

Comunicación Técnica

Factores que afectan el crecimiento de partículas de jarosita de amonio argentífera sintética

Eleazar Salinas, Martín Reyes, Francisco Patiño,* Ma. Teresa Méndez, Isauro Rivera, Antonia Martínez y Leticia Hernández

Centro de Investigaciones en Materiales y Metalurgia. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Carr. Pachuca-Tulancingo km 4.5, Pachuca 42184, Hidalgo, México. Tel. (01-7) 71 720 00 Ext. 6711 y 6713; E-mail: esalinas@uaeh.reduaeh.mx

Recibido el 21 de septiembre del 2001; aceptado el 21 de enero del 2002

Resumen. Este trabajo se refiere al crecimiento de partículas de amoniojarosita argentífera. Por lo tanto, el reciclado de semillas de la jarosita de amonio fue estudiado probando varios factores experimentales tales como, variación de pH (1.2-2.0), velocidad y tipo de agitación [magnética 1250 s^{-1} y mecánica ($235\text{-}566\text{ s}^{-1}$)] y sembrado [todo uno y tamaños acotados]. Los resultados más importantes indican que las mejores condiciones de crecimiento de partículas se encontraron con un pH de 1.8 y agitación mecánica (235 s^{-1}), obteniéndose tamaños de partícula de hasta $53\text{ }\mu\text{m}$.

Palabras clave: Amoniojarosita, crecimiento de partícula, tamaños de partícula.

Abstract. This work is related to the growth of argentinian ammonium jarosite particles. According this, seeds recycling of ammonium jarosite was studied testing several experimental factors such as; pH variation (1.2-2.0), rate and type of stirring [magnetic 1250 s^{-1} and mechanical ($235\text{-}566\text{ s}^{-1}$)] and seedtime [“as-synthesized” and marked off sizes]. The most important results found indicated that the best conditions for the growth of these particles corresponded to a pH of 1.8 and mechanical stirring (235 s^{-1}), getting so sizes up to $53\text{ }\mu\text{m}$.

Keywords: Ammonium jarosite, particle growth, particle sizes.

Introducción

El proceso jarosítico se emplea en varias plantas de zinc en todo el mundo para controlar los contenidos de hierro de las soluciones procedentes de lixiviación antes de que éstas sean llevadas a electrólisis y evitar así problemas en la recuperación electrolítica de zinc. Además, este proceso ofrece otras ventajas como una mayor recuperación de zinc, un balance perfecto de sulfatos y álcali en el sistema y la eliminación de otras impurezas (tal como P, As, Sb); entre otras.

La producción de grandes cantidades de zinc electrolítico involucra la precipitación de cantidades importantes de compuestos tipo jarosita que son desechados como residuos en presas destinadas para ello, quedando a merced de las condiciones climáticas. Ya que el tamaño de partícula de este tipo de compuestos es extremadamente fino ($< 20\text{ }\mu\text{m}$), ello representa un factor importante de contaminación ambiental, especialmente en las zonas donde se han establecido este tipo de industrias, durante épocas de fuertes vientos.

En México, las principales plantas productoras de zinc electrolítico han empleado el proceso jarosítico durante casi 25 años, produciendo primero jarosita de sodio con la adición del respectivo sulfato de sodio; pero debido a los costos elevados de este tipo de sales, actualmente es la jarosita de amonio la que se esta precipitando. Por otro lado, estas plantas llegan a producir cerca de 430 toneladas de residuo jarosítico por día, dando así una acumulación de casi 5 millones de toneladas de residuo desde que fue adoptado este proceso para el control del hierro.

Otro de los problemas involucrados con el proceso de precipitación de jarositas, es la pérdida de cantidades importantes de plata, plomo, zinc y cobre que se llegan a incorporar en la estructura jarosítica o se asocian con esta clase de compuestos; como consecuencia, el mercado de los compuestos tipo jarosita representa una fuente atractiva de plata y otros valores, ya que los contenidos de plata en estos compuestos son de alrededor de 250 g de Ag / tonelada de residuo.

De acuerdo con lo anterior, el presente trabajo detalla un estudio completo de los factores que afectan el crecimiento del tamaño de partícula de la jarosita de amonio argentífera sintética, evaluando factores tales como sembrado y reciclado de semillas durante la formación y precipitación de este tipo de compuestos dentro de un amplio rango de condiciones experimentales. Es importante señalar que actualmente los trabajos publicados con relación a este tema son muy escasos.

Parte experimental

Con el objeto de incrementar sustancialmente el tamaño de partícula de la jarosita de amonio argentífera, se llevó a cabo el estudio de reciclado y sembrado de partículas durante la síntesis de este compuesto; para ello los experimentos de síntesis de este compuesto se realizaron usando el método empleado por Dutrizac y Kaiman [1], Dutrizac y Jambor [2] y Patiño [3].

Ya que en este estudio uno de los objetivos fue el de evaluar el tipo de agitación, se sintetizó la jarosita de amonio con

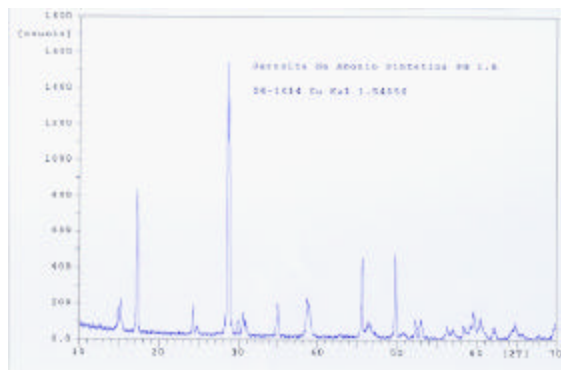


Fig. 1. Diffractograma de rayos X de la jarosita de amonio argentífera sintética.

dos sistemas de agitación diferentes (magnética y mecánica). Para el caso de la síntesis efectuada con un sistema de agitación magnética, se utilizó un reactor montado en una placa de calentamiento provista de un sistema de agitación magnética constante (1200 s^{-1}). Por otro lado, para la síntesis realizada con un sistema de agitación mecánica, se utilizó un reactor montado en un calefactor o mantilla eléctrica acoplada a un rotor (con propela) de velocidad variable, evaluando así el efecto de la velocidad de agitación ($566, 448, 330$ y 235 s^{-1}).

La síntesis de la jarosita de amonio argentífera se llevó a cabo bajo las condiciones siguientes: En un reactor de vidrio con capacidad para 1 litro se disolvieron completamente los siguientes reactivos en agua destilada: 0.25 M de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 0.3 M de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $6.4 \times 10^{-6} \text{ M}$ de Ag_2SO_4 , calentándose a 94°C durante 24 horas.

El sembrado de semillas de jarosita se utilizó para mejorar el tamaño de partícula de la jarosita sintetizada, por lo que en las síntesis subsiguientes se realizaron adiciones de 5 a 10 gramos de jarosita de la síntesis previa.

El ajuste del pH de la solución, se realizó con la adición de pequeñas cantidades de Li_2CO_3 y/o H_2SO_4 .

Los experimentos de síntesis con sembrado de partículas de jarosita se llevaron a cabo agregando 10 gramos de jarosita de la síntesis previa (1ª siembra), y así consecutivamente hasta lograr un producto de síntesis con 5ª siembra. Para los casos en los que se utilizaron familias de tamaños de partículas acotados ($25, 37, 44$ y $53 \mu\text{m}$), se llevó a cabo el mismo procedimiento pero agregando en este caso solo 5 gramos de semillas de jarosita de la síntesis previa.

La jarosita de amonio argentífera inicialmente sintetizada fue completamente caracterizada mediante difracción de rayos-X (DRX), análisis químico (AQ), microscopía electrónica de barrido (SEM), microanálisis por espectrometría de energías de electrones dispersados (EDS) y granulométricamente.

La caracterización efectuada por DRX y SEM(EDS) confirman un producto monofásico. En la Fig. 1 se observa el patrón de difracción de rayos X obtenido para la jarosita de amonio sintetizada bajo las condiciones citadas; de acuerdo con el diffractograma obtenido, el producto sintetizado es una jarosita de amonio pura y solo se presenta esta fase.

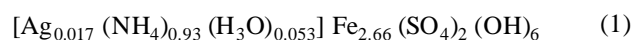
Tabla 1. Composición química de la jarosita de amonio argentífera sintética.

Elemento	% En peso
Fe^{3+}	32.98
SO_4^{2-}	33.32
NH_4	4.06
Ag	0.70
$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$	28.94

La composición química obtenida se muestra en la Tabla 1, de donde ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$) fueron obtenidos por diferencia. La densidad para este compuesto fue de $2720 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-3}$ la cual es muy similar a aquella reportada por Dutrizac [1].

Por simplicidad, la fórmula de este compuesto se normalizó a $\text{SO}_4 = 2$, $\text{OH} = 6$, en tanto que el sitio alcalino se normalizó a 1 y está ocupado por Ag, NH_3 y H_3O , de donde el hidronio se calculó por diferencia.

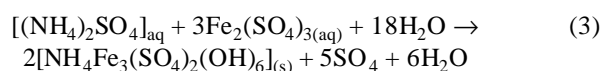
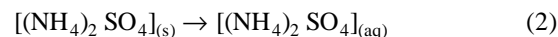
La fórmula aproximada resultante para la solución sólida de jarosita de amonio argentífera sintética es:



La morfología de la jarosita de amonio obtenida por síntesis corresponde a la de agregados esféricos, constituida por cristales romboédricos ($0.2\text{-}1.5 \mu\text{m}$) interconectados entre sí en una estructura compacta, como lo muestra la Fig. 2 y lo cual coincide con lo observado en el caso de la natrojarosita [3], la argento jarosita [4] y la amonio jarosita industrial [5].

Resultados y discusión

De acuerdo con los resultados encontrados por Dutrizac & Jambor [1, 6, 7], la formación de los compuestos tipo jarosita involucra una hidrólisis del ion férrico, por lo que la reacción de precipitación en sí depende rigurosamente del grado de acidez de la solución. Por otro lado, se ha supuesto que el mecanismo de formación de la jarosita de amonio a partir de $[(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4]_{(s)}$, implica como primer paso la solubilización del sulfato de amonio seguido por la precipitación de la jarosita en un medio homogéneo a partir del $[(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4]_{(aq)}$ y del $[\text{Fe}_2 (\text{SO}_4)_3]_{(aq)}$ como se aprecia en las siguientes reacciones:



La reacción de precipitación de la jarosita involucra la creación de una superficie sólida de este tipo de compuesto a partir de una solución líquida mediante nucleación homogénea; el inicio de esta reacción es lento y se presenta en sistemas homogéneos [8, 9]. Por otro lado, la implantación de semillas de jarosita genera el desarrollo de la nucleación mediante mecanismos de contacto entre las partículas "sem-

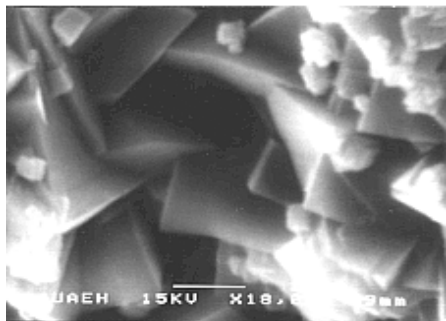


Fig. 2. Agregado policristalino de la amonio jarosita argentífera sintética (SEM-SE).

bradas” y la solución, propiciando así mismo que la velocidad de precipitación del hierro en forma de jarosita se incremente considerablemente, al mismo tiempo, el reciclado de semillas de jarosita mejora la morfología e incrementa el tamaño de partícula del compuesto jarosítico precipitado.

Tipo de agitación. Para evaluar el crecimiento del tamaño de partícula de la jarosita de amonio, uno de los primeros efectos estudiados fue el tipo de agitación. Para ello, se llevaron a cabo varios experimentos de síntesis con sembrado de semillas tanto con agitación magnética como con agitación mecánica. Para el caso de la agitación magnética, los resultados más importantes revelan que el sembrado de semillas no tuvo influencia significativa en el crecimiento del tamaño de partícula, tal como se indica en la Fig. 3, en la que se observa que bajo estas condiciones de agitación, el sembrado de semillas no mejora el tamaño de partícula, ya que la fracción mayoritaria se encuentra en tamaños < 25µm (malla < 500). Por otro lado, cuando se utilizó agitación mecánica con sembrado de semillas se observó una influencia notable sobre el crecimiento de las partículas, alcanzándose una distribución predominante de 30 a 53 µm, con una presencia notable de finos inferiores a las 25 µm (malla 500) lo cual se aprecia en la Fig. 4.

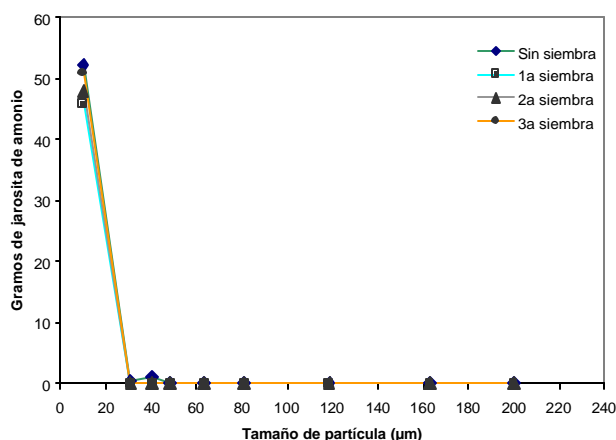


Fig. 3. Efecto de la agitación magnética sobre el crecimiento del tamaño de partícula.

Lo anterior se puede atribuir a que durante la síntesis realizada con agitación magnética, la forma del reactor (plano) y la bala magnética no proveen suficiente fuerza de agitación y se genera una superficie angular de contacto bajo que impiden que ocurra la nucleación por mecanismo de contacto. En tanto que en los experimentos llevados a cabo con agitación mecánica, se puede asumir que ocurre una total dispersión de las semillas en el medio, generando superficies adicionales para la precipitación de la jarosita de amonio, además de lograrse mayores velocidades de reacción. Sin embargo, se observó que la agitación mecánica durante el reciclado de semillas, fractura las partículas, ocasionando que el crecimiento de la nueva jarosita se logre a partir de fragmentos muy finos de la misma. A pesar de este problema técnico, la tendencia del reciclado de semillas es incrementar el tamaño de partícula. Esto coincide con lo reportado por Dutrizac [9].

Sembrado de jarosita con agitación mecánica. Dadas las condiciones estudiadas, se llevó a cabo el estudio del crecimiento de partículas de jarosita de amonio con agitación mecánica, evaluando factores tales como pH, velocidad de agitación, tipo de propela y sembrado de tamaños acotados.

Los valores de pH usados en este trabajo corresponden al intervalo de formación de la jarosita a 94 °C de acuerdo con estudios realizados por Dutrizac [7, 10] y Patiño [11].

La Fig. 5 muestra cómo el pH tiene una influencia significativa sobre la cantidad de jarosita precipitada; esto significa que la cantidad de jarosita precipitada es directamente proporcional al pH.

En esta parte del estudio, los mejores resultados de crecimiento de partículas de jarosita fueron los obtenidos a un pH de 1.8, los cuales se muestran en la Tabla 2 en donde se observa que para las mallas 270, 325 y 400 existe mayor cantidad (fracción por peso, %) de jarosita cuando se ha sintetizado con segunda siembra que para el caso de la primera siembra, donde se obtuvieron las fracciones mayoritarias para tamaños más finos (< 500) con cerca del 93 %. Esto indica que cuando se efectúa una segunda siembra de partículas de jarosita durante la

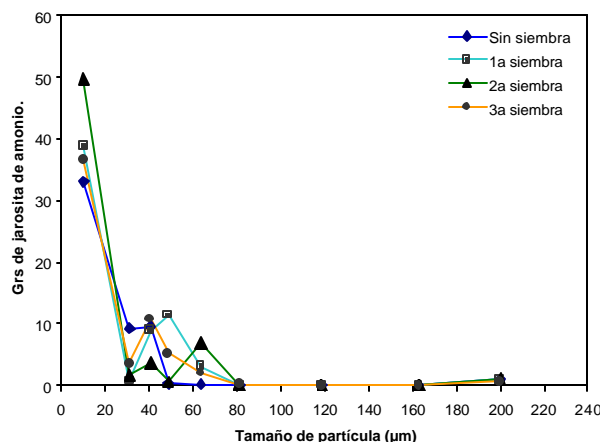


Fig. 4. Efecto de la agitación mecánica sobre el crecimiento del tamaño de partícula.

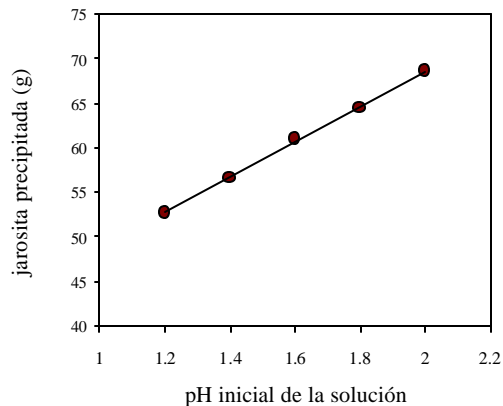


Fig. 5. Efecto del pH sobre la cantidad de jarosita de amonio argentífera sintetizada.

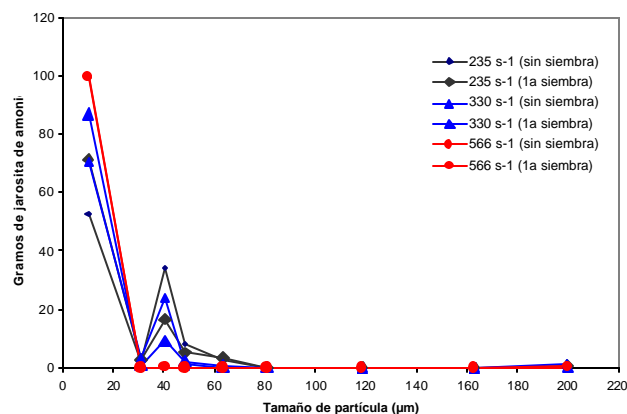


Fig. 6. Efecto de la velocidad de agitación mecánica sobre el crecimiento del tamaño de partícula.

síntesis, dichas partículas actúan como núcleos más estables que propician el crecimiento de las partículas hasta en un 150 %, ya que se obtienen partículas de hasta 60 µm en promedio.

Para el caso del estudio del efecto de la velocidad de agitación, se llevaron a cabo varias síntesis dentro del intervalo de velocidades de 235 a 560 s⁻¹. La Fig. 6 muestra que esta variable juega un papel importante sobre el crecimiento de partículas, encontrándose que los mejores resultados se obtienen para una velocidad de agitación de 235 s⁻¹ con y sin reciclado de semillas. Este comportamiento puede ser atribuido al hecho de que la velocidad de agitación mecánica de 235 s⁻¹ es lo suficientemente fuerte para mantener partículas nucleadas en suspensión durante el proceso de síntesis, dando así el tiempo necesario para el contacto entre partículas que están en formación y la solución original, y al mismo tiempo el rompimiento de las partículas disminuye debido a las velocidades de agitación elevadas.

Para estudiar el efecto del tipo de propela, se probaron 4 tipos de ellas; a) barra magnética, b) propela con 2 aspas oscilatorias, c) propela con 3 aspas fijas y, d) propela con 4 aspas fijas. Los resultados obtenidos se muestran en la Fig. 7, de donde se observa que se obtuvieron fracciones en peso mayoritarias para partículas con un tamaño comprendido entre 40 y 63 µm con la propela de 4 aspas, mientras que los finos prácticamente han disminuido.

De lo anterior se puede establecer que la combinación de una velocidad de 235 s⁻¹ y una propela de 4 aspas, logran los mejores resultados experimentales para el crecimiento de las partículas de jarosita.

Por último, se eligieron tamaños de partícula acotados para el sembrado y evaluar el efecto de este factor sobre el crecimiento de partículas de la jarosita durante su precipitación. Para ello, el estudio se llevó a cabo con diferentes tamaños de partículas que sirvieron como semillas (de 25 a 53 µm), estos tamaños acotados fueron obtenidos por simple tamizado en húmedo usando tamices de la serie Taylor.

En la Fig. 8 se muestran los resultados obtenidos en esta parte del estudio, donde se aprecia que los mejores resultados son aquellos obtenidos con el sembrado de partículas de 44 µm de tamaño en promedio. La distribución de tamaños obtenida bajo estas condiciones va desde tamaños de 37 a 70 µm.

Sin embargo, la cantidad de finos (< 25 µm) aún es de importancia. Es claro que el reciclado de semillas de tamaños acotados tiene un efecto superior sobre el crecimiento de partículas de la jarosita de amonio.

La Fig. 9 corresponde a una partícula de 68 µm de tamaño (aprox.), formada por cristales romboédricos de 0.2-2.0 µm en una estructura compacta. Como consecuencia, este tipo de arreglo cristalino permite que ocurra la nucleación mediante mecanismos de contacto sobre el núcleo desarrollado durante

Tabla 2. Análisis granulométrico de la jarosita de amonio, pH de 1.8, 1ª y 2ª siembra.

Malla	Tamaño de partícula (µm)	Primera siembra				Segunda siembra	
		Peso (g) por peso (%)	Fracción (g)	Peso (g) por peso (%)	Fracción (g)		
80	> 177	0.038	0.06	0.045	0.06		
100	-177 a + 149	0.037	0.06	0.036	0.05		
170	-149 a +88	0.103	0.17	0.108	0.16		
200	-88 a +74	0.178	0.29	0.140	0.21		
270	-74 a +53	0.344	0.57	2.980	4.55		
325	-53 a +44	0.400	0.67	10.793	16.50		
400	-44 a +37	2.848	4.7	40.526	61.87		
500	-37 a +25	0.291	0.48	1.736	2.65		
< 500	< 25	56.291	93	9.138	13.95		

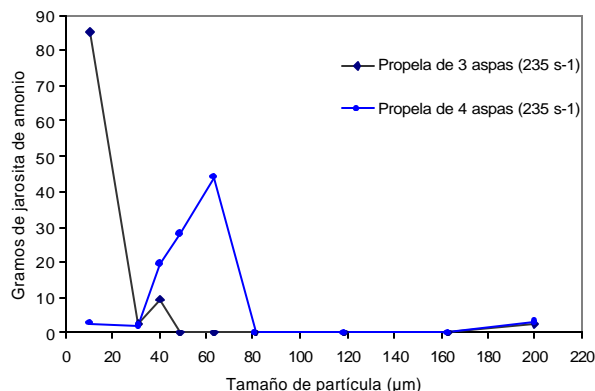


Fig. 7. Efecto del tipo de propela sobre el crecimiento del tamaño de partícula.

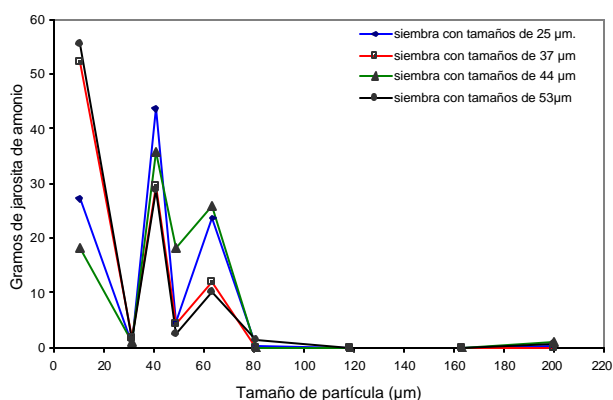


Fig. 8. Efecto del sembrado de tamaños de partícula acotados sobre el crecimiento de partículas de jarosita.

el reciclado de semillas, y es lógico asumir que este mecanismo de contacto puede ser mejor con semillas de tamaños acotados mayores. De acuerdo con esto, se logra un notable crecimiento del tamaño de partículas bajo las condiciones experimentales estudiadas, lo cual significa que el efecto del aire sobre los finos de jarosita en las presas de jales puede reducirse.

Por último, la Fig. 10 muestra una excelente uniformidad, buena compactación y una aceptable esfericidad de los tamaños de partícula obtenidos en este trabajo, lo cual son características favorables para llevar a cabo estudios posteriores de cinética heterogénea para la recuperación de los valores metálicos contenidos en los compuestos jarosíticos precipitados en una planta de zinc.

Otro aspecto importante no tratado en la literatura es el efecto de la forma y tamaño de partícula sobre el proceso de filtración. Durante el presente estudio se observó que la filtración en caliente (70 °C) de la jarosita sintetizada con agitación magnética necesitó de 5 min para ser completada, mientras que la jarosita sintetizada con agitación mecánica (235 s⁻¹) necesitó tan solo de 30 a 35 seg.

Lo anterior puede ayudar a concluir que la esfericidad, compactación y tamaños de partícula grandes, mejoran bastante las propiedades de filtración de este tipo de compuestos.

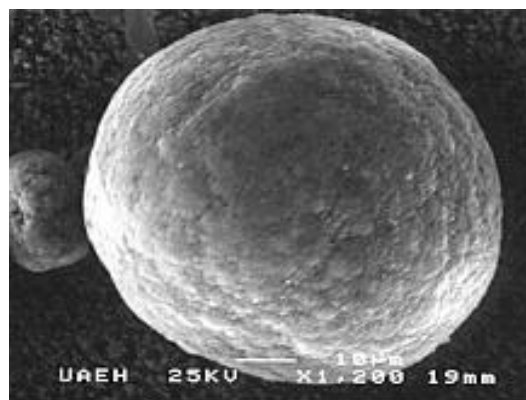


Fig. 9. Imagen semidetalle de una partícula de amonio jarosita argentífera de 68 µm de tamaño aproximado (SEM-SE).

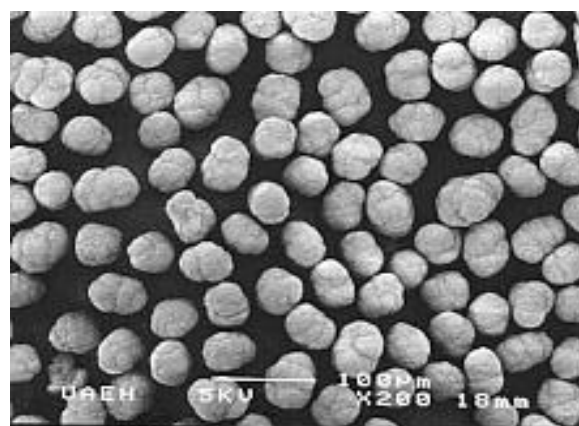


Fig. 10. Partículas de amonio jarosita argentífera que muestran excelente uniformidad, compactación y esfericidad (SEM-SE).

Conclusiones

1. La precipitación del compuesto jarosítico bajo las condiciones propuestas en este trabajo resultó en una solución sólida de amonio —hidronio— argento jarosita cuya morfología esférica está constituida por cristales romboédricos de 0.2 a 2.0 µm interconectados entre sí en una estructura compacta y cuya fórmula aproximada es $[Ag_{0.017}(NH_4)_{0.93}(H_3O)_{0.053}]Fe_{2.66}(SO_4)_2(OH)_6$
2. Durante la síntesis de la jarosita de amonio se encontró que el tipo de velocidad es determinante para el crecimiento del tamaño de partícula de la jarosita, encontrándose mejores resultados cuando se utilizó una agitación mecánica en lugar de la magnética.
3. La velocidad de agitación de la solución de síntesis ejerce un papel muy importante sobre el crecimiento de partículas de jarosita de amonio argentífera, ya que para velocidades menores, pero suficientes para mantener en suspensión los sólidos, se mejora notablemente el crecimiento de las partículas de jarosita.
4. La esfericidad, compactación y tamaños de partícula mayores mejoran significativamente el proceso de filtración de la jarosita de amonio argentífera.

5. El incremento de tamaño y distribución homogénea de las partículas de jarosita de amonio argentífera se mejoran bajo las siguientes condiciones de precipitación: pH 1.8, agitación mecánica, propela de cuatro aspas, velocidad de agitación de 235 s⁻¹ y con reciclado de semillas de tamaños acotados (44 µm).
6. Es recomendable realizar la cinética del crecimiento de partículas de jarosita, con agitación mecánica usando una propela de cuatro aspas a 235 s⁻¹, variando el pH, temperatura y cantidad de semillas de tamaño acotado (44 µm). Con la finalidad de definir los mecanismos de crecimiento de los tamaños de partícula de este tipo de compuesto y precisar así las mejores condiciones del crecimiento del tamaño de partícula.

Agradecimientos

Nuestro agradecimiento a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología del Gobierno de México por su valioso apoyo para la realización de este trabajo de investigación. De igual modo, los autores agradecen al área de Difracción de rayos X y Microscopía Electrónica de la Unidad Central de Laboratorios de la UAEH, su valioso apoyo en el análisis de los resultados de este trabajo.

Bibliografía

1. Dutrizac, J. E.; Kaiman, S. *The Canadian Mineralogist* **1976**, *14*, 151-158.
2. Dutrizac, J. E.; Jambor, J.L. *Transactions C, IRM* **1987**, *96 C*, C206-C218.
3. Patiño, F.; Salinas, E.; Cruells, M.; Roca, A. *Hydrometallurgy* **1998**, *49*, 323-336.
4. Cruells, M.; Roca, A.; Patiño, F.; Salinas, E.; Rivera I. *Hydrometallurgy* **2000**, *55*, 153-163.
5. Salinas, E.; Roca, A.; Cruells M.; Patiño, F.; Córdoba, D.A. *Hydrometallurgy* **2001**, *60*, 237-246.
6. Dutrizac, J.E.; Jambor, J.L. *Applied Mineralogy*, W.C. Park, D.M. Hausen and R.D. Hagni (Eds.), AIME, Warrendale. PA., **1984**, 507-530.
7. Dutrizac, J.E. in: Osseo-Assare, K.; Miller J.O. (Eds.) *Hydrometallurgy, Research, Development and Plant Practice*, TMS-ASME, PA, **1982**, 531-551.
8. Dutrizac, J.E. *Hydrometallurgy Process Fundamentals* **1982**, 125-169.
9. Dutrizac, J.E. *Hydrometallurgy*, **42 (1996)**, 293-312.
10. Dutrizac J.E. *Metallurgical Transactions B*, **1983**, *143*, 531-539.
11. Patiño, F. *Cinética de cianuración de argentojarosita y sus soluciones sólidas con plumbojarosita*, Tesis Doctoral. Universidad de Barcelona, España, **1991**.