



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ANTEPROYECTO PARA LA INSTALACION  
DE UNA PLANTA PARA LA FABRICACION  
DE TRISULFURO DE ANTIMONIO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A :  
VENANCIO BAUTISTA LUNA

MEXICO, D. F.

1975



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CLAS. Tesis  
ADQ. 1975  
FECHA  
PROC. MT 40



PRESIDENTE: DR. ANTONIO CAMPERO CELIS.

VOCAL: ING. Q. GUILLERMO CARSOLIO  
PACHECO.

JURADO ASIGNADO  
ORIGINALMENTE  
SEGUN EL TEMA.

SECRETARIO: ING. Q. CUTBERTO RAMIREZ --  
CASTILLO.

1er. SUPLENTE: ING. Q. EMILIO BARRAGAN HER  
NANDEZ.

2o. SUPLENTE: ING. Q. MARIO RAMIREZ Y OTE  
RO.

Sitio donde se desarrolló el tema: Biblioteca de la Facultad de Ciencias Quí-  
micas. Biblioteca Benjamín Franklin.

Nombre completo y firma del sus-  
tentante: Venancio Bautista Luna.

Nombre completo y firma del ase-  
sor del tema: Ing. Q. Cutberto Ramirez Castillo.

Nombre completo y firma del su-  
pervisor técnico (si lo hay). No hay.

A LA MEMORIA DE MI PADRE  
SR. VENANCIO BAUTISTA RAMOS.  
A quien siempre recordaré  
y el recuerdo de su ejemplar con-  
ducta y dedicación, será para mí  
la ruta incommensurable a seguir.

A MI ADORADA MADRECITA  
SRA. ANTONIA LUNA VDA. DE BAUTISTA.  
Quien con su fortaleza y cariño, logró se-  
ñalarme el camino de un hombre íntegro.

A MI HERMANO  
SR. LIC. HERMENEGILDO BAU-  
TISTA LUNA.  
Compañero inseparable en la rea-  
lización de nuestras metas.

AL C. GENERAL DE DIVISION I. I.  
JEFE DEL DPTO. DE LA INDUSTRIA MILITAR  
JAVIER JIMENEZ SEGURA.  
Respetuosamente.

Con agradecimiento  
AL SR. GENERAL E I. I.  
JUAN LOYO GONZALEZ.  
Por su intervención y ayuda brindada  
para la realización de la presente te  
sis.

Con respeto y admiración  
A MI TIO:  
PROF. Y LIC.  
DON WILFRIDO PEREZ BAUTISTA.  
En quien mi padre depositó su confianza.

A MI NOVIA:  
SRITA. Q. RITA L. ZARATE SUAREZ.  
Estímulo de mi vida.

A la Ciudad de Poza Rica, Ver.  
cuna de mis primeros pasos en  
la vida.

A mis Amigos:  
como siempre con mis mejores deseos.

ANTEPROYECTO PARA LA INSTALACION DE UNA PLANTA  
PARA LA FABRICACION DE Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

# I N D I C E

	Pag. No.
<b>I. - GENERALIDADES</b>	
a). - Los sulfuros de antimonio, $Sb_2S_3$ como objeto de este estudio	1 - 6
b). - Propiedades Físicas y Químicas - de antimonio y azufre	7 - 18
c). - Aplicaciones del $Sb_2S_3$ en la indus- tria.	18 - 20
d). - Consumo. Demanda en el merca- do nacional.	20
e). - Mecanismos de importación del -- trisulfuro de antimonio	21
<b>II - METODOS DE OBTENCION</b>	
a). - Tratamiento de minerales por el - método de flotación.	21 - 42
b). - Preparación Artificial.	42 - 63
<b>III. - TRABAJO DE LABORATORIO</b>	
a). - Introducción	63 - 69
b). - Métodos de Análisis. Descripción.	69 - 79

c). - Resultados.	
d). - Pureza en que se obtuvo.	79
e). - Posibilidades para obtener 99% de pureza.	80
IV. - ANTEPROYECTO	
a). - Cómo aplicar la información disponible a la proyección de un equipo - a tamaño semiindustrial	80 - 85
b). - Balance de Materia.	85
c). - Estudio sobre la producción anual.	86
d). - Estudio sobre la producción mensual.	86
e). - Estudio sobre la producción por hora	87
f). - Balance de Energía	87 - 89
g). - Porcentaje requerido	
h). - Cálculo del equipo	90 - 112
i). - Estudio Económico	113 - 116
V. - CONCLUSIONES	117
VI. - ESQUEMAS	118 - 145
VII. - BIBLIOGRAFIA.	145 - 146

## INTRODUCCION

Debido a la creciente urgencia con que el país necesita -- industrializarse y desarrollar plenamente no sólo dichos aspectos, sino sobre todo tratar de manifestarse como autosuficiente, tanto en la tecnología como en el área para su aplicación, resulta importante contribuir con alguna aportación para dichos objetivos y satisfacer las necesidades antes mencionadas.

Uno de los pasos fundamentales para el caso que nos ocupa, es evitar hasta donde sea posible, la importación de materias primas que razonablemente pueden producirse en nuestro país, por supuesto que esto representa la creación de problemas tanto del capital como de competencia con los países que producen las materias primas en cuestión.

Sin embargo, para que pueda decirse que un país está en vías de desarrollo, es necesario que su tecnología sea aplicada eficazmente para no tener necesidad de importarla, además esta aplicación evitará dependencia industrial con respecto a los países superdesarrollados.

Con la intención de contribuir aunque sea en una parte -- mínima, trataré de que esta tesis constituya un esfuerzo que lleve a --

conseguir una materia prima que hasta la fecha se ha tenido que importar, esta materia es: Trisulfuro de Antimonio, el cual se usa industrialmente en fósforos, para colorear de amarillo los esmaltes y algunos tipos de vidrio, muy conocida es su aplicación en la fabricación de fulminantes para cartuchos.

El presente trabajo, pretende establecer las bases para proyectar una planta que produzca el  $Sb_2S_3$ , claro que dependerá de la necesidad de este producto y además, si se tiene en cuenta su pureza que es una de las principales características que se requieren para su utilización como mezcla iniciadora (uso que frecuentemente se le da en la industria militar), notaremos que se trata de un problema sumamente importante.

El posible costo de las instalaciones representa uno de los factores que sólo se tomará en cuenta cuando lo importante no sea su pureza, sino su costo de fabricación; por supuesto esto dependerá del uso que quiera darse al producto manufacturado.

## GENERALIDADES

### LOS SULFUROS DE ANTIMONIO, TRISULFURO DE ANTIMONIO COMO OBJETO DE ESTE ESTUDIO.

En el siglo XVI era ya conocido el sulfuro de antimonio, se le llamaba como "antimonio" al sulfuro natural y se le designaba como "Regulo" de antimonio al metal obtenido por reducción.

El trisulfuro y el pentasulfuro de antimonio son los sulfuros más importantes que se conocen de este metal.

Trataremos más particularmente al trisulfuro, por ser el motivo de este estudio.

El trisulfuro de antimonio, no se encuentra libre en la naturaleza, sino en un mineral cristalino negro llamado estibnita ó estibina, que es el más abundante de los minerales de antimonio con punto de fusión  $550^{\circ}$  C,  $d = 4.61$ .

Cristalografía: rómbico, bipiramidal de forma prismática delgada, zona del prisma rayada verticalmente. Los cristales, frecuentemente terminados en punta; cristales a veces curvados ó en bandas.

Frecuentemente en grupos de estructura hojosa con exfoliación clara. Exfoliación es una propiedad que tienen los minerales - y se refiere a la rotura o separación que tienen los minerales a lo largo de planos definidos, la exfoliación puede ser muy clara y característica. Cuando la rotura se lleva a cabo en los átomos en que están más sólidamente unidos, tenemos los planos de exfoliación.

Irisdiscencia. - Algunos minerales presentan juego de colores debido a una película fina en la superficie de la muestra, como es el caso de la limonita.

#### Propiedades Físicas:

Densidad = 4.52 - 4.62

Dureza = 2 / P. e. = 4.65, Estructura en forma de lámina, con frecuencia adquiere un mate negro iridiscente.

Exfoliación perfecta; brillo metálico, reluciendo en las caras de exfoliación color y raya gris plomo a negro opaco.

#### Composición de:

$Sb_2S_3$  : Sb = 71.4 %      S      28.6%

Puede contener pequeñas cantidades de oro, plata, humo, plomo y cobre.

#### ENSAYOS:

Funde al calentarse sobre el carbón vegetal, produce una aureola blanca densa de trióxido de antimonio con olor anhídrido sulfuroso, calcinado en tubo abierto, forma sublimado blanco no volátil - cerca de la parte inferior del tubo y un sublimado volátil blanco anular alrededor del tubo.

Calentado en el tubo cerrado, dá un anillo tenue de azufre y por debajo de él, un depósito rojo (cuando se enfría) de oxisulfuro de antimonio.

Exfoliación perfecta en una dirección, color plomo y raya blanda negra.

#### YACIMIENTO:

La estibina es depositada por las aguas alcalinas, normalmente asociada con cuarzo. Se halla en filmes o capas de cuarzo en granitos y greis asociada y en muy pocos minerales puede aparecer como reemplazamiento en calizas y pizarras.

Frecuentemente asociado a rocas intrusivas. Asociados con otros minerales de antimonio, como productos de su descomposición y con galena, cinabrio, blenda, boritina, rejalgar, aropimente y oro.

Se encuentran en diversos distritos mineros de Sajonia, Rumania, Bohemia, Toscana y Francia Central. En cristales magníficos en la provincia de Iyo, isla de Shilcoku, Japón.

El distrito productor más importante del mundo está en la provincia de Hunán China. Se encuentra también en Borneo, Bolivia, Perú y México.

En los Estados Unidos se halla en cantidad apreciable en pocas localidades estando los principales depósitos en California, Nevada e Idaho.

#### EMPLEO:

La mena principal del  $S_b$  es la estibnita. El metal se usa en diversas aleaciones como plomo antimonial en baterías de acumuladores, metal tipográfico, peltre britania y metal de antifricción.

El sulfuro se emplea en fabricación de fuegos artificiales, cerillos y detonantes, se emplea en la vulcanización del caucho, en medicina como tartrato y otros compuestos.

El mineral estibnita  $S_b_2S_3$  es un mineral que se presenta en forma cristalina negro, cuando se fabrica artificialmente, es sin embargo un polvo fino rojo que es muy usado como pigmento, especialmente para coloración de caucho, aproximadamente todos los cauchos rojos

buenos, son coloreados con sulfuro de antimonio debido a que hay entre los pigmentos rojos muy pocos que retienen su color después del proceso de vulcanización. El azufre en los artículos de caucho reaccionará con la mayoría de los ingredientes presentes y los cambiará a sulfuros y lo esencial es que los productos de reacción sean tales que no perjudiquen la apariencia de los artículos terminados. El sulfuro de Sb es virtualmente inafectado por el azufre, porque él ya es un sulfuro.

El trisulfuro se forma como precipitado rojo anaranjado con H<sub>2</sub>S y el tricloruro de Sb; siendo la reacción como sigue:



El Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> es soluble en polisulfuro amónico, de acuerdo con la siguiente reacción:



Se usa para dar color amarillo al vidrio y a los esmaltes en fabricación de fósforos y de fulminantes para cartuchos.

También es soluble en HCl concentrado, pero no en ácido diluido, se disuelve en alcalis concentrados. Cuando hierve el Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> con azufre en hidróxido de sodio, cristaliza por enfriamiento. El trisulfuro de antimonio puede prepararse por reacción directa de sus elementos o por precipitación de H<sub>2</sub>S con tricloruro de antimonio. El --

$Sb_2S_3$  se suministra solamente en calidades técnicas, se envasa en barricas, (1,000 lb) barriles, (250, 350, y 500 lb), botes de hojalata y -- cajas de cartón, impuesto de aduanas es de 25% más 2.20 por Kg. Uno de los usos más interesantes del  $Sb_2S_3$  está en la preparación de ciertas pinturas de camuflaje en la Segunda Guerra Mundial.

El otro sulfuro de antimonio que se forma y que es importante es el pentasulfuro de antimonio  $Sb_2S_5$  tiene más tinta de rojo anaranjado que el trisulfuro. Tanto el trisulfuro como el pentasulfuro son fácilmente preparados por precipitación con  $H_2S$ , no se producen si -- las sales de antimonio han sido diluidas con agua pues se hidrolizan y - forman compuestos de antimonitos insolubles.

Estos últimos reaccionan con  $H_2S$  y producen los sulfuros regulares. Los sulfuros de antimonio se disuelven en solución de sulfuro de antimonio de donde resultan los complejos sulfa-antimonio y sulfa-antimoniatos.

El  $Sb_2S_5$  polvo rojo anaranjado se obtiene por descomposición de biantimoniato con ácido clorhídrico.

REACCION:



se usa como pigmento en la vulcanización y coloración de caucho.

b).- PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS DEL AZUFRE Y  
ANTIMONIO.

Sb Antimonio

P. A. 121.76

P. e. 6.58

Vol. Atom. 18.50

P. f. 630.5"

P. e. 1440"

c. e. 0.050 cal-g.

c. f. 38.3

Electronegatividad 1.9

Potencial 1a. 3a. 8.64-24.7

Iones 4a y 5a 44.9-55.5

Est. oxid. -3,+3, +5

HISTORIA:

Según Berhelot, fue ya conocido de la antigua Caldea (como se deduce del hallazgo de una vasija en las ruinas de Tello).

La antimonita o Estibnita (sulfuro de antimonio) fue ya conocida de los hebreos con el nombre de "Kohl" , Plinius le llamó "stibum" y el nombre de antimonio se encuentra ya en los textos alquimistas del siglo XIII, debido tal vez, a la semejanza de sus cristalizaciones con una flor: "ANTHEMONIUM".

En los textos del siglo XVI, en la Pirotechnnia de biringuccio se aplica generalmente el nombre de "antimonio" al sulfuro natural y se designa con el de Regulo de antimonio al metal obtenido -- por reducción. Johan Tholde (seudónimo de: Basilius Valentinus) trata del antimonio en su escrito "carro triunfal del antimonio".

Se ocupan también del antimonio agrfcola, Paracelius, -- Alonso Barba en su arte de metales (1640). Lemercy 1707, publicó -- "Traité Sur l' Antimoine", ampliación de una memora presentada a la Academia de Ciencias de París.

En 1858, Stock obtuvo el "Antimonio Negro" y Gore el -- "explosivo".

#### ESTADO NATURAL:

Es posible encontrarlo en pequeñas cantidades en estado de libertad. Entra en numerales importantes como la estibnita o anti monita ( $Sb_2S_3$ ), de las que existen grandes yacimientos en Bolivia, -- China, Surafrica, Yugoslavia, U.S.A., Turquía, Argelia. La cantidad de antimonio en la corteza terrestre es  $5 \times 10^{-5}$  ‰.

En México existen yacimientos de importancia considerable, en localidades del centro de la República, Oaxaca y la costa del -- Pacífico, especialmente en la sierra catorce (en San José) y Estado de -

San Luis Potosí. Los minerales mexicanos, además de sulfuros, son óxidos y alguna otra clase más. La producción mexicana fue de - - - 4,182 toneladas en 1954, con valor total de 29'475,000 pesos; en años anteriores (1951) llegó hasta 6,825 toneladas, ocupando México el --- cuarto lugar en la producción mundial.

### ESTRUCTURAS CRISTALINAS Y VARIEDADES MOLECULARES. Y ALOTROPICOS.

#### MOLECULAS. -

El vapor posee, seguramente moléculas  $Sb_4$  y  $Sb_2$ , se--  
gún  $Sb_4 \rightleftharpoons 2Sb_2$ , con el antimonio atómico, en el equilibrio - - - - -  
 $Sb_2 \rightleftharpoons 2 Sb$ . Energía del enlace covalente sencillo  $Sb - Sb$ , de - - -  
30.2 K cal/mol.

Las variedades sólidas, con seguridad, presentan cadenas antimonio, semejantes a las del arsénico metálico, y fósforo negro.

#### ALOTROPOS.-

Posee la variedad metálica u ordinaria estable, con la --  
red cristalina del arsénico metálico, distancia  $Sb-Sb$ , 2.9 Å, y ca--  
lor de atomización de 60.8 K cal/átomo gramo; y sin que se produz--  
can nuevas variedades cristalinas al elevarse la temperatura, al me--  
nos hasta 170° (según comprobaron Dorn y Glocker, 1937).

Presenta, además, la variedad antimonio negro, amorfa e inestable, pasando rápidamente a la metálica; y otras dos variedades; el antimonio explosivo y el antimonio amarillo que son formas pulverulentas y amorfas o vítreas imparificadas con cloro o con hidrógeno, según Krebs y colaboradores 1955; quienes determinaron también, la coordinación de los átomos en la estructura vítrea (antimonio explosivo).

Para los no metales y semimetales cristalinos Hume Rothery estableció la regla de que el número de coordinación (número de átomos que rodean a otro central), tiende a ser  $8-n$  donde  $n$ , es el número de electrones periféricos del átomo; así que en el antimonio "metálicos" es 3 el número de coordinación por poseer 5 electrones en órbitas S y P externos.

El antimonio explosivo puede ser una solución sólida del cloruro (empleado en su obtención, en una variedad de antimonio. El antimonio amarillo y por sobre  $- 80^{\circ}$  se convierte pronto en antimonio negro.

El antimonio negro tiene aspecto amorfo, aunque tal vez se trata de una forma cristalina monoclnica, según Linck, y deba ser considerado como una forma del antimonio metálico, finamente dividido.

### IONES CRISTALINOS Y EN SOLUCION. -

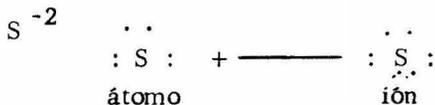
Ion  $Sb^{3+}$  de radio 0.92 A, en compuestos iónicos. Apenas existen en solución, porque los compuestos que lo contienen en estado sólido se hidrolizan en el agua, constituye el ión compuesto  $SbO^{+}$ .

### PROPIEDADES FISICAS. -

Antimonio metálico o gris. La variedad estable es granuda, quebradiza, de color blanco de planta con reflejos azulados, menos volátil que las variedades del As. Conductora del calor y de la electricidad.

### AZUFRE. -

El azufre se puede comportar químicamente en dos formas distintas. En la primera, un átomo de azufre puede adquirir dos electrones para completar su octeto, formando así la estructura estable, similar a la del argón, del ión sulfuro.



Puede tener también estables positivos de oxidación, en particular en presencia de oxidantes enérgicos, como el fluor y el oxígeno. Así, como ya sabemos, el azufre se quema con facilidad en presencia de aire, formando dióxido de azufre, un gas de olor pi-

cante. En esta reacción el azufre forma un enlace covalente con el oxígeno y, como los átomos de oxígeno tienen una afinidad mayor por los electrones, los electrones compartidos se desplazan hacia el oxígeno.

De lo anterior, es evidente que la forma en que se comporta el azufre en una reacción determinada, depende de la naturaleza del elemento con el que se combina. Si el azufre reacciona con metales (o con el hidrógeno) se comporta como electronegativo y su número de oxidación es de  $-2$ .

Por otro lado, si el azufre reacciona con oxígeno o con fluor su número de oxidación es, generalmente,  $+4$ , como en el  $\text{SO}_2$ . Sin embargo, como veremos en el capítulo siguiente, el dióxido de azufre, en presencia de un catalizador adecuado, se combina también con el oxígeno para formar el trióxido de azufre,  $\text{SO}_3$ .

¿Cuál es el número de oxidación del azufre en este compuesto? Al formarse el trióxido de azufre cada átomo está unido a tres átomos de oxígeno, por lo que su número de oxidación es  $+6$ .

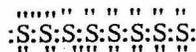
#### EXTRACCION DEL AZUFRE MINERAL. -

Hay grandes depósitos de azufre en Louisiana y Texas, en los Estados Unidos. En México hay también grandes depósitos de S, en la región del Istmo de Tehuantepec. El método de extracción --

del azufre de estos depósitos subterráneos, conocido como proceso -- "Frasch", es simple e ingenioso. Está basado en el hecho de que el - azufre se funde a una temperatura de ebullición del agua; pero por de -- bajo de la temperatura del agua sobrecalentada. Por uno de los tubos de una serie de tuberías concéntricas se inyecta vapor (o agua) sobre- calentada a los lechos de azufre. Véase figura (45-1). El azufre fun-- dido es empujado hacia arriba por otra de estas tuberías, inyectando - aire a presión, y se bombea a una enorme silo de madera, donde se -- enfría y solidifica, como se muestra en la figura 45-2. Una de las gran des ventajas de esta técnica, es que todas las impurezas rocosas se -- quedan en los yacimientos, por lo que el azufre que se recoge en los si- los tiene una pureza de 99% por lo menos y se puede usar en la industria sin necesidad de purificarlo más, lo que representa un gran ahorro en - tiempo y en gastos.

#### PROPIEDADES DEL AZUFRE. -

Tanto los átomos de azufre como los de oxígeno tienen 6 - electrones en sus niveles más externos de energía, por lo que es razo- nable el esperar que el azufre, al igual que el oxígeno, formen moléculas diatómicas,  $S_2$ . De hecho, el azufre forma molécula diatómica sólo a temperaturas ordinarias, forma una cadena de 8 átomos de azufre unidas entre sí por enlaces covalentes.



Obsérvese que ambos extremos de la cadena tienen electrones solitarios, lo que indica la posibilidad de seguir compartiendo electrones y formando enlaces covalentes. Por tanto, no es de extrañar que los átomos de azufre no formen cadenas rectas de 8 átomos. Esto es bien diferente al caso de las moléculas de oxígeno y constituye una de las razones por las que el azufre sea un sólido a la temperatura ambiente, y no un gas como el oxígeno.

Las moléculas de azufre son no polares. En general, podemos decir que las moléculas de ese tipo, se mezclan con otras moléculas no polares, por eso el azufre se disuelve en líquidos no polares - como el tetracloruro de carbono, el disulfuro de carbono y el hexano, - pero no en el agua.

#### ALOTROPOS DEL AZUFRE. -

El azufre tiene varias formas alotrópicas; la más importante variedad son la r**ó**mbica y la monoc**l**ínica. Los cristales del azufre r**ó**mbico y del azufre monoc**l**ínico son de forma distinta; pero ambos están formados por las moléculas con anillos de 8 átomos.

El azufre r**ó**mbico está formado por cristales octaédricos amarillos (fig. 45-4).

Es estable a temperatura ordinaria y, por lo tanto, cons-

tituye el alótopo más común. Funde a  $114^{\circ}\text{C}$ ., es insoluble en el agua y muy soluble en disulfuro de carbono. ¿En qué nos podremos basar para predecir que el azufre es insoluble en agua?.

Si evaporamos lentamente una solución de azufre en disulfuro de carbono, podemos obtener cristales de azufre rómbico de buen tamaño. (Si intenta realizar este experimento, debe tenerse en cuenta que el bisulfuro de carbono es tóxico e inflamable).

El azufre monoclinico está formado por cristales largos - en forma de agujas (véase Fig. 45-5), que se puede obtener fundiendo - azufre rómbico y dejando enfriar y cristalizar porque el azufre monoclinico de los  $96^{\circ}\text{C}$ ., por debajo de esta temperatura, es inestable y vuelve lentamente a la forma rómbica. El azufre monoclinico se puede preparar en forma más conveniente cristalizándolo de una solución en tolueno caliente. Este método se describe en la demostración 45-2.

#### DEMOSTRACION 45-1

##### PREPARACION DEL AZUFRE ROMBICO. -

Ponga unos 2 g. de azufre pulverizado finamente en un tubo de ensayo, agregue unos 5 ml. de disulfuro de carbono y agite hasta que haya disuelto todo el azufre. Decante la solución clara en un cris-

tal de reloj y déjelo evaporar cerca de una campana de gases. Se formarán cristales en los que se puede identificar la forma octaédrica con una lente de aumento.

#### DEMOSTRACION 45-2

##### PREPARACION DE AZUFRE MONOCLINICO. -

Coloque unos 2 g. de azufre pulverizado finamente en un tubo de ensayo de 2.5 cm. de diámetro. Ponga unos 20 ml. de tolueno en el tubo y caliéntelo cuidadosamente encima de la flama, pero sin tocar ésta; en un mechero bunsen agitando, hasta que se haya disuelto el azufre (tarda unos 5 minutos). Deje enfriar la solución y observe los numerosos cristales monoclinicos que se comienzan a formar poco después.

Cuando se calienta el S, se comporta e una forma peculiar e inesperada, debido a la formación de varios otros alótropos durante el proceso. Examinemos algunos de los cambios que tienen lugar y tratemos de encontrarles una explicación.

#### DEMOSTRACION 45-3

##### EFFECTO DEL CALOR EN EL AZUFRE. -

Llene hasta la mitad un tubo de ensayo con azufre pulveri

...

zado y caliéntelo sobre la llama de un mechero bunsen, haciéndolo girar lentamente para evitar un sobrecalentamiento del azufre. Al elevarse la temperatura, el azufre pasa por los estados siguientes:

1. - Se funde y forma un líquido móvil de color amarillo pálido.
2. - Se oscurece a un color rojo intenso.
3. - Se hace muy viscoso repentinamente, a tal grado que no fluye ni aún cuando se invierte el tubo de ensayo:
4. - Adquiere un color negro y vuelve a hacerse un líquido móvil;
5. - Finalmente hierve.

Si se deja caer el azufre hirviente en un vaso con agua fría, formará una masa plástica que se puede moldear entre los dedos; si se deja reposar esta masa plástica, adquiere lentamente la consistencia de un sólido quebradizo.

¿Cómo podemos explicar estas diversas formas alotrópicas?

Como el azufre es un líquido móvil a temperaturas cercanas a su punto de fusión, se supone que sus moléculas están formadas nada más por anillos de 8 átomos y que estos anillos casi no interfieren unos con otros en su movimiento. Sin embargo, al elevarse la temperatura, el movimiento de las moléculas se hace más rápido y algunos de -

los anillos chocan y se rompen con el impacto. Los anillos se enredan así unos con otros y la viscosidad del líquido aumenta. Al elevarse aún más la temperatura, aumenta también la vibración de las moléculas, lo que permite a algunas de estas cadenas el desenredarse y la viscosidad disminuye. Por último, si el líquido caliente se enfría de golpe con -- agua fría, las cadenas vuelven a quedar tan enredadas que el azufre se solidifica adquiriendo una consistencia similar a la del hule.

Después de algún tiempo en reposo, las moléculas se van desenredando lentamente y vuelven a unirse los anillos 5g.

#### C). - APLICACIONES DEL TRISULFURO EN LA INDUSTRIA.

Entre una de las aplicaciones que tiene el trisulfuro de an timonio, está como un componente en las mezclas iniciadoras y más - prácticamente, relaciona a mezclas iniciadoras para cartuchos de bajo calibre. Esta mezcla iniciadora enciende a las municiones de bajo ca- libre.

Uno de los requisitos de las mezclas iniciadoras, es que puedan ser manejadas con gran seguridad y que el residuo después de - la combustión, sea extremadamente pequeño y la cantidad de residuo - de combustión también, es esencial que el producto de combustión no - sea corrosivo. El trisulfuro de antimonio, así como el cianuro de cal-

cio, son conocidos como productos abrasivos en la combustión.

Una mezcla iniciadora con una sensibilidad grande para poder incendiarse con el impacto es la siguiente:

Con el estibnato de plomo cerca de 10 - 15 % de tetraceno, se obtiene la mezcla misma que puede incendiarse con estas energías de impacto. En peso podemos ponerla de la siguiente manera:

30 - 40 % Estibnato de plomo

10 - 15 % tetraceno,

20 - 25 % nitrato de bario,

7 - 10 % dióxido de plomo,

5 - 10 % trisulfuro de antimonio,

7 - 10 % de zirconio y

3 - 5 % de tetranitrato de pentaeritrol, (comúnmente llamado PENT).

#### Aplicación del Trisulfuro como un ingrediente en la formación de cerillas.

Las cerillas en las cuales participa el trisulfuro, son las llamadas de seguridad; estas clases de cerillas requieren dos compuestos separados, uno de los cuales se aplica al palo de la cerilla y el otro a un costado del envase. El primero contiene clorato potásico, bicromato potásico, bióxido de manganeso, azufre, óxido de hierro, vidrio pulverizado y un aglutinante cola.

El segundo contiene fósforo rojo, trisulfuro de antimonio y un abrasivo. El color producido por la ignición de una cantidad mínima del fósforo rojo al funcionar la cabeza de la cerilla, es suficiente para su encendido. La madera o cartón de palo de la cerilla se reviste de parafina, con objeto de que la llama sea más fácil y duradera y se impregna con bórax para evitar la incandescencia posterior.

#### Aplicación en la pirotecnia.

Los componentes de las mezclas pirotécnicas son básicamente los mismos que los de las pólvoras primitivas, variando su dosificación y estado de compresión. Los cloratos y los nitratos son los oxidantes; el azufre, el carbón de leña, el trisulfuro de antimonio y algunas veces los metales en polvo son los combustibles.

#### D). - EL CONSUMO EN EL MERCADO NACIONAL.

Según datos proporcionados por la Secretaría de Industria y Comercio, el consumo en el mercado nacional es de 2,000 Kg. anuales, repartidos entre detonantes, cerillos y en medicina como tartrato; pero sabiendo que el trisulfuro de antimonio se utiliza también en la industria cerillera, en la que no es posible determinar la cantidad del consumo (pues su política es no descubrir sus procedimientos), en tales condiciones, debe deducirse que en el mercado nacional, el consumo es mayor al registrado.

e). - MECANISMOS DE IMPORTACION DEL TRISULFURO DE ANTIMONIO.

Los datos que se citan a continuación, se obtuvieron del - Anuario Estadístico de Comercio Exterior.

AÑO 1969:

<u>Importación</u> País	<u>Cantidad</u> Kg L	<u>Costo</u> \$
Reino Unido	500	14780
Total:	500	14780

AÑO 1970:

Alem. Rep. Federal	1	121
Estados Unidos	182	7675
Reino Unido	800	25370
Total:	983	35366

AÑO 1971:

Austria	1000	15725
Total:	1000	15725

AÑO 1972:

Alem. Rep. Federal	500	20156
Imp. al interior	500	20156
Total:	500	20156

AÑO 1973:

Alemania Rep. Fed.	1	103
Reino Unido	1000	41824
Imp. al interior	1000	41824
Total:	1001	41927

Fracción arancelaria es 28.35 A. 005.

#### Métodos de Obtención

Para poder darnos una idea de qué manera es posible obtener el trisulfuro de antimonio, a continuación están descritos algunos métodos, los cuales pueden servir de base para posibles aplicaciones industriales.

Para el caso de la obtención del trisulfuro de antimonio por medio de sus minerales, se describirá en qué consiste el método de flotación en general para todos los minerales, pudiendo en caso de que se quisiera realizar un proyecto para aplicar industrialmente este tipo de procedimiento, daré los pasos utilizados, y la manera de realizar los cálculos para esta operación.

#### a). - Tratamiento de minerales por el método de flotación. -

Se denomina flotación a la operación en la que un sólido se separa de otro, basándose en que uno de ellos sobrenada en la superficie de un líquido. En las modernas técnicas de

...

flotación con espumas, las partículas sólidas se mantienen constantemente agitadas con agua sobre la que se mantiene una capa de espuma espesa. Debido a las distintas propiedades superficiales de los cuerpos sólidos, uno de ellos absorbe con más facilidad la fase acuosa, se moja perfectamente y se hunde en el líquido. El otro sólido, en cambio, absorbe de preferencia al aire, quedando recubierto total o parcialmente por la fase gaseosa; la densidad aparente de las partículas de este sólido, adheridas a las burbujas de aire (que su superficie absorbe), resulta menor que la del agua, por lo que el conjunto flota y se sostiene en la superficie del líquido, formando una espuma mineralizada, que puede hacerse rebosar continuamente por el borde superior de la cuba de flotación. Como quiera la separación por flotación con espumas, depende solamente de las características superficiales de los sólidos, la separación de éstos se logra con entera independencia sean cuales sean sus densidades respectivas.

Las operaciones de flotación y los aparatos que se emplean en ellas han experimentado su desarrollo y perfeccionamiento precisamente en la industria minera, en la que más del 80% de las concentraciones de minerales se efectúan ahora por este método. La operación se ha extendido además, a otros campos, tales como la separación de -

las cáscaras de trigo de los granos, la recuperación de la tinta de imprenta de la pulpa de papel de periódico e incluso la separación del cloruro potásico (KCL) del cloruro sódico (NaCl).

Debido a la importancia de las condiciones superficiales de los sólidos, y la necesidad de que las burbujas de aire sostengan a las partículas en las espumas, la flotación suele realizarse con materias finamente pulverizadas, de tamaños que van de 20 a 200 mallas.

Los minerales, triturados por un molino de bolas u otro desintegrador fino, hasta alcanzar el tamaño adecuado y la deseada densidad de pulpa, se llevan a un depósito de acondicionamiento que consiste esencialmente en un recipiente cilíndrico, equipado con un agitador eficaz. La finalidad del depósito de acondicionamiento es la de recubrir al sólido que ha de flotar con el adecuado reactivo de flotación. El reactivo se introduce de modo continuo en el depósito de acondicionamiento y después de cierto tiempo, se logra que dicho reactivo forme una película continua sobre el sólido. Una parte de la película puede ya formarse en el molino de bolas si se agrega allí una porción del reactivo.

El rebose del depósito de acondicionamiento alimenta a una célula de flotación llamada desvastadora, en la que tiene lugar una primera separación por flotación grosera.

El producto que flota se llama concentrado, cuando contiene el mineral deseado. Los restantes productos que se hunden en el agua y se descargan por el fondo, se denominan colas o estériles.

Cuando los estériles de la desvastadora contienen algún producto útil que debiera figurar en el concentrado, suelen tratarse en otra célula llamada recuperadora, tal como se representa en la figura 89, de modo que se favorezca la flotación de la cantidad máxima del material deseado en el concentrado, aunque le acompañe una gran cantidad de colas.

El producto flotado en la célula recuperadora es devuelto o recirculado en la célula desvastadora, mezclándolo con la alimentación. Las colas empobrecidas de la célula recuperadora constituyen los estériles finales.

El producto flotado en la desvastadora puede contener ganga en cantidad superior a la deseada. Para disminuir su cantidad, el producto que rebosa de la desvastadora se utiliza para alimentar una tercera célula de flotación, designada como célula limpiadora o afinadora. Así, las estériles de la afinadora contienen cierta cantidad de material valioso que se desea acumular en el concentrado, y por ello se recirculan, uniéndolos a la materia prima con que se alimenta la desvastadora.

En casos especiales, se utilizan varias células recuperadoras o afinadoras dispuestas en serie.

Si la mena contiene diversos minerales útiles, puede tratarse mediante procesos consecutivos de flotación selectiva, con el fin de recuperar cada uno de dichos minerales aisladamente. La alimentación en el primer acondicionador, se trata con los reactivos adecuados para conseguir la flotación de uno de los minerales deseados, dejando los restantes en las colas con la ganga.

Estos estériles se envían a un segundo acondicionador, y se tratan con los reactivos necesarios para hacer flotar a otro de los minerales de valor.

Los diversos concentrados se someten generalmente a sedimentación, filtrado y desecación antes de su empleo metalúrgico. Los estériles se conducen a un estanque, en donde los sólidos sedimentan y el agua clarificada se recircula a los molinos y unidades de flotación.

### Células de Flotación

Una de las células de flotación es un aparato en el cual se efectúa la flotación del material, separándolo de las colas residuales.

En esencia, está formado por un recipiente o depósito, -- provisto lateralmente de un canal alimentador, un rebosadero para la - espuma y un dispositivo de descarga para las colas en el lado opuesto, así como de una conducción apropiada para la introducción del aire necesario a la formación de las espumas y a la agitación. Las llamadas células neumáticas utilizan aire comprimido para la agitación, lo que - proporciona una agitación suave y forma una espuma limpia y relativamente libre de ganga. En general, las células neumáticas implican un tiempo de contacto en 50% mayor, y la pulpa debe estar perfectamente acondicionada, antes de la flotación. En las células denominadas mecánicas, se dispone de un agitador mecánico que incorpora aire y lo -- amasa con la pulpa.

Debido a la agitación más violenta que se consigue en las células mecánicas, se logra una flotación más perfecta, y las colas que quedan más exentas del material que se desea reunir en el concentrado, -- pero éste lleva más ganga que el concentrado producido en las células - de agitación menos violenta. En instalaciones situadas a elevadas altitudes, se suele aplicar a las células mecánicas una corriente auxiliar de aire bajo presión moderada. Estas células poseen una mayor capaci--dad de producción, a igualdad de volumen y también contribuyen al acondicionamiento de la pulpa, proporcionando una mayor capacidad al acondicionador.

...

La célula callow es una de las primeras y más sencillas, aunque hoy día resulta completamente anticuada. Consiste en un canal de 60 a 90 cm. de ancho, por 45 a 65 cm. de altura hasta el nivel de -- rebose, y de la longitud necesaria.

La alimentación penetra por el extremo superior y las colas se extraen por el otro. Un telón, generalmente constituido por varias capas de lona fijadas sobre marcos cuadrados de hierro fundido, cubre el fondo de la canal. El aire comprimido penetra por debajo del telón a cada uno de los citados marcos, a través de tubos que atravie-- san el fondo de la cuba.

Las pequeñas burbujas de aire, ascienden desde el fieltro, producen una agitación suave y son absorbidas o adheridas por las partículas que han de flotar. La espuma alcanza un espesor hasta de 20 a 25 cm. sobre el depósito o canal, y rebosa a una artesa de concentrado que rodea la célula.

El consumo medio de aire es de 2.5 a 3 m<sup>3</sup>/min(m<sup>2</sup>) a la presión de casi 0.28 Kg./cm<sup>2</sup>., hasta que con el uso de las lonas se ciegan, en cuyo caso se hacen necesarias presiones más elevadas. Los telones de la lona horizontales presentan la desventaja de atascarse a - causa de las arenas y de los precipitados de sales cálcicas formados en

las fibras de la tela. La limpieza efectuada sin cuidado con una pala, puede rasgar la tela. Las células callow han resultado, sin embargo, adecuadas para la concentración de muchos minerales, en especial de aquellos que flotan fácilmente sin necesidad de una agitación interna.

La célula Callow - Mac Intosh lleva un rotor hueco, formado por un tubo de acero de casi 23 mm. Una tela de lona, o una hoja de caucho perforada, se ajusta a la superficie mediante bandas por un ángulo de hierro de 50 mm., están atornilladas a toda la longitud del rotor.

Esta máquina no se ciega fácilmente y puede tratar pupillas densas con una relación ponderal agua; sólido de 1:1.

Estas células de flotación se construyen, por lo general, de 3, 4.5 ó 6m. de longitud y 60, 75 ó 90 cm. de anchura, respectivamente, pero existen otras mayores, hasta de 9m. de largo y 1.20m. de ancho, las cuales llevan dos rotores.

La cantidad de aire necesaria para su funcionamiento varía desde 1.3 a 2.4 M<sup>3</sup>/ (min.) (m<sup>2</sup> de superficie de rotor) a la presión de 0.14 a 0.18 Kg./cm.<sup>2</sup> Un motor de 1/2 C-V es suficiente, en general, para mover el rotor a 10 ó 15 rev. por minuto.

La célula designada "mamuth" es también neumática, pero no utiliza telas y no posee partes móviles. Está formada por una canal en forma de V. dividida en secciones mediante pantallas verticales, como se representa en la figura 92. El aire penetra por un conducto general a lo largo de la célula con ramales unidos a la parte superior de cada sección. La corriente de aire circula hacia abajo por las normales verticales, cuyo extremo está situado a 15 cm. del fondo. Las burbujas de aire arrastran hacia arriba algo de la pulpa atravesando una cúpula perforada, lo que provoca la agitación del lado y forma una espuma que es desviada por la cubierta contra las pantallas inclinadas. La espuma se descarga por encima de los bordes de rebose a lo largo de la canal en un vertedero o artesa.

La alimentación penetra por uno de los lados de la canal y recibe tratamiento continuado a lo largo de la misma. Las partículas no "flotables" sedimentan en la zona relativamente tranquila de la parte inferior de la célula, resbalando por las paredes inclinadas. El método de alimentación y de descarga de las colas es similar al empleado en la célula Callow.

El suministro de aire se regula mediante una válvula principal montada sobre el conducto general, el cual puede dividirse en secciones de 1.20m. de largo, cada una de las cuales posee una válvula in

dividual para su respectiva regulación. Si se disminuye un poco el suministro del aire en el lado de la alimentación de la cuba, la mayor parte del concentrado puede entonces hacerse rebosar en las proximidades de dicho lado. La presión del aire en la soplante suele ser, generalmente, de 0.15 Kg./cm.<sup>2</sup> Para las operaciones desvastadoras se consumen de 7 a 9 m.<sup>3</sup>/(min) (m) de largo del depósito.

Para operaciones de acabado, la cantidad de aire necesaria, es algo menor, de 4 a 6.5 m<sup>3</sup>/(min) (m), provocando así una acción suave, menos expuesta a causar la elevación de ganga con la espuma.

La potencia consumida para el suministro del aire para estas bajas presiones es, aproximadamente, el valor indicado en la tabla A:

T A B L A A

Potencia consumida por las soplantes de baja presión.

Potencia aproximada (CV) a las presiones de:

Suministro aire M <sup>3</sup> /min.	0.14 Kg/cm <sup>2</sup>	0.21 Kg/cm <sup>2</sup>	0.28 Kg/cm <sup>2</sup>	0.35 Kg/cm <sup>2</sup>
14	6	9.5	13.5	17.5
28	12	18.5	26	33
56	24	38	54	70
84	34	57	76	96
112	46	76	105	135
140	58	91	125	160

Suministro de aire m <sup>3</sup> /min.	0.14 Kg/cm <sup>2</sup>	0.21 Kg/cm <sup>2</sup>	0.28 Kg/cm <sup>2</sup>	0.35 Kg/cm <sup>2</sup>
168	70	120	168	220
196	83	135	190	245
224	96	165	225	310

La máquina agitada mecánicamente está constituida por un depósito de sección cuadrada, provisto de una hélice que agita violentamente la pulpa realizando parte del acondicionamiento del mineral. La rotación de la hélice aspira el aire a través de un tubo central que rodea el eje de aquél y lo distribuye en finas burbujas. La figura 94 muestra la capa de espuma y su rebose, así como el aspecto de una de éstas células de flotación en funcionamiento. La alimentación penetra por su lado al extremo de la batería de células y va pasando por el número necesario de las mismas hasta el lugar de descarga de las colas, en el extremo opuesto.

La máquina Fagergren presenta un dispositivo rotor-estator, dispuesto para la agitación y aireación de la pulpa. El estator consiste en unas barras montadas entre dos anillos dispuestos rígidamente solidarios al depósito. La construcción del rotor es similar a la del estator, excepción hecha de unos impulsores de paletas superior e inferior, montados dentro de los anillos; está suspendido por un eje corto y gira dentro del estator.

La pulpa entra directamente en el depósito por una abertura adecuada y es aspirada hacia el rotor por las paletas del impulsor. El desplazamiento rápido de la pulpa crea un vacío parcial que origina una succión del aire que penetra en el rotor a través del tubo de nivel. El aire se dispersa así entre la pulpa en forma de finas burbujas. La mezcla de pulpa-agua-aire, al pasar por el espacio cilíndrico que existe entre el rotor y el estator resulta violentamente agitada, consiguiéndose así una aireación muy eficaz. Pueden reunirse hasta seis má--quinas para formar una unidad, con un depósito común subdividido mediante adecuados tabiques de partición. En este caso, la pulpa fluye -de una a otra célula a través de los orificios existentes en dichos tabi-ques; al final de la serie de células se dispone una cámara o caja de --descarga.

La espuma de cada célula se separa mediante una espumadera rotatoria. El consumo de energía de estas máquinas puede hallarse con los datos de la tabla B.

TABLA B

Potencia aproximada, consumida por las células mecánicas de flotación.

TAMAÑO M <sup>3</sup>	DENVER	FAGERBREN
_____	_____	_____
0.28	1.01	
0.34	1.22	1.88 - 2.02
0.50	1.42	
0.60	2.23	3.5 - 4.05
1.12	3.25	5.07
1.40	4.25	6.08
1.96	-	8.12
2.8	9.12	

Agentes de Flotación

La flotación de un sólido depende de la relativa absorción o "mojado" de sus superficies por un fluido. A su vez, este proceso viene gobernado por la energía de interfase, en la que la tensión interfacial es el factor decisivo. Cualquier superficie, tal como la que separa el agua y el aire, se opone a su ampliación y se comparte como se se

...

hallara en tensión. Esta tensión superficial es la que induce a las pequeñas masas de agua en el aire a tomar la forma esférica o de gota, y a las pequeñas masas de aire en el agua a adquirir formas esferoidal y convertirse en burbujas, ya que la esfera es el cuerpo que ofrece el mínimo de superficie por unidad de volumen. La tensión interfasial puede medirse como la fuerza de resistencia que se opone a la ampliación o agrandamiento de la superficie. Su valor relativo queda determinado mediante el ángulo formado entre las superficies o interfases cuando tres o más fases se hallan en contacto y en equilibrio.

En general, la suma de las fuerzas componentes de las tensiones superficiales debe ser igual a cero. Si una de las fases es un sólido que presenta una superficie plana rígida, tal como indica la figura No. y las otras dos fases son fluidos, el equilibrio de fuerzas paralelas a la superficie del sólido conduce a la igualdad.

$$S G = S L + L G (\cos \theta)$$

= Tensión superficial entre las fases indicadas por las letras iniciales utilizadas como subíndices.

$\theta$  = Angulo de Contacto.

G = Gas, L = Líquido, S = Sólido.

Para medir el ángulo de contacto se dispone una muestra pulimentada del cuerpo sólido en el fondo de un recipiente de paredes

planas y paralelas, tal se llena el recipiente con el líquido que se estudia, hasta alcanzar un nivel por lo menos de unos 25 mm. sobre el sólido, y sobre el mismo dispone verticalmente un tubo capilar de paredes gruesas, cuyo extremo inferior sea plano; se sopla aire lentamente a través del tubo capilar, hasta que la burbuja entre en contacto con la superficie del sólido.

Si el líquido moja fácil y completamente al sólido, se observará una película del líquido entre el sólido y el aire de la burbuja, que impide el establecimiento de un punto de contacto entre las tres fases.

El ángulo formado por la tangente en el punto de contacto aparente de la burbuja con el sólido y líquido, será igual a cero.

Si la superficie del sólido no resulta enteramente mojada, el líquido viene forzado a retroceder hasta una posición de equilibrio, tal como indica la figura esquemática de la burbuja, en la cual las tres tensiones superficiales se hallan en equilibrio. Trazando en este punto la tangente a la superficie de separación gas - líquido, se forma el ángulo  $\theta$ , definido como ángulo de contacto (medido siempre desde la fase más densa). El ángulo puede medirse proyectando sobre una pantalla la ampliación de la sombra de la burbuja de aire.

...

En la flotación de una partícula sólida, su unión a una burbuja de aire se efectúa del mismo modo que sólido y burbuja de aire -- relativamente grande. La fuerza de gravedad y la agitación tienden a desprender a las partículas sólidas de las burbujas. Si el ángulo de -- contacto es pequeño, el líquido avanza sobre la superficie del sólido, -- pues las fuerzas de superficie que mantienen unidas al sólido y a la burbuja son débiles. Un ángulo de contacto grande significa una fácil flotabilidad. Cuando una partícula sólida se adhiere a una burbuja de aire, tiene lugar una pérdida de energía superficial,  $- \Delta E$ , por unidad de superficie  $\delta$ , que es igual a la disminución de la tensión superficial, o sea:

$$\Delta E = \gamma_{SG} \Delta \sigma_{SG} + \gamma_{SL} \Delta \sigma_{SL} + \gamma_{LG} \Delta \sigma_{LG}$$

$$\gamma_{SL} = - \gamma_{SG} = \gamma_{LG}$$

$$\frac{- \Delta E}{\Delta \sigma_{SG}} = (\gamma_{SL} + \gamma_{LG} - \gamma_{SG})$$

Ya que:

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} (\cos \theta)$$

$$\gamma_{SL} - \gamma_{SG} = \gamma_{LG} (\cos \theta)$$

$$\frac{- \Delta E}{\Delta \sigma_{SG}} = \gamma_{LG} (1 - \cos \theta)$$

Esta pérdida de energía ( $-\Delta E$ ) es una medida de la facilidad de mojado (humectabilidad) de la fase sólida por el aire, y por lo

tanto, es una indicación de su flotabilidad. Representa el trabajo exigido para separar el aire de la unidad de superficie de sólido.

Reciben los nombres de colectores y de promotores aquellos reactivos que, siendo absorbidos sobre la superficie de la partícula muy fina determinan un aumento del ángulo de contacto. La designación de promotor se aplica particularmente a los agentes formadores -- de películas de espesor monomolecular, tales como el Xantato sólido, Na S (cs) OR, el cual es absorbido por el sulfuro de plomo, orientándose el radical Xantato (- SCS-) hacia el plomo, y el radical alcohólico (R) hacia el lado opuesto. Este hecho proporciona a la superficie del sólido la propiedad característica de asemejarse a un hidrocarburo, que no es mojado por el agua. Si el material absorbido forma una película de varios espesores moleculares, se denomina colector.

El petróleo es un ejemplo de colector típico, pero tiene la desventaja de formar una espuma grasienta que contiene una masa pegajosa de burbujas, difícil de romper en la operación posterior de sedimentación, aparte de que en algunos casos no conviene tener trazas de aceites en el mineral concentrado.

El aceite de pino, generalmente clasificado como agente - espumante, actúa como reactivo colector y no es tan pegajoso como el ácido cresílico y el petróleo.

Los promotores utilizados con mayor frecuencia en la flotación de minerales son los Xantatos,  $\text{HSC}(\text{NC}_6\text{HS})$  ( $\text{NHC}_6\text{HS}$ ). La -- cantidad necesaria de estos reactivos es tan sólo de 25 a 80 g./tm de - sólidos tratados. De los agentes colectores llega a emplearse una -- cantidad algo mayor, hasta de casi 500 g./tm cuanto mayor sea la longitud de la parte no polar, o radical hidrocarburado de la molécula, -- más se aproximarán las características de la superficie del sólido a las de una parafina, y la mayor será el ángulo de contacto. En los Xantatos, el grupo R suele ser el radical metilo o el isoamelo. En los "aerofloats" el citado grupo es frecuentemente el radical cresilo o fenilo, así como - también el metilo y el átomo de hidrógeno pueden estar reemplazados por un metal.

Los agentes espumantes son necesarios para evitar la coa-lescencia de las burbujas de aire cuando llegan a la superficie del agua, manteniendo así una espuma persistente. Estos reactivos deben ser -- ligeramente solubles en el agua, sin ionizarse de forma apreciable, y - al ser absorbidos por la superficie de separación entre el agua y el aire tienden a disminuir la tensión superficial del agua. Los alcoholes su-periores (alcohol hexílico  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ ) poseen estas propiedades. Si cho-can dos burbujas, sus películas envolventes (interfases que contienen -- agua y alcohol) se extienden, pero no se rompen y no se produce coles--cencia o unión entre las burbujas, debido a que en el punto de contacto - el estiramiento de dichas películas permite que moléculas de agua alcan-cen la superficie de separación, lo que hace aumentar la tensión superfi

cial en este punto. Los alcoholes inferiores al amflico son demasiado solubles en el agua, y los superiores al octflico demasiado insolubles en el agua para que puedan actuar como reactivos espumantes satisfactorios. El ácido cresflico (cresol) produce una espuma poco estable, a menos de utilizarlo junto con una pequeña cantidad de petróleo. El aceite de pino, que es una mezcla de diversos compuestos, y el aceite de eucalipto, resultan buenos agentes espumantes, sin adición de otras substancias. La cantidad de agente espumante utilizado varía, aproximadamente, entre 25 a 150 g. por tonelada de sólidos tratados.

Los agentes modificadores se usan para activar la capacidad de absorción, y modifican el carácter de la superficie de uno o más sólidos, lo que perturba la absorción por ellos del agente colector o --promotor. Por ejemplo, la adición de sulfato cúprico ( $CuS$ ) 4) activa la superficie del sulfuro de zinc ( $ZnS$ ) de tal modo que este mineral puede flotar fácilmente cuando se adiciona una pequeña cantidad de sulfato de cobre en el depósito de acondicionado. Dicho reactivo modificador actúa por formación de una capa de sulfuro cúprico o, tal vez, de cobre metálico sobre la superficie de sulfuro de zinc.

El grado de acidez o PH del agua constituye un factor de gran importancia, ya que regula o modifica la facilidad de formación de las películas y, en muchos casos, la flotación sólo es posible dentro

...

de una estrecha zona de valores del PH. por esta causa, el hidróxido sódico o la cal apagada pueden obrar tanto como activadores como -- depresores, según sean las condiciones. El cianuro sódico es un -- depresor para el sulfuro de hierro cuando éste se encuentra en pre-- sencia de sulfuro de plomo. Pero después de separar por flotación - al sulfuro de plomo, un aumento de la concentración del Xantato per- mite flotar al sulfuro de hierro.

Agentes dispersantes, tales como el silicato sódico, me- tafosfato sódico o almidón soluble, pueden adicionarse cuando sea ne- cesario romper aglomerados de partículas minerales y de ganga.

#### Cálculos de un Proceso de Flotación.

Los **factores** que intervienen y regulan un proceso de flo- tación son complicados y no fácilmente susceptibles de cálculo. Me- diante ensayos con aparatos normalizados de laboratorio pueden deter- minarse cierto número de datos suficientes para servir de guía en los cálculos; estos ensayos se realizan en las mismas instalaciones de flo- tación o en laboratorios especializados de las sociedades explotadoras.

Cuando se haya decidido sobre las mejores condiciones - operantes, deberán obtenerse los siguientes datos para cada unidad de flotación:

1. - Densidad de los dos minerales que se han de separar.
2. - Densidad de la pulpa en la célula de flotación, expresada, bien como fracción en volumen de los sólidos ó por la relación en peso, L/S, entre el agua y los cuerpos sólidos.
3. - Composición de la alimentación y de los productos.
4. - Reactivos y cantidades de los mismos a utilizar, determinados experimentalmente en cada caso.
5. - Tiempo de contacto, expresado generalmente como tiempo medio, en minutos, que la pulpa ha de permanecer en la célula de flotación.
6. - Tipo de célula de flotación, mecánica o neumática, en la cual se realizó el ensayo de laboratorio.
7. - Capacidad deseada de producción, expresada comúnmente en toneladas métricas de sólido a manipular - por hora o 24 horas.
8. - Tipo de aparato de flotación a utilizar.
  - a). - Capacidad de las series de células y números necesario de máquinas.
  - b). - Si se usan equipos neumáticos de flotación, - cantidad necesaria de aire comprimido y potencia de los compresores.

c). - Si se utilizan equipos de flotación mecánicos, -  
potencia necesaria para la agitación.

b). - Preparación Artificial.

Para la obtención artificial tenemos varios métodos de -  
los cuales se proponen los siguientes:

1. - Proceso Hidrotérmico { Síntesis de los sulfuros a partir de óxi-  
do de metales y metaloides, por acción  
del azufre y del agua.
2. - Proceso Hidrotérmico { Síntesis de los sulfuros a partir de óxi-  
do de metales ó de metaloides por acción  
del azufre, agua y amoniaco.
3. - Electrolítico.
4. - Por medio de tricloruro de antimonio y sulfuro de sodio.
5. - Síntesis a partir de sus elementos, azufre y antimonio.

1. - El proceso hidrotérmico es referido a la sulfuración  
de los óxidos de metales o de metaloides, mediante azufre y agua bajo  
presión.

Particularmente se refiere a experiencias realizadas a -

...

diversas temperaturas y presiones relativas con óxido de hidrato de zinc. El proceso se realiza cuantitativamente en presencia de óxido de zinc e hidrato de metales a una elevada basicidad respecto a la del zinc, siguiendo el esquema fundamental:



Tales reacciones son válidas en general:

Se realiza la síntesis de sulfuros y sulfosales con un método análogo.

Las experiencias registradas nos dan una idea general de la reacción realizada:



en medio acuoso a temperatura no superior a 350°C en presiones relativas.

Es decir que el fundamento es la autoreducción del azufre, como se ve en el siguiente esquema:



La reacción se realiza en atmósfera de 25 a 150 atm. en temperaturas de 225 a 343°C, con velocidad variable.

Otra forma sería tener la reacción introduciendo soda, - actuando cuantitativamente la sulfuración eludiendo la sal básica.



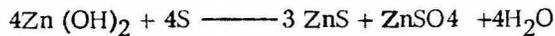
O bien con:



Otra forma la tendríamos en la llamada proceso de retroceso.

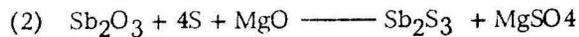
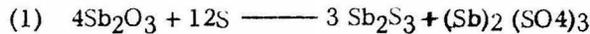


Para mayor entendimiento se pone la reacción en secuencia de reacciones primarias:



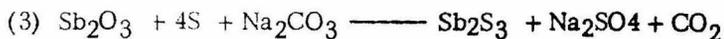
Para el caso de la obtención del trisulfuro de antimonio - se podría hacer en analogía con este método, con sus variantes lógicas.

Se podría proponer que la reacción sería:

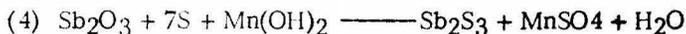


Con la soda nos quedaría:

...



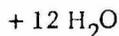
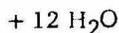
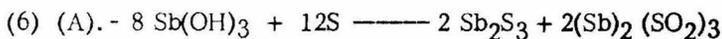
La siguiente reacción es importante para obtener la pureza del producto:



Para el proceso de retroceso tendríamos:



Su secuencia de reacciones sería:



Para poder obtener los datos para precisar qué tan fácil es este método, es necesario obtener al igual como se hizo para el sulfuro de zinc las siguientes experiencias:

Para el trabajo experimental será necesario según se ve en el trabajo del sulfuro de zinc, realizar las reacciones en una atmósfera de nitrógeno y bajo diferentes presiones y tener la siguiente tabla:

...

Condiciones de experiencia			Análisis del producto sólido a 70 °C.			
T, °C	presión atm.	temperatura h. minutos	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> %	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	(Sb) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> %	Mn O %

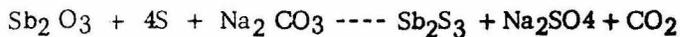
A) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinado comercial

265	50	1	---	---	---	---
---	---	2	---	---	---	---
---	---	3	---	---	---	---
---	---	4	---	---	---	---
		5				
312	100	1	---	---	---	---
---	---	-	---	---	---	---
---	---	-	---	---	---	---
---	---	-	---	---	---	---
343	150	-	---	---	---	---

B) Sb(OH)<sub>3</sub> precipitación, húmedo

225	25	0.30'	---	---	---	---
---	---	-	---	---	---	---
---	---	---	---	---	---	---
---	---	-	---	---	---	---
312	100	0.15'	---	---	---	---

Otra tabla que se debe obtener de la siguiente reacción:



Condiciones de experiencia			Análisis del producto sólido seco a 70°C	
T °C	presión atm.	Temperatura horas, mins.	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> %	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %
265	50	1	----	----
---	---	2	----	----
---	---	---	----	----
---	---	---	----	----
312	100	1	----	----
---	---	---	----	----
---	---	---	----	----
343	150	0.15'	----	----
---	---	---	----	----
---	---	---	----	----

4

Las experiencias del sulfuro de zinc se realizaron en auto  
clave de 500 cm.<sup>3</sup>, manómetro de precisión y un termopar de fierro --

...

constante con un agitador de paletas que gira 100 revoluciones por minuto, para el caso del trisulfuro tendría que verse en forma experimental si resultara o bien tendría que hacerse las unioniones que se requieran.

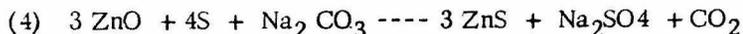
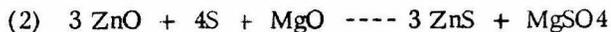
2. - Proceso hidrotérmico (síntesis de los sulfuros a partir de óxidos de metales o de metaloides por acción del azufre, agua y amoniac).o).

Este método es una extensión del anterior.

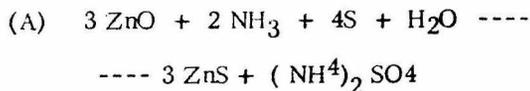
La reacción en general se indica a continuación:



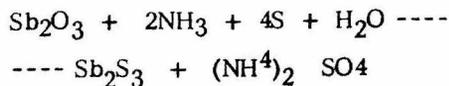
En forma tipo la podemos indicar de la siguiente manera:



Para esta extensión tendremos la ecuación:



Para el trisulfuro de antimonio tendremos:



Los datos que se deben obtener de hacer los experimentos de estas reacciones son:

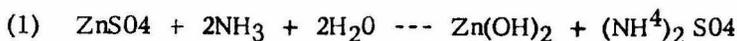
Condiciones de experiencia			Análisis del producto secado a 70° C	
T °C	presión atm.	tiempo minutos	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
225	15	15	----	----
---	--	30	----	----
---	--	40	----	----
---	--	60	----	----
---	--	120	----	----
265	50	15	----	----
---	--	--	----	----
---	--	--	----	----
312	100	15	----	----
---	---	--	----	----
---	---	--	----	----
343	150	--	----	----

También se debe obtener gráfica de % Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> V.S. tiempo a diferentes presiones.

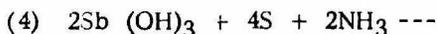
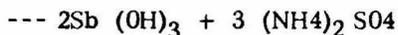
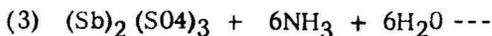
Para los análisis del producto es necesario , para ver si se obtuvo y cómo ha sido la reacción, hacer análisis difractográfico - ya que cada compuesto tiene diferente difractograma.

Una variación de este método es utilizando sulfato del metal o metaloide en este caso las variaciones serían las siguientes:

Para el zinc:



Para el trisulfuro de antimonio tendremos:



Para este tipo de reacción con los experimentos logrados con el sulfuro de zinc, es posible proponer por analogía a reserva de - realizar los experimentos en caso de que se quisiera utilizar este tipo de método, el siguiente tipo de equipo que se da con el esquema: II (2).

Como se ha visto en estos dos tipos de procedimiento llamados hidrotérmicos, son semejantes y los experimentadores de este

tipo de experiencias dejan a criterio de los lectores, la posible aplicación para obtener los sulfuros de cualquier metal o metaloide; los productos que han sido obtenidos por este método se indican a continuación:

FORMULA	MINERAL
$Ag_2S$	Argentita, monoclnica
$Cu_9S_5$	Digenite
$Pb S$	Galena
$Cd S$	Grenoquita
$Bi_2 S_3$	Bismutita
$Sb_2 S_3$	Antimonita
$3Cu_2 S. Sb_2S_3$	Tetraedrita
etc.	etc.

En estos métodos la pureza puede ser obtenida según las condiciones de experiencia: en el segundo método hidrotérmico, las condiciones se permanecen en su gran velocidad de ver con más fácil manejo, mas económico y además la introducción del amoniaco elimina las impurezas metálicas.

Es conocido el método de obtención de  $Sb_2S_3$  mediante -- electrolísis de un ánodo disuelto de antimonio en una solución de hiposulfito de sodio en una celda electrolítica provista de diafragma poroso.

Sin embargo el método exige un gran gasto de hiposulfito de sodio de elevado costo llevándonos a una gran salida de residuos anódicos. Con el fin de eliminar los citados residuos se propone utilizar en calidad de solución tíoantimonito de sodio y someterlo a electrólisis en el espacio anódico de la celda electrolítica y llenando el espacio catódico de una solución de sosa.

Se propone efectuar la electrólisis con una densidad de -- corriente de  $200 \text{ a/m}^2$  y una temperatura de  $40-50^\circ\text{C}$ .

Ejemplo: La materia prima de antimonio se lixivia en sodio sulfuroso, agregando azufre se obtiene tíoantimonito de sodio. Después, mediante electrólisis en un ánodo de platino o carbón en una celda electrolítica provista de diafragma poroso separan el  $Sb_2S_3$ .

De cámara anódica sirve una solución de tíoantimonito de sodio de  $49.2 \text{ g/l}$  y una solución de hiposulfito de sodio de  $100 \text{ g/l}$ ; de cámara catódica sirve una solución de sosa. La electrólisis se efectúa bajo una densidad de corriente de  $200 \text{ a/m}^2$ , temperatura de  $50^\circ\text{C}$  y una densidad de  $3.58 \text{ kv}$ . Se obtiene trisulfuro de antimonio de composición

69.4 % de antimonio y 27.3 % de **azufre**.

### PROPOSITO DEL EXPERIMENTO

a). - El método de obtención del trisulfuro de antimonio mediante electrólisis de una solución, que contenga hiposulfito de sodio, en celda electrolítica provista de diafragma, se distingue porque con el fin de simplificar el proceso, en calidad de solución utiliza tioantimonio de sodio y lo somete a electrólisis en el espacio anódico de la celda -- electrónica, completando el espacio catódico con una solución de sosa.

b). - El método antes señalado, se distingue porque la electrólisis se efectúa bajo una densidad de corriente de  $200 \text{ a/m}^2$  y una temperatura de  $40-50^\circ\text{C}$ .

3. - En este método el trisulfuro puede partir de tricloruro de -- antimonio o bien de trióxido de antimonio.

Para cualquiera de los casos, es necesario partir de materia prima lo más pura posible; para estos efectos a continuación se -- dará un bosquejo de por qué se quiere materia prima pura y de qué manera puede lograrse la pureza de estos materiales.

Esta técnica de purificación con experimentos realizados por técnicos expertos rusos que lograron realizar varios compuestos -- de antimonio.

En 1961 se organizó la producción de compuestos de antimonio por reagent-grade, entre éstos se encontraban los siguientes:

$Sb_2O_3$ ;  $SbOCl$ ;  $Sb_2S_3$ ;  $SbF_3$ ;  $SbBr_3$ ;  $SbI_3$ ;  $Sb_2O_5$  y  $SbCl_5$ .

Una serie de compuestos se producen por primera vez en escala industrial en la URSS, por esta razón la asimilación de los procesos se presentó con ciertas dificultades.

En calidad de materia prima se utilizó trióxido de Sb tipo técnico que contenía 98.5-99 % de materia fundamental, 0.059 % de As y hasta 0.5 % de Pb.

Para la obtención de bromuros y yoduro se utilizó Sb metálico de marca Cy-1.

Todos los métodos de obtención conocidos de compuestos puros de Sb presupone la existencia de trióxido de Sb puro ó de tricloruro de Sb. Compuestos como el trisulfuro de Sb; trisulfuro de Sb, -- pentacloruro de Sb; pentaóxido de Sb son obtenidos de materia prima impura y por eso resulta difícil limpiarles las impurezas.

Por eso previamente se obtiene trióxido de Sb puro ó tricloruro de Sb, y a partir de éstos se preparan otros compuestos.

...

El más fácil de limpiar es el tricloruro de Sb. Mediante la sedimentación de ácido sulfuhídrico de las soluciones de hipocloritos de tricloruro de Sb fácilmente se separan el As y el Pb en la forma de sulfuros (1). El Fe pasa con gran facilidad a la solución durante la filtración de SbOCl con Hcl diluído (2). El as, el Pb, el Fe y otros elementos se separan mediante destilación fraccionada de tricloruro de Sb (3).

Se tienen datos que señalan la posibilidad de poder limpiar las soluciones de los compuestos de Sb extrayendo una serie de impurezas mediante disolventes orgánicos (1.4).

La eliminación de impurezas del pentacloruro de Sb puede ser realizada mediante destilación al vacfo.

TABLA 2

Temperatura de ebullición de cloruros de elementos que se presentan en  $Sb_2O_3$  - Técnico - bajo presión atmosférica.

Compuesto	$SnCl_4$	$AsCl_3$	$SbCl_3$	$BiCl_3$	$PbCl_2$	$FeCl_2$
Temperatura de ebullición	113	130	220	441	954	1126

De esta tabla, sé que la purificación de Pb, Bi y Fe divalente, no presenta dificultades. La diferencia en las temperaturas de ebullición de cloruros de As, Sn y Sb no es grande, por eso durante la destilación no se observa una separación precisa. Aparte de eso es -- posible que se reduzca un rocío de vapores, lo que empeora aún más -- los resultados de su fraccionamiento.

La agresividad de las soluciones muriáticas de  $\text{SbCl}_3$  en -- relación a muchos materiales para construcción no permitió construir un aparato de destilación de productividad 200-300 Kg. diarios. Por -- otro lado una serie completa de materiales accesibles y de amplia utilización en la práctica, por ejemplo el acero inoxidable, son firmes en relación al  $\text{SbCl}_3$  anhidro.

Por eso es más conveniente obtener el  $\text{SbCl}_3$  anhidro y -- destilarlo en aparatos de destilación de elevada productividad, confeccionados de acero inoxidable, y no realizar la destilación de acluciones de  $\text{SbCl}_3$  en aparatos de vidrio ó de cuarzo en condiciones de laboratorio.

Una mejor separación de As y Sb se puede obtener mediante rectificación de  $\text{SbCl}_3$  anhidro en columna rectificadora de 4-5 platos fundamentales.

...

Al pasar a través de la columna con sedimentos de  $\text{SbCl}_3$  puro de los anillos de Rashig - contiene  $5 \cdot 10^{-4}\%$  As, al tiempo que el  $\text{SbCl}_3$  primario enviado a rectificación contiene  $5 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-2}\%$  de As.

La obtención de  $\text{SbCl}_3$  se realiza con el siguiente esquema:

El  $\text{SbO}_3$  - tipo técnico - se disuelve en HCl - tipo técnico - para 1 Kg. de  $\text{SbO}_3$  toma 4 Kg. de HCl. La solución muriática la evaporan en un reactor esmaltado al vacío y bajo temperatura de  $120-130^\circ\text{C}$  hasta obtener una fusión anhidra de  $\text{SbCl}_3$ .

Los vapores de HCl y de  $\text{SbCl}_3$  expedidos durante la evaporación se recogen en un recipiente lleno de agua.

El sedimento resultante de  $\text{SbOCl}_3$  expedidos durante la evaporación se recogen en un recipiente lleno de agua.

El sedimento resultante de  $\text{SbOCl}$  se regresa a la solución y a la obtención de otros componentes de Sb. Durante la evaporación se produce la purificación de Sb.

Su contenido disminuye 2-3 veces. El  $\text{SbCl}_3$  fundido por tubos recalentados, hechos de acero inoxidable entra en una fase intermedia, de donde de acuerdo a nuestras necesidades, se vierte al depósito de recepción del aparato de destilación.

El aparato de destilación (ver dibujo) está preparado de -  
acero inoxidable. El  $\text{SbCl}_3$  fundido es vertido en el recipiente de re-  
cepción (1), a través del sifón recalentado (4) al cubo (2) de capacidad  
de 30 litros después de que el cubo se hubo llenado, es necesario desco-  
nectar el sifón, el  $\text{SbCl}_3$  solidificado interfiere la entrada de gases al  
depósito de recepción. Las interconexiones de las diferentes partes -  
del aparato están consolidadas por juntas de estratos de fluor-4 y por -  
arizamit-4 resistente a los ácidos. La columna (3) está preparada de -  
un tubo de diámetro de 100 mm. Por fuera hay colocada una capa de --  
aislamiento térmico de asbesto, por dentro, la columna está revestida  
de anillos de estrato de fluor, esto evita el rose de los gases de Briclo-  
ruo de Sb con el metal. De empaque sirven los anillos de Rashig de  
diámetro 5 mm. La altura de la capa del empaque es 70cm. La par-  
te superior de la columna no tiene asilamiento térmico, esto permite -  
que se condense una parte de gases en líquido, lo cual se escurre a la  
parte inferior a través del empaque en forma de flamas.

Con ayuda del termocople colocado en el lugar de salida de  
los gases del condensador se regula automáticamente el calentamiento -  
del cubo. Los gases de tricloruro de  $\text{SbCl}_3$  se condensan en el tubo de  
cuarzo (5) enfriando con agua. El  $\text{SbCl}_3$  líquido lo vierten en recipientes  
receptores hechos de vidrio o de porcelana.

Las primeras fracciones con cantidades significativas de  
As, son devueltas a la evaporación.

La parte más significativa del  $\text{SbCl}_3$  fundido es destinada a cristalización en morteros de porcelana, otra parte la utilizan para la obtención de otros compuestos. El aparato descrito permite obtener 200-300 Kg. diarios de producto final.

El  $\text{SbCl}_3$  obtenido por el método descrito es un producto incoloro de fácil cristalización y menos higroscópico que el producto de 0.03 % de As y puede ser utilizado para la obtención de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  de grado "puro" y "puro para ser sometido a análisis".

$\text{Sb}_2\text{O}_3$  fue obtenido como resultado de la preparación del  $\text{SbOCl}$  con agua amoniacal, y después del lavado del residuo de cloro.

$\text{Sb}_2\text{S}_3$  fue obtenido mediante la sedimentación de la solución del tricloruro de Sb, con ayuda del  $\text{Na}_2\text{S}$  cristalino y bajo una temperatura de 90 °C.

Durante la destilación de tricloruro de antimonio carente de agua la purificación de As es insuficientemente efectiva. En la tabla 2 se señalan temperaturas de ebullición de cloruros de elementos que se presentan en trióxido de Sb- tipo técnico-.

De acuerdo a las condiciones tecnológicas, para distintos compuestos de Sb se exigen condiciones distintas en concordancia al contenido de éstas o aquéllas impurezas, por esta razón los métodos

de una purificación previa de la materia prima pueden ser diferentes.

Los compuestos de Sb -suponiendo que contengan As- se dividen en dos grupos:

1. - Compuestos que no exigen limpieza profunda de As.

El contenido probable de As en ellos es igual ó mayor que en de la materia prima inicial.

2. - Los compuestos con probable contenido de As de  $5 \times 10^{-3}$  a  $5 \times 10^{-4}$  %, ó sea el 50-100 veces menor, que en la materia prima inicial.

Para estos dos grupos, se tienen diferentes formas de limpieza del trióxido de Sb técnico.

El esquema o forma de limpieza de materia prima para compuestos de Sb, que entran en el primer grupo, incluye la disolución del trióxido de Sb en HCl; hidrólisis de la solución de tricloruro de Sb en agua y la filtración de plomo y hierro del residuo de SbOCl en HCl diluido.

El cloruro de Pb es fácilmente soluble en agua y el HCl diluido y se filtra sin dificultad de SbOCl de poco tiempo de sedimentación.

...

En la tabla No. 1 están señalados los datos acerca del -- contenido de Pb en trióxido de Sb en dependencia de la cantidad de - lavados con agua acidificada.

CONTENIDO DE Pb EN TRIOXIDO DE Sb EN FUNCION DE LA CANTIDAD DE LAVADOS EN AGUA ACIDIFICADA.

Cantidad de lavados	1	2	3	4
Contenido de Pb en Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1	0.05	0.02	0.01

Simultáneamente fue resuelto el problema de la sustitución de HCl -tipo reactivo- de elevado costo por el de tipo técnico. El HCl -tipo técnico- contiene hasta 1 % de Cl libre, el cual oxida al Sb trivalente hasta convertirlo en Sb pentavalente, por eso al -- ácido le agregaron Sb metálico en cantidad de 0.1 Kg. por tonelada.

Durante el lavado de SbOCl con agua acidificada tiene lugar una depuración de As, lo que se explica por un significativo poder disolvente del trióxido de As en agua, obtenido mediante simple evaporación de soluciones.

...

El producto contiene menos de  $5 \times 10^{-4}\%$  de As, menos de  $1 \times 10^{-4}\%$  de Pb, menos de  $1 \times 10^{-4}\%$  de Fe. El tricloruro de Sb de esta calidad puede ser utilizado para la obtención de cualquier compuesto de tipo puro y puro para ser sometido a análisis.

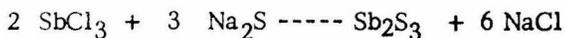
El  $\text{SbO}_3$  se obtiene por desintegración hidrolítica del  $\text{SbCl}_5$  ó del  $\text{SbCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en un reactor de porcelana. El sedimento caído de ácido antimonial es lavado mediante decantación del agua para fin de separarlo el HCl. El sedimento lavado se seca y se calienta en crisoles de cuarzo bajo temperatura de  $300^\circ\text{C}$ .

El esquema descrito para la obtención de compuestos de Sn mediante reacciones es el resultado de una larga prueba de laboratorio y a escala industrial de múltiples métodos de purificación de la materia prima original y la síntesis de compuestos puros.

Un gran trabajo en especial se ha realizado en lo que respecta a la estructuración de aparatos de una serie de procesos, ya que no existían aparatos para la obtención industrial de algunos compuestos de Antimonio.

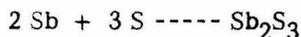
La aplicación de una serie de avances en la tecnología de purificación de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  primario, permitió reducir considerablemente el costo de los compuestos de antimonio.

Como se va teniendo la materia prima pura entonces podremos tener un producto lo más puro posible, así pues nuestra reacción quedará de la siguiente forma:



Síntesis a partir de sus elementos azufre y Antimonio.

Para este método se tiene que partir de materias primas lo más puras posibles, la reacción que se tiene es la siguiente:



La reacción se realiza en condiciones ambientales o bien en una atmósfera inerte para evitar que el azufre se incendie; se ponen los elementos en cantidades estequiométricas.

## TRABAJO DE LABORATORIO

### INTRODUCCION . -

Teniendo en cuenta que para poder dar una serie de conclusiones respecto a un cierto método; es necesario tener datos que solamente son obtenidos por experiencias en laboratorio; tomando en consideración estos detalles; fue entonces plausible realizar al-

gunas experiencias con el fin de contar con datos reales.

Tomando en cuenta que de todos los métodos de obtención mencionados algunos necesitan de equipo necesario para poder tener diferentes presiones y otros necesitan partir con materia prima bastante pura, como es el caso del método en el cual se refiere al tricloruro de antimonio, el cual debe ser un compuesto bastante puro, en este caso - sería conveniente contar con un sistema de purificación a nivel laboratorio para poder realizar los experimentos.

Para el caso del electrolítico es un método el cual pudiera resultar muy conveniente si se contara con el equipo necesario, porque por este método se obtienen productos bastante puros.

Para la presente tesis, se optó por realizar las experiencias por motivos de facilidad tanto de materia prima como por conveniencia, ya que se tenían antecedentes tendientes a producir el trisulfuro de antimonio por este método y teniendo en cuenta que cuando el sustentante se propuso realizar su tesis, existían necesidades de producción de este compuesto, por tal razón decidió realizar en el Laboratorio Central de Pruebas del Departamento de la Industria Militar, con el consentimiento de la Jefatura de dicha dependencia, el presente trabajo.

Para tener una idea de los problemas que pueden traer el método de obtención por medio de sus elementos como son antimonio y azufre realicé algunos experimentos con tales elementos.

Para efectos de tener los datos y variables que presenta este método; los pasos y los problemas que se presentaron, así como el equipo que puede utilizar, a continuación se describen:

Para empezar a realizar las pruebas a nivel laboratorio era necesario tener la materia prima en forma de polvo lo más fino posible; el antimonio se había adquirido en forma de bloques, los cuales tuve necesidad de romperlos con un mazo para después tener que molerlo a 60 mallas, adquiriendo un pequeño molino de los utilizados en moler café por no contar con equipo de molienda, claro está que el molino representó un equipo un poco inadecuado, ya que para poder moler 50 kilos se necesita bastante tiempo para poder tenerlo a 60 mallas por lo menos; el azufre se había adquirido en forma al parecer de la llamada flor de azufre, cosa que era incierta, ya que no era polvo y la modificación llamada flor de azufre es en sí polvo.

Por lo tanto no pudiendo tener este azufre a 60 mallas, fue preferible adquirir azufre en la forma llamada flor de azufre.

...

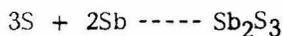
Para empezar a realizar las experiencias, era necesario tener el siguiente material:

1. - Contar con recipientes para realizar la reacción, los recipientes usados fueron de barro.
2. - Tener equipo para calentar y lograr que se realice la reacción, para este efecto un pequeño horno eléctrico me sirvió para la temperatura necesaria.
3. - Para poder tener la medida de la temperatura, se utilizó un termapor el cual estaba conectado a un perfmetro con lo cual se logró obtener gráficas de las temperaturas obtenidas durante la reacción.
4. - Para poder sellar el recipiente y evitar fuga de los vapores de azufre y evitar que entrara aire, se utilizó barro para sellar el recipiente.

Teniendo este equipo se procedió a realizar la reacción de la siguiente manera:

Se pesaron 24.3 gr. de antimonio primeramente con una finura aproximadamente de 20 mallas; el azufre se utilizó con una finura de 40 mallas, ya que lo hice con el azufre que no era flor de azufre, por lo que tuve necesidad de molerlo en el mortero.

Para el azufre se pesan 9.6 gr.; todo esto tomando en cuenta la reacción que se produce:



Los recipientes fueron colocados dentro del horno eléctrico y sellados con barro durante 4 horas aproximadamente.

Después en lugar de utilizar antimonio a 20 mallas, fue usado a 40 mallas y pesados los elementos en la misma forma; 24.3 g. de antimonio y 9.6 gr. de azufre, en la misma forma se colocaron dentro del horno y se mantuvo durante 4 horas.

Otras pruebas se realizaron tomando antimonio con una malla de 60 pesando 24.3 g. de Sb y 9.6 de azufre, manteniendo cerrado completamente durante 4 horas.

Todas las pruebas se hicieron por lo menos cinco veces - cada uno de los resultados se darán a continuación:

MUESTRA	TAMAÑO DE MALLA	% Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
1	20	81.66
2	20	88.2
3	20	84.
4	20	88.
5	20	88.8
6	40	91.89

MUESTRA	TAMAÑO DE LA MALLA	% $Sb_2S_3$
7	40	90.52
8	40	92.5
9	40	88.86
10	40	89.
11	60	95.14
12	60	94.39
13	60	92.59
14	60	95.51
15	60	94.39
16	60	97.03

De estos resultados y viendo los errores cometidos, se pudo sacar como conclusión:

1. - Que la finura de la materia prima es un factor importante.
2. - Que los recipientes eran de barro poroso y se escapaba el azufre por mucho que se quisiera sellar.
3. - Según los difractogramas que se muestran se puede decir que el antimonio no nos reaccionó completamente y esto nos confirma también que el azufre se escapó de los recipientes y no reaccionó como debiera ser,

...

esto se concluye debido a que, en los difractogramas no aparece el azufre por ningún lado.

Por lo tanto, con estas experiencias podemos decir que -- para obtener mejores rendimientos es necesario tener las siguien-- tes condiciones:

- A. - La materia prima debe estar a una finura aceptable o sea de 60 a 100 mallas.
- B. - Utilizar recipientes que no sean porosos y que se pue dan sellar completamente.
- C. - Que el tiempo de reacción sea por lo menos de 4 hrs.
- D. - Que el mezclado se haga lo más uniforme posible, pa sando el mezclado por una malla de cuarenta para tenerlo uniforme.

b). - METODOS DE ANALISIS. -

### DESCRIPCION

Para los métodos de análisis que más idóneamente pueden usarse, a continuación se dan diferentes formas de analizar tanto - azufre como antimonio y trisulfuro antimonio.

...

## AZUFRE.-

Las siguientes pruebas incluyen la detención de azufre libre y sus más importantes formas combinadas.

**Azufre Elemental.** - Calentando el azufre en el aire, arde con una flama azul y se oxida a  $\text{SO}_2$  un gas con la característica de tener olor picante.

Este gas pasa a través de una solución de permanganato de potasio, la cual se decolorará, si  $\text{SO}_2$  está en exceso de la cantidad que reaccionará con el  $\text{KMnO}_4$  en la solución.

Si el azufre está disuelto en una solución alcalina caliente, una gota de ésto lo coloca sobre una moneda de plata, una mancha de negro de  $\text{Ag}_2\text{S}$  será evidente, debido a la acción del azufre.

**Sulfuros.** -  $\text{H}_2\text{S}$  es liberado cuando un sulfuro es tratado con un ácido mineral. Este gas ennegrecido moja al papel de acetato de plomo.  $\text{H}_2\text{S}$  tiene un olor muy desagradable, el cual es muy característico.

## ESTIMACION.-

La determinación de azufre debe ser requerida en gran variedad de substancias minerales; rocas, mineral, azufre, ácido, sa

les, agua, carbón y otros materiales orgánicos, insecticidas, fungicidas, y otros materiales de agricultura.

La determinación gravimétrica de azufre, es un procedimiento de importancia técnica, depende de la precipitación como sulfato de Bario para después convertirse a ácido sulfúrico o un sulfato soluble, si no está ya en esta forma.

La oxidación de azufre libre, sulfuros, sulfitos, metabisulfatos; tiosulfatos deben ser acompañados por métodos secos o húmedos, detalles dados en procedimientos ulteriores.

Los métodos de titulación para determinar azufre dependen sobre la titulación con agentes oxidantes o por ácidos o por alcalíes, de acuerdo al compuesto de sulfuro o por medio de una substancia que forme un compuesto insoluble con  $\text{C. Sulfúrico}$ . Por ejemplo, los sulfuros son tratados con un ácido mineral fuerte que tiene  $\text{H}_2\text{S}$  que en absorción con un reactivo apropiado y el sulfuro formado, es titulado con yoduro standar. El sulfito debe ser determinado por oxidación con yoduro o por titulación con un ácido en presencia de naranja de metilo. Acido sulfito o, metabisulfitos deben ser determinados por titulación con yoduro o por titulación con un alcalí en presencia de fenolftaleína. Tiosulfatos son titulados con yoduro.

...

### Preparación y solución de la muestra

En la preparación del material por análisis, se muele para estar apto a oxidarse a sulfuro.

Por otro lado la contaminación por azufre debe evitarse la fusión a la flama.

En presencia de Ba, Pb, estroncio y cantidad grande de Ca, el azufre oxidado a sulfato debiera ser encontrado en parte o enteramente combinado con éstos en el residuo de sílice después de la extracción y ataque del ácido. La fusión de este residuo con carbonato de sodio transforma la sílica a sal de sodio.

La pérdida de azufre ocurrirá si el mineral es atacado por un ácido con la previa oxidación a sulfato.

El método gravimétrico, el cual se prefiere a métodos volumétricos, depende de la oxidación del azufre a la forma sulfato y precipitación con Ba SO<sub>4</sub>

Un método rápido para determinar azufre es el siguiente: En un matraz, se coloca un gramo de muestra, al cual se le agrega 20 ml. de agua y después se sella con un tapón de hule con tubo de seguridad, por este tubo se agrega HCl 20 ml. y se recibe en una -

solución de cloro de Cadmio amoniacal 20 ml. y diluido con agua, el matr az se calienta hasta que todo el azufre se haya desprendido, la formación del sulfuro de Cadmio tiene lugar y a ésta se le agregan 15 ml. de ácido clorhídrico y se titula con  $KIO_3$  hasta un color azul permanente.

$$1 \text{ C.C } KIO_3 = 0.000503\text{g. de S.}$$

Para el antimonio, tenemos los siguientes métodos:

#### Determinación de Antimonio, en Presencia de óxidos

La determinación de antimonio es requerida en la evaluación de mineral Antimonio - estibnita  $Sb_2S_3$ .

La determinación es requerida en el análisis de metal -- Britania, cojinetes y metales antifricción, tipo metal y plomo duro; en el análisis de ciertos mordientes, sales de Antimonio y hule vulcanizado, etc.

#### Preparación y Solución de la Muestra

En disolución la substancia conteniendo Antimonio debe -- recordarse que el antimonio metálico es prácticamente insoluble en HCl frío diluido  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$  y los óxidos,  $Sb_2O_3$ ,  $Sb_2O_5$  son preci

pitados en  $\text{HNO}_3$  concentrado.

El elemento, sin embargo, es rápidamente soluble en  $\text{HCl}$  conteniendo un agente oxidante tal como  $\text{HNO}_3$  clorato de potasio, -- cloro, Bromo, etc.

Los métodos más convenientes para determinación de trisulfuro a partir del antimonio son los siguientes:

#### METODO I

Se pasan 0.1 gr. de la muestra, se le agrega de 10 a 12 c.c. de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado y de 3 a 5 g. de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , todo con pedazo de papel filtro.

Se calienta hasta que toda la materia orgánica, cuando se enfría con 20 cc. de agua y se le agrega 0.5 g.  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  y se hierve hasta que todo el  $\text{SO}_2$  es expulsado del fiasco. Toda esta prueba se realiza en los matraces llamados Kjeldahl.

Después se diluye hasta cerca de 250 cc. y se agrega -- 20 c.c. de  $\text{HCl}$ . Se enfría a  $10^\circ\text{C}$  y se titula con solución de permanganato a la primera forma rosada.

...

## METODO II

### Determinación del Antimonio en la Estibnita.

El análisis del mineral más común de antimonio, la estibnita, sirve de ejemplo de un método iodimétrico. La estibnita es fundamentalmente un sulfuro de antimonio que contiene también silice y otras impurezas. Siempre que no contenga ni hierro ni arsénico, la determinación de su contenido en antimonio puede realizarse de un modo sencillo y directo. Se descompone la muestra en ácido clorhídrico concentrado y caliente, por cuya acción el sulfuro se desprende como sulfuro de hidrógeno. Hay que tomar ciertas precauciones en esta operación para impedir las pérdidas de tricloruro de antimonio, que es volátil. Es útil en este sentido la adición de cloruro de potasio, que favorece la formación de cloruros complejos, no volátiles. Estos probablemente, tienen las fórmulas  $SbCl_4$  y  $SbCl_6$ .

Método. -

Desecar la muestra a la estufa. Después de enfriamiento pasar cantidades suficientes de mineral para consumir de 25 a 35 ml. de 12 O,1 N y pasarlas a matraces erlenmeyer de 500 ml. Agregar

...

unos 0,3 gramos de KCl y 10 ml. de HCl concentrado. Calentar la mezcla hasta casi a ebullición y mantener a esta temperatura hasta que solamente quede un residuo blanco o ligeramente gris de sílice.

Agregar 3 gramos de ácido tartárico sólido a la solución y calentar otros 10 a 15 minutos. Manteniendo la solución en agitación constante, agregar lentamente agua con una pipeta hasta que el volumen total sea de unos 100 ml. La adición de agua tiene que ser suficiente lenta para evitar la formación de  $SbCO_3$ , blanco, Si se forma  $Sb_2S_3$ , rojo, determinar la adición de agua y contar nuevamente, añadiendo más ácido si es necesario.

Agregar 3 gotas de fenolftaleína, y NaOH 6 N hasta obtener el primer tinte rosado. Agregar HCl 6 N gota a gota hasta decolorar la solución, y luego 1 ml. en exceso. Añadir de 4 a 5 gramos de  $NaHCO_3$ , teniendo cuidado de evitar pérdidas de solución durante esta adición. Añadir 5 ml. de solución de almidón y valorar con iodo hasta el primer tinte azul violáceo que persiste por lo menos durante 30 segundos.

### METODO III

Es conocido el método de la determinación de sulfuros de antimonio al través de la elaboración del producto primario median-

te un disolvente selectivo. En calidad de disolvente selectivo se utiliza una solución caliente de ácido tartárico (1.5), con lo cual a la solución pasan todas las combinaciones de óxido de Sb; los sulfuros de valencia 3 y 5 quedan en el residuo.

Con el fin de determinar por separado penta sulfuro de Sb y trisulfuro de Sb se propone utilizar en calidad de disolvente selectivo una solución de  $H_2O_2$  y  $NaHC_4H_4O_6.H_2O$ .

Durante la preparación del producto primario por medio de la mezcla de solución 6-8 % de  $H_2O_2$  y  $NaHC_4H_4O_6.H_2O$  en cantidad no menor del 2 % pasan a la solución 98-100 % del pentasulfuro de Sb y sólo 8-10 % del trisulfuro de Sb, la que de esta manera se queda en el residuo.

Ejemplo:

0.1 g. del producto bajo análisis, es introducido en un matraz cónico de 200 ml., se agregan 2 ml. de  $NaHC_4H_4O_6.H_2O$  y 100 ml. de solución de  $H_2O_2$  al 8 %. La mezcla se realiza con ayuda de un reactivo de rotación horizontal durante 20 minutos en temperatura interior.

Después se filtra la solución al través del filtro llamado "listón azul" directamente al matraz de 250 ml., el residuo lo bañan con una solución 0.1% de  $NaHC_4H_4O_6.H_2O$ , 5 ó 6 veces y 3-4 veces con agua destilada.

La solución ya filtrada la evaporan hasta que alcanza un volumen de 3 a 4 ml. agregan amoníaco (d 0.9) y otra vez la evaporan hasta alcanzar la completa desintegración de  $H_2O_2$ . Después a la solución se agregan 20 ml. de  $H_2SO_4$  (densidad = 1.84) y la evaporan hasta la aparición de abundantes vapores de anhídrido sulfuroso y hasta alcanzar el total decoloramiento de la solución.

Si el decoloramiento de la solución se retrasa mucho, entonces se agregan 5-10 gotas de  $HNO_3$  (d = 1.4) y se vuelve a evaporar hasta la aparición de vapores de anhídrido sulfuroso.

Después del total decoloramiento de la solución es necesario dejarla en la parrilla 30 minutos más. Se agregan 50 ml. de agua destilada y se calienta en la parrilla 3-4 minutos con el fin de lograr la separación del  $H_2SO_3$ , después se agregan 10 ml. de  $HCl$  (d = 1.19) -- 100 ml. de agua destilada, 10 ml. de solución de sulfato de manganeso al 5%, se enfría por debajo de los  $15^\circ C$  y se gradúa con una solución 0.1 de permanganato de potasio hasta la aparición del color rosado constante durante 5-10 segundos.

El residuo después de la separación del pentasulfuro de Sb se introduce en un matríz cónico de 25 ml., se adicionan 20 ml. de  $H_2SO_4$  (d = 1.84) y se calienta en la parrilla hasta aparecer abundantes vapores de anhídrido sulfuroso.



El antimonio obtenido en la solución se determina por el método volumétrico del permanganato como fue descrito anteriormente.

El error relativo de la determinación separada de trisulfuro y pentasulfuro de antimonio es = +- 5 %. La duración de la obtención del antimonio en 6 suspensiones, es de 6 horas.

Para estos métodos las operaciones son las siguientes en general:

$$\% \text{ Sb} = \frac{\text{VXN soluc.} \times \text{equivalente} \times 100}{\text{Peso de la muestra}}$$

Con

Si sabemos que el trisulfuro tiene 71.4% de antimonio se puede decir que el porcentaje del trisulfuro se obtendrá dividiendo la pureza de antimonio en el trisulfuro de antimonio al 100 % entre la pureza encontrada de Sb en las muestras, o sea que tenemos, por ejemplo: en el análisis de nuestra muestra obtenemos un 70% de Sb entonces con este dato procedemos a realizar la siguiente operación:

$$\frac{\% \text{ Sb en Sb}_2\text{S}_3 \text{ al } 100 \%}{70 \% \text{ Sb en la muestra}} = \% \text{ de Sb}_2\text{S}_3$$

d). - PUREZA EN QUE SE OBTUVO'

Las purezas obtenidas como se ve en la tabla, están en un rango de 88 - 97 %.

e). - POSIBILIDADES PARA OBTENER 99% DE PUREZA.

Las posibilidades para obtener una pureza de 99% son -- factibles procurando tener las condiciones antes anotadas.

#### IV - ANTEPROYECTO

Para utilizar convenientemente la información obtenida, - es necesario pensar cómo se realizará la reacción, ya no en cantidades pequeñas, sino en cantidades mucho más grandes.

Para saber esto, se procedió a utilizar la materia prima con la cual se contaba; el antimonio lo teníamos a una malla de 60 y el azufre ya se había adquirido como flor de azufre, con esta materia se podía tratar de obtener 25 kilos de trisulfuro de antimonio; para esta - fabricación se utilizaron las siguientes cosas:

- a). - Ollas de barro no poroso obtenidas en el mercado.
- b). - Barro para sellar las ollas.
- c). - Un horno (como los que se utilizan para hacer barbacoa).
- d). - Un quemador de gas, manguera de hule o tubo de cobre.

...

Teniendo todo este material se procedió a realizar la fabricación.

Para obtener una perfecta idea de qué manera se hizo esta producción, es necesario dar paso a paso la operación:

PRIMER PASO: Se pesaron cuidadosamente 19 kilos de antimonio y 7.490 de azufre con un 2 % de exceso.

SEGUNDO PASO: Estos elementos se colocaron en un papel de plástico de 2 metros de longitud por dos metros de ancho, en este plástico se procedió a realizar el mezclado, se mezcló durante cinco minutos, - al cabo de los cuales se procedió a pasar el mezclado por una malla de 40, para tener esta mezcla a una malla única, después se siguió mezclando durante 10 minutos hasta que la mezcla tenfa un solo color o sea que no se notaba el color amarillo del azufre ni el color negro del antimonio.

TERCER PASO: Teniendo una mezcla uniforme, se colocó en dos botes de hoja de lata, los cuales nos sirvieron para transportar esta - mezcla al lugar donde se encontraba el horno.

CUARTO PASO: Antes de proceder a poner la mezcla en las ollas, se procedió a calentar el horno 1/2 hora, al cabo de la cual entonces se colocaron las ollas, a las cuales se había echado la mezcla, aquí es

es necesario decir, que las dimensiones de las ollas se escogieron tomando en cuenta que la densidad aparente de la mezcla de Sb y S era de 3 así entonces:

$$d = \frac{m}{V} = 3 \quad \text{25 kilos cuánto necesitarán de volumen}$$

$$\frac{25}{3} = V = 8 \text{ lt. aprox.}$$

De esta manera se escogieron las dimensiones de las ollas.

Como anteriormente se había dicho, teniendo la mezcla -- colocada en las ollas y el horno ya calentado, se pusieron las ollas y se procedió a cubrirlas con un jarro chico a la boca de las ollas y los espacios vacíos se cerraron con barro refractario.

QUINTO PASO: Teniendo colocadas las ollas, se procedió a calentar durante tres horas, teniendo cuidado de que no hubiera escape de -- azufre, para este problema la manera en que fue resolviéndose es que cada vez que se veía un olor penetrante de azufre, se procedía a sellar con más barro, y como el horno se le hicieron tres aberturas por donde se podía colocar el quemador, entonces cada vez que se veía el escape

de azufre, se quitaba de esa abertura y se pasaba a otra, esto se hacía debido a que este escape nos indicaba que la temperatura estaba pasando.

Después de tres horas se cerró el gas y se dejaron las ollas en el horno para que se enfriaran poco a poco.

Al otro día se procedió a ir a sacar las ollas y se rompieron para sacar el producto, el cual se obtuvo en forma de bloque.

Los bloques se rompieron con un mazo y se molieron en el molino antes mencionado, para este efecto se le adaptó al molinito una banda a un motor y de esa manera se logró realizar la molienda de una manera más cómoda y rápida.

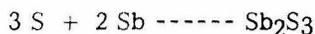
El tamaño de malla que se logró fue de 100.

Al producto se le realizaron análisis químicos y se encontró con una pureza de 99% - 98 %; esto se debió a que como eran tres ollas y tal vez algunos no recibieron el mismo calentamiento, además de los análisis químicos se le hicieron unas pruebas con un aparato de rayos X, los cuales con estos difractogramas obtenidos nos dan una idea de cómo se realizó la reacción y que verdaderamente se obtuvo el trisulfuro de antimonio, además en estos difractogramas se logra ver que el S y el antimonio se encuentran en mínima cantidad. Con esta prueba se puede pensar que siempre que se realicen los pasos al pie de la letra, obtendremos el producto con esta pureza. Una sugerencia se-

ría que el calentamiento en lugar de tres horas fuera de cuatro horas, procurando tener el calentamiento a una temperatura no mayor de 300°C.

Con estos resultados se puede pasar al punto de cómo utilizar estas experiencias a una proyección de equipo a tamaño semi-industrial.

Antes de pasar a otros puntos, cabe decir que en la anterior fabricación, los pesos fueron tomados estequiométricamente o sea:



$$P.A. S = 32 \times 3 = 96 \quad \text{Peso molecular del trisulfuro}$$

$$P.A. Sb = 121.75 \times 2 \quad \text{antimonio}$$

$$= 243.50$$

$$P.M. = Sb_2S_3 = 339.5$$

Para que reaccionen 19 kilos de Sb; veremos cuántos kilos necesitamos:



$$X \text{ ----- } 19 \text{ kilos Sb}$$

$$96 \text{ ----- } 243.5$$

$$X \text{ ----- } 19 \quad X = 7.49 \text{ kilos.}$$

Habiendo aclarado este punto, podemos decir, que debido a que no se sabe cuál es el consumo de este compuesto (trisulfuro de -

antimonio), pues a pesar de realizar visitas a lugares donde se utiliza este producto como son las fábricas de cerillos, no fue posible tener ninguna clase de información, así pues propondremos una producción de 1 tonelada mensual de trisulfuro de antimonio, esto pudiendo caer en el error de que la producción sea mayor que el consumo.

#### BALANCE DE MATERIA. -

Para una producción de 50 kilos por día de trisulfuro es necesario tomar en cuenta la siguiente reacción:



Vamos a suponer que la reacción tiene un rendimiento de - -  
100 %

Peso atómico del azufre = 32

Peso atómico del Sb = 121.75

Peso molecular del trisulfuro de antimonio:

3 átomos de azufre = 3 x 32 = 96

2 átomos de Sb = 2 x 121.75 = 243.5

Peso molecular del  $Sb_2S_3$  = 96 + 243.5 = 339.5

Utilizando el dato de 50 kilos de trisulfuro de antimonio -  
que nos interesa producir diariamente, hacemos lo siguiente:

Para obtener la cantidad necesaria de antimonio hacemos una regla de tres:

$$\begin{array}{r} \text{Sb} & & \text{Sb}_2\text{S}_3 \\ 243.5 & - - - - - & 339.5 \\ X & - - - - - & 50 \\ X = & 35.86 & \text{kilos de antimonio} \end{array}$$

Para azufre tenemos:

$$\begin{array}{r} \text{S} & & \text{Sb}_2\text{S}_3 \\ 96 & - - - - - & 339.5 \\ X & - - - - - & 50 \\ X = & 14.138 & \text{kilos de azufre.} \end{array}$$

Si contamos con el dato de tiempo de reacción obtenido de las experiencias en el laboratorio y cuyo valor es de 5 horas de reacción con este valor podemos tener la producción por hora haciendo la siguiente proporción:

$$\begin{array}{r} 50 \text{ kilos} & - - - - - & 5 \text{ horas} \\ X & - - - - - & 1 \text{ hora} \\ X = & 10 & \text{kilos por hora.} \end{array}$$

Para la producción diaria se propone que se realicen en 8 horas de trabajo, como al principio se mencionó nos interesa producir 50 kilos diarios de trisulfuro de antimonio.

La semana de trabajo será de 5 días por lo tanto para la producción semanal tendremos:

$$50 \text{ kilos} \times 5 \text{ días} = 250 \text{ kilos/semana.}$$

La producción por mes sería; si tomamos la semana de trabajo formada por 5 días laborables, con una producción diaria de 50 kilos; el mes sería de 4 semanas con 5 días laborables y el total de días de trabajo resultaría de 20 días; multiplicando estos 20 días por la producción diaria nos da la producción por mes:

$$20 \times 50 = 1000 \text{ kilos/mes.}$$

Para la producción anual multiplicaremos la producción mensual por 12 meses de que consta el año:

$$1000 \text{ kilos/mes} \times 12 \text{ meses} = 12000 \text{ kilos/anuales.}$$

#### BALANCE DE ENERGIA. -

Haciendo los cálculos para la producción diaria de 50 kilos, empezaremos por transformar los kilos a gramos y después a moles gramos.

$$\text{mol gr. de azufre} = 14020/32 = 441.826 \text{ mol. gr.}$$

$$\text{mol gr. de Sb} = 35830/121.75 = 294.53 \text{ mol gr.}$$

$$\text{mol gr. de Sb}_2\text{S}_3 = 50000/339.5 = 147.28 \text{ mol gr.}$$

Capacidades caloríficas:

$$\text{Sb} \quad 5.51 + 0.00178 T$$

$$\text{en forma integrada nos da } 5.51 T + 0.00089 T^2$$

$$\text{Azufre } 3.63 + 0.00640 T$$

$$\text{en forma integrada tenemos } 3.63 T + 0.0032 T^2$$

$$\text{Sb}_2\text{S}_3 \quad 24.2 + 0.0132 T$$

$$\text{en forma integrada tenemos } 24.2 T + 0.0066 T^2$$

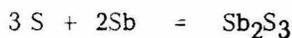
El balance de energía será: la suma de las entalpías de los reactivos debe ser igual a la suma de las entalpías de los productos.

Suma de los reactivos  $\int_{298}^{573} C_p dT$  = suma de entalpías de los productos  $\int_{298}^{573} C_p dT$ :

$$\begin{aligned} & 5.50 (573-298) + 0.00089(573^2 - 298^2) \quad 294.53 + 3.63 (573 - 298) + \\ & 0.0032 (573^2 - 298^2) \quad 441.826 = 147.28 \quad 24.2(573 - 298) + \\ & 0.0066 (573^2 - 298^2) \\ & 445476.62 + 599965.15 + 441052 + 338650.79 = 1212978.1 \\ & \qquad \qquad \text{reactivos} \qquad \qquad \qquad \qquad \text{producto} \end{aligned}$$

### Temperatura de Reacción

Para tener una idea a qué temperatura debiera llevarse a cabo la reacción, se hicieron los cálculos teóricos para obtenerse:



Base : 1 mol de  $Sb_2S_3$

con 2 % de exceso de azufre

Balance de materia

Reactivos: 3 moles de azufre

0.06 moles de azufre en exceso

total = 3.06 moles de azufre

2 moles de antimonio

Productos: 1 mol de trisulfuro de antimonio

moles de S que no reaccionan

$$3.06 - 3.0 = 0.06$$

$$H_p = n_i C_{pi}dT + n_i 2 i$$

$$C_{pi} = a_i + b_iT + c_iT^2$$

Integrando queda:

$$H_p = n_i a_i(T-298) + b_i/2 (T^2 - 298^2) + c_i/3 (T^3 - 298^3) + n_i i$$

$$\text{Entalpia de reacción de } Sb_2S_3 \text{ a } 298 = -38100 \text{ cal./mol.}$$

Calores Latentes:

$$Sb = 4770 \text{ cal./mol.}$$

$$S = 3300 \text{ cal./mol.}$$

$$Sb_2S_3 = 11200 \text{ cal./mol.}$$

$$H_p = 0.06 (3.63 T + 0.0032 T^2) + (24.2T + 0.0066 T^2) \\ = 24.278 T + .008520T^2$$

...

$$H_p = 24.4278 (T - 298) + 0.00852 (T^2 - 298^2) + 4770 \times 2 \\ + 3300 \times 3.06 + 11200 \times 1 = 38100$$

$$H_p = 8036.09 - 756.6 + 24.4228 T + 0.008520 T^2 + \\ 30640 = 38100.$$

$$H_p = 24.4228T + 0.008520 T^2 - 15396 = 0$$

Por tanteos podremos saber la temperatura de reacción: el valor que más satisface la ecuación es  $T = 253.8$  ó bien en grados kelvin  $T = 531.8$

La temperatura encontrada experimentalmente la podemos ver en las gráficas que nos dió el pirómetro, que es aproximadamente 300 grados centígrados, tomando en cuenta que el aparato tenía un error de 30 grados centígrados.

h). - CALCULO DEL EQUIPO. -

Para saber qué equipo nos conviene, se puede dar una descripción del mismo y en qué consiste:

Como hemos visto en las experiencias anteriores, el equipo utilizado fue por demás rudimentario, puede pensarse en sugerir uno más adecuado para tener los mismos resultados sin los problemas de tiempo y cansancio que se tuvieron que pasar para lograr realizar este producto.

Entre el equipo que se puede sugerir están los siguientes:

1. - Trituradora.
2. - Molino de martillos.
3. - Mezcladora.
4. - Horno de solera.
5. - Recipientes de barro adecuados.
6. - Quemador de gas.

Claro está que este equipo no necesariamente debe tomar se como indispensable, ya que esto dependerá del fabricante.

En el equipo sugerido anteriormente, pueden eliminarse si así se requieren la trituradora y la mezcladora, pues este trabajo - lo puede hacer un obrero acostumbrado a este tipo de menesteres ó en último caso dirigido por el ingeniero encargado de la producción.

Así pues, si así se requiere, el equipo que sí será indispensable es el siguiente:

1. - Molino de martillos.
2. - Horno.
3. - Quemador de gas.
4. - Recipientes de barro.

Como anteriormente se mencionó, brevemente se explicará el porqué de la molienda y de los tipos de hornos existentes.

## TRITURACION Y MOLIENDA

### OBJETO DE LA TRITURACION Y DE LA MOLIENDA

Cuando un cuerpo sólido se somete a cambios químicos desde el exterior, la acción que produce tal cambio, queda limitada a la superficie del sólido, y la velocidad de reacción es una función de la superficie expuesta. Por lo tanto, para lograr que la reacción sea completa en un mínimo de tiempo, el área por unidad de peso o de volumen debe agrandarse lo más que sea posible. Este objetivo se alcanza mediante la trituración inicial del sólido a pequeñas piezas y luego moliendo éstos hasta formar un polvo muy fino. La relación entre el área expuesta (tal como se determina por el tamaño de las partículas) y la velocidad de reacción, tiene gran importancia en muchos procesos industriales, como un ejemplo se tiene la disolución de sólidos en líquidos; la interacción de dos sólidos, como es en la producción del ladrillo vítreo; la reacción entre sólidos y gases como en la combustión del carbón pulverizado; y las reacciones químicas que resultan en el fraguado del cemento portland. Asimismo, las propiedades físicas del material pueden ser afectadas considerablemente por su estado de subdivisión por ejemplo, el poder de recubrimiento de los pigmentos.

No obstante, si el sólido no es homogéneo, otro segundo objetivo que puede lograrse en la trituración es la separación o descomposición de un material o constituyente de otro asociado íntimamente con éste.

En algunos casos, la separación adecuada se logra mediante la trituración o tamaño relativamente grueso por ejemplo, en la separación del carbón de la pizarra. Por otra parte, muchos minerales requieren de un molido muy fino para alcanzar la separación completa de un componente de los otros. La concentración del componente valioso a partir de la materia prima procedente de la ganga o de la porción de desecho por medio de la subdivisión y separación se denomina "desbaste del mineral" y forma una etapa de gran importancia en muchos de los procesos químicos industriales. En ocasiones, el principal objetivo de la operación de molienda es el mezclado, tal como en la molienda de ciertos pigmentos en aceites.

### MEDICION DEL TAMAÑO DE PARTICULA

Puesto que el efecto principal de la trituración y de la molienda es la disminución del tamaño de partícula, la determinación del tamaño del producto es necesaria con objeto de valorar los resultados de cierta operación. Las piezas grandes de material, se definen nor-

malmente en términos de sus dimensiones expresadas en pulgadas.

Las piezas pequeñas se definen por su capacidad para pasar a través de, o ser retenidas por un tamiz de cierta malla. Para una descripción más completa de la malla de un tamiz puede hacerse referencia a los métodos de separación mecánica.

Con el advenimiento de mejores métodos de trituración, los cuales dan lugar a partículas tan pequeñas que los tamices no pueden construirse de la suficiente finura para el análisis de malla, se han desarrollado otros procedimientos para determinar el tamaño de partícula. Ocasionalmente, los resultados de mediciones con otros métodos, se expresan en función de mallas teóricas. Por ejemplo, un producto puede tener la finura equivalente a que el 80% pase a través de la malla 625 (o sea, 625 aberturas por pulgada lineal), a pesar de que aún se hubiera construido o usado el tamiz de malla 625 en el análisis.

Merced a que el objeto de la trituración es, frecuentemente, la formación de una nueva área superficial, algunas industrias (particularmente la industria del cemento) expresan la finura del material en términos del área por unidad de peso, cuyas dimensiones son centímetros cuadrados por gramo.

Esta medición se determina, casi invariablemente, a partir de la velocidad de asentamiento de las partículas en suspensión. --

El método más simple consiste en determinar la velocidad de sedimentación por medio de análisis gravimétricos sucesivos de la suspensión considerando una posición definida bajo la superficie.

Otro método depende de la diferencia variable del peso - específico perteneciente a la suspensión y el del líquido puro a medida que procede el asentamiento. Probablemente el aparato que se utiliza con mayor frecuencia es el turbidímetro, que determina la transmisión de luz por la suspensión; la luz proviene de una fuente de suministro -- standar. La superioridad de los turbidímetros radica en la rapidez -- con que pueden analizarse las muestras, pero los análisis dependen de determinaciones arbitrarias de la reflectividad de la superficie del material y, por consiguiente, no se adaptan bien a las mezclas. Además, pueden resultar observaciones ficticias cuando las dimensiones de la partícula se aproxima a la longitud de onda de la luz visible.

### CONSUMO DE ENERGIA

Es evidente que una masa puede subdividirse de dos formas:

1. - La fuerza que se aplica puede ser superior a la resistencia a la ruptura, por lo cual se verifica la trituración y separación.

2. - La masa puede contraerse o romperse.

El resultado final de cualquiera de los dos casos es el aumento de la superficie de la masa.

La Ley de Rittinger supone, que el mecanismo de la subdivisión es esencialmente el de fractura por esfuerzo cortante y que la energía consumida es proporcional a la nueva superficie que se forma. Ya que la superficie de peso es inversamente proporcional al tamaño de partícula, el trabajo realizado en la disminución del tamaño de cierta cantidad de material es:

$$E = C \frac{1}{L_2} - \frac{1}{L_1}$$

En donde  $L_1$  y  $L_2$  es la dimensión inicial y final respectivamente de las partículas individuales  $C$  depende de las características del material, así como del tipo y método de operación del aparato. Así, en caso de requerirse 10 HP-hr para triturar un peso determinado de cierto material desde 2 plg. hasta 1 plg., el trabajo ( $E_2$ ) que se requiere para triturar este material desde 1 plg. a 1/2 plg. puede calcularse como sigue:

$$\frac{E_2}{10} = \frac{C \frac{1}{0.5} - \frac{1}{1}}{C \frac{1}{1} - \frac{1}{2}}$$

De donde:

$$E_2 = 20 \text{ hp-hr.}$$

La Ley de Kick supone que la energía seguida para la sub división de cierta cantidad de material igual para la misma producción fraccional en tamaño promedio de las partículas individuales. De este modo, si se requieren 10 hp-hr. para triturar cierto peso de algún -- material, desde 1 plg. a 1/2 plg., la energía necesaria para reducir el tamaño desde 1/3 plg. a 1/4 plg. ó 1/4 plg. a 1/8 plg., etc. sería - la misma experiencia, matemáticamente, la ley de Kick se transforma en  $E = b \log. \frac{L_1}{L_2}$ .

En donde b es un coeficiente determinado experimentalmente.

Este coeficiente depende del tipo de triturador empleado, así como del carácter del material.

La relación puede derivarse si se supone que cada partícula es triturada por presión directa, que la resistencia a la trituración por unidad de área es constante y que cierta partícula, cualquiera que sea su tamaño, al romperse forma un número definido de partículas más pequeñas cuya forma es semejante a la original.

La ecuación de Rittinger o la de Kick no logran representar los hechos con exactitud. En general  $d E = - CdL/L^n$ . Si  $n = 1$ ,

se obtiene la Ley de Kick; si n equivale a 2, la integración resulta en la Ley de Rittinger; si n excede a 1.

$$E = \frac{C}{n-1} \left( \frac{1}{L_2^{n-1}} - \frac{1}{L_1^{n-1}} \right)$$

Quando el producto y la carga de alimentación tienen grandes variaciones de tamaño, los valores adecuados de L para estas ecuaciones son:

$$\frac{1}{L_2^{n-1}} = \frac{E (AW/L_2^{n-1})}{E A W} \quad \text{y} \quad \frac{1}{L_1^{n-1}} = \frac{E (AW/L_1^{n-1})}{E A W}$$

### SELECCION DE MAQUINAS

La selección de máquinas para la trituración y la molien-  
da depende normalmente de tres factores:

1. - Propiedades físicas del material que va a triturarse.
2. - Tamaño de la carga de alimentación y del producto.
3. - El tonelaje total que se tritura y otras condiciones locales.

I. - Propiedades Físicas de los Materiales. - La selección de las máquinas adecuadas para la trituración y la molienda está afectada considerablemente por:

- a). - La dureza del material que se tritura.
- b). - Estructura mecánica del material, es decir, si es quebradizo o fibroso y resistente; o blando y si puede reblandecerse cuando se calienta.
- c). - El contenido de humedad.
- d). - Dureza.

El significado de las palabras "duro" y "blando" es totalmente relativo, no obstante lo cual, los materiales que requieren de su subdivisión, con objeto de prepararlos para otras operaciones, pueden dividirse de modo general en estas dos clases. La escala de dureza usada en mineralogía se utiliza con respecto a esto y es como sigue:

1. - Talco, estealita.
2. - Sal, yeso, grafito puro, carbón blando, etc.
3. - Calcita, cal calcinada, mármol, grados blandos de la piedra caliza, tiza, piedra caliza hidráulica (común), cemento, baritas, etc.

4. - Fluorita, magnesita, fosfato blando, piedra caliza, etc.
5. - Apatita, fosfato auro, piedra caliza dura, cromita, etc.
6. - Ortoclasa, feldespato, magnesita, hornablendas, etc.
7. - Cuarzo, granito, minerales, piedra arenisca, etc.
8. - Topacio, etc.
9. - Zafiro, coridón, esmeril, etc.
10. - Diamante.

Los materiales, hasta el número 4 se denominan "blandos", mientras que los de las clases superiores se llaman "duros". Un método rápido para determinar aproximadamente la dureza, consiste en cortar con una navaja el material que se examina, o en rayarlo con un vidrio ordinario de ventana. En el caso de cortarse fácilmente como la tiza, sería muy blando. El mármol y muchas piedras calizas hidráulicas pueden cortarse con bastante facilidad y serían clasificadas como blandas. La magnesita y la roca de fosfato pueden rayarse fácilmente, pero no rayan el vidrio y se denominan medias. Después de este tipo, es posible lograr un ligero efecto con la navaja y los materiales pueden clasificarse como muy duros.

La dureza, no sólo influye en el tamaño y diseño de la máquina en cuanto a que ésta tenga la suficiente resistencia para triturar el material, sino que a medida que aumenta la dureza del material, la acción abrasiva crece y la máquina debe diseñarse de tal forma, que en su uso haya el mínimo de desgaste en sus partes. Además, en lo que respecta a la molienda de materiales abrasivos, la maquinaria no sólo debe tener pocos soportes, sino que éstos tienen que estar protegidos de polvo de una manera adecuada. Asimismo, en la molienda de los materiales abrasivos, las máquinas de trituración de baja velocidad deben usarse cuando la cantidad de cuarzo en algún mineral sea mayor de 4-5%.

b). - Estructura Mecánica. - Si el material es de estructura fibrosa no puede triturarse por presión o esfuerzo cortante, sino que debe desgarrarse. Aún cuando el carbón y la madera son materiales blandos, requieren de tipos de máquinas totalmente diferentes para disgregarlos, tomando en cuenta que la madera es de naturaleza fibrosa y que debe cortarse o desgarrarse.

Las máquinas para subdividir materiales, corteza, etc., a menudo se desmoronan desintegrándose.

c). - Humedad. - La humedad tiene una influencia importante en la selección de la maquinaria para la trituración y molienda.

Si el contenido de humedad es superior a 4-5 %, el mate-

rial se vuelve pegajoso o pastoso y en tales condiciones es sumamente dificultoso mantener una trituración franca. Por otra parte, cuando el contenido de humedad excede al 50% el material es muy fluido y en tales circunstancias el agua puede usarse en realidad para facilitar la trituración mediante el lavado y remoción del producto finamente molido. Es aparente que la humedad afecta el grado de empastado del material fino con mayor facilidad que del material grueso.

Mientras algunos molinos no pueden operar con material que contiene más de 3-4 % de humedad, otros trabajan mejor cuando el contenido de humedad es de 55-60 %.

2. - FINURA. - La finura gobierna la selección de las máquinas en dos formas:

- a). - Tamaño de partícula de la carga de alimentación.
- b). - Tamaño de partícula del producto.

Algunas máquinas, por su propio diseño sólo pueden operar con material grueso, mientras que otras, trabajan únicamente con material fino. Ciertas máquinas producen un producto de gran uniformidad, es decir, todas las partículas se aproximan a un tamaño determinado, mientras que otras, a causa de su construcción, dan lugar a -

productos uya variación en el tamaño de partfculas es considerable. - A menudo existe un límite inferior para el tamaño de las partfculas -- que se requiere en el producto. Así, en la trituration de las piritas - para la fabricación del ácido sulfúrico, no se desea que el material -- sea muy fino. Igualmente, en la trituration de la malla o de cualquier substancia que deba filtrarse, la subdivisión muy fina es indeseable.

En tales casos, las máquinas deben seleccionarse para - producir la mínima cantidad de material fino.

### 3. - TONELAJE Y OTRAS CONDICIONES LOCALES.

El tonelaje es un factor de suma importancia para deter- minar el balance económico entre las cargas fijas (intereses, deprecia- ción e impuestos). A más tonelaje, mayor será el gasto de la instala- ción inicial, con objeto de disminuir los costos de operación tales como los de energía y mantenimiento, y a medida que sea mayor el tonelaje, será necesario el uso de maquinaria cuyos costos de operación sean ba- jos.

Además del tonelaje, siempre existen diversas condicio- nes que afectan la selección de las máquinas, por ejemplo, en algunos campos mineros, sólo aquellas máquinas que pueden desmoronarse y - transportarse fácilmente con animales son las que se compran. Cada - situación tiene aspectos locales a los que debe darse importancia.

## CLASIFICACION DE LAS MAQUINAS

Las máquinas pueden clasificarse de dos modos, ya sea por el tamaño de la carga de alimentación o por el método de aplicar la fuerza de ruptura. Al considerar las máquinas de trituración y de molienda, es evidente que cualquier máquina podría operar eficientemente sólo dentro de ciertos límites de tamaño.

Es obvio que las tachuelas no deben clavarse con un marro ni los pernos con martillo para tachuelas. Las máquinas simples no Trituran económicamente desde una dimensión muy grande a otra muy pequeña y, por lo tanto, la maquinaria de trituración y molienda se divide en las siguientes clases:

- a). - Rompedores preliminares, los cuales Trituran piezas cuya máxima longitud es de 2 a 60 plg.
- b). - Trituradores secundarios, que se alimentan con cargas de aproximadamente 1 1/2 plg. a 2 plg. y dan lugar a productos de finura tal como 200 mallas.
- c). - Molinos coloidales, etc., los cuales pueden cargarse con material de aproximadamente 80 mallas y obtener productos tan fijos como 0.5 M.

Además de las clases anteriores, existe otra clase conocida como fragmentadores o desintegradores, diseñados para manejar materiales fibrosos y quebradizos.

Como podrá observarse, en la clasificación anterior existe un traslape en el intervalo con que estas máquinas trabajan, y debe recordarse que esta clasificación no es rigurosa.

Las máquinas de trituración y de molienda pueden también clasificarse en tres grupos principales, de acuerdo con el método de -- aplicación de la fuerza de ruptura.

- 1o. - Los que efectúan la ruptura como consecuencia de la presión.
- 2o. - Las que realizan la ruptura por impacto o por golpe directo.
- 3o. - Las que rompen por abrasión o trituración mediante esfuerzo cortante.

En general, puede decirse que la primera se adapta mejor a la trituración a tamaño grueso, mientras que las otras dos, ya sea -- aisladas o combinadas, se utilizan para la trituración y pulverización a material fino.

### TRITURACION LIBRE

Antes de ver las máquinas en particular, se pueden dar -- los principios básicos de todas las operaciones que impliquen la reducu

ción del tamaño y aquella que es de suma importancia en el diseño y --  
operación de la maquinaria de trituración de la molienda, o sea, la --  
"Trituración libre".

Con objeto de que la fuerza de ruptura, cualquiera que sea la forma de su aplicación, pueda usarse eficientemente, y con el fin de lograr la máxima capacidad del mecanismo empleado, es esencial que cada partícula se remueva de las superficies de trituración. Tan pronto como hayan alcanzado la dimensión requerida.

El material fino, al permanecer entre las superficies móviles, amortigua la acción en el material que se trata de romper, absorbe una gran proporción de la energía suministradora, disminuye la descarga de la máquina y aumenta el porcentaje de los llamados "finos" que es la porción de material con diámetro menor del deseado.

Lo opuesto a la trituración libre se conoce como "alimentación suprimida" o de "Trituración suprimida". En consecuencia, debe darse atención especial al diseño de la maquinaria de trituración y de pulverización para asegurar la descarga libre del material fino y su eliminación total de la zona de reducción de tamaño.

La eliminación rápida del producto para facilitar la trituración libre puede realizarse, por lo general, en tres formas:

...

- 1a. - Mediante el uso de flúidos, usualmente agua, para eliminar por lavado las partículas finas.
- 2a. - Por medio de la utilización de aire que las sople o las succione.
- 3a. - Mediante el equipo de una fuerza centrífuga, la cual puede aplicarse de varios modos, tal como se observa en algunas máquinas.

#### OPERACION EN CIRCUITO ABIERTO O CERRADO

Existen dos métodos generales de trituración y molienda, o sea, los procedimientos de "circuito abierto" y de "Circuito cerrado".

En el circuito abierto, todo el material descargado pasa a través del sistema.

En el procedimiento del circuito cerrado, tan pronto como cualquier cantidad de producto alcanza el requerido, se setamiza y --- mueve. Las partículas pasan por la máquina hasta alcanzar el tamaño deseado y luego se separan. En el método de circuito abierto el otro - costo inicial de instalación es bajo; pero el costo de energía por tonelada de descarga es alto. El sistema de circuito cerrado debe utilizarse de todas las instalaciones de gran capacidad, tomando en cuenta la uniformidad de la descarga y el bajo costo de la energía.

Para la operación en circuito cerrado es conveniente regular cada molino de tal manera que suministre un producto que en mayor proporción tenga exceso de tamaño. Si la capacidad de la instalación lo permite, pudiera ser adecuado usar un tamaño de máquina para molar la descarga principal y otro para volver a molar las partículas o rezagos con exceso de tamaño que por lo general éstos son más pequeños en tamaño que la carga original y requieren de diferentes combinaciones en el molido para lograr mejores resultados.

El molino escogido para esta producción tiene las siguientes características:

**Construcción:**

El cuerpo sólido de una sola pieza se cierra herméticamente por medio de la puerta para evitar fuga de polvo. No es necesario desmontar la tapa ya que ésta tiene su bisagra y un volante de mano para que apriete.

En el cuerpo gira un rotor porta martillos de acero en el que está montada una serie de martillos flotantes templados, que son reversibles, de modo que se pueden emplear por ambos extremos cuando lleguen a gastarse.

Para ciertos productos se suministran en su lugar martillos de corte.

Los martillos pulverizan totalmente los productos a cualquier finura deseada según el tamiz o la criba de acero que se instale. El producto es arrojado contra los cantos de acero de la corteza hasta obtener la finura deseada. La tolva amplia con compuerta de salida -- graduable, recibe el producto que va a pulverizarse o molerse.

La instalación se puede efectuar sobre un cajón recibidor o bien sobre caballete metálico que tiene soporte para un saco donde se recibe directamente el producto procesado.

El molino se muestra en la figura número

El mezclador se selecciona para una producción de 50 Kg. de mezclado en una hora.

## H O R N O S

Hay muchos tipos de hornos industriales como cabe esperar de un campo que se ha desarrollado durante muchos años, aún -- prescindiendo de la extraordinaria complejidad de una reacción química

La elección de un aparato se ha hecho, a veces, por conveniencia inmediata, persistiendo después por tradición, en otros casos es debida más a la preferencia personal del inventor que a la aplicación de los principios científicos.

Entre los principales hornos podemos mencionar los siguientes:

Hornos tubulares. -

Se aplican en el cracking de hidrocarburos para obtener olefinas o gasolinas y en general, siempre que se requieran temperaturas bastante altas.

El horno consta de una cámara de combustión revestida con refractario, con una serie de tubos montados en las paredes y en la bóveda y a veces en la solera.

En la sección de radiación los tubos están en contacto directo con las llamas.

La reacción de convección puede estar en la cámara principal, reparada por una pared de altar, o bien en el conducto de humos. Los tubos de convección pueden tener una de estas misiones: a) precalentar la carga, b) recuperar el calor bien pro precalentamiento del aire de combustión, o bien por generación de vapor.

Hornos Rotatorios. -

Tienen aplicaciones muy diversas, descomposición de sólidos, reacciones entre sólidos finamente divididos y reacciones de sólidos con gases. También se utilizan industrialmente para la reacción

entre un sólido y un líquido; por ejemplo en el Horno Laury se hacen reaccionar el cloruro sódico y el ácido sulfúrico.

El horno es un cilindro largo y estrecho con una relación longitud/diámetro de 10 a 20. Para las aplicaciones generales tiene de 30 a 40 m. de longitud; pero los hornos de cemento pueden ser mucho mayores, pudiendo alcanzar hasta 3-6 m. Para que circule el sólido a su través es suficiente una inclinación de 2 a 5 grados. La velocidad de rotación es de 0.25 a 28 P.m. generalmente, sólo se manejan partículas pequeñas, polvos finos o trozos que pueden alcanzar tamaños de 2 cm. El calentamiento suele efectuarse por contacto directo de la carga con los gases de combustión, aunque para algunas aplicaciones a temperatura baja pueden emplearse hornos encamisados.

Hornos de Solera. -

Constan de una o más superficies abiertas de una carga, de formas planas o cóncavas, móviles o fijos, generalmente equipados con rastrillos móviles. Aunque estos hornos se emplean principalmente para el tratamiento de minerales y en los procesos metalúrgicos, también tienen aplicación adecuada en la fabricación de productos inorgánicos.

Para nuestro caso el horno no será tan complicado, el diseño de dicho horno sólo se basará en que puedan introducirse los recipientes, así pues las dimensiones que tendrá nuestro horno según se ve en el esquema No.      son las siguientes: 1.40 de largo (metros) -- 80 centímetros de ancho y un metro de alto con 4 aberturas, 3 enfrente y una a un costado, este horno es hecho con ladrillo refractario aunque no es necesario, descubierto por arriba, así de simple es nuestro horno, lo suficiente para poder colocar los recipientes dentro de él.

El quemador se puede fabricar con un tubo y haciéndole pequeños orificios, en forma parecida como son los Venture, de esta manera logramos tener un quemador que nos dé temperaturas de 300 °C.

A continuación se muestra el esquema de este quemador.

Para los recipientes es necesario pensar qué es más conveniente y tener los que se puedan utilizar por mucho tiempo.

Para el caso de estarlos combinando, el único problema será comprarlos del tamaño adecuado. En el supuesto de usar recipientes duraderos, se puede sugerir lo siguiente: Si los recipientes deben ser de barro y al final de la fabricación se deben romper, entonces para evitar esto podré sugerir que los recipientes se hagan de un enrejado de fierro y enjaulando el refractario, de tal manera que cuando se tenga que sacar el producto, los recipientes se abran por debajo y a la mitad, dejando en libertad al producto. (Fig. No.      ).

ESTUDIO ECONOMICO

ALTERNATIVA No. 1

1. - INVERSION FIJA:

<u>Equipo Necesario</u>	<u>\$</u>
a). - Trituradora (incluído costo de instalación)	14,000
Empaque, Embarque	450
4 % Imp. Ing. Merc.	<u>500</u>
SUB'TOTAL:	14,950
b). - Molino de Martillos (incluído costo de instalación)	22,000
Empaque, Embarque	450
4 % Imp. Ing. Merc.	<u>896</u>
SUB'TOTAL:	23,346
c). - Mezcladora (incluído costo de instalación)	22,000
Empaque, Embarque	450
4 % Imp. Ing. Merc.	<u>880</u>
SUB'TOTAL:	23,330
d). - Horno	660
e). - Recipiente de barro	150
f). - Quemador	400
g). - Instalación eléctrica	<u>1,000</u>
TOTAL:	<u><u>\$63,836</u></u>

## 2. - COSTO DE PRODUCCION:

<u>Materia Prima por Mes</u>	<u>\$</u>
Gas	73,200
Gasto de energía eléctrica por molino, trituradora y mezcladora: cada una tiene una potencia de 3 HP/Hora.	200
1 Watt = 3 x 736 = 2208 Watts 2208 x 3 = 6624 Watts. 6624/1000 = 6.624 Kilo-Watt	180
6.624 x 5 = 33.20 33.20 x 4 = 132.80 132.80 x 0.60 = 79.68 + gastos de focos.	

## 3. - GASTOS:

Salario para dos obreros	4,000
Salario para 1 Ing. Químico	5,000
Prestaciones (Seguro, Atención médica)	600
	<hr/>
SUB'TOTAL:	9,600

## 4. - DEPRECIACION:

10% de la Inv. Fija 6,323/12 meses = 526	526
	<hr/>
T O T A L :	83,706

Por año sería:  $83,706 \times 12 = 1'004,472$

ALTERNATIVA No. 2

INVERSION FIJA:	<u>\$</u>
EQUIPO:	
Molino de Martillos (Costo de Instalación, Embarque, Imp. Ing. Merc.)	23,346
Horno	600
Recipientes de barro	150
Quemador	400
Instalación eléctrica	<u>1,000</u>
TOTAL:	25,496
COSTO DE PRODUCCION:	
MATERIA PRIMA:	
Antimonio, Azufre	73,200
Energía eléctrica	130
Gas	<u>200</u>
SUB"TOTAL:	72,530
GASTOS:	
Salario 2 obreros	4,000
1 Ingeniero Químico	5,000
Prestaciones	<u>600</u>
SUB' TOTAL:	9,600

...

DEPRECIACION:

10 % Inv. Fija 206.6

$2,480/12 = 206.6$

COSTO TOTAL:

83,336

Por año serfa  $83,336 \times 12 = 100,032$

En virtud de lo argumentado en los capítulos anteriores, me permito derivar las siguientes:

### CONCLUSIONES

1. - Como se ha puesto de manifiesto en el transcurso del estudio económico, existen dos alternativas para la consecución del fin del presente trabajo, pero es posible optar por otra, consistente en eliminar el molino y sustituirlo por obreros con el objeto de realizar la molienda, esto a pesar de ser más tardado, tiene la ventaja de que su costo es más reducido.

2. - El método de obtención propuesto, resultó satisfactorio durante el experimento, debido a que la obtención del  $Sb_2S_3$  se logró con una pureza de 99%, sin embargo para un estudio más completo se sugiere agotar los métodos en todos sus aspectos con el propósito de ver si resultan más convenientes en comparación con el que se propone.

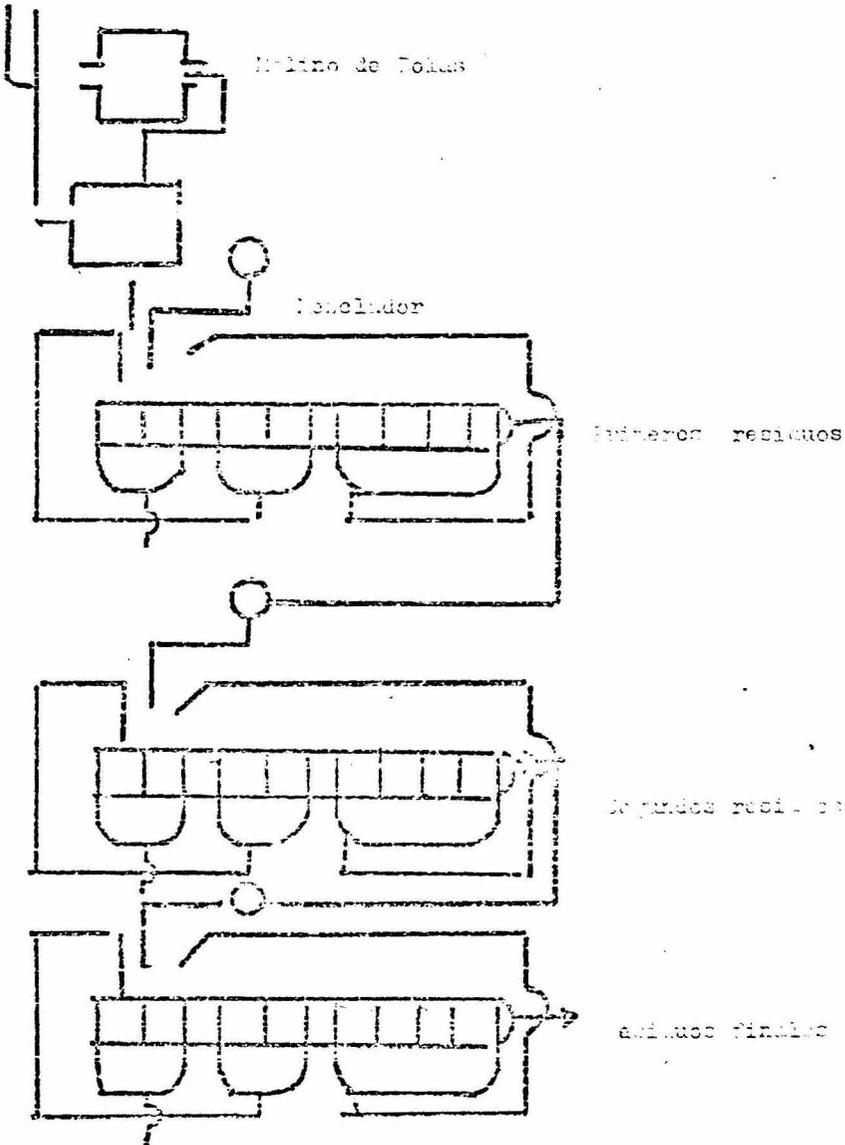
3. - De las experiencias de laboratorio fue posible darse cuenta de la problemática que presenta el método de obtención propuesto en el desarrollo de este trabajo; uno de los obstáculos que se presentaron fue que observé que el azufre se incendiaba con el aire que se que

daba en los recipientes, aún después de sellarlos, para eliminar dicho problema, se sugiere que la reacción se lleve a efecto en una atmósfera inerte, con esto tendríamos más control de la reacción y por lo tanto mejores resultados.

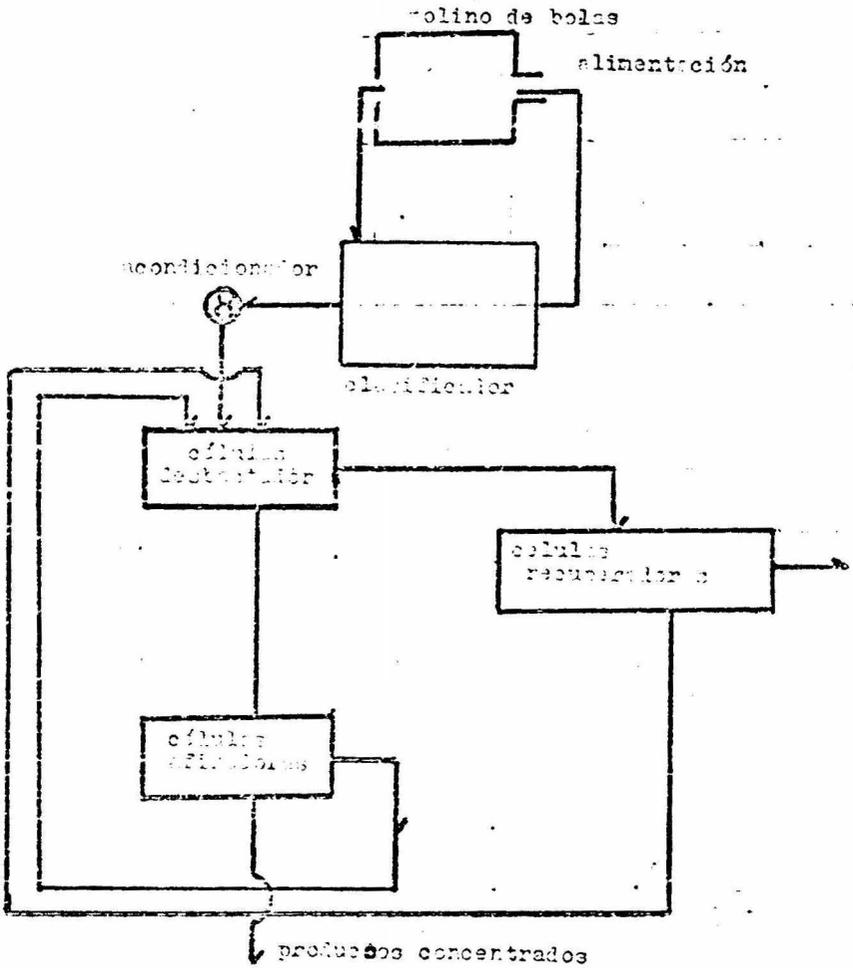
4. - El producto obtenido con el método propuesto en el presente trabajo, se puede someter a un proceso de purificación tendiente a eliminar el azufre residual, esto se logra disolviendo el azufre con disulfuro de carbono.

5. - A manera de prevención para quienes manipulen o estén en contacto directo con el antimonio o  $Sb_2S_3$ , se deben tomar todas las medidas de protección personal así como la utilización de todos los implementos de protección que para tal efecto resulten más idóneos, ya que de lo contrario el contacto con los elementos antes mencionados es de fatales consecuencias.

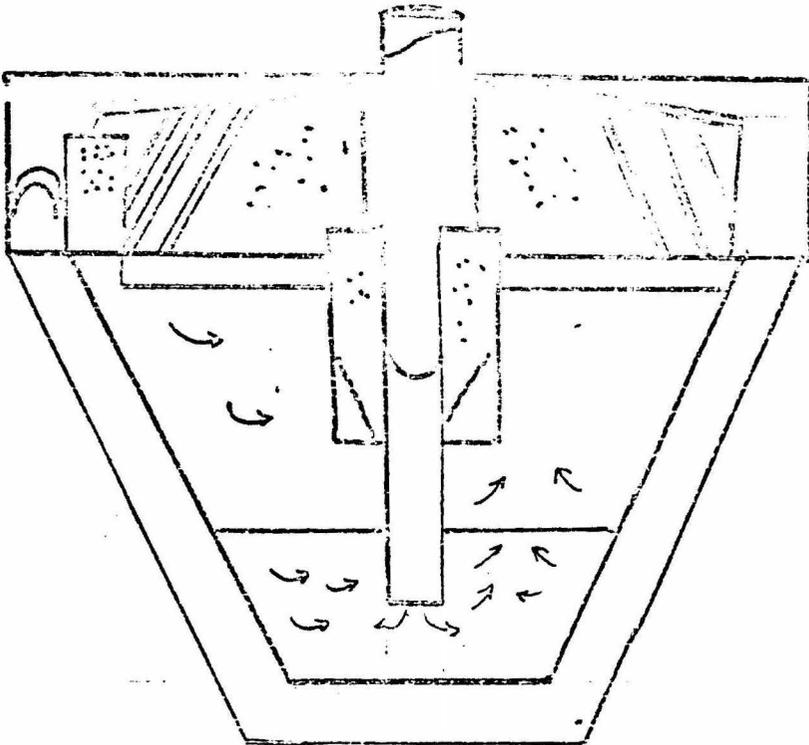
ESQUEMA DE UN SISTEMA DE FLOTACION FINEGRANA PARA  
RECUPERAR PbS , ZnS , FeS



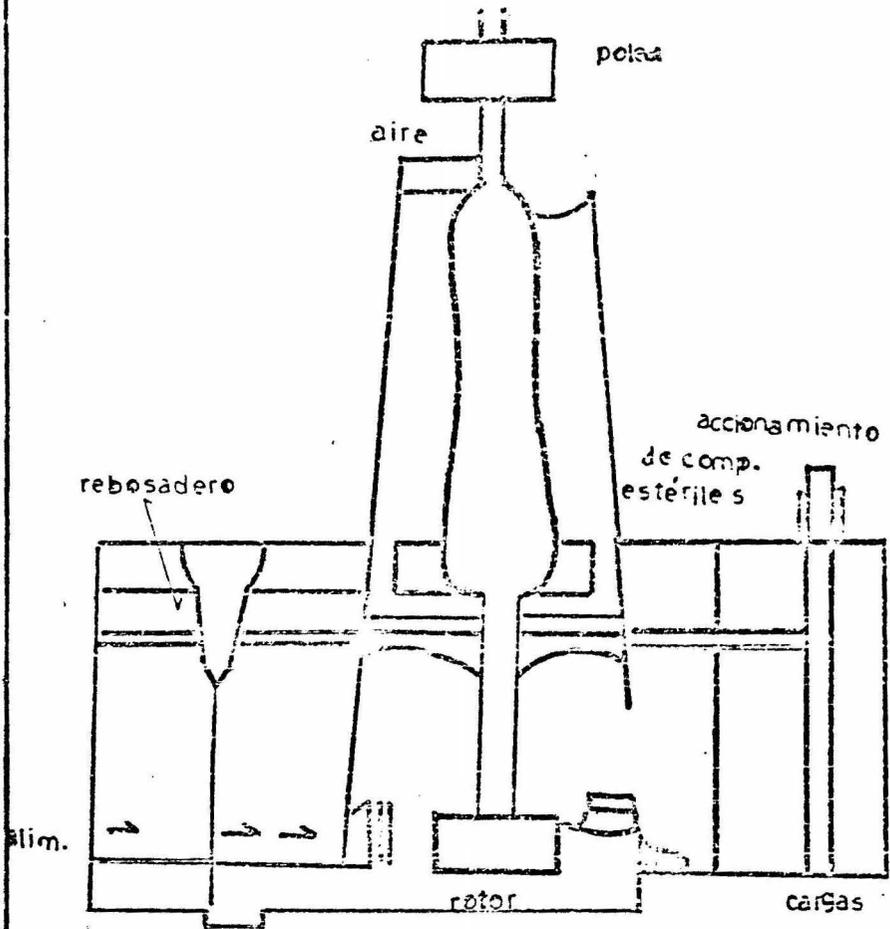
Esquema de una Instalación de Flotación, compuesta por células desbastadoras, recuperadoras



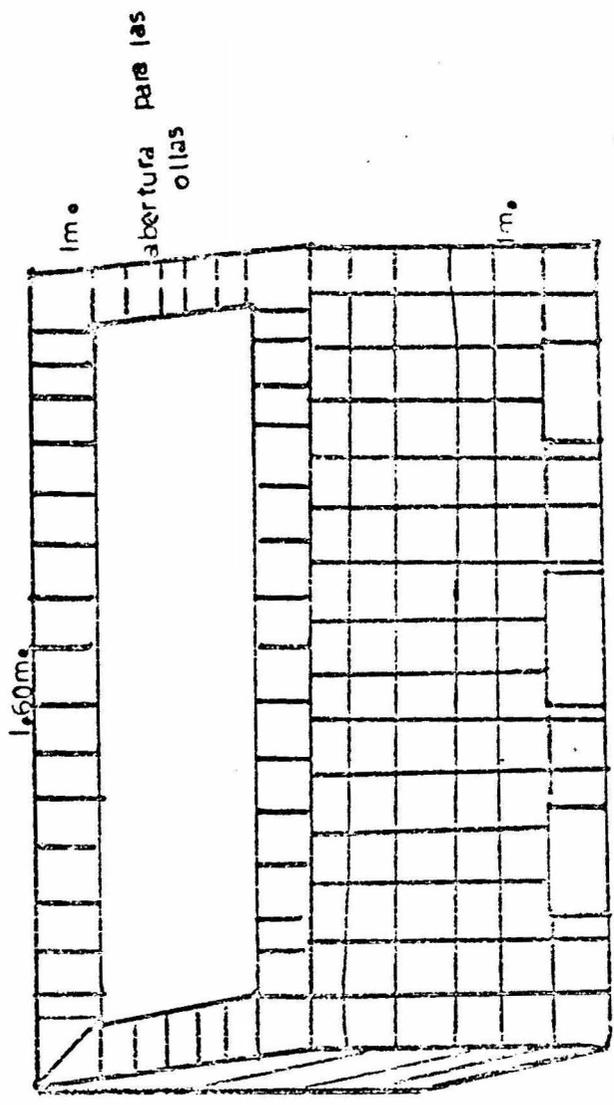
Sección Esquemática Representativa del Arrastre Selectivo Provocado por las Burbujas de Aire en una Cuba de Flotación



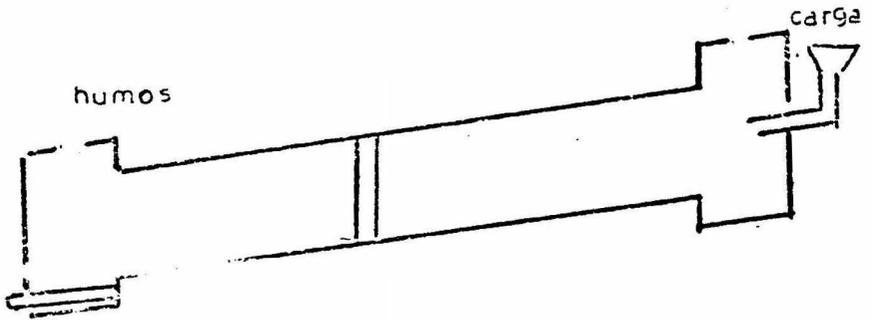
# APARATO FAGERGREN



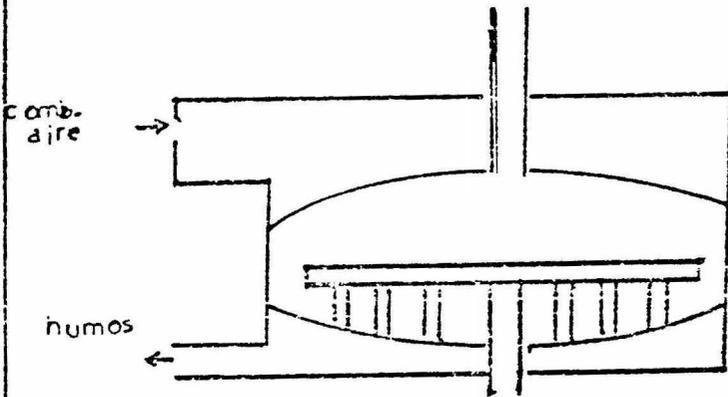
MORNO PROPUESTO PARA EL  $Sb_2S_3$



### HORNO ROTATORIO



### HORNO DE SOLERA



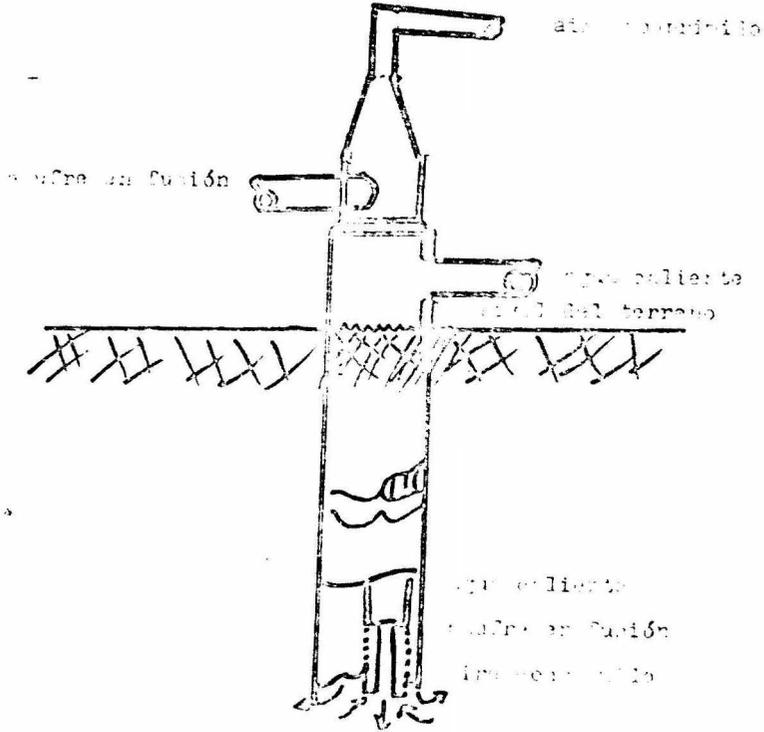


Fig. 15-3 PROCESO PASTEN

Fig. 15-4 MACHINA 53

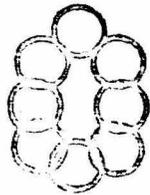


Fig. 45-4

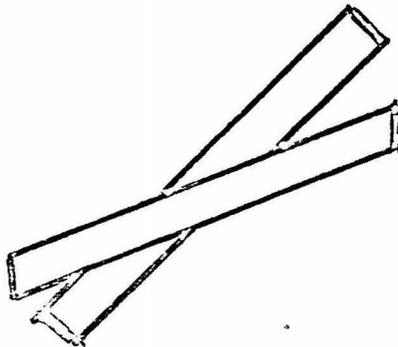
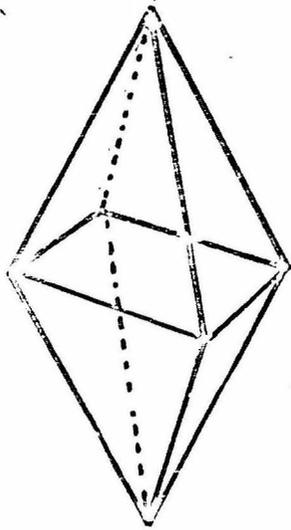
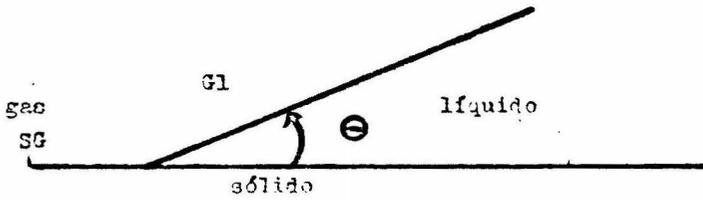
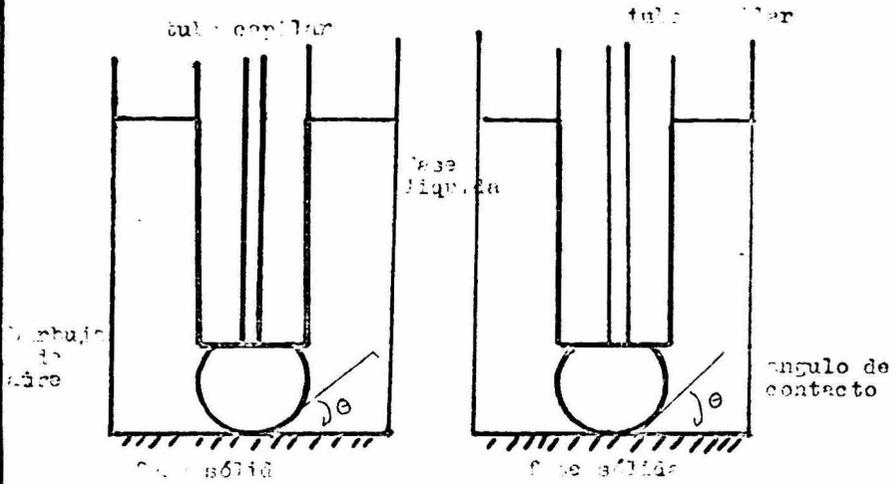


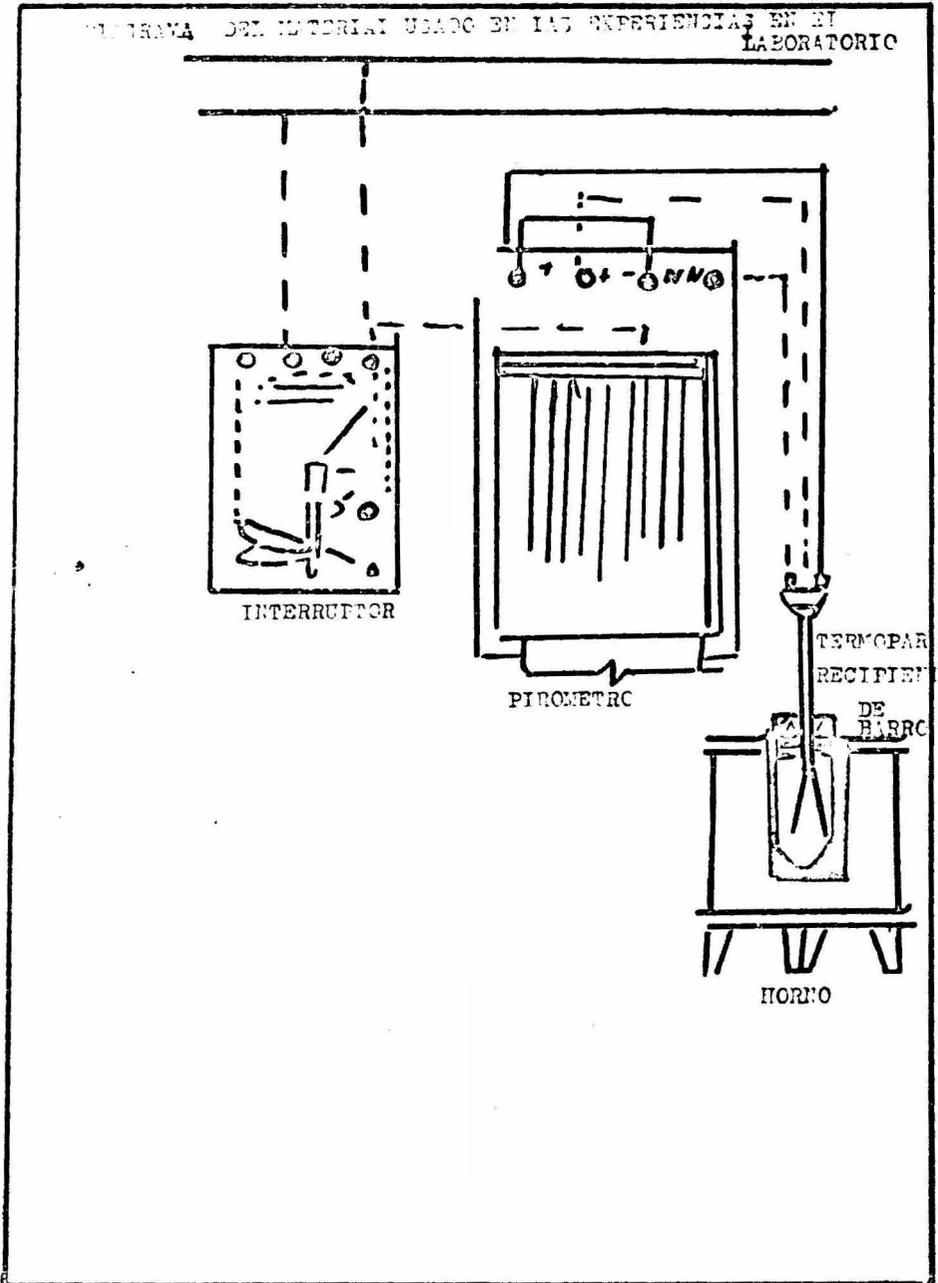
Fig. 45-5

DIAGRAMA DE TENSIONES SUPERFICIALES

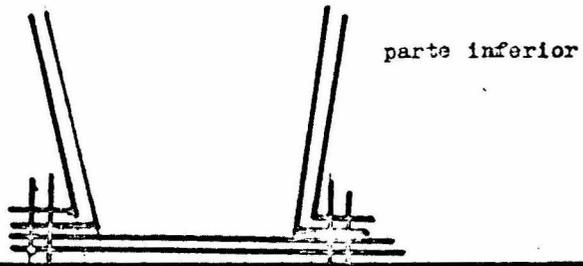
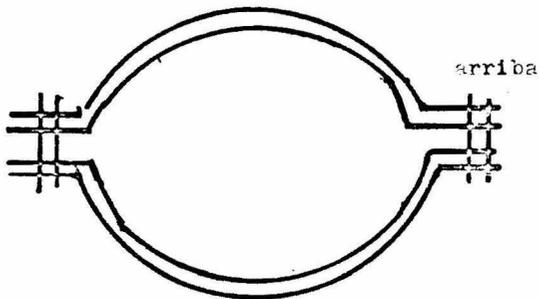
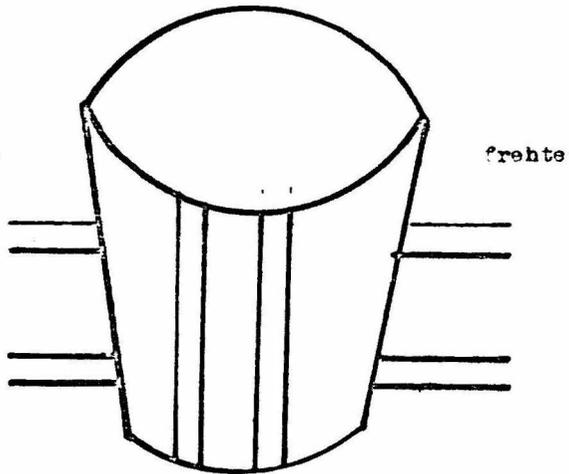


REPRESENTACION ESQUEMATICA DE UNA BUBULA DE AIRE

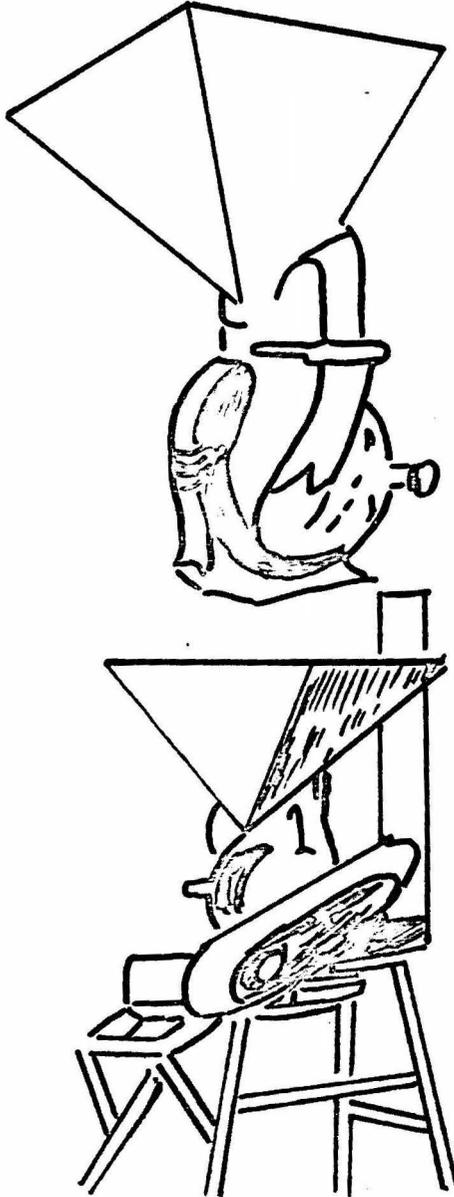




RECIPIENTES ENREJADOS RELLENOS CON BARRO REFRACTARIO



MOLINO DE MARTILLOS



APARATO DE DESTILACION PARA EL  $SbCl_3$

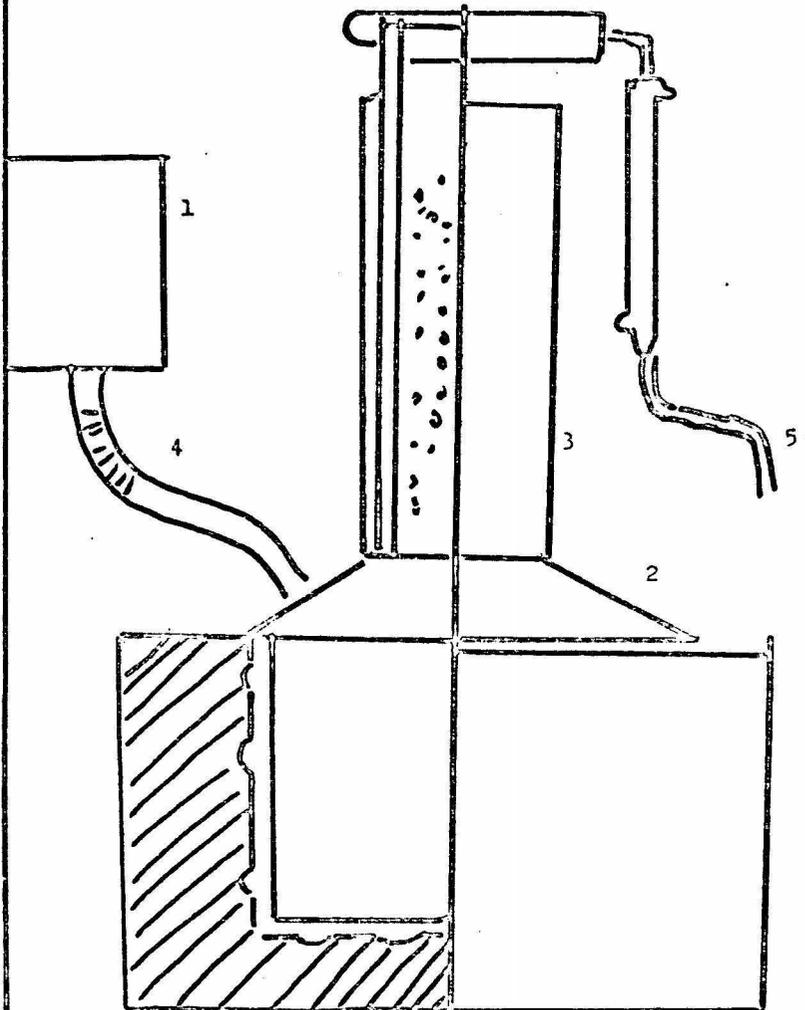
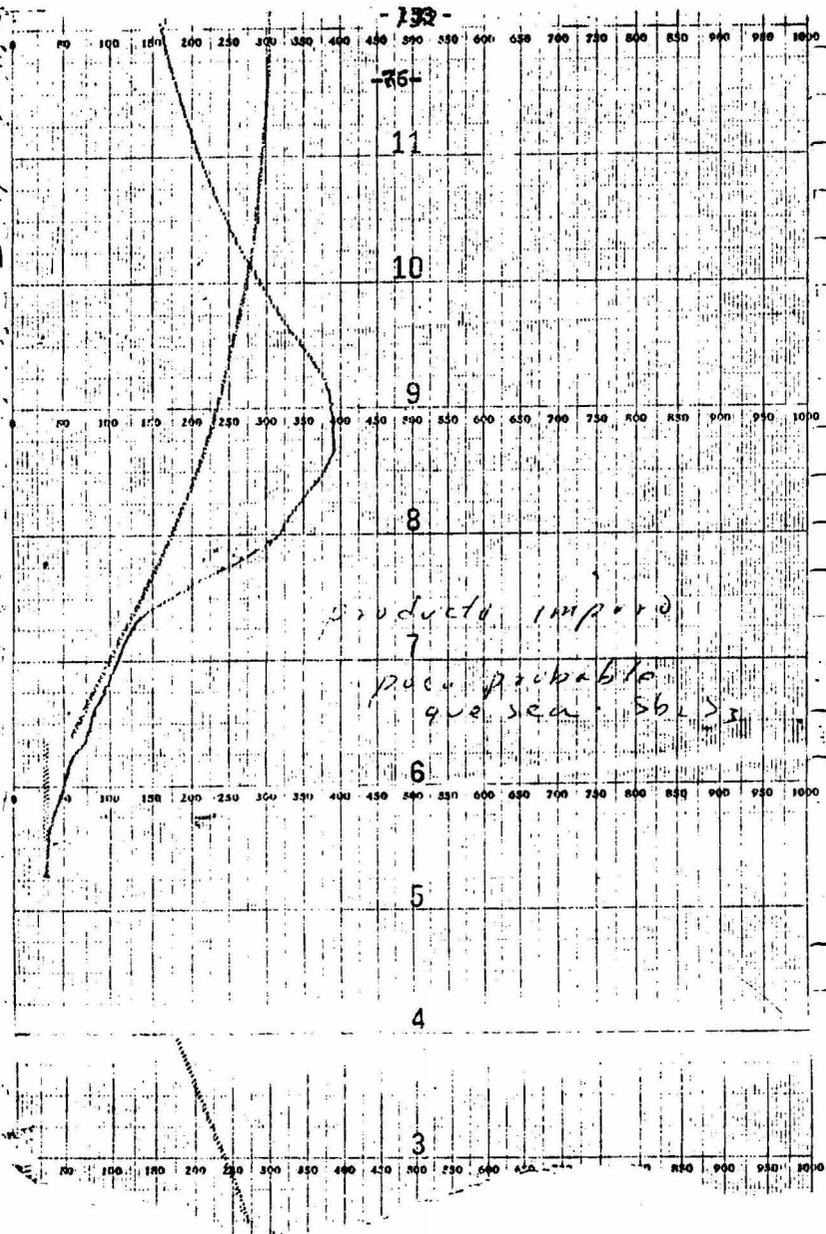


CHART NO. 5327



THE BROWN INSTRUMENT CO., PHILADELPHIA, PA. PRINTED IN U.S.A.

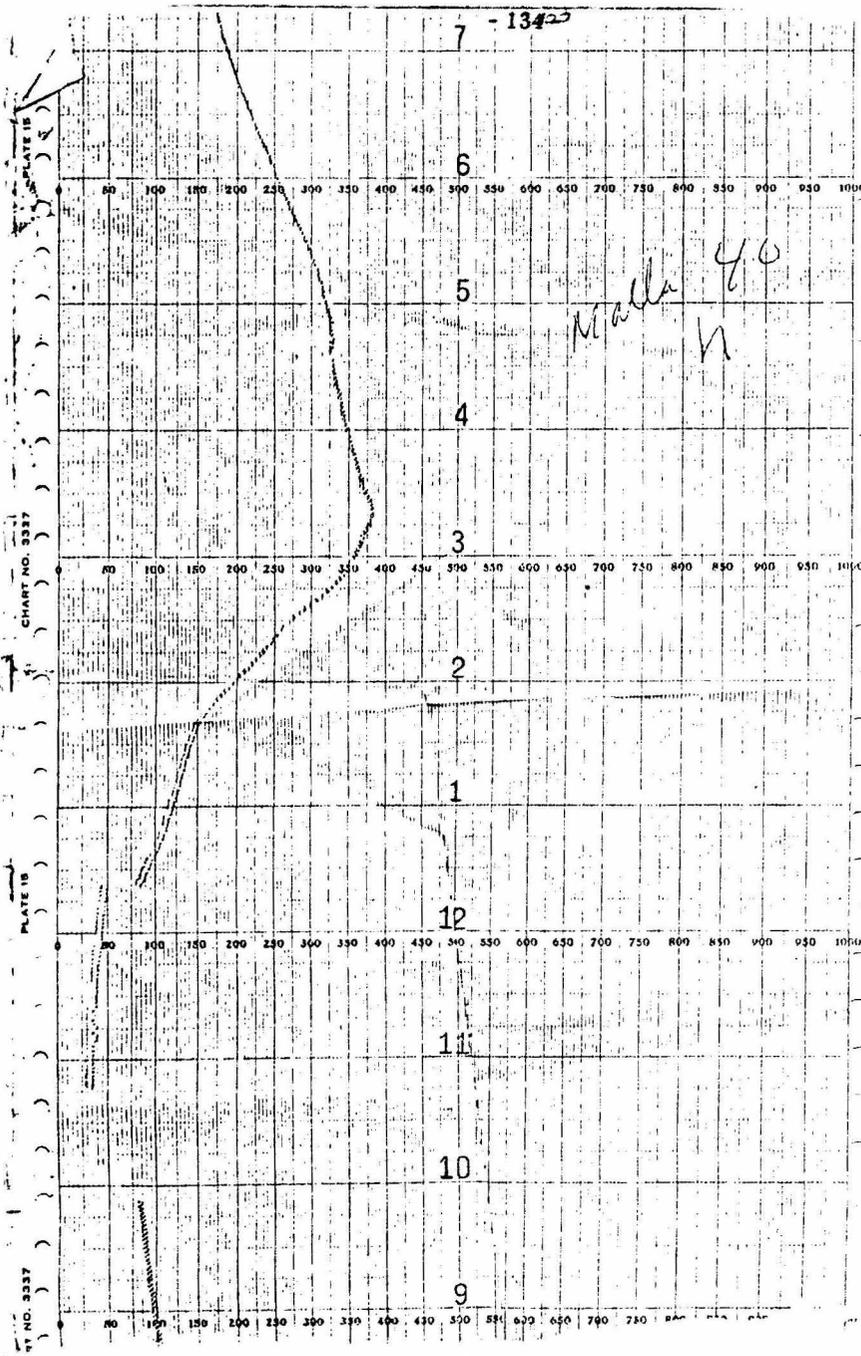


CHART NO. 3337

PLATE 18

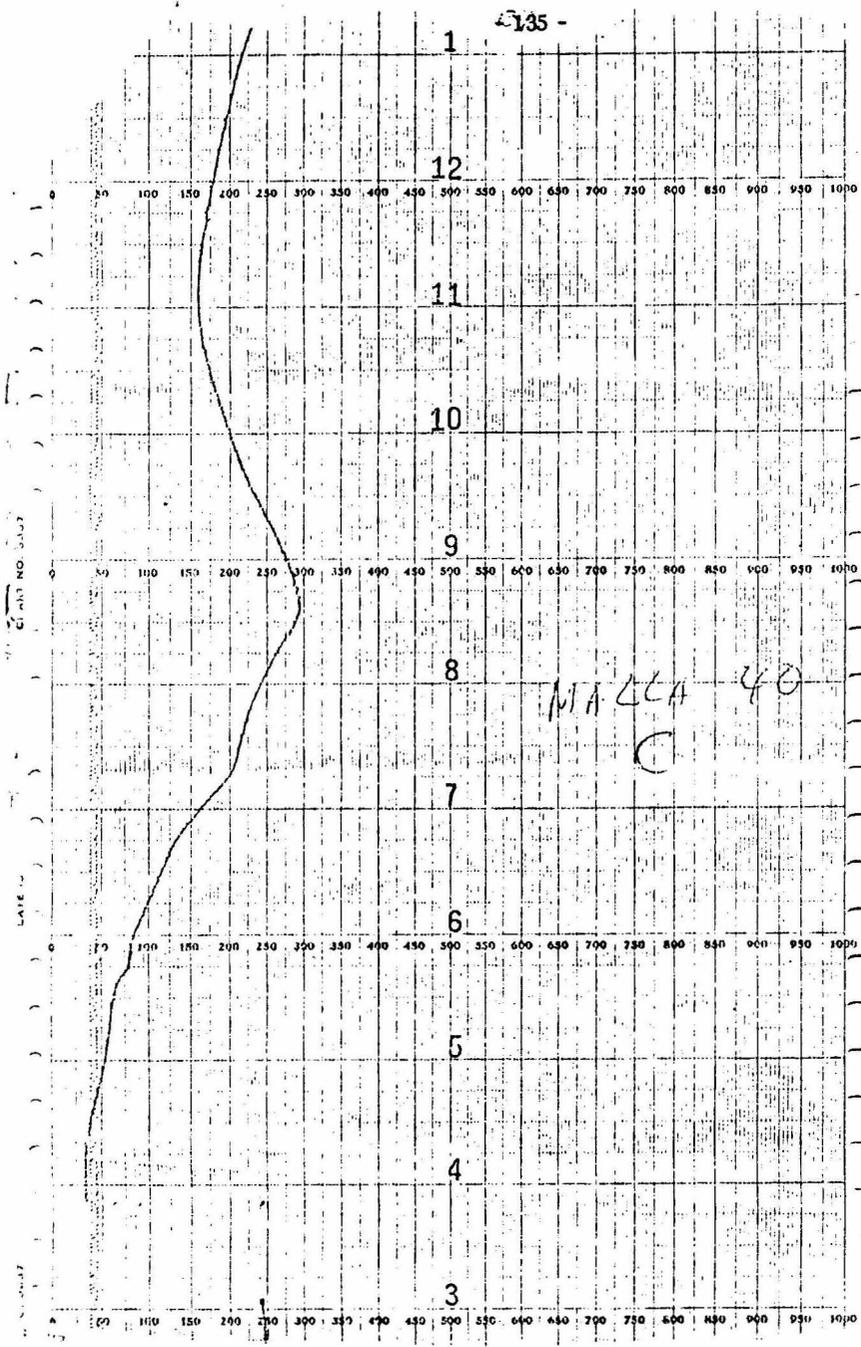
PLATE 18

PLATE 18

THE BROWN INSTRUMENT CO., PHILADELPHIA, PA. PRINTED IN U.S.A.

THE BROWN INSTRUMENT CO., PHILADELPHIA, PA. PRINTED IN U.S.A.

135 -



THE BROWN INSTRUMENT CO. PHILADELPHIA PA. PRINTED IN U.S.A.

THE BROWN INSTRUMENT CO. PHILADELPHIA PA. PRINTED IN U.S.A.

MA LLA 40  
C

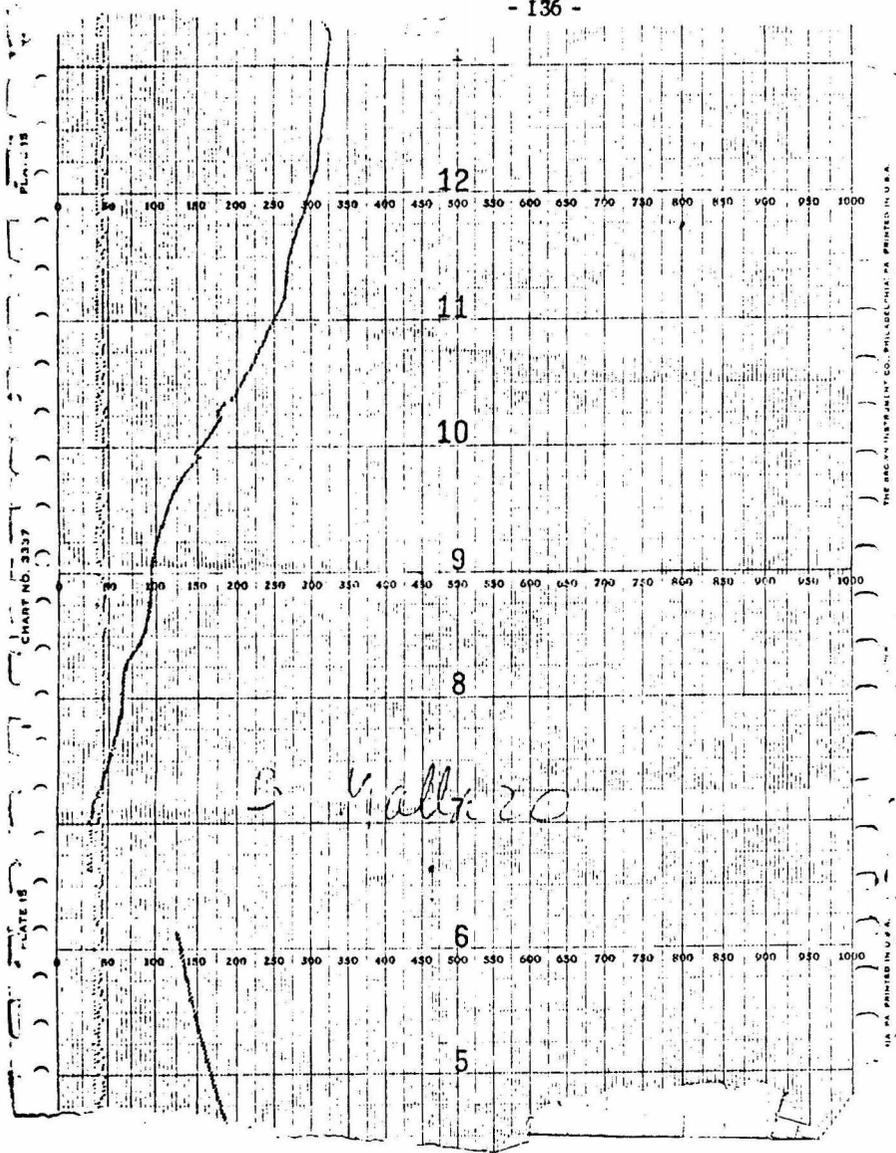


PLATE 18

CHART NO. 3337

PLATE 18

THE BROWN INSTRUMENT CO., PHILADELPHIA, PA. PRINTED IN U.S.A.

PHILADELPHIA, PA. PRINTED IN U.S.A.

12

11

10

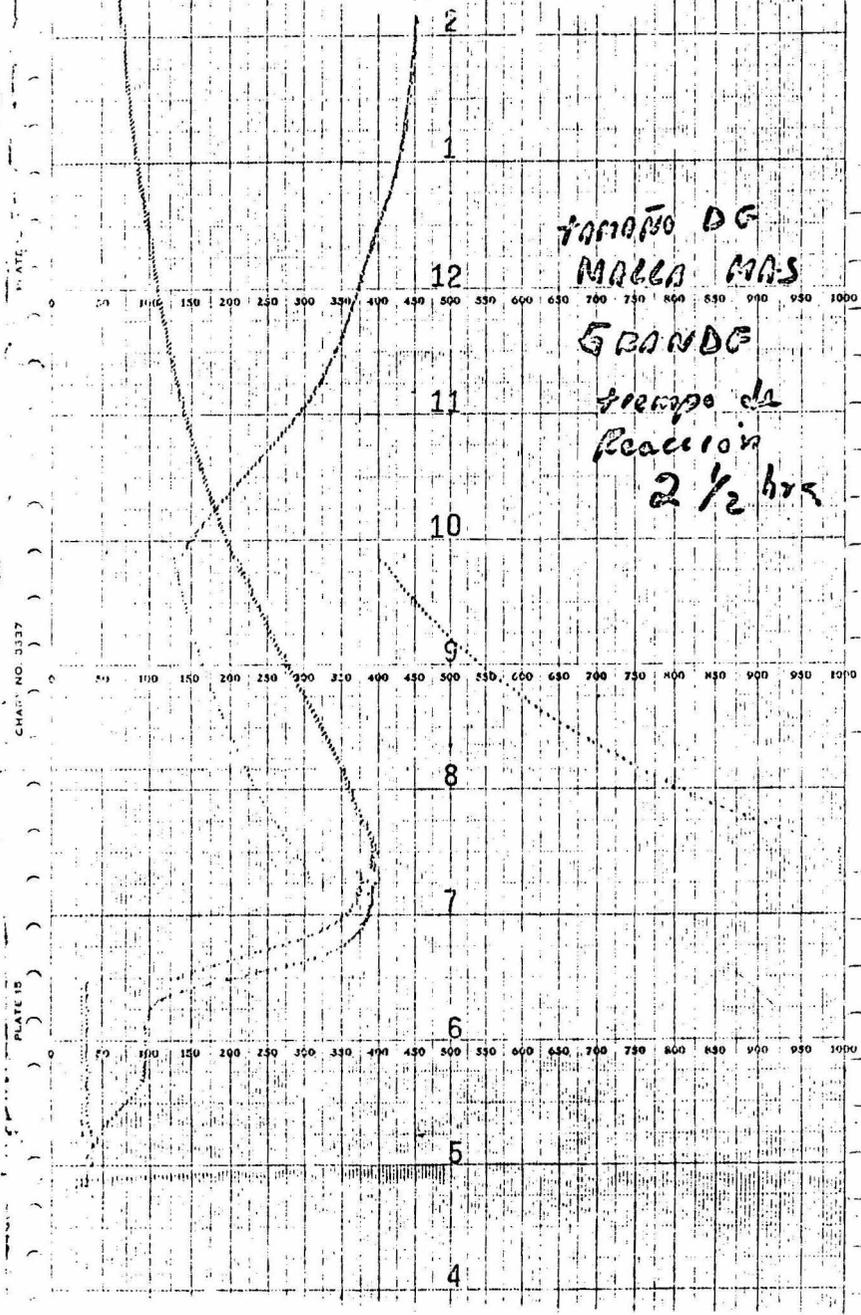
9

8

6

5

B. Galt



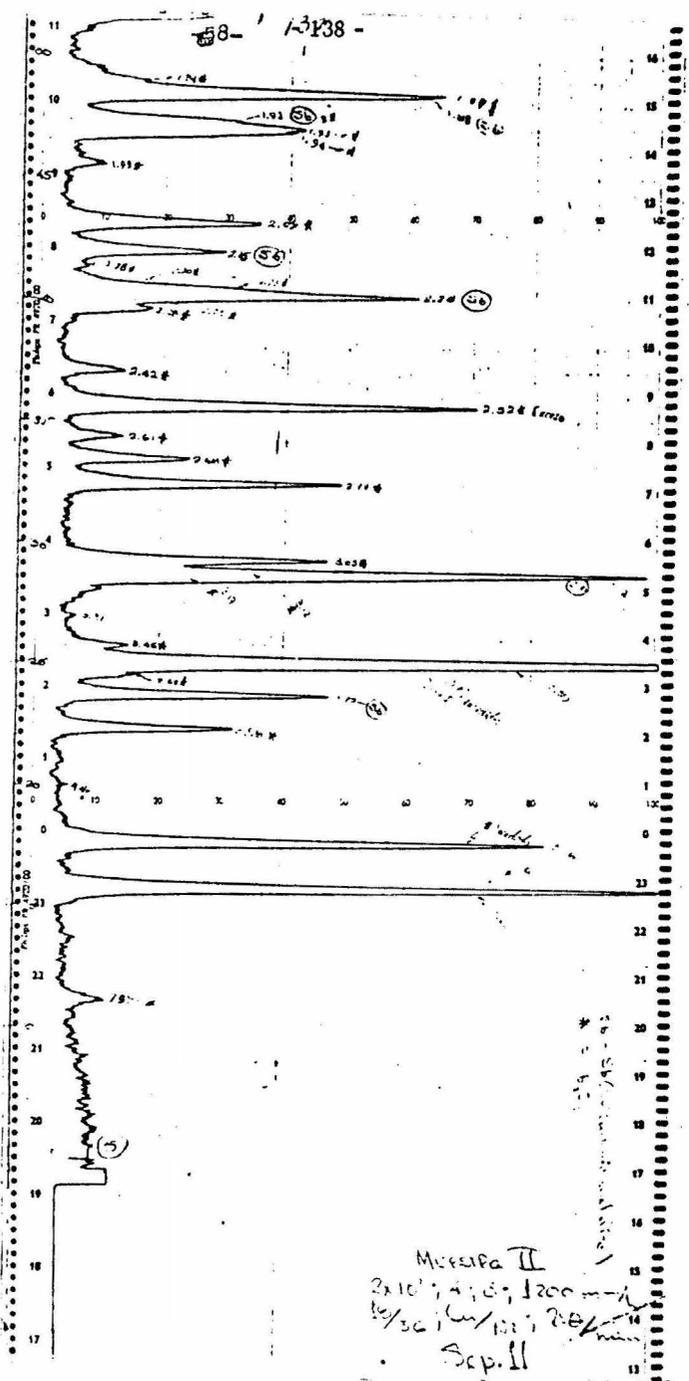
tamaño de  
 MALLA MAS  
 GRANDE  
 tiempo de  
 Reaccion  
 2 1/2 hrs

CHART NO. 3337

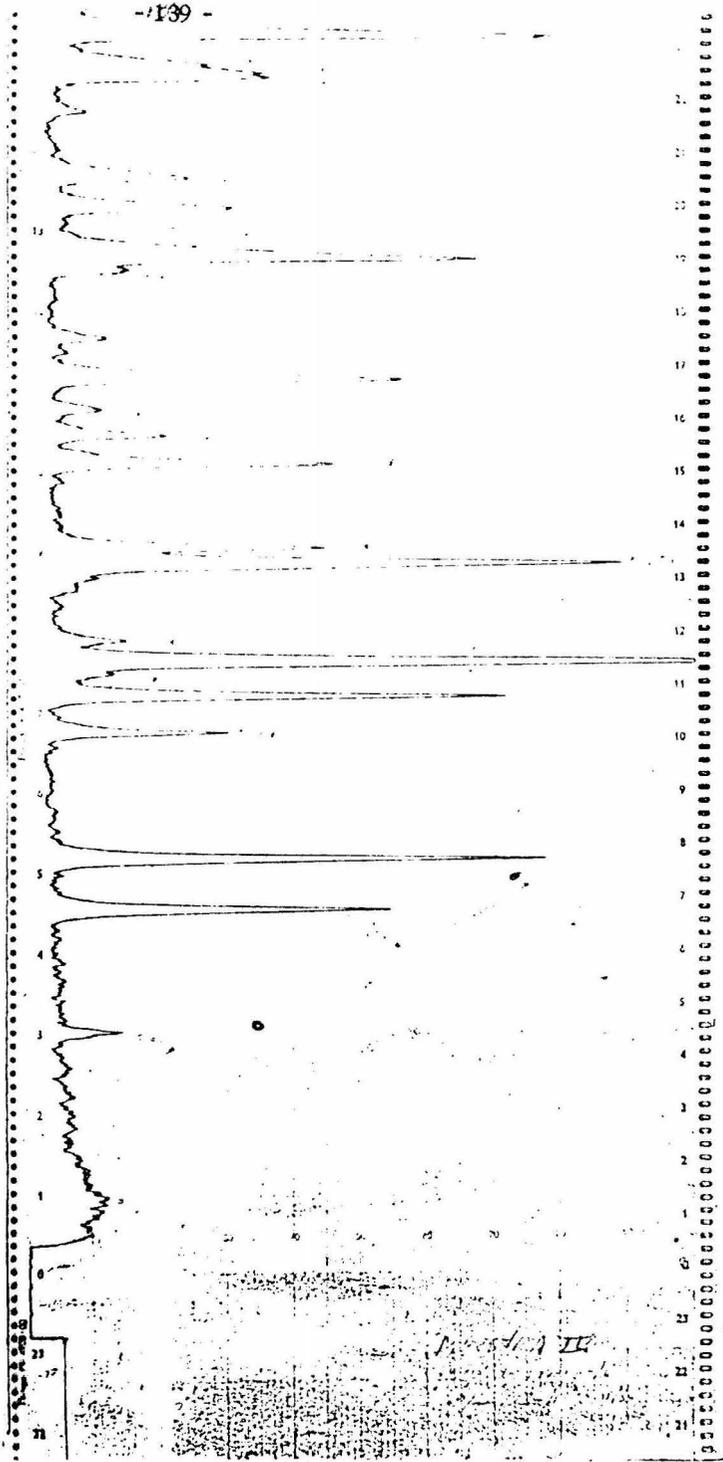
PLATE 15

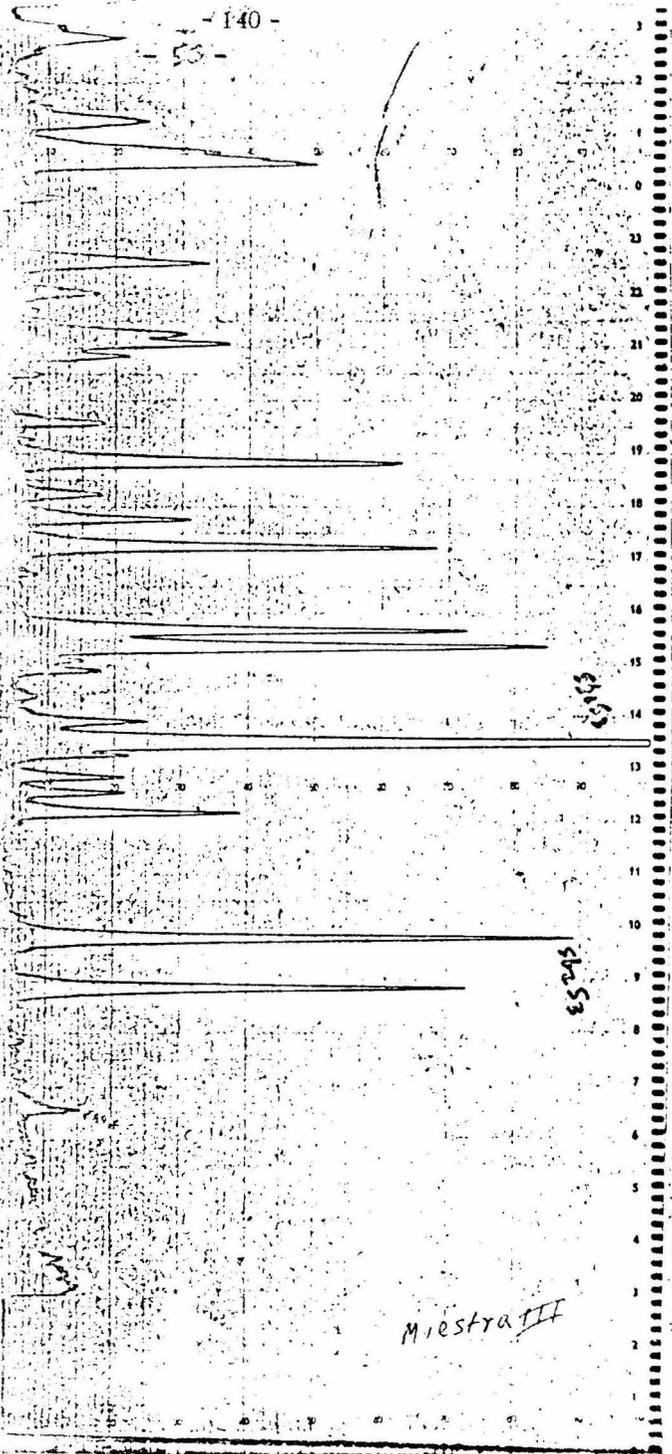
THE SHAW-WALSH CO., PHILADELPHIA, PA. PRINTED IN U.S.A.

THE SHAW-WALSH CO., PHILADELPHIA, PA. PRINTED IN U.S.A.



Muespa II  
 2x10<sup>4</sup>; 4; 0; 1200 m-d  
 10/30 / 10/10; 20  
 Sep. 11

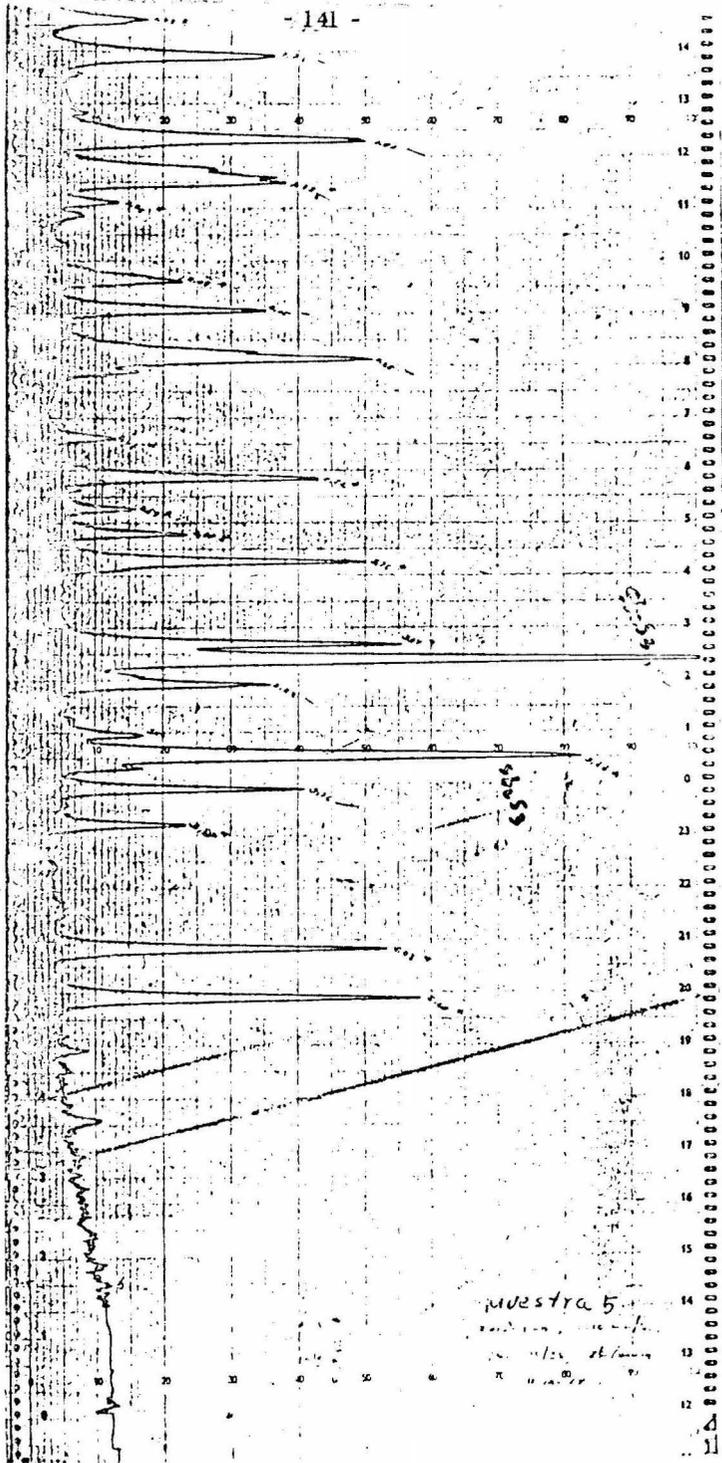




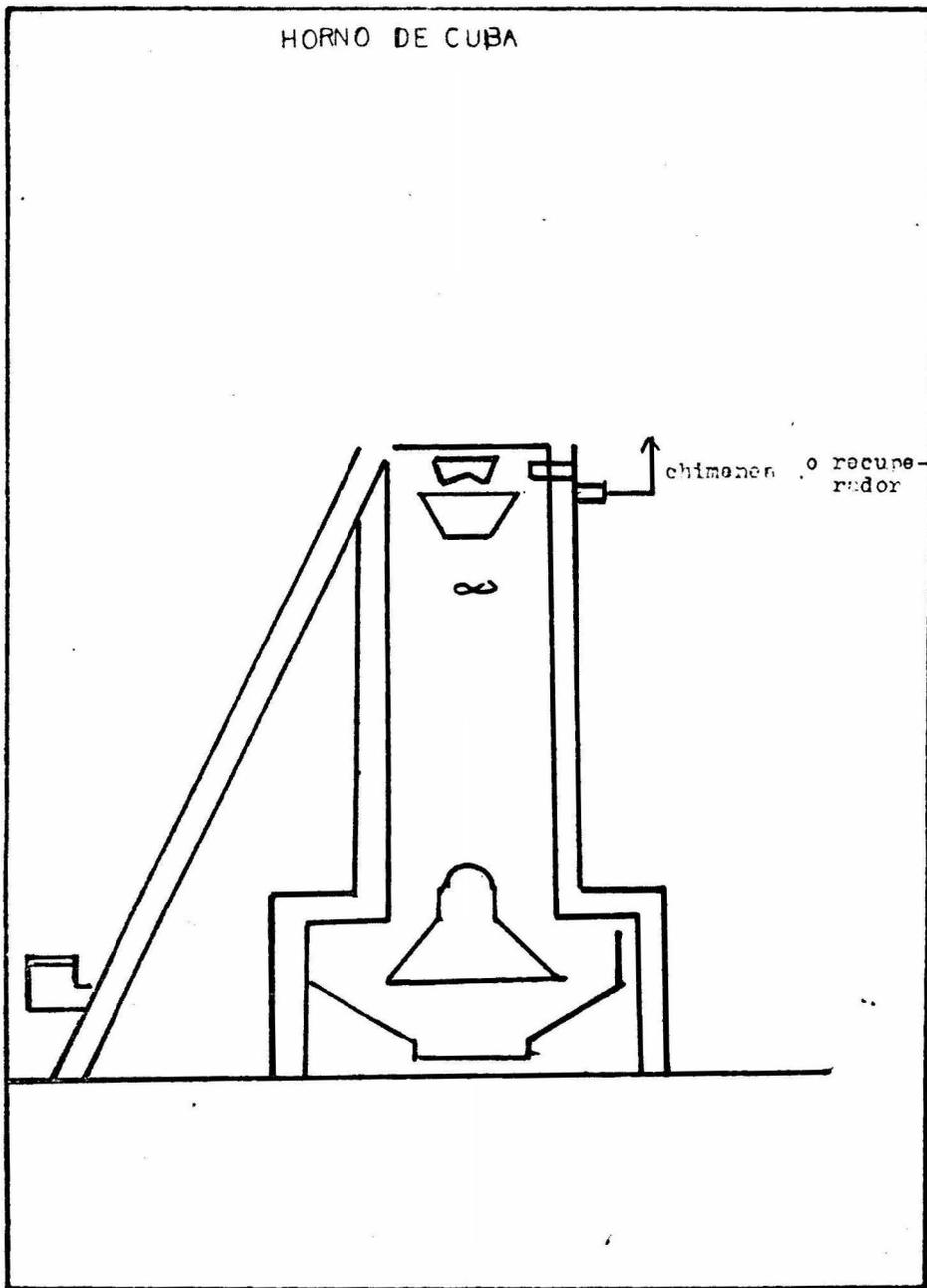
shas

shas

Miestra III

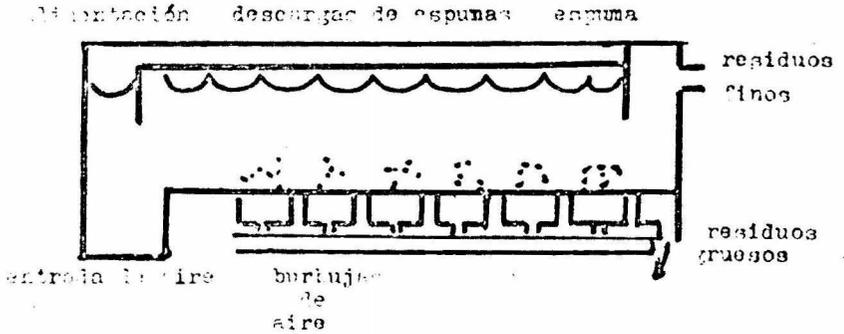


# HORNO DE CUBA

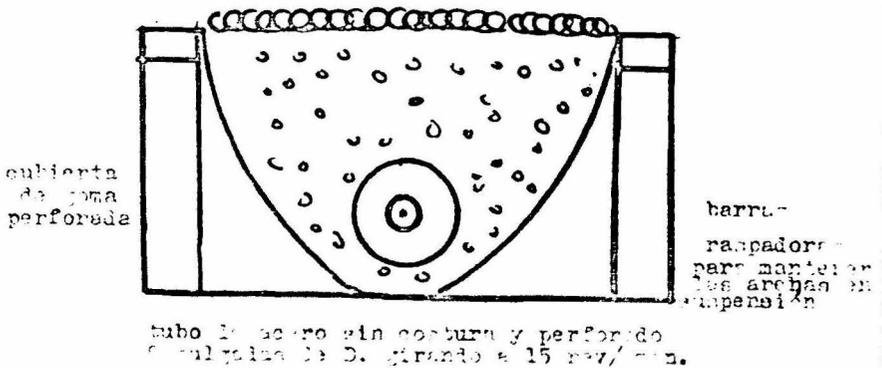


ESQUEMA DE LA SECCION TRANSVERSAL DE LA CUBA DE FLOTACION

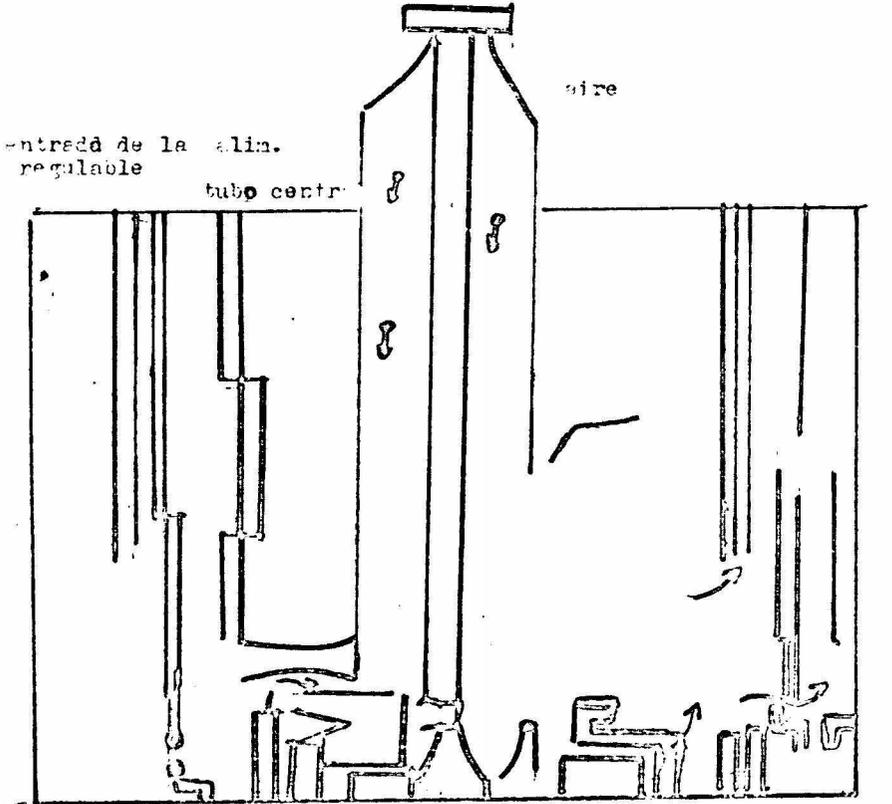
CALIOV



SECCION TRANSVERSAL DE LA CUBA DE FLOTACION  
CALIOV / MAC INTOSH



SECCION ESQUEMATICA DE LA MAQUINA DE MICROSECCIONADO EN FUNCIONAMIENTO



paletas de las pantallas    tubo de alim.    rodete del agitador    orificio para la recirculación    contracorriente

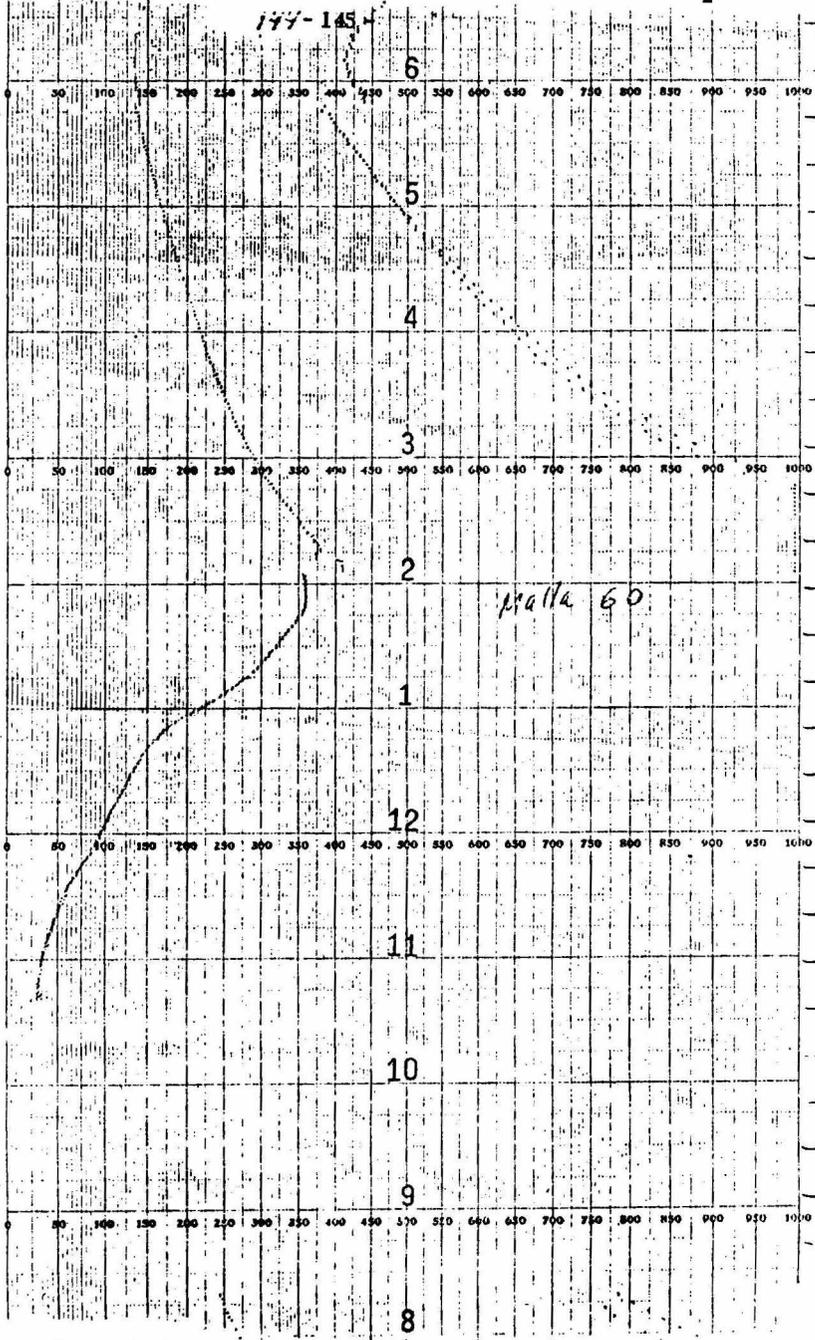
PLATE 15

CHART NO. 3337

PLATE 15

CHART NO. 3337

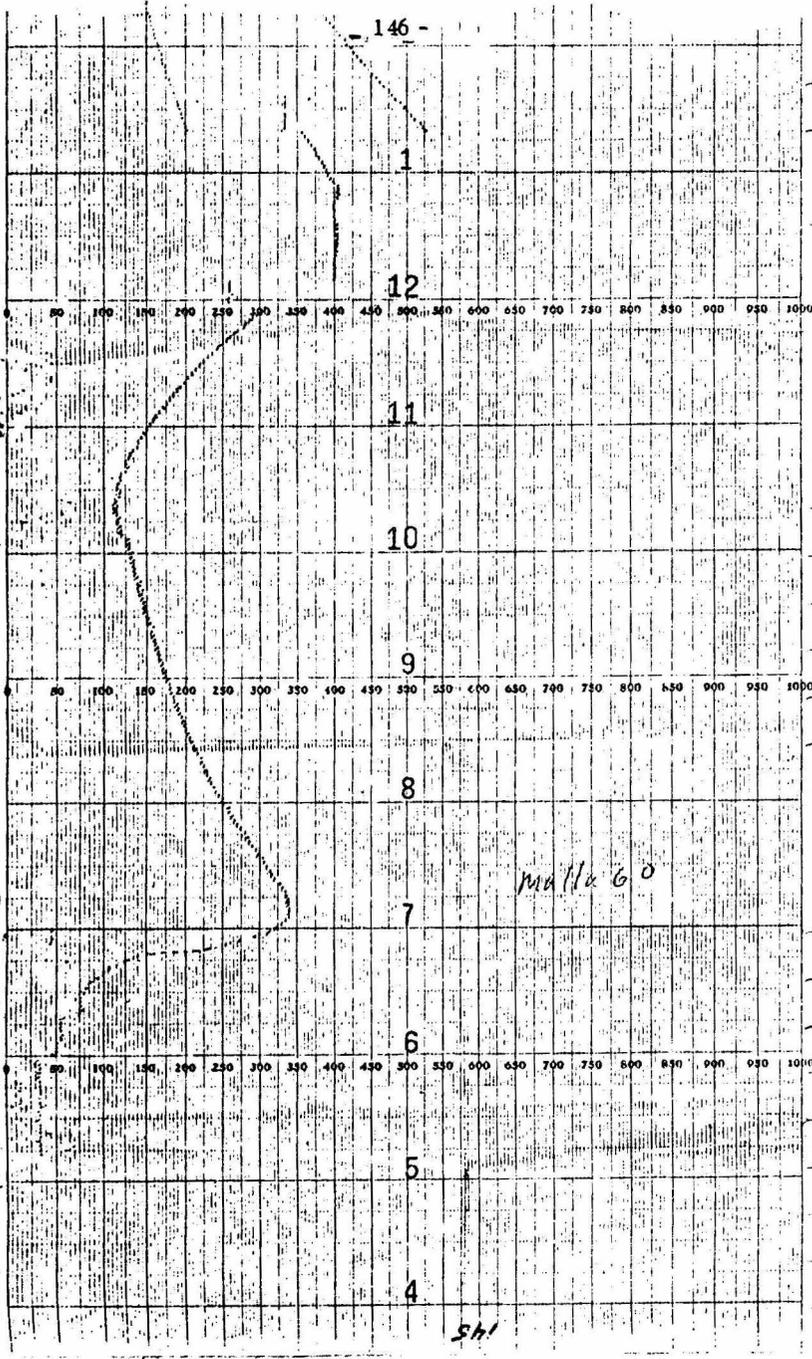
177-145



THE BROWN INSTRUMENT CO. PHILADELPHIA PA. PRINTED IN U.S.A.

THE BROWN INSTRUMENT CO. PHILADELPHIA PA. PRINTED IN U.S.A.

- 146 -



1

12

11

10

9

8

7

6

5

4

Matte 60

SH!

THE BRUSH INSTRUMENT CO., PHILADELPHIA, PA., U.S.A.

THE BRUSH INSTRUMENT CO., PHILADELPHIA, PA., U.S.A.

BIBLIOGRAFIA

1. - MANUAL DE MINERALOGIA

Dana - Hurlbut. Pag. 271-272.

2. - TECNOLOGIA QUIMICA

K-Winnacker/E. Weingaertner. Sulfuros de Antimonio.

3. - QUIMICA GENERAL

Nekrasov. Pag. 295-297. Editorial MIR.

4. - QUIMICA GENERAL

Ignacio Puig. Sección 173.

5. - TRATADO DE QUIMICA INORGANICA

Modesto Bargallo. Antimonio-Azufre.

6. - PRINCIPIOS Y CALCULOS BASICOS DE INGENIERIA QUIMICA

Himmemblau. Pag. 322-328.

7. - CHEMICAL PROCESS PRINCIPLES

Hougen - Watson. Pag. 314-356. Editorial Wiley International.

8. - CINETICA DE REACCIONES QUIMICAS

Stanley M. Walas. Pag. 316-351. Editorial Aguilar.

9. - INTRODUCCION A LA QUIMICA ANALITICA

Douglas A. Skoog. Pag. 441-442. Editorial Reverte.

10. - DICCIONARIO SALVAT

Volumen I

11. - OPERACIONES UNITARIAS

Capítulo Flotación. Brown.

12. - OPERACIONES UNITARIAS

McCabe. Capítulo Trituración-Molienda.

R E V I S T A S

13. - LIVIO CAMBI AND MARIO ELLI (UNIV. MILAN)

Chim. Ind. (Milan)47 (11), 1196-1200 (1965). Ital. c.f.  
Ca 64, 15426c.

14. - LIVIO CAMBI AND MARIO ELLI (UNIV. MILAN)

Chim. Ind. (Milan) 48 (3), 219-23 1966 Ital., c.f. c A  
64, 15426c.

15. - SCHLACK ALLEN F (UNITED STATES DEPT. OF THE ARMY)  
U.S. 3,602, 283 (Cl 149128; CO 6C) 31 AUGUST 1971 APPL. 24  
Nov. 1969, 3 PP.
16. - OSPANOV; KHK: ALIMPEVA, S.D. (KIROV, S.M KASZAKH STATE  
UNIVERSITY URSS 305, 406 (Cl GOln, Colb) 4 Jun. 1971.
17. - DONGES FRICKE Z. ANORG. 253, 2 1945.
18. - GAGLIARDI; PILZ ANAL. CHEM. 136, 344 (1942).
19. - G. MELIN HAND. ANORG. CHEM. 136, SISTEM No. 18  
Antimony, 8th ed., part. B pp 503-524 (1949).
20. - P.P BAIBORODOV USSR 201, 345 (Cl. CO1b) Sept. 8, 1967  
Appl. Nov. 4, 1965.
21. - S.M. ARKHIPOV AND IA SHISHENKOVA  
Prom. Khim. Reaktivov I Oso Bu Chistykh  
Veshchestu, Gos Kom Khim. i nef. Prom. Pri Gosplane  
SSSR Inform. Byul No. 2 31-7-1963.