alemania), y Orion 3 Star (Thermo), mientras el oxígeno disuelto es determinado con el instrumento WTW OXI96 (Weilheim, Alemania) y LDO HQ10 (Hach, EEUU).

Si es necesario, pueden usarse instrumentos similares conocidos en la técnica, adecuados para los ensayos descritos anteriormente.

40 Ejemplo 1

En experimentos a escala de laboratorio se usa un lecho fluidizado, que comprende carbón activado como el soporte (Calgon Carbon Filtrasorb 200), y biomasa de *Leptospirillum ferrophilum* que oxida hierro, sobre la superficie del mismo. La temperatura en el reactor es 37°C, el volumen total del reactor de lecho fluidizado es 500 ml, donde durante la fluidización el volumen del lecho fluidizado es de 340 ml. El tiempo de retención en el lecho fluidizado es de dos horas. Se conecta al lecho fluidizado una unidad para ajuste de pH con un volumen de 4.5 l. Después del tiempo de retención de 7 min en la unidad de ajuste, se pasa la solución a la unidad de precipitación. El volumen de la unidad de precipitación es 40 l, donde el tiempo de retención en dicha unidad de la solución que va a ser precipitada, es de una hora. El aparato es operado de manera continua.

50 El contenido de ion ferroso en la solución introducida en el reactor es 14 g/l, la rata de bombeo de dicha solución al reactor es de 0.17 l/h. La cantidad total de la solución que pasa a través del lecho fluidizado es aproximadamente 200 veces más alta que la de la alimentación fresca. Se ajusta el pH de la solución a un valor de 2.8 usando pasta

de carbonato de calcio acuoso. El potencial redox de la solución de alimentación es de 330 a 350 mV.

El rebosamiento de la unidad de precipitación es pasado a aireación con aire. Se circula la solución aireada a la alimentación del lecho fluidizado.

- 5 Como resultado, 99.7% de los iones ferrosos es oxidado a una rata de oxidación de 7 g de $\text{Fe}^{2+}/\text{l}\cdot\text{h}$, y 96% de los iones férricos generados son precipitados en forma de jarosita, a la rata de 55 g/día. El potencial redox de la solución que abandona el lecho fluidizado estuvo entre 470 y 510 mV, mientras la cantidad de oxígeno disuelto permaneció en el intervalo de 4.6 ± 0.8 g/l.

Ejemplo 2

- 10 Bajo condiciones de planta piloto, se usa un reactor de lecho fluidizado que comprende carbón activado como el soporte (Calgon Carbon Filtrasorb 200), y biomasa que oxida hierro (*L. ferriphilum*), sobre la superficie del mismo. La temperatura del reactor es 37°C. El volumen total del reactor de lecho fluidizado es 14 l, donde el volumen del lecho fluidizado es de 9.3 l durante la fluidización. El tiempo de retención de la solución en el lecho fluidizado es de tres horas. Se conecta al lecho fluidizado una unidad para el ajuste de pH con un volumen de 70 l, donde el tiempo de retención del lodo en dicha unidad es 4.3 min. Desde la unidad para el ajuste de pH, se pasa la solución a la
- 15 unidad de precipitación que tiene un volumen de 2.9 m³, donde el tiempo de retención de la solución en dicha unidad es de 2.9 horas.

- El contenido de ion ferroso de la solución introducida en el reactor es 7 g/l, donde la rata de bombeo de dicha solución al reactor es de 3.2 l/h. La cantidad total de la solución que pasa a través del lecho fluidizado es aproximadamente 300 veces mayor que la de la alimentación fresca. No se ajusta específicamente el pH de la solución, donde el valor de pH es aproximadamente 2.3.
- 20

Como resultado, 99.8% de los iones ferrosos son oxidados a una rata de oxidación de 1.9 g de $\text{Fe}^{2+}/\text{l}\cdot\text{h}$, y 85% de los iones férricos generados precipitan en forma de jarosita.

Ejemplo 3

- 25 Con la disposición experimental del Ejemplo 1, las ratas de oxidación de iones ferrosos y las eficiencias de oxidación mostradas en la Figura 2 son logradas cuando el pH de la solución es ajustado usando CaCO_3 .

Ejemplo 4

Con la disposición experimental del Ejemplo 2, se obtienen las ratas de oxidación de iones ferrosos y las eficiencias de oxidación mostradas en la Figura 3.

Ejemplo 5

- 30 Con la disposición experimental del Ejemplo 1, con la excepción de que el contenido de Fe^{2+} de la solución de alimentación varía, y se usan tanto KOH como CaCO_3 para el ajuste de pH de la solución, se obtienen las ratas de oxidación de iones ferrosos y las eficiencias de oxidación mostradas en la Figura 4.

Ejemplo 6

- 35 Con la disposición experimental del Ejemplo 1, se obtienen las variaciones de la cantidad de hierro precipitado y eficiencia de precipitación, respectivamente, mostradas en la Figura 5 en el caso en que el pH de la solución es ajustado usando CaCO_3 .

Ejemplo 7

Con la disposición experimental del Ejemplo 2, se obtienen variaciones en la cantidad de hierro precipitado y eficiencia de precipitación, respectivamente, mostradas en la Figura 6.

- 40 **Ejemplo 8**

Con la disposición experimental del Ejemplo 1, con la excepción de que el contenido de Fe^{2+} de la solución de alimentación varía, y se usan tanto KOH como CaCO_3 para el ajuste de pH de la solución, se obtienen las variaciones en la cantidad de hierro precipitado y eficiencia de precipitación, respectivamente, mostradas en la Figura 7.

- 45 **Ejemplo 9**

Con la disposición experimental del Ejemplo 1, con la excepción de que el pH fue ajustado con hidróxido de potasio, se encontró que el producto precipitado de jarosita estaba principalmente en la forma de jarosita de hidronio y de

potasio, como se determina mediante análisis de difracción de rayos X. En la figura 8 se muestra el difractograma.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para extraer hierro de una solución acuosa ácida que contiene iones ferrosos, en el que el proceso comprende los siguientes pasos:
 - 5 (a) introducción de la solución de alimentación ácida que contiene iones ferrosos a un reactor de lecho fluidizado, en la que los iones ferrosos son oxidados a iones férricos, preferiblemente usando microbios, donde se pasa dicha solución a través del reactor de lecho fluidizado a una rata de flujo desde 6 a 650 veces comparada con la cantidad de alimentación fresca cuya rata de flujo es suficiente para una fluidización eficiente, y mezcla,
 - 10 (b) introducción de la solución del paso (a), que contiene sustancialmente iones férricos, a un concentrador en el que de la solución precipita un compuesto que contiene iones férricos y azufre, para obtener materia sólida, seguido por la recuperación de la materia sólida que contiene iones férricos y azufre así obtenidos

en el que el pH de la solución es ajustado corriente abajo del reactor de lecho fluido y antes del concentrador, en un tanque separado de mezcla a un valor entre más de 2 y menos de 4.0.
- 15 2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque dicha solución acuosa que contiene iones ferrosos contiene también iones sulfato.
3. Proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, donde la materia sólida que contiene iones férricos comprende un compuesto de azufre que contiene hierro, preferiblemente sulfato férrico, más preferiblemente jarosita.
- 20 4. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3, caracterizado porque la rata de alimentación de la solución fresca introducida en el reactor de lecho fluidizado es por lo menos 0.1 l/h, preferiblemente por lo menos 2.4 l/h, más preferiblemente por lo menos 4.8 l/h, con máxima preferencia por lo menos 9.6 l/h.
5. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4, caracterizado porque del paso (b) se obtiene una solución empobrecida hasta una extensión de por lo menos 85% del hierro férrico y es circulada a la alimentación del reactor de lecho fluidizado del paso (a).
- 25 6. Proceso de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque antes de una nueva introducción en el reactor de lecho fluidizado en el paso (a), dicha solución es aireada.
7. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se ajusta el pH de la solución que es pasada del concentrador, a un valor entre más de 2.5 y menos de 4.0.
8. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la concentración del hierro ferroso en la solución de alimentación es 30 g/l o menor, preferiblemente entre 3 y 30 g/l, más preferiblemente entre 3 y 20 g/l, más preferiblemente entre 9 y 15 g/l.
- 30 9. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la rata de oxidación de iones ferrosos en el lecho fluidizado está entre 1.0 y 8.5 g de Fe^{2+} l⁻¹h⁻¹.
10. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque es parte de un sistema para la precipitación de hierro en una aplicación hidrometalúrgica, preferiblemente en combinación con una precipitación química.
- 35 11. Aparato para la extracción de hierro de soluciones acuosas ácidas que contienen iones ferrosos de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en el que comprende las siguientes unidades separadas:
 - (a) por lo menos un reactor de lecho fluidizado para oxidar iones ferrosos para dar iones férricos; y
 - 40 (b) medios para el ajuste de pH configurados para ajustar el pH de la solución obtenida de dicho reactor de lecho fluidizado y pasada a un concentrador, hasta un valor entre más de 2 y menos de 4.0, y para mezclar dicha solución, donde dichos medios para ajuste de pH se ubican después de dicho reactor de lecho fluidizado y antes de dicho concentrador; y
 - (c) por lo menos un concentrador conectado al reactor de lecho fluidizado, a través de dichos medios para ajuste de pH, para precipitar dichos iones férricos desde la solución, para dar materia sólida que será recolectada; y
 - 45 (d) medios para la circulación efectiva de la solución en el aparato, capaces de suministrar una rata de flujo de 6 a 650 veces comparada con la cantidad de alimentación fresca.
12. Aparato de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado porque comprende además una unidad de aireación

para la aireación de la solución circulada.

13. Aparato de acuerdo con las reivindicaciones 11 o 12, caracterizado porque dicho reactor de lecho fluidizado comprende además medios para oxidar iones ferrosos, donde dichos medios son seleccionados de microbios, preferiblemente *L. ferriphilum*, sobre material de soporte, preferiblemente carbón activado.

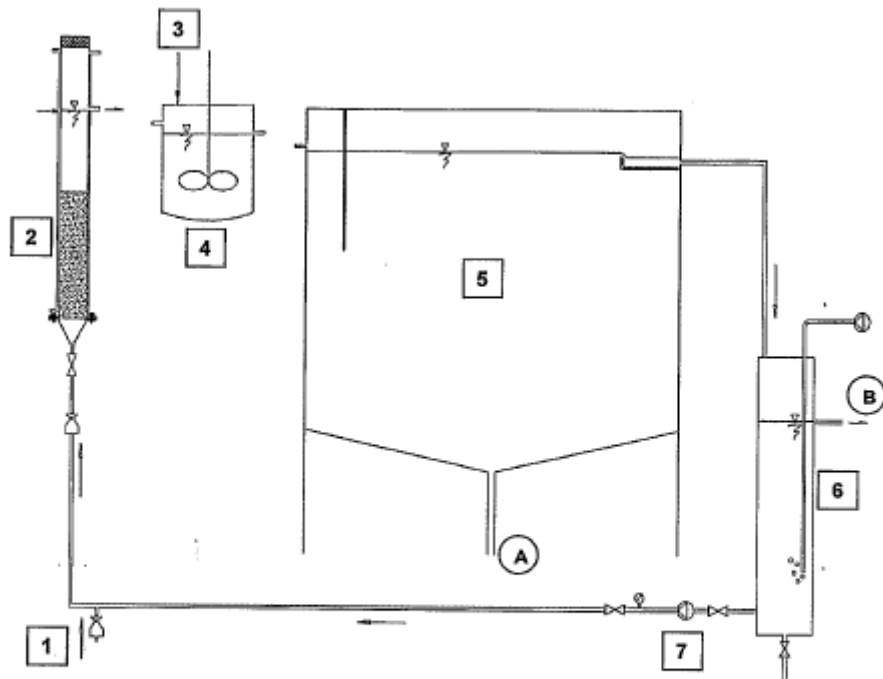


Fig. 1

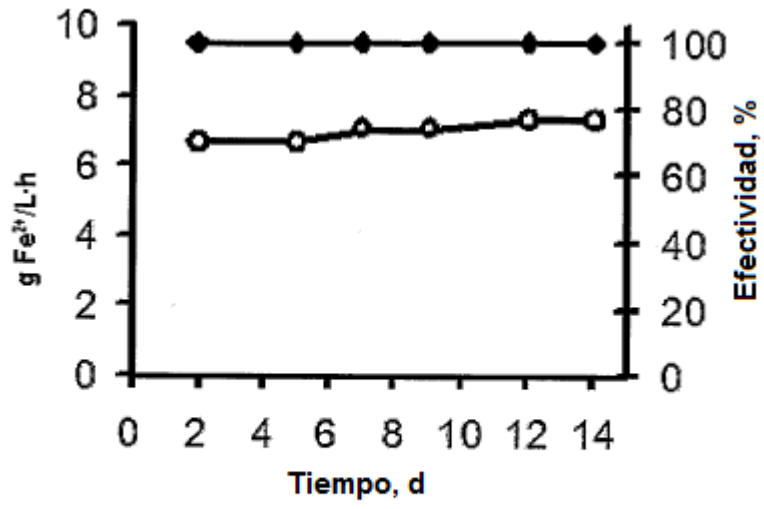


Fig. 2

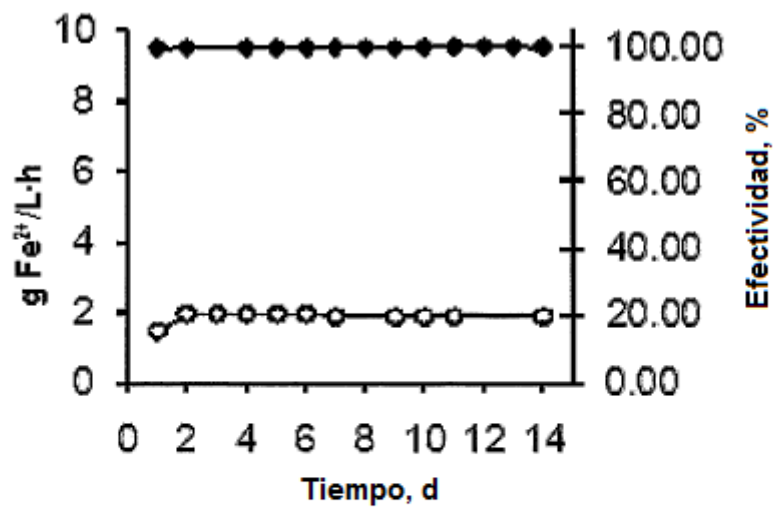


Fig. 3

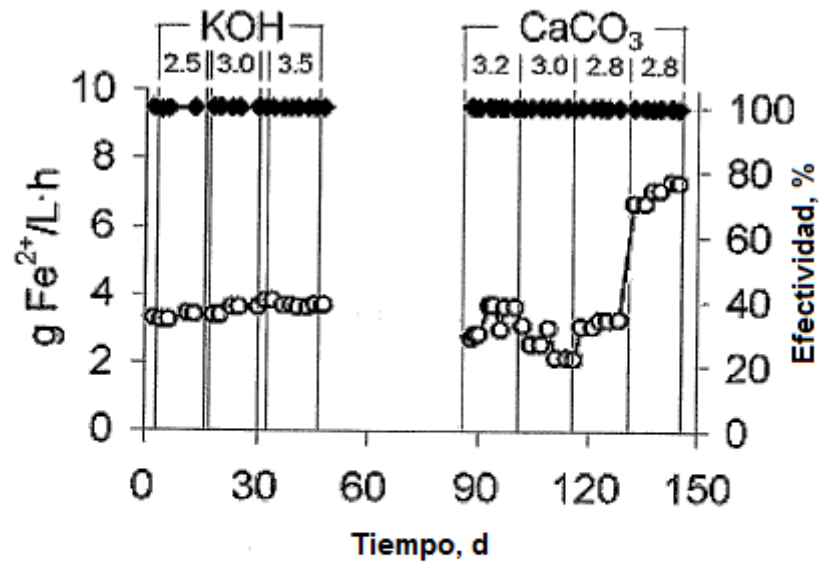


Fig. 4

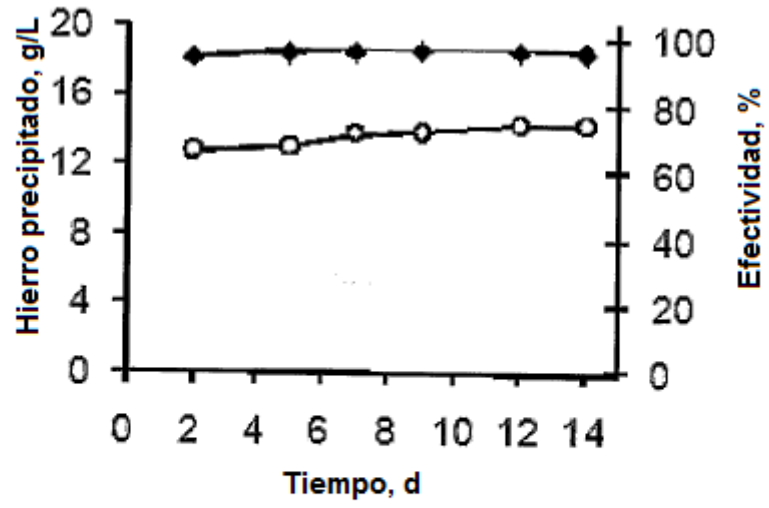


Fig. 5

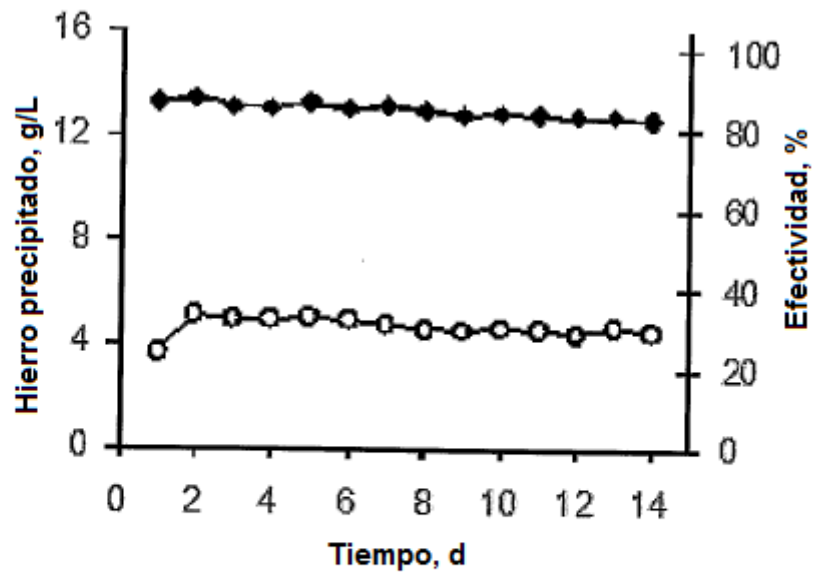


Fig. 6

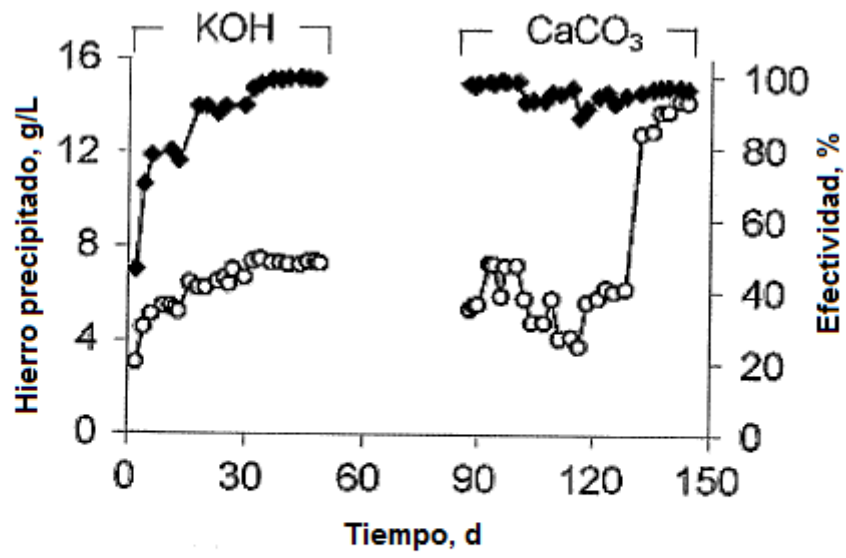


Fig. 7

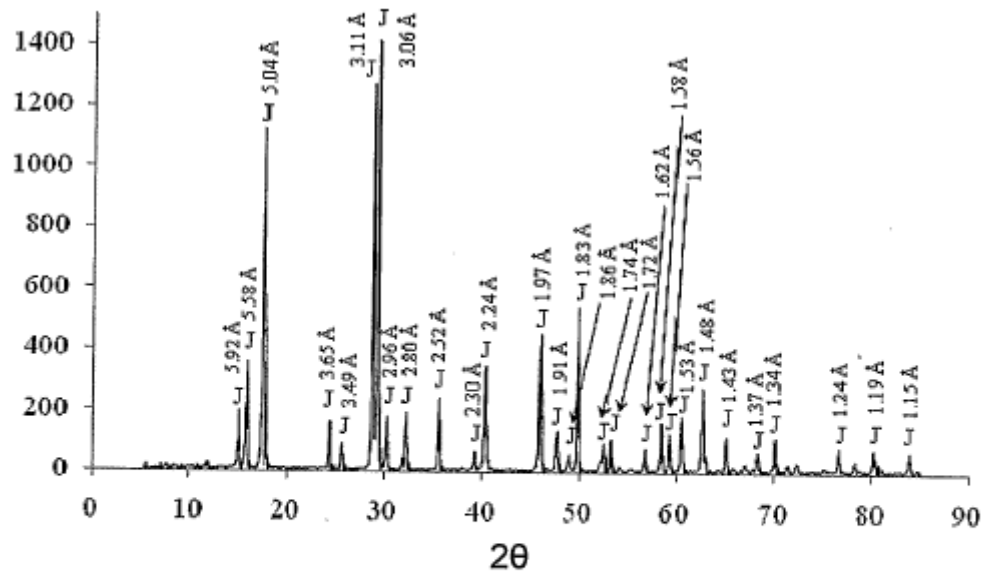


Fig. 8