

## Tesis de Posgrado

# Factores que modifican el rendimiento en la obtención del azufre de sus minerales por fusión con vapor de agua en autoclave

Favelevic, Roberto

1955

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Favelevic, Roberto. (1955). Factores que modifican el rendimiento en la obtención del azufre de sus minerales por fusión con vapor de agua en autoclave. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0819\\_Favelevic.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0819_Favelevic.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Favelevic, Roberto. "Factores que modifican el rendimiento en la obtención del azufre de sus minerales por fusión con vapor de agua en autoclave". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1955.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0819\\_Favelevic.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0819_Favelevic.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

FORMA 1. 19-3

MINISTERIO DE EDUCACION  
UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Resumen de la TESIS:

Factores que modifican el rendimiento en la obtención del azufre de sus minerales por fusión con vapor de agua en autoclave.

Presentada por:

ROBERTO FAVELEVIC

para optar al título de Doctor en Química.

Trabajo efectuado en el Laboratorio Central del Establecimiento Azufrero Salta de la Dirección General de Fabricaciones Militares.

Res. de Tesis: 819

819

## I) INTRODUCCION

El mineral extraído en los yacimientos azufreros es tratado por distintos métodos para obtener la mayor cantidad posible de azufre refinado (ley superior a 99,5 g. % en S) de gran empleo en la industria.

En la República Argentina, las características de los minerales y la ubicación de los yacimientos hacen que el método de autoclave sea el más usado.

El objeto de la Tesis es el de aislar factores que influyen en los rendimientos de extracción y modificarlos de tal forma de mejorar dichos rendimientos.

Los autoclaves no son sino recipientes cilíndricos de paredes resistentes y formas adecuadas en donde se somete a los minerales a una calefacción mediante la inyección de vapor a presión y el azufre que funde se extrae por un orificio situado en la parte inferior.

## II) CONSIDERACIONES GENERALES

El rendimiento de extracción se define como la relación entre la masa de azufre extraído y la masa de azufre contenido en el mineral.

Los factores que se supuso que incidirían en los rendimientos fueron:

### 1) Tamaño del mineral

Un grave inconveniente en el proceso de autoclave es la imposibilidad de extraer una parte del azufre contenido en el mineral puesto que al escurrir el azufre fundido a través de la ganga hay pérdidas por imbibición.

Un examen de los residuos de autoclave permite diferenciar el azufre retenido en azufre de adhesión sobre la superficie de los trozos de ganga y azufre retenido por capilaridad en el interior de los mismos.

Un aumento del tamaño de los trozos de mineral tratado disminuye la superficie de los mismos por unidad de masa y aumenta la longi-

tud de los capilares disminuyendo las pérdidas por imbibición.

## 2) Presión de trabajo

Debe elegirse en forma de que el ámbito de temperaturas en el interior del autoclave se aproxime lo más posible a la de menor viscosidad del azufre.

## 3) Altura de autoclaves

Al comparar los rendimientos de los autoclaves italianos y los argentinos, hay que tener en cuenta que aquellos, por ser de tipo horizontal, presentan menor altura de mineral y ganga al azufre fundido que escurre de las partes superiores de los mismos. Esto se traduce en menores pérdidas por imbibición y mayores rendimientos.

Los ensayos realizados variando la altura del mineral cargado en el autoclave experimental no dieron variación en los rendimientos, probablemente debido a las pequeñas dimensiones de dicho autoclave que no permite sino modificaciones de altura de carga del orden de los 0,30 m..

## 4) Distinta composición de las gangas de los minerales italianos y argentinos

En los yacimientos italianos, de origen sedimentario, el azufre se encuentra acompañado por calizas y margas, mientras que en los argentinos, de origen volcánico, la ganga está constituida casi exclusivamente de sílice.

Los datos bibliográficos respecto a las leyes en azufre de los residuos de autoclaves italianos y las leyes determinadas en los residuos obtenidos durante las experiencias realizadas, parecen indicar que los índices de imbibición para gangas calcáreas son inferiores a los correspondientes a las gangas silíceas.

## 5) Tiempos de operación

Ensayos realizados con el autoclave experimental demuestran que es posible disminuir el tiempo de operación empleado normalmente (45 min.), pero la disparidad de dimensiones entre dicho autoclave y los industriales no permite dar una definición al respecto. Deberá realizarse experiencias directamente con los autoclaves indus-

triales.

#### 6) Agentes tensoactivos

El empleo de reactivos que modifican la viscosidad y/o la tensión superficial del azufre fundido dan aumentos notables y el único inconveniente que puede acarrear su uso es la impurificación del azufre obtenido.

### III) PROCEDIMIENTOS PARA EL CALCULO DE RENDIMIENTOS

La imposibilidad práctica de pesar el mineral tratado y el azufre obtenido en cada operación de los autoclaves industriales, hace necesario el empleo de una vía indirecta para el cálculo de los rendimientos.

Los rendimientos de las operaciones pueden ser calculados mediante fórmulas que para su aplicación solo requieren conocer las leyes en azufre de muestras representativas de los minerales tratados y residuos obtenidos. Para evitar cálculos engorrosos se puede representar estas leyes y los rendimientos en un gráfico de doble entrada.

En el original de la Tesis se explica detalladamente el método utilizado para la determinación de las leyes del azufre refinado y los residuos de operación.

Se obviaron los inconvenientes en la determinación de humedades mediante el empleo de tolueno en aparatos Dean-Stark.

La dificultad encontrada en la obtención de muestras representativas de mineral (masas de 13 Kg. por operación, constituidas por trozos de mineral de 40-50 mm. de diámetro y de leyes unitarias que oscilan entre 20-60 % en azufre) se solucionó determinando dicha ley por cálculo, haciendo un balance de masas y de azufre que entra y sale del autoclave. (El gráfico empleado para el cálculo de rendimientos puede utilizarse también para calcular las leyes de los minerales tratados.)

### IV) AUTOCLAVE EXPERIMENTAL

Construido en chapa de hierro metalizada en aluminio de 3 mm. de espesor, en escala de aproximadamente 1:4,5 con los autoclaves industriales.

El tapón de forma tronco-cónica que obtura el orificio de sangría del azufre tuvo que ser revestido con chapa de aluminio, metal que demostró tener óptima resistencia a la corrosión producida por el azufre fundido.

V) RESULTADOS EXPERIMENTALES

Están consignados en planillas que dan todos los datos de análisis, masas de azufre contenido y extraído y rendimientos de las operaciones realizadas.

VI) CONCLUSIONES

- 1) El tamaño del mineral tratado influye en los rendimientos, aumentando los mismos para trozos grandes de mineral.
- 2) La presión de trabajo empleada empíricamente en los autoclaves industriales (5 Kgr./cm<sup>2</sup>), es demasiado elevada, dando rendimientos inferiores a los que se obtendrían trabajando a 3,5 Kgr/cm<sup>2</sup>.
- 3) Los minerales de origen volcánico (ganga silícea) parecen retener una mayor cantidad de azufre que los de origen sedimentario (ganga calcárea).
- 4) El empleo de algunos agentes que modifican la viscosidad y/o la tensión superficial del azufre fundido, siempre y cuando su uso no impurifique el azufre obtenido, es aconsejable por aumentar considerablemente los rendimientos de extracción.

*R. G. G. G.*

MINISTERIO DE EDUCACION  
UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

-----o-----

FACTORES QUE MODIFICAN EL RENDIMIENTO EN LA OBTENCION  
DEL AZUFRE DE SUS MINERALES POR FUSION CON VAPOR  
DE AGUA EN AUTOCLAVE

TESIS  
para optar al título de  
DOCTOR EN QUIMICA  
presentada por  
ROBERTO FAVELEVIC

*TESIS: 819*

1955

*12/04/55*

La realización del presente trabajo ha sido posible gracias a la gentileza del Director del Establecimiento Azufrero Salta de la Dirección General de Fabricaciones Militares, Tte. Coronel Don Carlos J. M. Argañaraz, quién autorizó el uso de las instalaciones del Laboratorio Central de dicho Establecimiento, facilitó los medios materiales necesarios, sugiriendo además ideas que fueron tenidas en cuenta para lograr el objetivo fijado en esta Tesis.

Vaya también mi agradecimiento a los Dres. Roberto F. Recoder, Asesor Químico de la Dirección de Fabricaciones Militares y Horacio J. Margheritis de la Cátedra de Química Industrial de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, como asimismo al jefe del Laboratorio Central del Establecimiento Azufrero Salta, Don Andrés Huesca Moreno y a todo el personal del mismo por la inestimable colaboración prestada.



A mis Padres.

## I N D I C E

	<u>Pág.</u>
I).- <u>INTRODUCCION</u> .....	1 - 4
1) Origen del azufre y características de los yacimientos.-	
2) Comentario general sobre el procedimiento de autoclave.-	
II).- <u>CONSIDERACIONES GENERALES</u> .....	5 - 16
1) Definición de rendimiento de extracción.	
2) Diferencias entre los rendimientos obtenidos en autoclaves italianos y argentinos.	
3) Probables factores que inciden en los rendimientos.-	
a) Tamaño del mineral.	
b) Presión de trabajo.	
c) Altura de autoclaves y capa filtrante.	
d) Distinta composición de ganga.	
e) Tiempo de operación.	
f) Empleo de agentes tensoactivos.	
III).- <u>PROCEDIMIENTOS PARA EL CALCULO DEL RENDIMIENTO</u> ...	17 - 28
1) Determinación de los rendimientos de las operaciones de extracción conociendo las leyes en azufre de los caliches tratados y ripios obtenidos.	
2) Métodos de análisis de caliche, ripio, y azufre refinado.	
3) Inconvenientes prácticos para la obtención de una muestra representativa del mineral.	
4) Determinación de la ley del mineral por balance de masas.	
IV).- <u>AUTOCLAVE EXPERIMENTAL</u> .....	29
1) Detalles constructivos, esquema y dimensiones. Fotografías.	
V).- <u>RESULTADOS EXPERIMENTALES</u> .....	30 - 46
VI).- <u>CONCLUSIONES</u> .....	47 - 49

## I N T R O D U C C I O N

El mineral extraído de los yacimientos azufreros mundiales es tratado por distintos métodos, según el tipo de yacimiento, en tal forma de obtener azufre refinado de gran empleo en la industria, particularmente la del ácido sulfúrico.-

En Italia, país conocido como productor de azufre desde remotas épocas históricas, uno de los métodos empleados para la extracción y refinación del mismo es el tratamiento de los minerales con vapor de agua a presión, en autoclaves adecuados.-

En la República Argentina el tipo y situación de los yacimientos azufreros hace que el método de autoclaves sea el más económico, por el momento, y prácticamente el único utilizado industrialmente para la producción de azufre refinado.-

El motivo del presente trabajo es el de aislar y modificar los factores que pueden incidir en los rendimientos de extracción, para poder aumentar los mismos y alcanzar, en lo posible, los rendimientos obtenidos en los autoclaves italianos.-

1) Origen del azufre y características de los yacimientos.

El azufre se encuentra ampliamente distribuido en el mundo tanto en estado combinado como libre. Según apreciaciones de diversos autores el contenido de azufre en la corteza terrestre oscila entre 0.04 y 0.06 %. Muchos minerales contienen azufre como uno de sus constituyentes esenciales pero solamente algunos de ellos merecen ser explotados por su contenido en azufre. Una lista completa de todas las localidades cuyo suelo contiene azufre nativo incluiría todas las regiones volcánicas del mundo.-

En estado nativo el azufre se presenta en forma cristalina generalmente mezclado con materiales terrosos. Desde el punto de vista de su origen el azufre nativo puede dividirse en sedimentario y volcánico.

El azufre que se encuentra entre las rocas sedimentarias proviene de una reducción del yeso y anhidrita, y a este tipo pertenecen los enormes yacimientos de la costa del Golfo de México y Sicilia.-

El azufre de la región del Golfo se halla asociado con las intrusiones formadas por los "domos" de sal, que presentan características poco comunes. Es probable que estos "domos" sean mantos salinos del Permiano o Carbonífero que se han elevado a través de sedimentos más blandos. Las fuerzas que han motivado estas elevaciones han sido atribuidas a cristalizaciones en el seno de las soluciones salinas y a la presión de las sales plásticas. Esta última teoría parece ser la más probable . (1)

El azufre se encuentra en una elevación constituida por calizas, yeso y anhidrita que cubre la intrusión de sal.-

De estos "domos" que se encuentran en gran cantidad en las costas de los estados de Louisiana y Texas solo unos pocos contienen azufre en cantidades que justifiquen su explotación.-

El azufre se encuentra con mayor frecuencia en las rocas de los

cráteres de los volcanes o en solfataras. El  $H_2S$  (hidrógeno sulfurado) es una emanación muy común en las zonas volcánicas y la oxidación del mismo por medio del  $SO_2$  (anhídrido sulfuroso) u otros agentes producen un depósito de azufre que rellena los poros, grietas y fisuras del material lávico.-

Son yacimientos de este tipo los explotados en la zona cordillerana de Argentina y Chile y presentan dificultades al transporte y explotación en sí, debido a la altura (4.000 - 5.000 m) a la que se encuentran.-

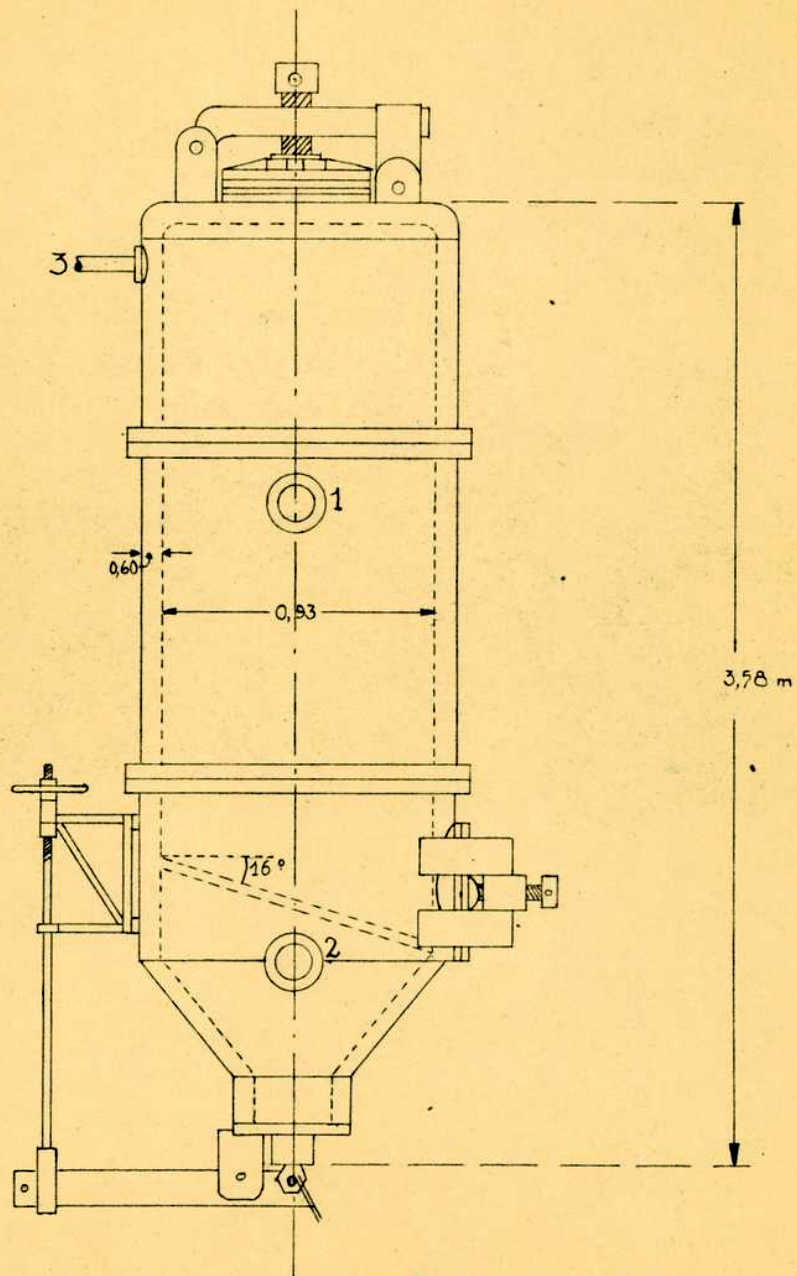
## 2) Comentario general sobre el procedimiento de autoclave.-

El fundamento del proceso consiste en someter al mineral a temperaturas superiores a la de fusión del azufre ( $112.8^{\circ}C$ ) en recipientes adecuados, (ver esquemas N<sup>o</sup> 1 y 2) mediante la inyección de vapor de agua saturado a presiones que oscilan entre 3 y 5 atmósferas.-

El mineral de azufre (denominado "caliche") es introducido, sea en vagonetas con fondo y lados perforados (autoclaves horizontales italianos) sea a granel, (autoclaves verticales utilizados en la Rep. Argentina) en calderos de forma cilíndrica provistos de uno o más orificios conectados a los generadores de vapor; y el azufre fundido se extrae después de un tiempo determinado por orificios de forma especial situados en la zona inferior de dicho recipiente.-

Los autoclaves verticales utilizados actualmente en la Rep. Argentina son de origen chileno y tanto los de tipo Orchard como los Portal consisten en dos cuerpos separados por una plancha de metal recubierta de perforaciones, cuyo diámetro oscila entre 8 y 12 mm., dispuesta con una inclinación de unos  $16^{\circ}$  hacia la boca de descarga del residuo (ripio). Esta plancha de metal denominada "crinolina" separa el cuerpo superior o cámara de fusión, del inferior o crisol en el que se acumula el azufre fundido.

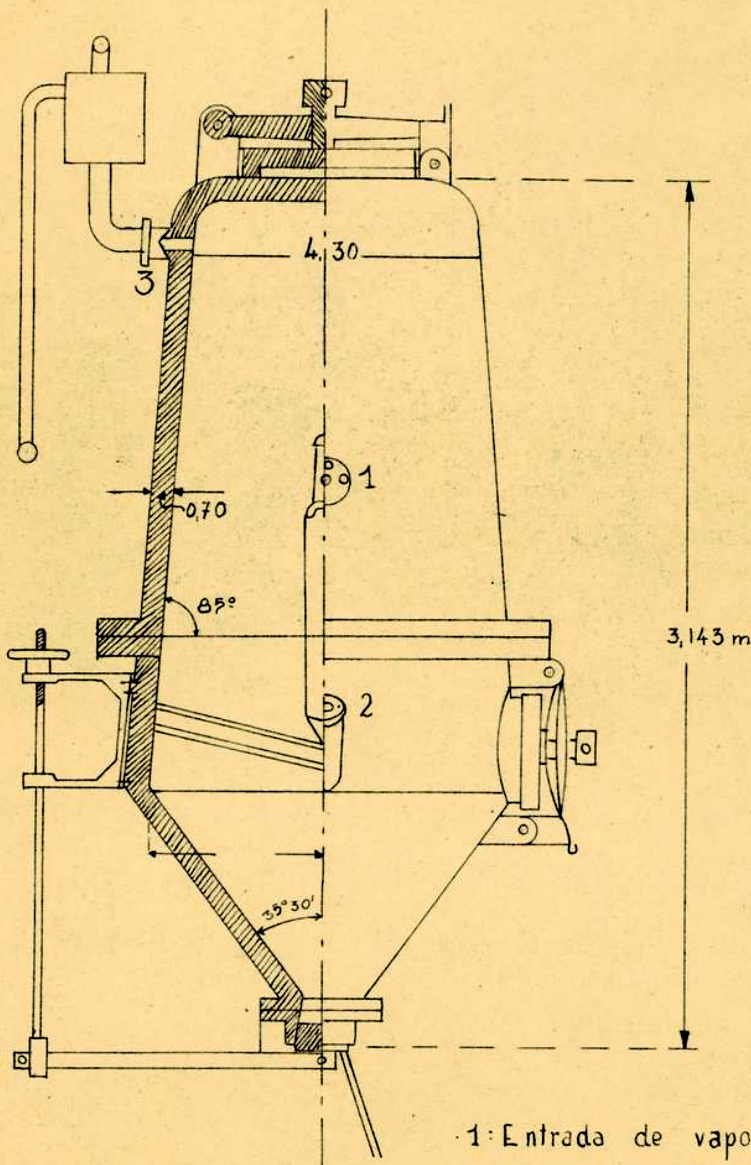
# AUTOCLAVE ORCHART



ESQUEMA Nº 1

- 1: Entrada de vapor (Super.)
- 2: " " " " (Crisol)
- 3: Escape o Descarga.

# AUTOCLAVE TIPO PORTAL



ESQUEMA N° 2

- 1: Entrada de vapor (Fug Caliche)
- 2: " " " (Crisol)
- 3: Escape o descarga



Durante el proceso el azufre que funde en la cámara superior atraviesa la masa de mineral y la crinolina y se acumula en el crisol en donde se mantiene a una temperatura superior a la de fusión mediante la inyección de vapor vivo en la masa de azufre fundido por medio de un soplador.-

El inconveniente más grave de este proceso estriba en la imbibición del azufre en la ganga, que se produce al atravesar el azufre proveniente de las partes superiores de la cámara de fusión, toda la masa de ganga y mineral situada en la inferior, enriqueciéndola así en azufre no recuperable puesto que queda retenido por capilaridad y por fenómenos de tensión superficial.-

Estos procesos de extracción del azufre por autoclaves son empleados en Chile, Argentina, Rusia e Italia. En este último país, por ser los yacimientos constituidos por minerales pobres ( 20 - 25 % de azufre) y por no trabajar bien los autoclaves con minerales de baja ley, se emplean mucho los hornos de cámara tipo Gill y Pentiglias y Sestiglias Gatto.-

En los E.E. U.U. el tipo de formación geológica particular (domos) de la costa del Golfo de México permite utilizar el proceso Frasch que rinde azufre de gran pureza a un reducido costo unitario.-

La flotación de los minerales de azufre y posterior refinación de los concentrados de flotación es empleada en escala cada vez mayor con excelentes resultados.-

El empleo relativamente escaso que se hace de los autoclaves ha hecho difícil encontrar una bibliografía amplia que facilitara la realización del presente estudio. Buena parte de los artículos publicados sobre temas afines, de origen ruso, no fué posible conseguirlos en el país.-



## II) CONSIDERACIONES GENERALES.

### 1) Definición de rendimiento de extracción.-

Se define como rendimiento de extracción al cociente entre la masa de azufre extraído y la masa de azufre contenido en el mineral.

Se suele expresar en por ciento, de donde:

$$\text{Rendimiento} \quad \rho = \frac{\text{Masa de azufre extraído}}{\text{Masa de azufre contenido}}$$

$$\rho \% = \frac{\text{Masa de azufre extraído}}{\text{Masa de azufre contenido}} \times 100$$

Es indispensable conocer el rendimiento de las operaciones para los cálculos de producción y de costos de elaboración, y los detalles para su cálculo son dados en detalle en la tercera parte de este trabajo.-

Otra relación que es importante conocer para los cálculos de movimiento de materiales es la llamada "relación de concentración", definida como:

$$\alpha = \frac{\text{Masa de mineral tratado}}{\text{Masa de azufre obtenido}}$$

### 2) Diferencia entre los rendimientos de extracción de los autoclaves italianos y argentinos.-

Como se ha mencionado, una de las causas fundamentales que motivan este estudio es la notable diferencia encontrada entre los rendimientos de los autoclaves italianos y los que funcionan en la Rep. Argentina.-

En todos los casos conocidos, los rendimientos aumentan al aumentar la ley promedio en azufre del mineral tratado; por eso llama la atención el que los autoclaves que funcionan en la Rep. Argentina, tra-

tando minerales de 40 - 60 % de contenido en azufre, obtengan rendimientos inferiores en aproximadamente un 20 % a los autoclaves italianos que trabajan con minerales que no sobrepasan el 25 - 30 % de ley en azufre.-

Es difícil, sin conocer exactamente las características de los minerales y las condiciones de trabajo de los autoclaves italianos, hacer conjeturas sobre la razón de dicha diferencia en los rendimientos. Un estudio detallado del proceso permite prever ciertos factores que pueden incidir en los rendimientos de extracción. En el presente trabajo se ha estudiado la variación de los rendimientos en función de algunas condiciones de trabajo cuya modificación en la práctica no reviste ninguna complicación.-

### 3) Probables factores que inciden en los rendimientos.-

La altura que ocupa el mineral en la cámara de fusión tiene una evidente importancia en la cantidad de azufre que queda retenida en la ganga, puesto que ésta hace de capa filtrante al azufre que proviene de las partes altas de la cámara de fusión. El hecho de que los autoclaves italianos estén dispuestos horizontalmente de modo tal que la relación altura-diámetro sea de aproximadamente 1:5 y que en cambio en los autoclaves verticales esta relación alcance a 4:1 ha de ser tomado en consideración puesto que seguramente tiene gran influencia en la ley en azufre del residuo y por lo tanto en los rendimientos .(2)

Los factores que han sido estudiados son los siguientes:

#### a) Tamaño del mineral.-

La idea de suponer que el tamaño del mineral tratado en autoclave es un factor importante en los rendimientos de las operaciones, fué perfectamente corroborada por las numerosas experiencias realizadas en tal sentido y tiene un fundamento teórico que se menciona en las siguientes consideraciones.

1) La pérdida de azufre por retención del mismo en la ganga, es debida probablemente a fenómenos de capilaridad y fenómenos de adhesión y movilidad en la interfase ganga-azufre, que aparece al escurrir el azufre fundido por la superficie de los trozos de ganga.-

Un aumento de tamaño de los trozos de caliche disminuye la relación superficie-masa. En tal forma, para una misma masa de caliche tratado, hay una menor superficie de ganga que puede ponerse en contacto con el azufre fundido, disminuyendo por lo tanto la masa total del azufre retenido por adhesión.-

2) Otro factor favorable en el empleo de trozos más grandes de mineral es la mayor resistencia que ofrecen a la disgregación producida por los efectos combinados del calor ( dilatación de la ganga y por fusión y dilatación del azufre) y la pérdida del soporte entre partículas de ganga constituido por el azufre sólido.-

Por su origen ( interacción  $SO_2-SH_2$  ) el azufre rellena los poros y grietas de la ganga, pero en muchos casos, especialmente en los minerales cuya ley en azufre sobrepasa el 35 - 40 %, buena parte de los trozos de ganga son mantenidos en su lugar por el efecto cementante del azufre sólido.-

Se puede observar, al extraer el azufre por disolución en solventes orgánicos como el sulfuro de carbono o tricloretileno, que una parte de la ganga se desmorona al disolverse el azufre, sin mediar agitación o choque mecánico alguno. Surge claramente que al desmenuzarse la ganga se vuelve a caer en el caso de gran superficie activa que se enriquece en azufre al continuar el escurrimiento del mismo. Al aumentar el tamaño de los trozos de caliche no se consigue que la ganga permanezca compacta, pero el mayor tiempo que tarda en disgregarse permite un mayor pasaje de azufre en los primeros 10-15 minutos de calefacción, período en el que se produce la fusión y colada de la mayor parte del

azufre contenido.-

3) En lo que concierne al azufre retenido por capilaridad, se puede dar una interpretación de los fenómenos que parecen producirse, considerando la fórmula de Jurin, que da el ascenso capilar de un líquido cualquiera en función de su tensión superficial, ángulo de contacto en la línea limítrofe sólido-líquido-gas, densidad y radio del capilar.

Se tiene:

$$h = \frac{2 \gamma \cos \theta}{g D r}$$

h - elevación capilar  
 $\gamma$  - tensión superficial  
 $\theta$  - ángulo de contacto  
D - densidad del líquido  
r - radio del capilar  
g - aceleración de la gravedad

Consideremos un capilar de radio r y longitud  $l > h$ , totalmente lleno.

En este caso el líquido (azufre fundido) fluirá del mismo hasta que la altura ocupada por el líquido en el capilar sea igual a h.-

Tomemos en cambio un capilar de radio r y longitud  $l_2 \leq h$  también lleno de azufre fundido. De este capilar no será posible extraer el azufre puesto que la presión producida por la columna hidrostática  $l_2$  no es suficiente para vencer la  $\rho p$  que produce el ascenso capilar.-

En un caso extremo en que la longitud del capilar en cuestión sea  $l > h$ , pero que el nivel del líquido en el capilar sea  $h_1 < h$  se puede llegar, si el líquido moja bien a la superficie del sólido, a una absorción de aquél del medio exterior hasta que el nivel  $h_1$  sea igual a h.-

Si la interpretación dada corresponde a los fenómenos que se producen en la realidad, es fácil ver que si se considera al mineral como familias de capilares entrelazados (ganga) parcial o totalmente llenos de azufre, un aumento de tamaño de los trozos de mineral (con el consiguiente aumento de longitud de los capilares) favorecería en todos los casos una mejor evacuación del azufre de los mismos lo que se reflejaría en un mayor rendimiento de extracción.-

b) Presión-temperatura de trabajo.-

Los autoclaves industriales argentinos trabajan a una presión de 5-5,5 atm. sin una razón determinada que explique el empleo de presiones tan elevadas.-

Las razones aducidas de mala transmisión de calor y enfriamiento del azufre fundido pueden ser solucionadas sin recurrir al empleo de dichas presiones que en la práctica resultan en una disminución de los rendimientos de extracción.-

Por trabajar los autoclaves con vapor de agua saturado, no es posible modificar la presión sin modificar conjuntamente la temperatura; y el parámetro que interesa en el proceso es el de la temperatura por las notables influencias que esta tiene en la viscosidad del azufre líquido. Por lo tanto, en la discusión que sigue se hablará de variación de temperaturas en el autoclave, dejando constancia que en la práctica corresponden a una variación de la presión de trabajo.

Es extraño que el curioso comportamiento del azufre fundido, en cuanto a las variaciones de viscosidad del mismo con la temperatura, no haya atraído un mayor número de investigadores que analizaran detalladamente dicho fenómeno. Las únicas publicaciones sobre el tema son las de Rotijanz (3), Farr y Macleod (4) y Bacon y Fanelli (5). Entre los datos consignados, los de estos últimos, por ser más recientes y por haber trabajado estos investigadores con un azufre de alto grado de pureza, fueron los que se tomaron como más próximos a los reales.

Desgraciadamente, la mayor importancia se ha dado al estudio y medición de viscosidades en la zona de alta viscosidad del azufre, que corresponde a una temperatura de aproximadamente 165-200°C y para temperaturas inferiores, que son las que interesan al proceso de autoclave, solo hay algunas referencias y los datos experimentales que se consig-  
nan a continuación:

Temperatura °C	Viscosidad cps.	Temperatura °C	Viscosidad cps.
118,7	11,46	157,3	6,72
118,8	11,45	159,2	11,6
125,7	10,31	159,5	14,45
132,7	8,84	160,0	22,83
140,7	7,67	160,3	77,32
141,4	7,56	165,0	500,0
142,5	7,44		
151,6	6,62		

A temperaturas superiores a 165°C el aumento de viscosidad es muy brusco, llegando a un máximo de 93,000 cps. en el ámbito 186-188°C

Como ya se ha mencionado, el azufre en el autoclave debe escurrir a través de la capa de ganga y recogerse en el crisol. Es evidente que cuanto menor sea su viscosidad más fácilmente fluirá y al quedar menos tiempo en contacto con la ganga disminuirán las pérdidas por imbibición y adhesión.-

Como puede verse en el cuadro de valores de la viscosidad en función de la temperatura, el mínimo de viscosidad se registra para una temperatura de 151,6°C con un valor de 6,62 cps. Esta temperatura corresponde a una presión de vapor de agua saturado a 3,91 atm.-

Por ser la ganga mala conductora del calor, para obtener esa temperatura en las zonas alejadas del soplador de inyección, se necesitaría una presión, en dicho soplador, superior a 3,91 atm. y se correría el peligro de alcanzar, en el centro del autoclave, temperaturas en que el azufre aumenta de viscosidad.-

Para obviar este inconveniente, en las fondadas realizadas para estudiar la influencia de la temperatura en los rendimientos, se trabajó a 3,5 atm. (148,3°C) temperatura que se encuentra en el centro

de un amplio ámbito ( 141- 157°C) en que el azufre se encuentra muy cerca de su viscosidad mínima, lo que da una cierta elasticidad en las condiciones de trabajo y un margen adecuado de error.

El inconveniente que puede aparecer trabajando a esa presión en autoclaves desprovistos de camisas de calefacción para el crisol, ( la mayor parte de los autoclaves industriales) es una imperfecta colada del azufre al hacer la sangría. En las zonas en que están instalados los autoclaves, la temperatura media anual es del orden de los 4°C y si el azufre no se encuentra a una temperatura suficientemente elevada, el brusco enfriamiento produce la solidificación de parte del mismo, con la consiguiente obstrucción del orificio de sangría y los inconvenientes propios de la interrupción del trabajo seguidos por la engorrosa tarea de punzar el tapón de azufre sólido con hierros al rojo. Estos inconvenientes pueden ser solucionados elevando la presión de trabajo a las 5 atm. actuales solamente durante los 10-15 minutos finales de la operación, para calentar el azufre fundido, y trabajando a 3,5 atm. los primeros 30 minutos durante los cuales escurre la casi totalidad del azufre.-

Las experiencias realizadas con el autoclave experimental dieron resultados interesantes y dignos de consideración, por obtenerse a 3,5 atm. rendimientos superiores en un 4 % a los obtenidos trabajando a mayor presión. (ver planilla N° 7).

Nota: En todos los casos las presiones mencionadas son presiones relativas. Las presiones absolutas son superiores en aproximadamente 1 atm. para el autoclave experimental y de 0,5 atm. para los industriales.

c) Alturas de autoclaves y capa filtrante.

Ya se ha mencionado anteriormente que se puede atribuirse la diferencia de rendimientos en los distintos tipos de autoclave a la altura que ocupa el mineral en la cámara de fusión.-

Es fácil comprender, intuitivamente, que cuanto más alta es la capa filtrante de ganga y mineral que debe atravesar el azufre líquido para recogerse en el crisol, mayor será la proporción del mismo que quedará retenida.-

Los ensayos realizados con el autoclave experimental, tendientes a demostrar la validez de esta afirmación no dieron resultados concretos, probablemente debido al poco volumen del autoclave empleado que solo permite una variación máxima de altura de carga del orden de los 30 cm.-

d) Distinta composición de las gangas.-

El mineral siciliano e italiano en general, es de origen sedimentario, (probable reducción del yeso y otros sulfatos con formación de azufre elemental) y su ganga está compuesta casi totalmente por sulfato de calcio y calizas en general, mientras que el caliche argentino y chileno, de origen volcánico, tiene ganga silíceas. El análisis de dicha ganga se transcribe a continuación:

SiO <sub>2</sub> .....	94,41 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	2,92 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	0,75 %
OCa .....	0,89 %
OMg .....	0,77 %
	<hr/>
	99,74 %

En cuanto al distinto comportamiento de estas gangas respecto al azufre que retienen por imbibición, no se ha encontrado referencias bibliográficas.-

Según las experiencias realizadas en Italia, ciertas formaciones calcáreas sulfurosas retienen entre el 9 y el 20 % en volumen de agua. Admitiendo que los índices de imbibición se mantengan entre los mismos límites para el azufre fundido a su menor viscosidad, lo que es bastante probable, el azufre retenido en esas rocas será también el 9 al 20 %



en volumen lo que corresponde a un 8 - 18 % en peso. (2)

Mediante innumerables operaciones y análisis de los residuos de los minerales italianos se ha llegado a determinar que el azufre retenido es el 13,64 % del peso de la ganga contenida en el mineral tratado. (2), (6).- Con estos datos se puede construir el gráfico N<sup>o</sup> 1, que da las pérdidas en Kg. de azufre por 100 Kg. de mineral, en función de las leyes en azufre de los minerales tratados. (6)

Los valores que resultan de este gráfico no han podido ser confirmados con las experiencias, que han dejado en todos los casos residuos con un contenido en azufre superior al calculado en base a los datos del mismo.

Esto puede interpretarse como un distinto comportamiento del azufre líquido frente a ambos tipos de ganga, siendo mayores los índices de imbibición para las gangas silíceas.-

e) Tiempo de operación.-

La experiencia indica que el azufre funde generalmente en los primeros 10 m. de operación. Esto demuestra que el mineral en el interior del autoclave alcanza fácilmente la temperatura de fusión del azufre. El tiempo de operación está condicionado entonces por la facilidad de escurrimiento del azufre líquido a través de la cámara de fusión, como asimismo por la altura de la misma.-

Trabajando a temperaturas en que el azufre tiene la menor viscosidad, se puede prever la posibilidad de disminuir el tiempo total de fusión ( 45 m.) empleado en los autoclaves industriales.-

Ensayos realizados con el autoclave experimental demostraron que con 25 m. se obtienen rendimientos análogos a los obtenidos en 45 m. y solo se nota una disminución de los mismos suspendiendo la operación a los 10 - 15 m. de comenzado el calentamiento. El tiempo promedio en que tarda el autoclave experimental en llegar a régimen de 5 atm. es de 8 m.



# AZUFRE DE IMBIBICION EN LOS RESIDUOS

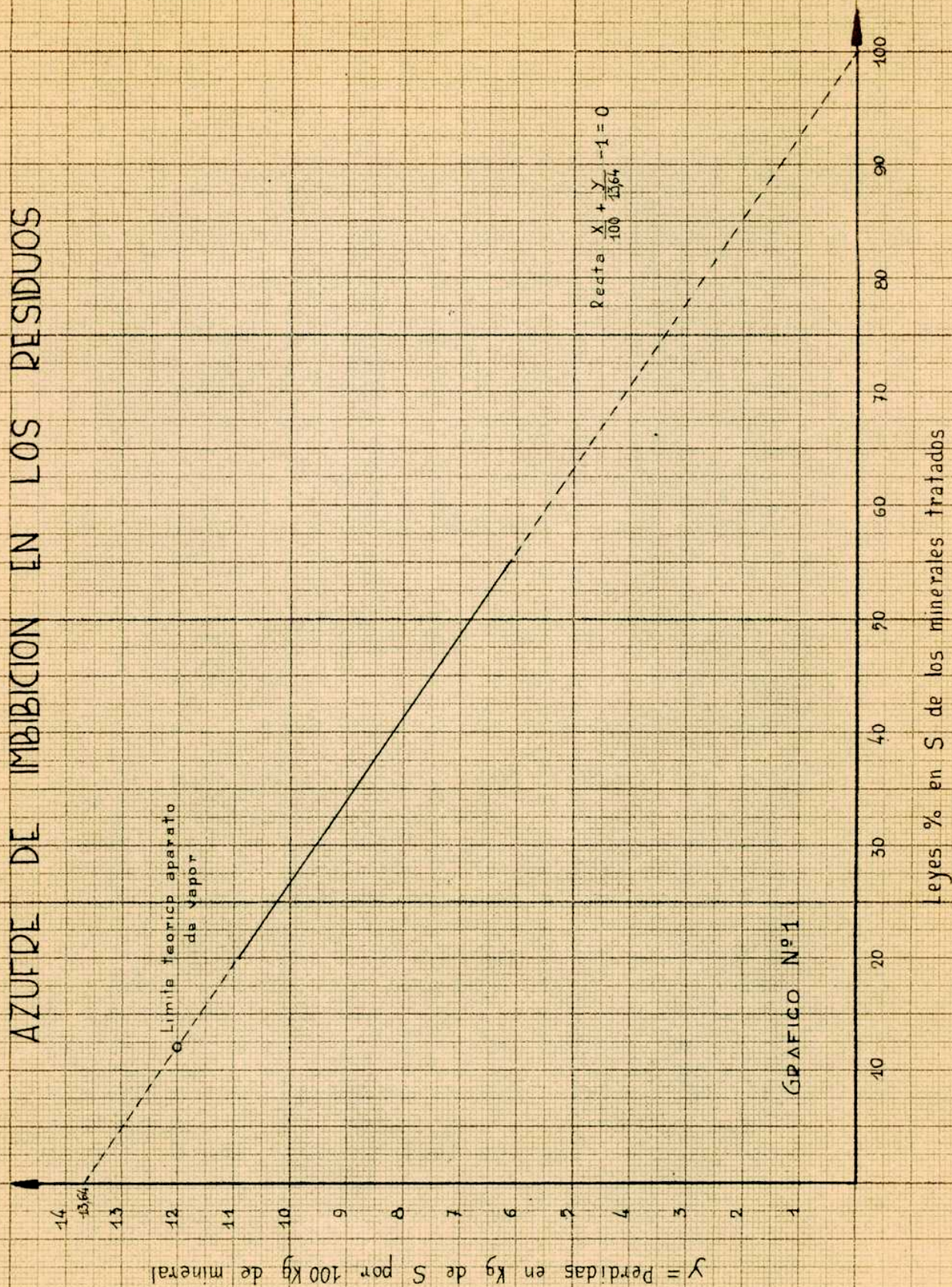


GRAFICO N° 1



y necesita 5 m. para alcanzar 3,5 atm.(x)

(x) Es evidente que estos valores dependen exclusivamente del régimen de trabajo de las calderas empleadas y pérdidas de carga en la cañería de vapor. La caldera, en los casos mencionados, se mantuvo entre 6 - 6,5 atm. y las pérdidas de carga se estiman en 0,3 - 0,5 atm. entre cañería, separador y filtro de vapor.

Por ser el tiempo de escurrimiento del azufre fundido una función de la altura que ocupa el mineral en la cámara de fusión y debido a la gran disparidad entre los tamaños del autoclave experimental (altura de carga 0,30 m.) y los industriales (altura de carga 2,70 - 3,30 m.), no es posible dar un tiempo óptimo de operación para los autoclaves industriales y los ensayos para resolver dicho problema deberán ser realizados separadamente para cada tipo de autoclave.-

f) Empleo de agentes tensoactivos.-

En los trabajos de H.L. Hazen (7), N.N. Maslenitskii (8) y S.E. Fridman (9), se menciona el uso de ciertos reactivos (kerosene y metasilicato de sodio) para mejorar los rendimientos en la extracción del azufre de concentrados de flotación de 75 - 80 % de ley en azufre.

A pesar de estar estos concentrados en un estado de agregación distinto al del mineral original de azufre, y responder a características granulométricas totalmente opuestas (pasan generalmente por tamices de 100 mallas por pulgada cuadrada), mojando el mineral tratado en autoclave con agua y kerosene en forma de que absorbiese cerca del 1 % en peso de éste último, se llegó a resultados interesantes, aumentando los rendimientos en un 4 %. El kerosene frente al azufre fundido tiene un efecto coalescente ( agrupa gotas pequeñas en gotas grandes de mayor masa y menor superficie por el cual disminuye la tendencia del azufre a adherirse a la ganga. Esto puede constituir una probable explicación a los mayores rendimientos y menores contenidos

en azufre de los rípios residuales obtenidos mediante el uso del kerosene.-

Otro factor importante que se ha observado al tratar mineral mojado con kerosene, es que el azufre obtenido tiene una viscosidad menor que la común.-

Este hecho, también observado por Bacon y Fanelli (5) al tratar azufre fundido con fracciones de aceites livianos, fué explicado como una probable formación de persulfuros de hidrógeno ( $H_2S_x$ ; de  $x = 2$  a  $x = 10$ ), por acción directa del azufre sobre los hidrocarburos e por formación y posterior reducción de sulfuro de hidrógeno, que disminuyen notablemente la viscosidad del azufre aún estando presentes en pequeñas proporciones. Otros reactivos, como por ejemplo halógenos, que también disminuyen la viscosidad del azufre, no pueden ser utilizados en autoclave por el alto poder corrosivo de los mismos en solución acuosa y además por rendir azufre cuya ley, inferior a 99,5 %, no reúne las condiciones de pureza requerida para el azufre refinado comercial.-

El metasilicato de sodio, solo o mezclado con kerosene no parece tener influencia sobre los rendimientos.-

Los ensayos realizados con Andinix LSS 100 ( Franchini y Cía.) como agente humectante, no mejoraron los rendimientos y dieron además azufres de baja ley.

Esta impurificación del azufre al emplear agentes tensoactivos hace pensar que una disminución de la tensión superficial del azufre líquido, favorable para obtener un mayor rendimiento, tiene inconvenientes que limita el empleo de reactivos en el actual proceso de autoclave.-

Hay que tener en cuenta que en el crisol donde se acumula el azufre fundido se condensa también agua y en la interfase agua-azufre líquido hay una acumulación de polvo y partículas pequeñas de ganga que

atraviesan los orificios de la plancha de metal (crinolina). Mientras la presión ejercida por el peso de estas partículas, por unidad de superficie de azufre, sea inferior a la necesaria para vencer a la tensión de la interfase agua-azufre líquido, este último permanecerá puro puesto que el polvo flotará sobre el mismo. Si se disminuye, en cambio, esta tensión por debajo de un valor crítico mediante el agregado de reactivos, el polvo y las partículas de ganga se hundirán en la masa de azufre bajando consecuentemente su ley.-

Este inconveniente solo puede ser solucionado reemplazando la crinolina por una placa filtrante o tela metálica de malla cerrada que se adhiera perfectamente a las paredes del autoclave y permita modificar separadamente las presiones en la cámara de fusión y en el crisol. En esta forma el azufre una vez fundido se acumularía sobre dicha placa y podría ser filtrado a presión antes de recogerse en el crisol. Regulando convenientemente la diferencia de presión entre cámara y crisol, y la porosidad de la placa filtrante, podría obtenerse un azufre prácticamente exento de cenizas.-

Una modificación de este tipo en los autoclaves, permitiría ensayar la vasta gama de agentes detergentes y humectantes conocidos con grandes posibilidades de elevar notablemente los rendimientos de operación.-

Es de hacer notar además, que el método de calefacción del crisol en los autoclaves industriales, inyección de vapor vivo en la masa de azufre fundido, produce una agitación de la misma con el correspondiente aumento de corrosión de las superficies metálicas expuestas y consecuente impurificación del azufre. (Ley promedio de azufre de autoclaves: 99,6 %. Ley promedio de azufre de autoclave experimental: 99,85 %).-

III) PROCEDIMIENTOS PARA EL CALCULO DEL RENDIMIENTO.

1) Determinación de los rendimientos de las operaciones de extracción de azufre conociendo las leyes en azufre de los caliches tratado y rípios obtenidos.-

El sistema de ecuaciones que permite calcular el rendimiento y relación de concentración de las operaciones es:

$$\begin{cases} C = R + S \\ C.c = R.r + S.s \end{cases}$$

En donde:

C = Masa de caliche tratado

R = " " rípio obtenido

S = " " azufre extraído

c = Ley del caliche; g. % de azufre.

r = Ley del rípio; g. % de azufre

s = Ley del azufre; g. % en azufre.

Esta primera ecuación corresponde simplemente a un balance de masas entre los materiales introducidos y extraídos del autoclave y la segunda a un balance de azufre.-

El azufre contenido en el caliche será dado por:

$$A_c = \frac{C.c}{100} \quad (1)$$

y el azufre contenido en el rípio residual:

$$A_r = \frac{R.r}{100}$$

La masa de rípio producido se obtiene como diferencia entre la masa de caliche y la de azufre obtenido.-

$$R = C - S \quad (2) \quad \text{de donde} \quad S = C - R \quad (3)$$

El azufre producido puede obtenerse por diferencia entre el azufre contenido en el caliche tratado y el contenido en el ripio.

$$S = A_c - A_r = \frac{C.c}{100} - \frac{R.r}{100} = \frac{1}{100} (Cc - R.r) \quad (4)$$

Reemplazando (2) en (4) y factorizando:

$$S = \frac{C (c - r)}{100 - r} \quad (5)$$

Se ha definido el rendimiento como:

$$P \% = \frac{\text{Masa de azufre extraído}}{\text{Masa de azufre contenido}} \times 100 \text{ y operando:}$$

$$\boxed{P \% = \frac{(c - r) \times 10.000}{c (100 - r)}} \quad (6)$$

Según la definición dada para la denominada relación de concentración:

$$\mathcal{X} = \frac{\text{Masa de caliche tratado}}{\text{Masa de azufre extraído}}$$

tenemos:

$$\mathcal{X} = \frac{C}{\frac{C (c - r)}{100 - r}} \quad \text{de donde:}$$

$$\boxed{\mathcal{X} = \frac{100 - r}{c - r}} \quad (7)$$

En la industria, la imposibilidad actual de pesar el caliche tratado por fondada, el azufre producido o el ripio residual después de la operación, hace indispensable el empleo de esta vía indirecta para el cálculo de los rendimientos y relaciones de concentración; cosa relativamente simple puesto que pueden realizarse análisis de los caliches ripios y azufre con la frecuencia que se desee.-

Para facilitar un control cuidadoso de las operaciones y evitar cálculos engorrosos con la consiguiente pérdida de tiempo se ha confeccionado el gráfico N° 2 en el que se pueden encontrar los valores de  $\rho$  y  $\mathcal{X}$  representados en función de las leyes de muestras representativas de los caliches tratados y ripios residuales.-

## 2) Métodos de análisis de caliche, ripio y azufre refinado.-

### a) Método de análisis de azufre refinado.-

Mediante este método es posible determinar sobre una sola muestra:

- 1) Humedad
- 2) Residuo
- 3) Cenizas
- 4) Sustancias bituminosas
- 5) Azufre por diferencia

### 1) Humedad

a) Se calcina un crisol de porcelana en mufla a  $1.000^{\circ}\text{C}$  durante 1 h. y se deja enfriar primero en estufa a  $110^{\circ}\text{C}$  y luego en un secador con ácido sulfúrico.

b) Una vez frío se tara con la exactitud del décimo de miligramo.

c) Se pasan en el crisol tarado  $10.000\text{ g.} \pm 0,0001\text{ g.}$  de muestra de azufre refinado preparada por el método de cuarteos y molienda hasta que pase por un tamiz Tyler Standard N° 40.-

d) Se lleva el crisol con la muestra a estufa durante 90 minutos a  $105^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ .



P%

GRAFICO N° 2

X

90

7

80

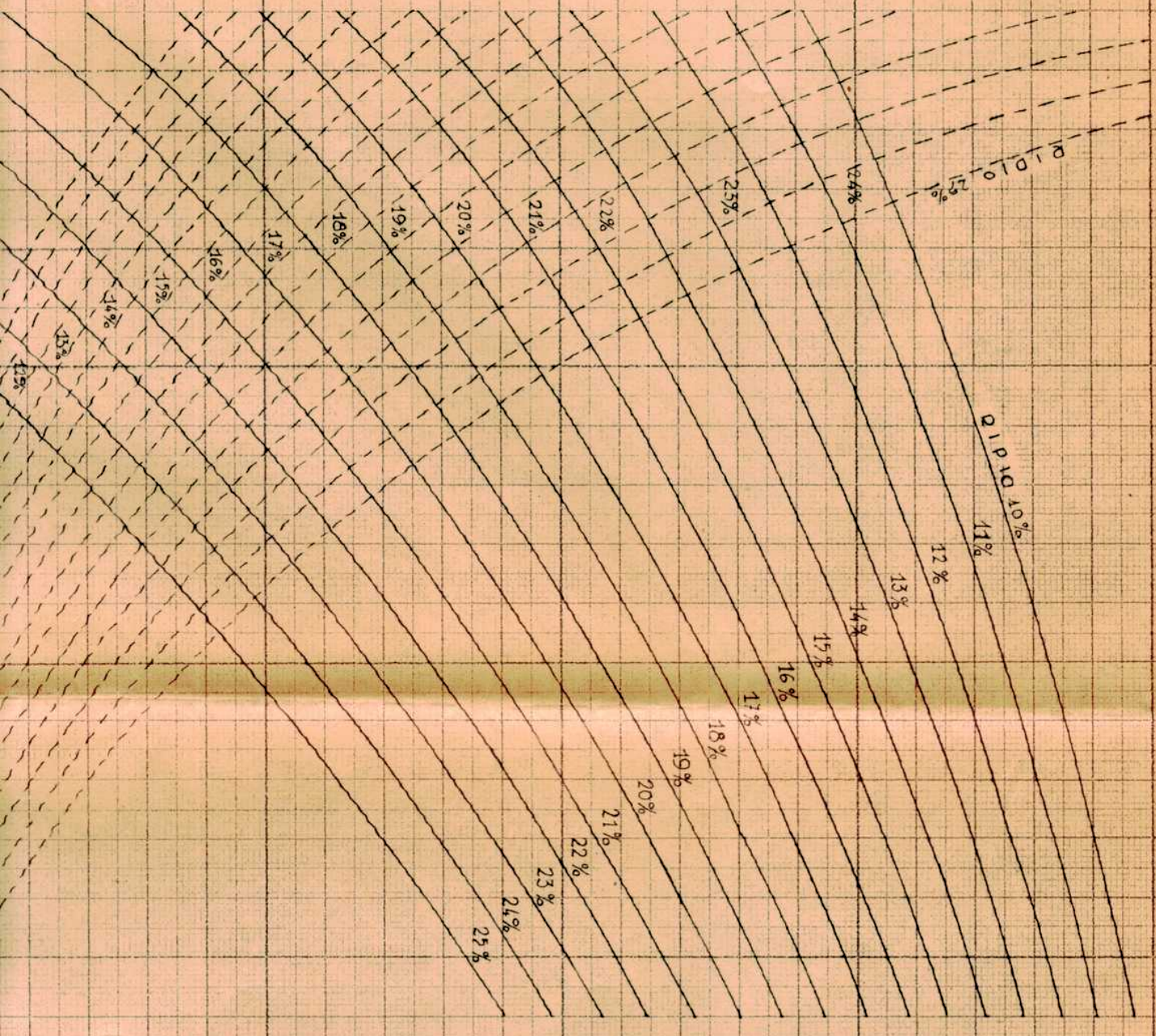
6

70

5

60

4





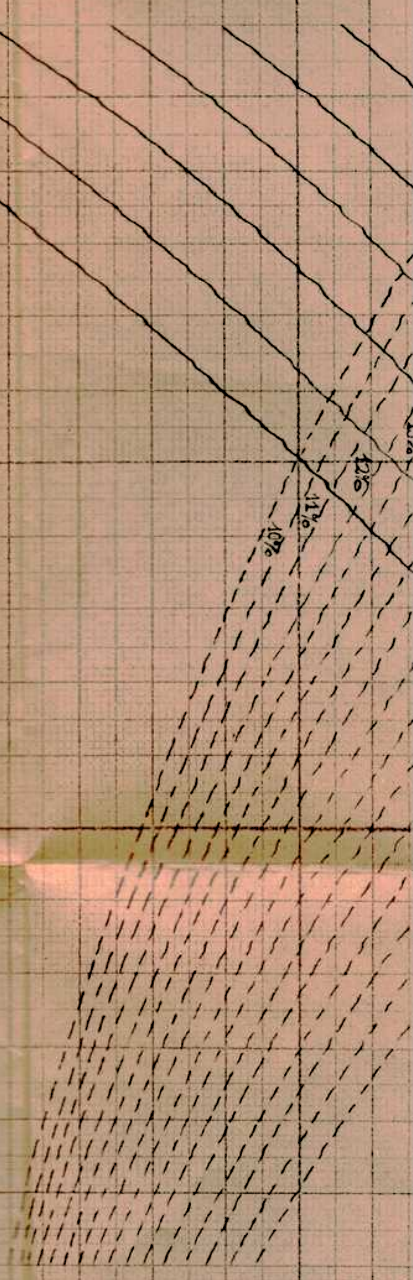
Leyes Caliche % en S

30 35 40 45 50 55

30 1

40 2

50 3





e) Se deja enfriar el crisol en secador con ácido sulfúrico y se pesa al décimo de miligramo.-

La humedad por ciento en la muestra de azufre se determina por:  
(masa crisol + muestra + humedad) - (masa crisol + muestra) x 10 = Humed. %

## 2) Residuo

El crisol proveniente de la determinación de humedad se calienta a llama baja de un mechero hasta que el azufre funde y se inflama. Conseguida la iniciación de la combustión se deja el crisol sobre una tela hasta que el azufre se consuma totalmente.-

A medida que el azufre se transforma en  $SO_2$  se van depositando en el fondo del crisol las sustancias bituminosas y las cenizas mientras que en los bordes del crisol se forman gotitas de  $H_2SO_4$  (especialmente en días húmedos).

El bitumen al final de la operación forma una película sobre las últimas partículas de azufre impidiendo así su combustión y es por lo tanto necesario tomar el crisol con unas pinzas de níquel y repasarlo sobre un mechero a llama baja para obtener la evaporación del  $H_2SO_4$  y la combustión total del azufre.

Una vez completada la combustión se deja enfriar el crisol en un secador y se pesa con la exactitud del décimo de miligramo.-

El residuo por ciento está dado por:

(masa del crisol + residuo) - (masa crisol) x 10 = Residuo %

## 3) Cenizas

El crisol con residuo proveniente de la determinación 2, se calcina a  $500^{\circ}C$  durante 1 h. ( en mufla). De esta manera se destruyen las sustancias bituminosas, quedando en el crisol las cenizas. Una vez frío ( en secador ) se pesa el crisol con las cenizas con la exactitud del décimo de miligramo.

Las cenizas por ciento de la muestra de azufre se calculan por

la relación:

$(\text{masa crisol} + \text{cenizas}) - (\text{masa crisol}) \times 10 = \text{Cenizas } \%$

#### 4) Sustancias bituminosas

Se determinan por diferencia entre los por cientos de residuo y cenizas.

$$\text{Residuo } \% - \text{Cenizas } \% = \text{Bitumen } \%$$

#### 5) Azufre por diferencia

Se calcula por la relación:

$$100 - (\text{humedad } \% + \text{residuo } \%) = \text{S } \% \text{ en la muestra.}$$

#### Observaciones

##### 1) Sobre el tamaño del grano de azufre para el análisis.

La práctica ha demostrado que una molienda a malla menor que Tyler Standard N° 40 da un grano que no entra ni mantiene fácilmente la combustión espontánea, mientras que granos mayores que malla 40 suelen producir sobrecalentamientos locales al efectuarse la fusión del azufre que se traducen en proyecciones y salpicaduras con el consiguiente error en la ley determinada.-

##### 2) Sobre la determinación de humedad.

De acuerdo con las conclusiones que se pueden derivar de la observación del gráfico N° 3, la humedad contenida en el azufre se puede determinar con la exactitud necesaria manteniendo la muestra en estufa a 105°C durante 1-2 hs. Las pérdidas de peso que se obtienen por un calentamiento más prolongado son debidas a una sublimación del azufre.-

##### 3) Sobre la determinación del residuo.

La determinación del residuo es la operación más delicada de todo el método que se menciona para el análisis de azufre refinado, y que, ejecutada por operadores poco experimentados puede introducir

errores en la ley del azufre.-

Los errores que se pueden introducir son:

Dar por finalizada la operación al terminar la combustión espontánea del azufre. En ese caso se pesarían, conjuntamente con el residuo, partículas de azufre no quemado y el  $H_2SO_4$  formado en las paredes del crisol. Esto introduce en la ley del azufre un error por defecto.-

El excederse en repasar el crisol sobre llama baja para quemar los restos del azufre y evaporar el  $H_2SO_4$  puede introducir un error por exceso al dar como azufre parte de las sustancias bituminosas.-

Para el operador experimentado es muy fácil determinar el punto final de la operación y para un mejor control se aconseja la realización de los análisis por duplicado.-

4) Sobre la determinación de cenizas.

La calcinación en mufla a  $500^{\circ}C$  no puede introducir errores por no existir productos volátiles ni descomponibles en esas condiciones. Las cenizas son de naturaleza silíceas y constituida fundamentalmente por sílice y óxidos de hierro y aluminio que son fijos.-

A título informativo se puede mencionar el método por extracción con solventes (sulfuro de carbono, tricloretileno) y la oxidación del azufre con mezcla broméntrica y su determinación como sulfato. Ambos son más largos e inadecuados en los casos en que hay que realizar un gran número de determinaciones. No se considera necesario entrar a detallar los métodos de determinación de acidez, cloruros, arsénico y selenio en azufre refinado por no haber sido estos análisis necesarios para la realización de este trabajo.-

b) Métodos para la determinación de azufre en ripios y caliches.

Los métodos conocidos para la determinación de azufre en minerales se reducen a dos: combustión y extracción, que se pasan a detallar.

1) Método por combustión.

Se pesa una masa de 10 g.  $\pm$  0,001 g. de muestra en un crisol de porcelana previamente calcinado a 1.000°C, enfriado en secador con ácido sulfúrico y tarado al miligramo. El crisol con la muestra se sostiene con una pinza para crisoles y se calienta a llama baja hasta que no se desprenda más SO<sub>2</sub>.

Durante este proceso hay que cuidar de que no se produzcan proyecciones de mineral afuera del crisol.-

Se pasa luego el crisol a mufla en donde se calcina a 500 -700°C durante 1 h.

Posteriormente se deja enfriar en estufa a 110°C y luego en secador y se pesan las cenizas. El peso del azufre se halla por diferencia entre el peso del crisol más muestra menos el peso del crisol más cenizas:

$$(\text{masa crisol} + \text{muestra}) - (\text{masa crisol} + \text{cenizas}) \times 10 = S \%$$

Determinación de humedad:

En un principio se consideró la posibilidad de determinar la humedad de la muestra mediante el método utilizado para azufre refinado, pero el mayor porcentaje de humedad en los minerales y residuos hizo insuficiente el tiempo de calentamiento (1 - 2 hs.) a 105°C y se trató de subsanar este inconveniente llevando la muestra a peso constante.-

Al trabajar en esta forma no fué posible obtener resultados reproducibles, lo que hizo suponer la introducción de un error en este método probablemente proveniente de la sublimación de parte del azufre contenido. Se pudo, en efecto, comprobar la existencia de dicho error,

llevando una misma muestra a peso constante ( $\pm 0,0002$  g.) en crisol y en cápsula de porcelana en la que es mayor la superficie expuesta al aire circulante en la estufa.

En los gráficos Nros. 3 y 4 puede observarse la diferencia entre los resultados, expresados en un hipotético por ciento de humedad para el azufre refinado y el caliche sometidos a este tratamiento. Las pérdidas de peso en cápsula, notablemente mayores en el caso del caliche, son debidas al mayor porcentaje de humedad del mismo, fueron en todos los casos superiores a las pérdidas de peso en crisol al cabo del mismo número de horas del tratamiento, lo que indica una probable sublimación del azufre.

Es de notar, observando el gráfico N° 4, la falta de puntos de inflexión y/o mesetas que indiquen en qué momento puede darse por finalizada la evaporación del agua y el comienzo de la sublimación del azufre.-

Por lo contrario, en el gráfico N° 3, correspondiente al tratamiento de azufre refinado, las pérdidas de peso de la muestra son semejantes en la segunda, tercera y cuarta horas y coincidentes en la primera. Asimismo, por la forma de las curvas obtenidas puede asumirse que la sublimación del azufre solo comienza a partir de la tercera o cuarta hora de calentamiento.-

Evidencia conclusiva en cuanto a la sublimación del azufre fué dada por un exámen de la estufa en donde se llevó a cabo la experiencia, que empezó a mostrar a partir de la quinta hora depósitos de azufre sublimado (flor de azufre) en su interior y especialmente en la zona de contacto puerta-cuerpo de la estufa.-

Otro método para determinar humedades que resultó enteramente



# AZUFRE REFINADO EN ESTUFA A 105° C

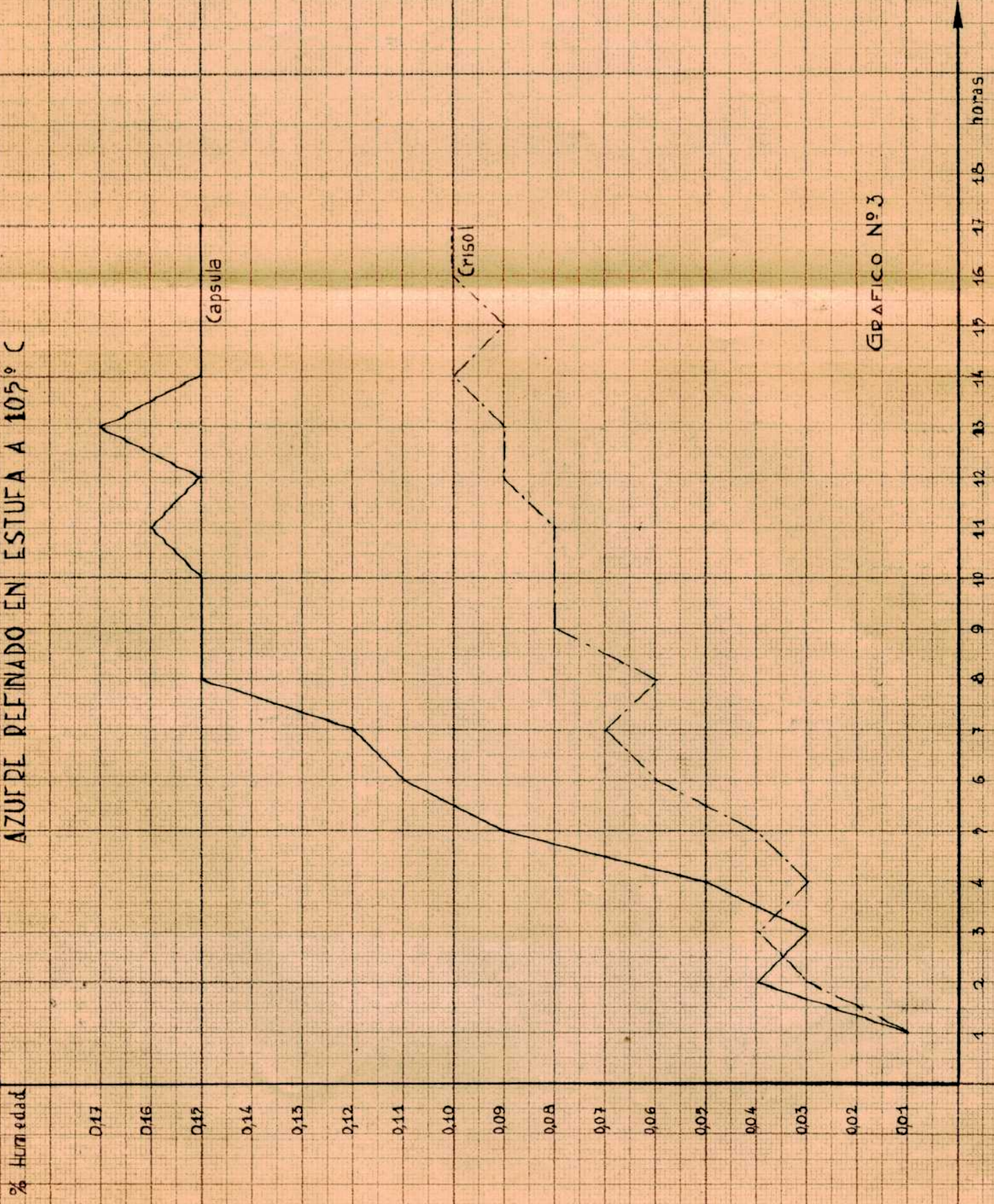


GRAFICO N° 3



# CALICHE EN ESTUFA A 105°C

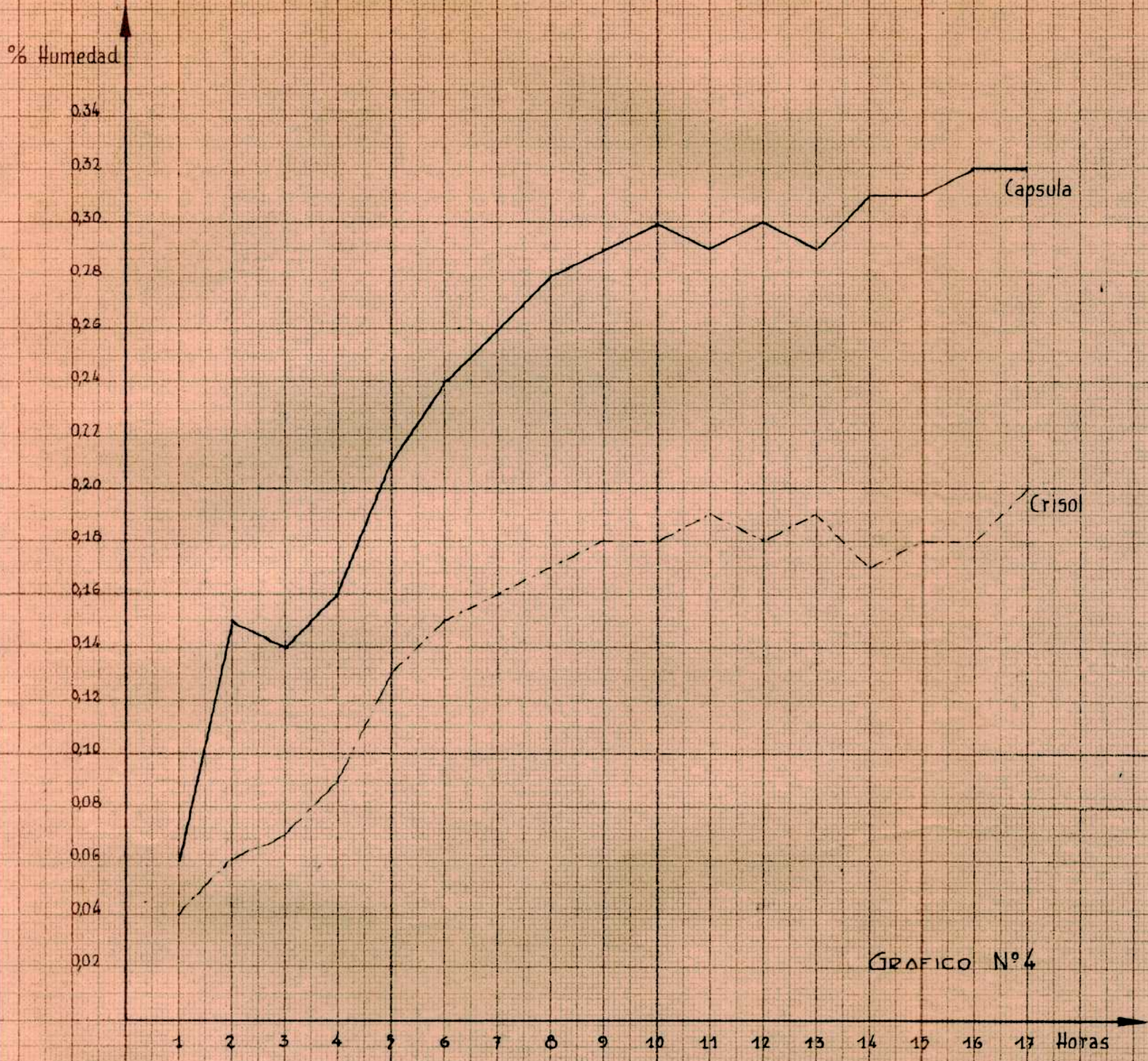


GRAFICO N°4



satisfactorio consistió en el arrastre del agua contenida en la muestra mediante la ebullición de un solvente orgánico, no miscible con el agua y cuyo punto de ebullición fuese superior a  $100^{\circ}\text{C}$ . El empleo de tolueno (p.eb.  $110,62^{\circ}\text{C}$ ) saturado con agua en los aparatos denominados "Dean-Stark", que se usan para determinación de humedades en petróleos, aceites, harina etc., resultó perfectamente adecuado.

La determinación de la humedad se realiza sobre una fracción de 50 g.  $\pm$  0,01 g. simultáneamente con la combustión, y el error que se puede cometer por el empleo de este método es aproximadamente el de lectura en el tubo graduado (menor división 0,1 ml.) y corresponde por lo tanto a  $\pm$  0,2 %. Teniendo en cuenta otros errores indeterminados podrá tomarse como cota superior  $\pm$  0,4 %.

Otros errores del método:

- a) La determinación del azufre por diferencia entre la muestra original y la muestra calcinada no permite la evaluación de las sustancias bituminosas que se dan por lo tanto como azufre. Error por exceso.
- b) Al calcinar hay una eliminación de agua de cristalización y parcial descomposición de la fracción calcárea de la ganga ( $\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Error por exceso.

## 2) Método por extracción.-

El fundamento consiste en pesar el azufre extraído del mineral mediante un solvente adecuado: sulfuro de carbono, tricloretileno, tolueno etc.

La extracción se realiza en aparatos Soxhlet y por trabajar estos extractores en caliente es preferible el uso de solventes no inflamables (tricloretileno) pero la mayor solubilidad del azufre en sulfuro de carbono ( $\approx$  146 g. de S en 100 g. de  $\text{S}_2\text{C}$  a  $47^{\circ}\text{C}$ ) hace que

este solvente sea, con las debidas precauciones, el más usado.-

Los errores e inconvenientes de este método son los siguientes:

a) Oclusión del solvente en el azufre extraído.

La difícil eliminación del solvente de los cristales de azufre extraído, aún después de un prolongado calentamiento a baño maría en corriente de aire, introduce un error por exceso de magnitud no determinada. La fusión del azufre no asegura la total eliminación del sulfuro de carbono (persistencia del olor) y puede introducir errores por sublimación del azufre.-

b) Dificultad en extraer el azufre ocluido en la ganga.-

La muestra a analizar responde a una clasificación granulométrica de Tyler Standard - 40 y a pesar de ello fracciones de dicha muestra molidas a polvo impalpable en mortero de ágata dieron leyes superiores en azufre. La imposibilidad práctica de moler en esta forma un gran número de muestras es un importante inconveniente para la utilización de este método.-

c) La solubilidad de las materias bituminosas en los solventes utilizados introduce un error por exceso, análogo al de combustión, al ser dadas estas sustancias como azufre.-

Muestras analizadas en paralelo por combustión y extracción, dieron diferencias de un 2 %, correspondiendo las leyes más altas a las determinadas por extracción.-

La elección del método queda sujeta al criterio del analista y en este caso se limitó, por razones de rapidez y por el gran número de análisis a realizar, al método por combustión.-

Nota: Todos los análisis han sido realizados por duplicado.-

### 3) Inconvenientes en la obtención de muestras representativas de mineral

La obtención de muestras representativas, cuyo análisis es fundamental para un control cuidadoso de las operaciones, es relativamente simple en el caso de los ripios.-

Estos residuos son triturados, mecánicamente primero y luego a mortero, hasta pasar por malla Tyler Sd. N° 4 y se procede a un cuarteo. Obtenidos en esta forma unos 2.000 g. de muestra se sigue moliendo, tamizando por mallas Tyler Sd. Nros. 10 - 20 y 40, y cuarteando sucesivamente hasta llegar a unos 250 g. de muestra sobre la cual se realiza el análisis.-

En el caso del caliche, el proceso se complica por ser inadecuado el cuarteo de masas de 13 Kg. constituidas por trozos de 40 - 50 mm. de diámetro puesto que es imposible una perfecta homogeneización de la muestra.-

Si se procede, en cambio, a cuartear masas mayores (300 - 500 Kg.), la muestra podría llegar a ser representativa de la totalidad de estos 300 o 500 Kg. pero no de las fracciones de esta masa utilizadas para cada fondada.-

Los trozos de mineral son completamente heterogéneos, variando su ley individual en azufre del 20 al 60 % y la inclusión de uno u otro de caliche en la muestra a analizar lleva a discrepancias notables en la ley dada como promedio.-

### 4) Determinación de la ley del mineral por balance de masas.-

En el caso del autoclave experimental, es posible pesar con la exactitud necesaria ( $\pm 1$  g.) el caliche tratado y el azufre obtenido en cada fondada, como también analizar correctamente el ripio residual. Con estos datos se puede calcular, por balances de masa y azufre,

el contenido en azufre del caliche.-

Usando la nomenclatura dada anteriormente:

$$A_c = A_r + S \quad (1) \quad \text{donde}$$

$$A_c = \frac{C \cdot c}{100} \quad (2); \quad A_r = \frac{R \cdot r}{100} \quad (3) \quad \text{y} \quad S = C - R \quad (4)$$

Despejando c de (2)

$$c = \frac{A_c \cdot 100}{C} \quad (5) \quad \text{y reemplazando (1) en (5), } A_r \text{ por (3)}$$

y operando:

$$c = \frac{100 S + C \cdot c - S \cdot r}{C}$$
$$c = \frac{(100 - r) S + C \cdot r}{C} \quad (7)$$

siendo  $\frac{S}{C} = \frac{1}{\mathcal{X}}$  (donde  $\mathcal{X} = \frac{\text{Masa cal. tratado}}{\text{Masa de S obt.}}$ )

es:

$$c = \frac{100 - r + \mathcal{X} \cdot r}{\mathcal{X}}$$

que permite conocer la ley del caliche tratado.

Graficamente también puede resolverse el problema entrando en el gráfico N° 2 por las ordenadas de la derecha ( $\mathcal{X}$ ) hasta la curva correspondiente a  $r_{\mathcal{X}}$  y leyendo en abscisas el valor de c correspondiente. Con este valor y el de  $r_{\rho}$  se obtiene el rendimiento  $\rho$  sobre las ordenadas de la izquierda.

#### IV) AUTOCLAVE EXPERIMENTAL

Construído con las mismas características de los autoclaves industriales, en una escala de aproximadamente 1:4,5 . (ver esquema N<sup>o</sup>3)

Por su reducido tamaño no lleva revestimiento interno de material antiácido ni aislante. Para evitar la corrosión está metalizado en aluminio en su parte interna y pintado exteriormente con pintura térmica (300°C) de aluminio.-

El tapón de forma tronco-cónica del orificio de sangría lleva revestimiento de chapa de aluminio de 1 mm. de espesor.-

La chapa de hierro que constituye el cuerpo del autoclave es de 3 mm. de espesor y resiste presiones del orden de los 8 - 10 Kgr/cm<sup>2</sup>.-

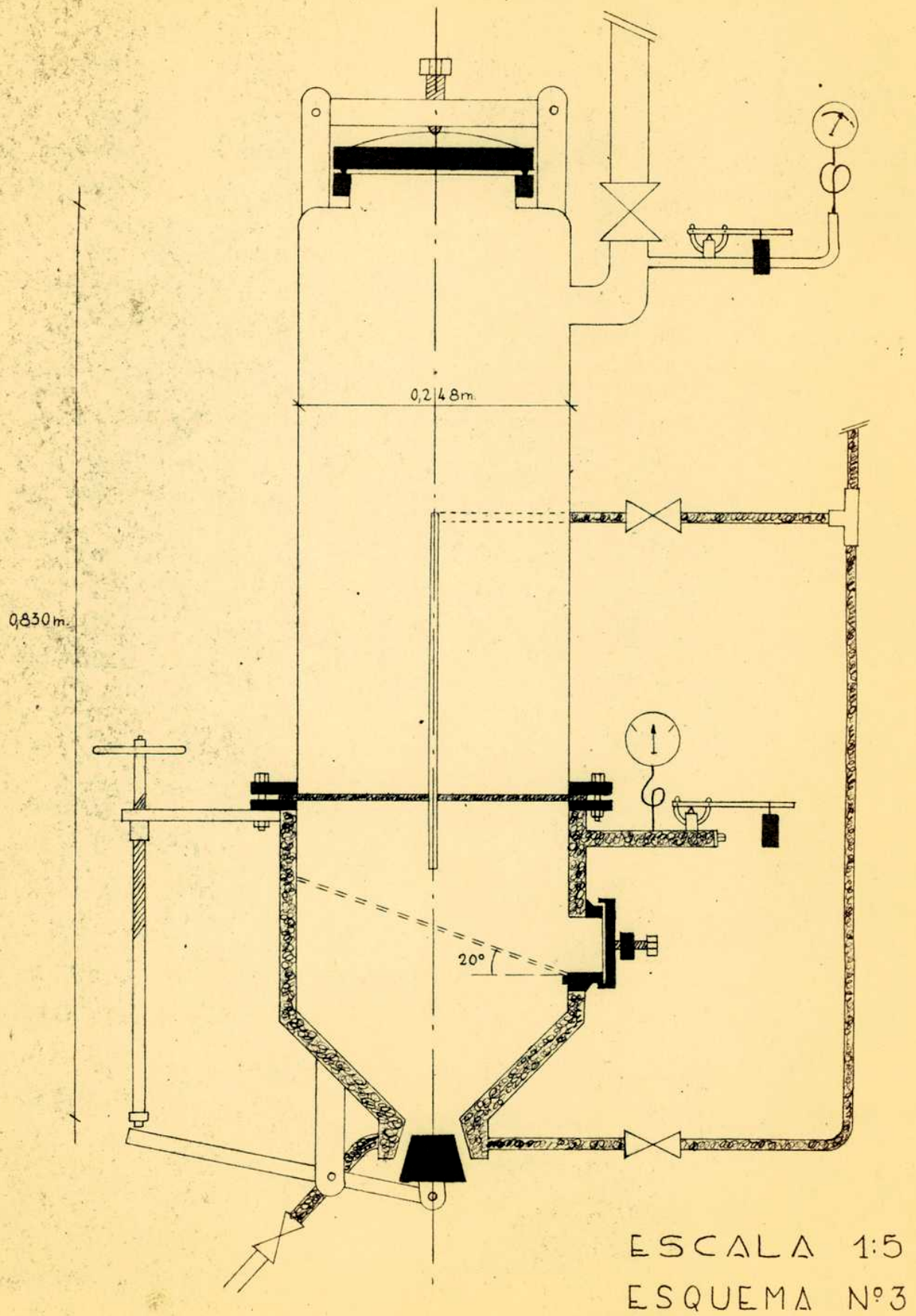
Una junta de goma telada de 5 mm. de espesor, permite obtener una adherencia perfecta entre cámara de fusión y crisol, y el autoclave puede ser desarmado diversas veces para su limpieza antes de que dicha junta deba ser repuesta. Es primordial mantener perfectamente limpia la crinolina, puesto que la obstrucción de los orificios de la misma tiene notable efecto sobre los rendimientos.-

El crisol tiene una cámara exterior en la que se introduce vapor a presión que mantiene azufre al estado líquido durante el transcurso de la operación.-

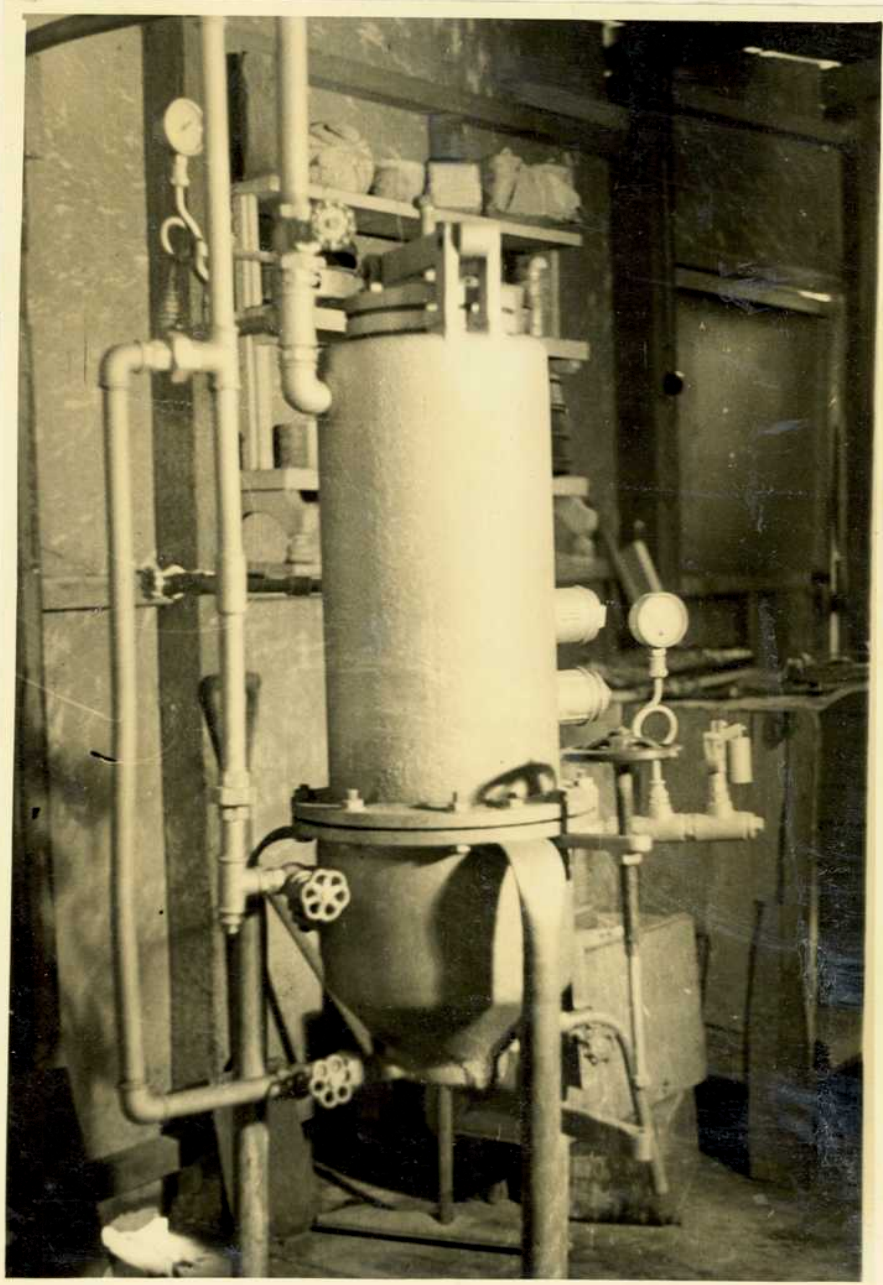
Las fotografías Nros. 1 y 2 son vistas generales del autoclave y las Nros. 3 y 4, son detalles de las bocas de descarga de azufre refinado y ripios residuales.-

La caldera utilizada para la producción de vapor es de tipo vertical, a tubos de humo, tiraje normal y calefacción a leña. Esta caldera fué equipada con un separador y filtro de vapor, para evitar que el óxido y barro arrastrados por el vapor, llegasen al mineral en el autoclave.

# AUTOCLAVE EXPERIMENTAL

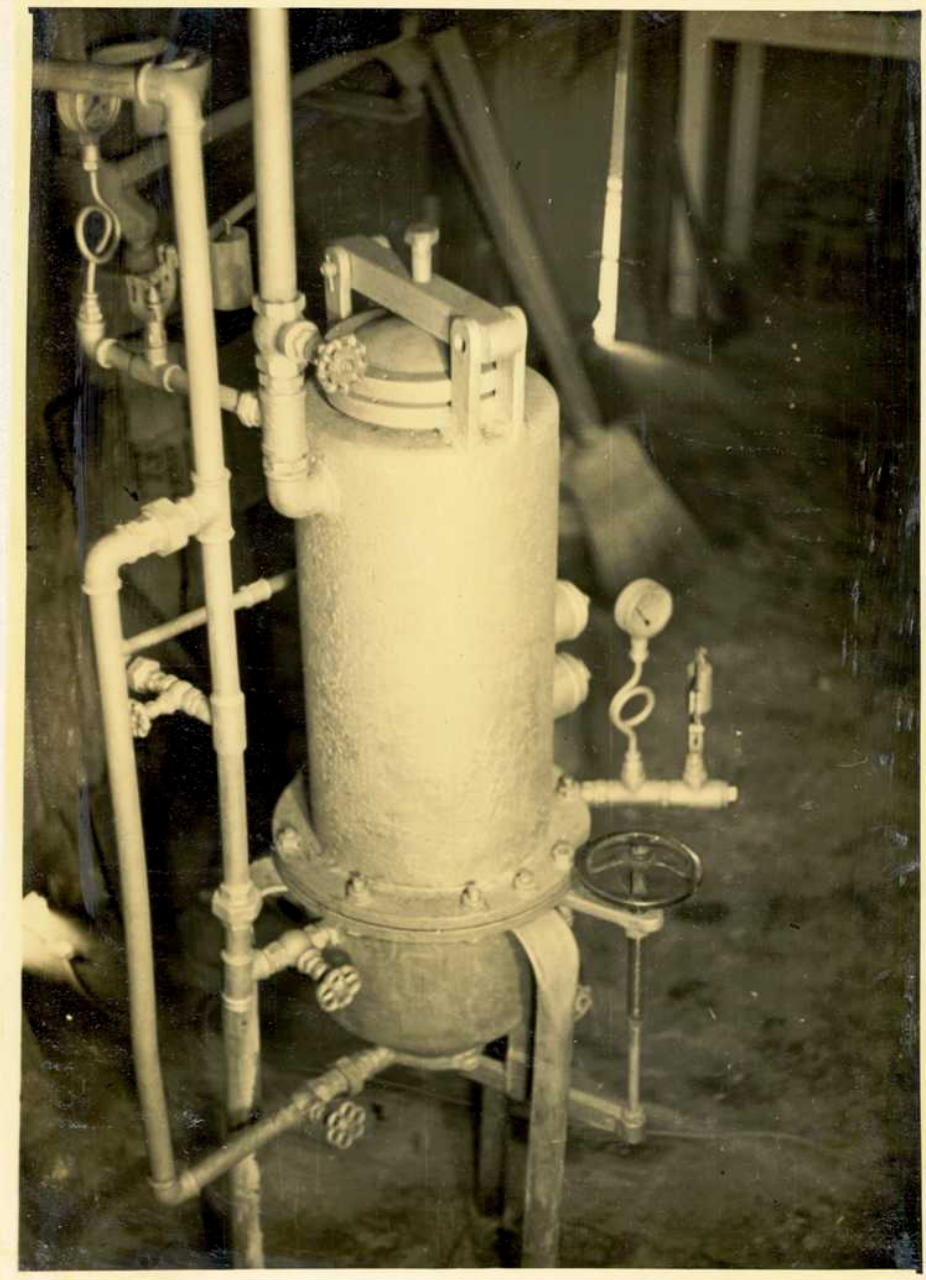






FOTOGRAFIA N° 1





FOTOGRAFIA N° 2



FOTOGRAFIA N° 3



FOTOGRAFIA N° 4

V) RESULTADOS EXPERIMENTALES

a) Tamaño del mineral.

Las zarandas utilizadas para clasificar el mineral tienen las siguientes características:

Zaranda N° 1 .....	55 mm.	de lado.
" N° 2 .....	40 mm.	" "
" N° 3 .....	27 mm.	" "
" N° 4 .....	18 mm.	" "
" N° 5 .....	12 mm.	" "
" N° 6 .....	7,5mm.	" "
" N° 7 .....	4,5mm.	" "

El mineral toma el número de la zaranda sobre la que queda retenido.

p. ej.: Caliche tamaño 2 es mayor que 40 mm. y menor que 55 mm.

" " 3 " " " 27 mm. " " 40 mm. etc.

Los resultados de las experiencias realizadas con caliches de distinto tamaño están consignados en las planillas Nros. 1 a 5 inclusive.

La planilla N° 6 es un cuadro comparativo de los valores de las planillas anteriores.-

- b) Presión de trabajo.
- c) Tiempo de operación.
- d) Altura del mineral en el autoclave.

Planilla N° 7

e) Agentes coalescentes y tensoactivos.

Kerosene 1 %: Planilla N° 8

$\text{SiO}_3\text{Na}_2$  2 % ; Andinix LSS 100 1 % ; Kerosene 1% +  $\text{SiO}_3\text{Na}_2$  2 %

Planilla N<sup>o</sup> 9

La planilla N<sup>o</sup> 10 reúne los resultados de todos los ensayos realizados con caliche tamaño 2.-

PLANILLA GENERAL DE ANALISIS

Fondada N°	Ley del azufre g. % en S	Ley del ripio g. % en S
1	99,78	12,60
2	99,89	13,19
3	99,85	14,37
4	99,92	16,66
5	99,93	15,49
6	99,91	14,90
7	99,86	15,12
8	99,84	15,79
9	99,68	15,96
10	99,92	16,45
11	99,92	15,92
12	99,93	15,61
13	99,95	16,80
14	99,94	17,49
15	99,93	19,36
16	99,92	18,53
17	99,94	18,55
18	99,94	18,57
19	99,94	20,36
20	99,90	19,76
21	99,90	17,31
22	99,89	19,38
23	99,94	19,76
24	99,90	16,38
25	99,89	16,17
26	99,91	17,00
27	99,78	16,64
28	99,73	17,01
29	99,89	20,01
30	99,90	19,48
31	99,86	21,45
32	99,88	19,08
33	99,79	19,63
34	99,87	18,37
35	99,89	19,38
36	99,83	19,44
37	99,85	19,50
38	99,89	15,23
39	99,92	17,72
40	99,90	19,58
41	99,89	15,68
42	99,83	20,36
43	99,82	22,39
44	99,90	20,30
45	99,88	18,43
46	99,87	19,46
47	99,88	21,30

Fondada N°	Ley del azufre g. % en S	Ley del ripio g. % en S
48	99,92	21,67
49	99,91	20,86
50	99,84	20,37
51	99,92	19,50
52	99,90	18,99
53	99,92	23,08
54	99,80	21,22
55	99,87	21,16
56	99,87	22,56
57	99,90	19,84
58	99,87	22,72
59	99,76	22,58

Fond. N°	Azufre. Resultados en g. %					Ley Ripio g. % en S
	Humedad	Residuo	Cenizas	Bitumen	Azufre	
60	0,01	0,10	0,05	0,05	99,89	13,53
61	0,02	0,19	0,14	0,05	99,79	10,06
62	0,03	0,19	0,13	0,06	99,78	13,30
63	0,02	0,32	0,20	0,12	99,66	12,14
64	0,01	0,15	0,09	0,06	99,84	13,76
65	0,06	0,05	0,02	0,03	99,89	14,26
66	0,04	0,07	0,02	0,05	99,89	13,89
67	0,04	0,11	0,05	0,06	99,85	14,60
68	0,04	0,07	0,04	0,03	99,89	13,17
69	0,04	0,08	0,03	0,05	99,88	14,44
70	0,01	0,18	0,14	0,04	99,81	16,61
71	0,02	0,10	0,07	0,03	99,88	17,46
72	0,02	0,09	0,05	0,04	99,89	13,57
73	0,01	0,14	0,10	0,04	99,85	15,39
74	0,01	0,08	0,05	0,03	99,91	16,34
75	0,01	0,39	0,30	0,09	99,60	15,89
76	0,01	0,33	0,17	0,16	99,66	14,25
77	0,01	0,40	0,12	0,28	99,59	14,00
78	0,01	0,35	0,10	0,25	99,64	13,05
79	0,01	0,33	0,09	0,24	99,66	12,90
80	0,01	0,21	0,06	0,15	99,78	14,68
81	0,02	0,30	0,06	0,24	99,68	13,29
82	0,01	0,27	0,07	0,20	99,72	15,10
83	0,01	0,39	0,12	0,27	99,60	14,92
84	0,01	0,29	0,05	0,24	99,70	12,50
85	0,03	0,23	0,06	0,17	99,74	12,68
86	0,02	0,14	0,10	0,04	99,84	15,64
87	0,04	0,14	0,12	0,02	99,82	14,35



Fond. N°	Azufre . Resultados en g. %					Ley Ripio g. % en S.
	Humedad	Residuo	Cenizas	Bitumen	Azufre	
88	0,02	0,21	0,18	0,03	99,77	19,68
89	0,02	0,23	0,16	0,07	99,75	19,94
90	0,03	0,13	0,11	0,02	99,84	14,55
91	0,03	0,15	0,08	0,07	99,82	14,02
92	0,04	0,21	0,12	0,09	99,75	18,56
93	0,03	0,15	0,08	0,07	99,82	18,61
94	0,02	1,29	1,17	0,12	98,69	17,82
95	0,03	1,03	0,93	0,10	98,94	14,08
96	0,04	0,76	0,54	0,22	99,20	12,93
97	0,04	0,76	0,50	0,26	99,20	15,32
98	0,03	0,49	0,25	0,24	99,48	16,48
99	0,04	0,40	0,20	0,20	99,56	16,95
100	0,03	0,80	0,61	0,19	99,17	14,16

Nota:

1) Números de las fondadas que corresponden a las distintas experiencias realizadas:

Caliche tamaño 2 ..... Fondadas N° 1 a 14 inclusive.

" " 3 ..... " " 15 a 28 "

" " 4 ..... " " 29 a 40 "

" " 5 ..... " " 41 a 49 "

" "6y 7 ,..... " " 50 a 59 "

A 3,5 atm ..... " " 60 a 64 "

De 25 m. de duración ... " " 65 a 69 "

A carga completa ..... " " 70 a 75 "

Con 1 % de kerosene .... " " 76 a 85 "

Con 2 % de  $\text{SiO}_3\text{Na}_2$  ..... " " 86 a 90 "

Con 1 % de Andinix ..... " " 91 a 95 "

Con 1 % Ker. + 2%  $\text{SiO}_3\text{Na}_2$  " " 96 a 100 "

2) Las leyes de los rípios están referidas a base seca.

PLANILLA N° 1

CALICHE TAMAÑO 2

N° de Fondo	Cal. Tret. Kg.	S obten. Kg.	Relac. Conc. $\alpha$	Ripio Obt. Kg.	Ley Ripio g. % en S	S cont. Ripio Kg.	Ley Caliche g. % en S	S cont. Cal. Kg.	Rendim. % P
1	14,00	4,46	3,13	9,54	12,60	1,20	40,52	5,67	78,62
2	13,10	3,48	3,76	9,62	12,19	1,27	36,27	4,75	73,25
3	13,00	3,80	3,42	9,20	14,37	1,32	39,41	5,12	74,18
4	13,00	3,84	3,38	9,16	16,66	1,53	41,32	5,37	71,50
5	13,00	3,74	3,47	9,26	15,49	1,43	39,84	5,18	72,21
6	13,00	3,84	3,38	9,16	14,90	1,36	40,08	5,21	73,70
7	13,00	3,74	3,47	9,26	15,12	1,40	39,58	5,15	72,69
8	14,00	4,00	3,50	10,00	15,79	1,58	39,85	5,58	71,70
9	14,00	4,30	3,25	9,70	15,96	1,55	41,82	5,86	73,44
10	14,00	4,33	3,23	9,67	16,45	1,59	42,32	5,93	73,08
11	14,00	4,33	3,23	9,67	15,92	1,54	41,95	5,87	73,73
12	13,00	3,60	3,61	9,40	15,61	1,47	38,99	5,07	71,02
13	13,00	3,62	3,59	9,38	16,80	1,58	39,97	5,20	69,67
14	13,00	3,48	3,73	9,52	17,49	1,66	39,61	5,15	67,59
Prom.			3,44		15,45		40,11		72,60



PLANILLA N°2

CALICHE TAMAÑO 3

N° de Fondi	Cal. trat. Kg.	S obt. Kg.	Relac. Con. $\infty$	Obt. Ripio Kg.	Ley Ripio g. % en S	S cont. Ripio kg.	Ley Caliche g. % en S	S cont. Cal. kg.	Rendim. %
15	↑	3,54	3,67	9,46	19,36	1,83	41,33	5,37	65,88
16		3,76	3,45	9,24	18,53	1,71	42,14	5,48	68,64
17		3,46	3,75	9,54	18,55	1,77	40,27	5,23	66,09
18		3,70	3,51	9,30	18,57	1,73	41,77	5,43	68,14
19		3,76	3,45	9,24	20,36	1,88	43,44	5,65	66,58
20		3,52	3,69	9,48	19,76	1,87	41,50	5,40	65,25
21	13,00	3,42	3,42	9,58	17,31	1,67	41,49	5,39	63,40
22		3,70	3,51	9,30	19,38	1,80	42,35	5,51	67,20
23		3,50	3,71	9,50	19,76	1,88	41,39	5,38	65,04
24		3,74	3,48	9,26	16,38	1,52	40,41	5,25	71,20
25		3,70	3,51	9,30	16,17	1,50	40,05	5,21	71,06
26		3,80	3,42	9,20	17,00	1,56	41,27	5,37	70,83
27		3,60	3,61	9,40	16,64	1,56	39,73	5,17	69,70
28		3,60	3,61	9,40	17,01	1,60	40,00	5,20	69,23
Prom.			3,55		18,19		41,22		67,73

PLANILLA N° 3

CALICHE TAMANO 4

N° de Fondo	Cal. Trat. Kg.	S obten. Kg.	Relac. Conc. %	Obt. Ripio Kg.	Ley Ripio g. % en S	S cont. Ripio Kg.	Ley Caliche g. % en S	S cont. Cal Kg.	Rendim. %
29		3,40	3,82	9,60	20,01	1,92	40,95	5,32	63,86
30		3,60	3,61	9,40	19,48	1,83	41,78	5,43	66,47
31		3,52	3,69	9,48	21,45	2,03	42,74	5,56	63,35
32		3,56	3,65	9,44	19,08	1,80	41,25	5,36	66,38
33		3,80	3,42	9,20	19,63	1,81	43,13	5,61	67,77
34		3,64	3,57	9,36	18,37	1,76	41,24	5,36	67,70
35	13,00	3,46	3,76	9,54	19,38	1,85	40,82	5,31	65,20
36		3,40	3,82	9,60	19,44	1,87	40,53	5,27	64,53
37		3,40	3,82	9,60	19,50	1,87	40,57	5,27	64,47
38		3,44	3,78	9,56	15,23	1,46	37,66	4,90	70,26
39		3,80	3,61	9,20	17,72	1,63	40,51	5,27	72,16
40		3,50	3,71	9,50	19,58	1,86	41,26	5,36	65,25
Prom.			3,63		19,11		41,04		66,45

PLANILLA N° 4

CALICHE TAMAÑO 5

N° de Fondo	Cal. Trat. Kg.	S obten. Kg.	Relac. Conc. $\mathcal{X}$	Ripio Obt. Kg.	Ley Ripio g. % en S	S cont. Ripio Kg.	Ley Caliche g. % en S	S cont. Cal. Kg.	Rendim. $\mathcal{P}$
41		3,60	3,61	9,40	15,68	1,47	39,04	5,08	70,87
42		3,46	3,76	9,54	20,36	1,94	41,54	5,40	64,07
43		3,44	3,78	9,56	22,39	2,14	42,92	5,58	61,65
44		3,46	3,76	9,54	20,30	1,94	41,49	5,39	64,19
45	13,00	3,70	3,51	9,30	18,43	1,71	41,67	5,42	68,28
46		3,52	3,69	9,48	19,46	1,84	41,29	5,38	65,43
47		3,70	3,51	9,30	21,30	1,98	43,72	5,68	65,14
48		3,76	3,46	9,24	21,67	2,00	44,31	5,76	65,28
49		3,60	3,61	9,40	20,86	1,96	42,78	5,56	64,75
Prom.			3,69		20,03		42,08		65,52

PLANILLA N° 5

CALICHE TAMAÑOS 6 Y 7

N° de rondo	Cal. Trat. Kg.	S obten. Kg.	Relac. Conc. %	Ripio obt. Kg.	Ley Ripio g. % en S	S cont. Ripio Kg.	Ley Caliche g. % en S	S cont. Cal. Kg.	Rendim. %
50		3,10	4,39	9,90	20,37	2,02	39,37	5,12	60,55
51		3,62	3,59	9,38	19,50	1,83	41,92	5,45	66,42
52		3,63	3,58	9,37	18,99	1,78	41,62	5,41	67,10
53		3,10	4,19	9,90	23,08	2,28	41,44	5,39	57,51
54	13,00	3,34	3,83	9,66	21,22	2,18	41,03	5,30	61,25
55		3,20	4,06	9,80	21,16	2,07	40,58	5,28	60,61
56		3,24	4,01	9,76	22,56	2,20	41,87	5,44	59,58
57		3,18	4,09	9,82	19,84	1,95	39,44	5,13	61,99
58		3,12	4,17	9,88	22,72	2,24	41,25	5,36	58,21
59	12,70	3,14	4,04	9,86	22,58	2,23	41,74	5,30	59,25
Prom.			3,84		21,22		41,03		61,25

PLANILLA N° 6

DISTINTOS TAMAÑOS - CUADROS COMPARATIVOS

Tamaño	Relac. Conc. %	-Ley Caliche g.% en S	Ripio Ley g.% en S	Rendimiento % P %
2	3,44	40,11	15,45	72,60
3	3,55	41,22	18,19	67,63
4	3,63	41,04	19,11	66,45
5	3,69	42,08	20,03	65,52
6 y 7	3,84	41,03	21,22	61,25

PLANILLA N° 7

N° de Fond	Cal. Trat. Kg.	S obten. Kg.	Relac. Conc. %	Ripio Obt. Kg.	Ley Ripio g-%en S	S cont. Ripio Kg.	Ley Caliche g-%en S	S cont. Cal. Kg.	Rendim. %
60		3,74	3,48	9,52	13,53	1,29	38,34	4,98	75,10
61		4,20	3,10	9,90	10,06	1,00	39,07	5,08	82,68
62	13,00	3,94	3,30	9,70	13,30	1,29	39,57	5,14	76,65
63		3,82	3,32	9,68	12,14	1,18	38,60	5,02	76,10
64		3,42	3,80	9,20	13,76	1,27	36,46	4,74	72,15
Promedio			3,40		12,60		38,41		76,54
65		3,73	3,48	9,56	14,25	1,36	38,90	5,06	73,92
66		3,70	3,51	9,49	13,89	1,32	38,42	4,99	74,14
67	13,00	3,84	3,39	9,16	14,60	1,34	39,79	5,17	74,27
68		3,54	3,67	9,46	13,17	1,25	36,83	4,79	73,90
69		3,60	3,61	9,39	14,44	1,36	38,14	4,96	72,58
Promedio			3,53		14,10		38,42		73,76

PLANILLA N° 7 ( cont. )

N° de Fond	Cal. Trat. Kg.	S obten. Kg.	Relac. Conc. %	Ripio Obt. Kg.	Ley Ripio g. % en S	S cont. Ripio Kg.	Ley Caliche g. % en S	S cont. Cal. Kg.	Rendim. % f %
70	↑	8,14	3,19	17,86	16,61	2,97	42,75	11,12	73,20
71		8,12	3,20	17,88	17,46	3,12	43,25	11,25	72,18
72	26,00	7,00	3,71	19,00	13,57	2,58	36,87	9,57	73,15
73		7,58	3,43	18,42	15,39	2,83	40,06	10,42	72,74
74	↓	7,54	3,45	18,46	16,34	3,02	40,59	10,55	71,47
75		8,00	3,25	18,00	15,89	2,86	41,77	10,86	73,66
Prom.			3,37		15,85		40,88		72,74

Carga completa, Altura 60 cm.

PLANILLA N° 8

N° de Fond	Cal. Trat. Kg.	S obten. Kg.	Relac. Conc. %	Ripio obt. Kg.	Ley Ripio g. % en S	S cont. Ripio Kg.	Ley Caliche g. % en S	S cont. Cal. Kg.	Rendim. %
76	↑	4,14	3,14	8,86	14,25	1,26	41,56	5,40	76,67
77		4,02	3,23	8,98	14,00	1,26	40,63	5,28	76,14
78		4,04	3,22	8,96	13,05	1,17	40,05	5,21	77,54
79		3,90	3,33	9,10	12,90	1,17	39,06	5,08	76,77
80		3,90	3,33	9,10	14,68	1,34	40,00	5,20	75,00
81	13,00	4,00	3,25	9,00	13,29	1,20	39,97	5,20	76,92
82		4,06	3,20	8,94	15,10	1,35	41,63	5,41	75,05
83		4,06	3,20	8,49	14,92	1,33	41,51	5,40	75,19
84		3,96	3,28	9,04	12,50	1,13	39,18	5,08	77,95
85	↓	4,06	3,20	8,94	12,68	1,13	39,97	5,20	78,08
Prm.			3,24		13,73		40,36		76,53



PLANILLA N° 9

N° de Fond	Cal. Trat. Kg.	S obten. Kg.	Relac. Conc. Q	Rapio Obt. Kg.	Ley Ripio g. % en S	S cont. Ripio Kg.	Ley Caliche g. % en S	S cont. Cal. Kg.	Rendim. %
86	↑	3,60	3,61	9,40	15,64	1,47	39,01	5,07	71,01
87		3,20	4,06	9,80	14,35	1,41	35,80	4,65	68,82
88	13,00	3,54	3,67	9,46	19,68	1,86	41,55	5,40	65,56
89	↓	3,56	3,65	9,44	19,94	1,88	41,87	5,44	65,44
90		3,64	3,57	9,36	14,55	1,36	38,48	5,00	72,80
Prom.			3,71		16,81		39,34		68,58
91	↑	3,30	3,94	9,70	14,02	1,36	35,84	4,66	70,82
92		3,30	3,94	9,70	18,56	1,80	39,23	5,10	64,71
93	13,00	3,74	3,48	9,26	18,61	1,72	42,00	5,46	68,50
94	↓	3,74	3,48	9,26	17,82	1,65	41,43	5,39	69,39
95		3,70	3,51	9,30	14,08	1,31	38,56	5,01	73,85
Prom.			3,67		16,60		39,41		69,45

PLANILLA N° 9 ( cont. )

N° de Fondo	Cal. Trat. Kg.	S obten. Kg.	Relac. Cono. %	Ripio Obt. Kg.	Ley Ripio g. % en S	S cont. Ripio Kg.	Ley Caliche g. % en S	S cont. Cal. Kg.	Rendim. %
96	↑	3,76	3,46	9,24	12,39	1,19	38,09	4,95	75,96
97		4,04	3,22	8,96	15,32	1,37	41,62	5,41	74,68
98	13,00	3,64	3,57	9,35	15,48	1,54	39,87	5,18	70,27
99	↓	3,24	4,01	9,76	16,95	1,65	37,66	4,90	66,12
100		3,52	3,69	9,48	14,16	1,34	37,42	4,86	72,43
1 % de Prom.			3,59		15,15		38,93		71,69

PLANILLA N° 10

CALICHE TAMANO 2 - CUADRO COMPARATIVO DE RESULTADOS

Condiciones de Trabajo	Relac. de Conc $\alpha$	Ley Caliche g. % en S	Ley Ripio g. % en S	Rendim. % $\rho$ %
Pres. 5 atm.; T-45 min.	3,44	40,11	15,45	72,60
Pres. 3,5 atm.; T-45 min.	3,40	38,41	12,60	76,54
Pres. 5 atm.; T-25 min.	3,53	38,42	14,10	73,76
Pres. 5 atm.; T-45 min. Carga completa. - 60 cm.	3,37	40,88	15,85	72,74
Pres. 5 atm.; T-45 min. 1 % kerosene	3,24	40,36	13,73	76,53
Pres. 5 atm.; T-45 min. 2 % SiO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub>	3,71	39,34	16,81	68,58
Pres. 5 atm.; T-45 min. 1 % Andinix	3,67	39,41	16,60	69,45
Pres. 5 atm.; T-45 min. 1 % kerosene 2 % SiO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub>	3,59	38,93	15,15	71,80

## VI) CONCLUSIONES

1) El tamaño del mineral, tratado en autoclave tiene gran influencia sobre los rendimientos de extracción. Las características del autoclave experimental utilizado no permitió conocer hasta que punto aumentan los rendimientos al aumentar el tamaño del caliche tratado, pero se aconseja trabajar en los autoclaves industriales con mineral del mayor tamaño que admitan los mismos sin que se produzcan inconvenientes en la carga del caliche y/o descarga de los ripios residuales.-

Hay que eliminar en lo posible la introducción de polvo y/o material menudó con el mineral puesto que tienen efectos nocivos para una buena extracción del azufre.-

2) La presión de trabajo debe ser elegida de tal forma que la temperatura en el interior del autoclave sea lo más próxima posible a la de menor viscosidad del azufre fundido. (141 - 157°C).

3) Trabajando en estas condiciones es probable que se pueda disminuir el tiempo de operación en los autoclaves industriales sin disminución de los rendimientos.-

4) El agregado de kerosene y/o otras sustancias coalescentes o que disminuyan la viscosidad del azufre fundido, siempre que permitan obtener azufre refinado de la pureza necesaria, favorece la extracción del mismo.

5) El uso de agentes tensoactivos está limitado por la impurificación del azufre, pero una modificación de los autoclaves que impidan dicha impurificación haría que su ensayo fuese muy interesante.-

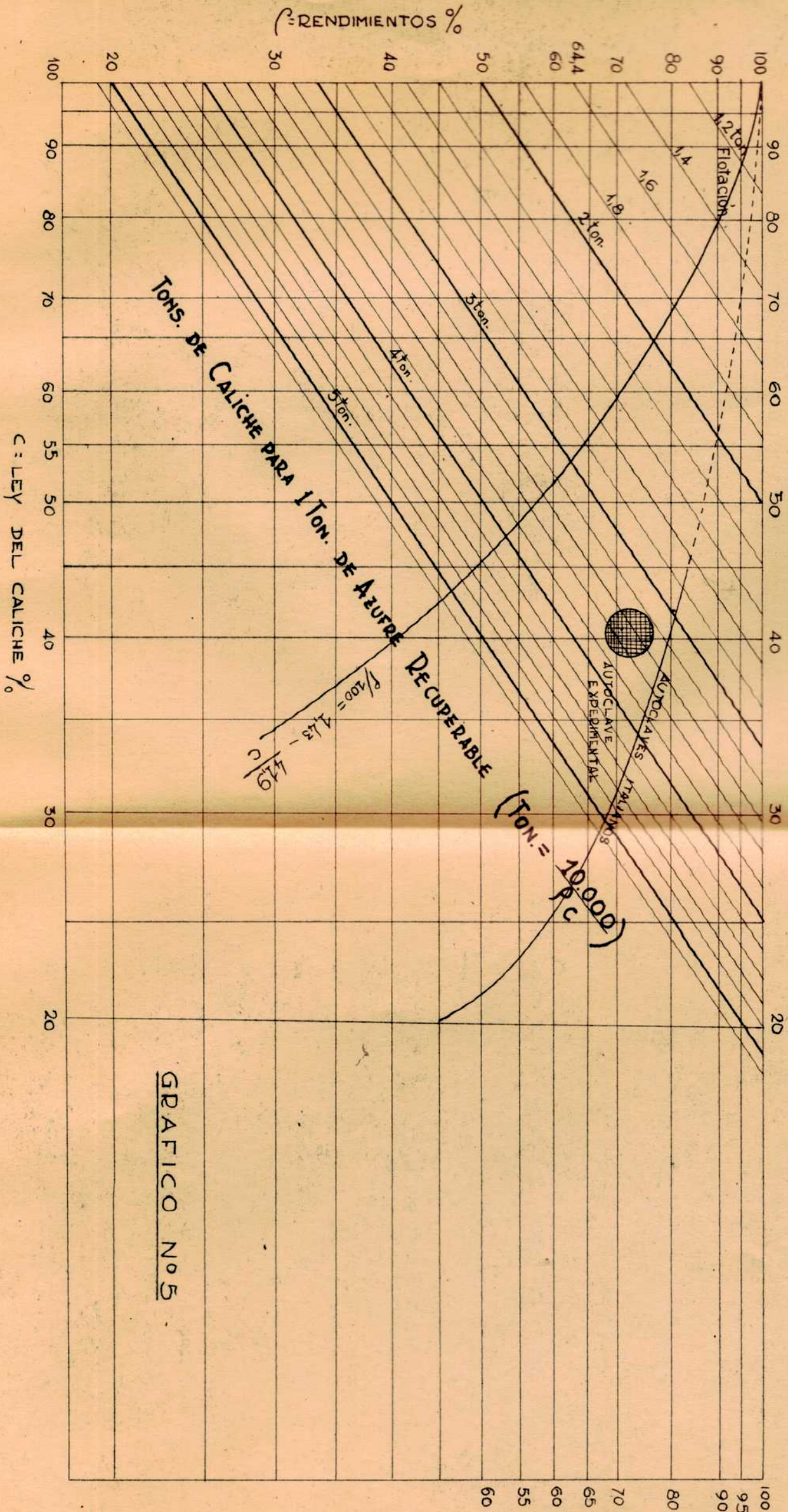
Nota: En el gráfico N° 5 han sido representados los rendimientos de los autoclaves italianos obtenidos por cálculo a partir de los datos

del gráfico N° 1 (ley de los residuos en base a las pérdidas por imbibición consignadas en dicho gráfico: 12 g. % en S.) y la fórmula dada para calcular rendimientos a partir de las leyes de ripios y caliches (gráfico N° 2); los rendimientos de los autoclaves industriales, promedio de diez campañas, del Establecimiento Azufrero Salta en operación en La Casualidad, Pcia. de Salta, y los rendimientos obtenidos con el autoclave experimental.-

*R. J. J. J.*



# RENDIMIENTO DE AUTOCLAVES



B I B L I O G R A F I A

- (1) - Roberto H. Ridway - "La Industria Azufrera Mundial" (Sociedad Nacional de Minería, Santiago de Chile, 1937).
- (2) - Ing. Mario Gatto - "Trattamento Mineralurgico dei Minerali di Zolfo" ( Tipografia Sociale Torinese, Torino, 1928).
- (3) - L. Rotijanz - Z. Physik. Chem. 62 . 609 (1908).
- (4) - C. Farr and D.B. Macleod, Proc. Roy. Soc. (London). 97 . 80 (1920) y 118 A, 534 (1928).
- (5) - R. Bacon and Rocco Fanelli, J. Am. Chem. Soc. 65, 639 (1943).
- (6) - Mauricio Claudín - " La Industria Extractiva del Azufre en Sicilia" ( Sociedad Nacional de Minería, Santiago de Chile, 1938).
- (7) - H.L. Hazen, Eng. Min. Jour. 127, 830 (1929).
- (8) - N.N. Maslenitskii, J. Chem. Ind. (U.S.S.R.) 17 N° 2, 33 (1940).
- (9) - S.E. Fridman, J. Chem. Ind. (U.S.S.R.) 15 N° 12, 20 (1938)

Otras publicaciones y libros:

Dr. Erich Thieler - "El Azufre" (Sociedad Nacional de Minería, Santiago de Chile, 1937).

A. M. Schwartz, J. W. Perry - "Surface Active Agents"  
(Interscience Publishers, Inc. New York, 1949)