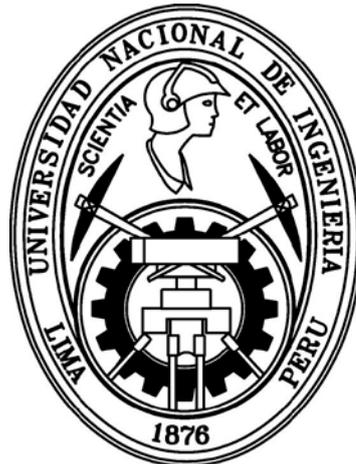


UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA

FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA Y TEXTIL
ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERIA QUIMICA



“OPTIMIZACIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE SELENIO COMERCIAL A PARTIR DE LODOS ANÓDICOS EN UNA EMPRESA MINERA”

TESIS

PARA OPTAR POR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTADO POR:

DIEGO GONZALO ARRIETA BALLON

ASESOR:

ING. TEODARDO CARDENAS MENDOZA

LIMA-PERU

2013

DEDICATORIA

A mis padres, por su infatigable apoyo y por haber sembrado en mí la semilla de la superación; a mi novia, por su apoyo emocional y estímulo.

AGRADECIMIENTO

Al Ingeniero Filiberto Fernández Aguilar Gerente de Refinería Ilo SPCC, por su apoyo incondicional y motivación para realización del presente trabajo; al Ingeniero Luis González Cacho Ex Rector de la Universidad Nacional de Ingeniería, por su orientación y guía, al Ingeniero Teodoro Cárdenas Mendoza como asesor quien con sus conocimientos impartidos durante el desarrollo de este trabajo facilitaron su culminación.

RESUMEN

En la unidad minero-metalúrgica de Southern Peru Copper Corporation (SPCC) el producto principal es el cobre. En la unidad de Refinería de Ilo (Moquegua), obtenemos cátodos de cobre 99,99 % a partir de ánodos de Fundición, cuyo materia prima es el concentrado de cobre. Y es así, que a partir de las impurezas del ánodo de cobre se producen también subproductos como la plata, el oro y el selenio. Esto se lleva a cabo en la Planta de Metales Preciosos.

En la electrorefinación de los ánodos de cobre (99,7 % de Cu) provenientes de fundición como cátodos, se obtiene compuestos que no son lixiviados durante la disolución de los ánodos de cobre que constituyen los lodos anódicos, los cuales contienen metales cuyo potencial es mayor al cobre. Algunos de ellos deseables como Ag, Se, Au, Pd y Pt y otros no deseables como Ni, Pb, As, Sb, Bi y Te. Estos lodos son purificados.

Este lodo anódico purificado lo llamaremos *lodo comercial* ⁽¹⁾ el cual contiene 15% de Selenio en promedio y es la materia prima para la Planta de Metales Preciosos, el cual es cargado en bandejas metálicas perforadas que permiten una calcinación homogénea, debido a la mejor fluidez de los gases. Todo ello con el fin de remover el Selenio del lodo comercial y obtener un lodo deselenizado con menos de 1% de selenio.

El sistema de calentamiento del reactor se basa en resistencias (tiristores) que mediante un sistema de PLC permite que el reactor alcance los 500°C y los mantenga. Durante la calcinación de los lodos, el selenio se gasifica y reacciona con el oxígeno y el aire para formar SeO_2 . El Se es recuperado con una ley promedio de 99.7% en los tanques por precipitación con SO_2 en la que el SeO_2 es reducido a selenio elemental.

El presente trabajo busca la reducción del consumo energético y reactivos, los cuales son relativamente costosos, mediante la manipulación de aspectos operativos basados en fundamentos cinéticos, sin afectar e incluso mejorando nuestro estándar de calidad que es el % de Selenio en el lodo deselenizado, el cual producirá una serie de beneficios económicos como la optimización de la producción de Selenio comercial de 99,7% de pureza y beneficios ambientales en el subsiguiente etapa de fusión termoquímica del lodo deselenizado para la obtención de doré.

¹ *lodo comercial*: lodo anódico decoperizado, el cual es la materia prima para el reactor de selenio WENMEC.

INDICE

	Página
Dedicatoria	2
Agradecimientos	3
Resumen	4
Índice	6
Índice de Cuadros	8
Índice de Ilustraciones	10
Índice de Abreviaturas	12
CAPITULO I	
1. INTRODUCCION	
1.1 Antecedentes generales	14
1.2 Justificación del Trabajo de Tesis	18
1.3 Objetivos del trabajo de tesis	19
1.3.1 Objetivo General	19
1.3.2 Objetivos Específicos	19
1.4 Hipótesis del trabajo	20
CAPITULO II	
2. MARCO TEORICO	
2.1. Balance de Materia	21
2.2. Balance de Energía	32
2.3. Reacciones Fluido-Sólido No Catalíticas	43
2.3.1 Modelos Fluido-Sólido No Catalíticos	45
2.3.2 Selección del Modelo Cinético de acuerdo a las características del proceso en Reactor Wenmec	48
2.3.3. Desarrollo de la cinética química para el modelo del núcleo sin reaccionar	51

2.3.3.1. Determinación de la curva de modelamiento con control por Reacción Química	53
2.3.3.2. Determinación de la curva de modelamiento por Control por Difusión	56
2.3.4. Determinación de la curva experimental y las velocidades de reacción en el tiempo	62
2.3.5 Solución y verificación de los modelos cinéticos	66
 CAPITULO III	
3. ASPECTOS OPERACIONALES	
3.1. Descripción y variables del proceso	76
3.2. Factores que influyen en la calidad del lodo deselenizado	84
3.3. Mejoras realizadas al proceso	86
3.4. Modificación de la curva de dosificación de reactivos	91
 CAPITULO IV	
4. DESARROLLO DE LA OPTIMIZACION	
4.1. Introducción al tema	93
4.2. Coste asociado a los procesos	95
4.3. Impacto de la calidad del lodo deselenizado en la fusión termoquímica en el Horno Copela y mayor producción de Selenio	96
4.4. Función Objetivo y resultados	99
 CAPITULO V	
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	
5.1 Conclusiones	105
5.2 Restricciones	108
5.3 Recomendaciones	109
 Bibliografía	 110
Apéndices	112

Índice de Cuadros

		Página
Tabla 2-1	Análisis químicos del lodo comercial -60-2012	22
Tabla 2-2	Análisis químicos del lodo deselenizado-60-2012	23
Tabla 2-3	Ingreso de gases acumulado durante el batch-60-2012	23
Tabla 2-4	Composición en masa del batch-60-2012	24
Tabla 2-5	Cuadro de Ingresos y salidas por elementos	26
Tabla 2-6	Composición lodo comercial del lote-60-2012	28
Tabla 2-7	Composición lodo deselenizado del lote-60-2012	28
Tabla 2-8	Datos para el cálculo de la capacidad calorífica promedio del lodo comercial	33
Tabla 2-9	Datos para el cálculo de la capacidad calorífica Promedio del lodo deselenizado	34
Tabla 2-10	Tabla para el cálculo de la capacidad calorífica promedio de los gases que ingresan al sistema a presión de constante	35
Tabla 2-11	Datos para el cálculo de la capacidad calorífica promedio de los gases reactantes a presión de constante	36
Tabla 2-12	Datos para el cálculo de la capacidad calorífica promedio del gas producto a presión de constante	38
Tabla 2-13	Entalpías de formación estándar para los compuestos involucrados en la reacción (i)	40
Tabla 2-14	Entalpías de entalpia de reacción estándar para compuestos involucrados en la reacción (ii)	41
Tabla 2-15	Datos de energía libre de Gibbs de formación estándar Para los compuestos involucrados en la reacción (i)	42
Tabla 2-16	Datos de energía libre de Gibbs de formación estándar para los compuestos involucrados en la reacción (ii)	43

Tabla 2-17	Cantidad de selenio precipitado, selenio soluble y respectiva conversión en el tiempo.	63
Tabla 2-18	Cambio en el número de moles y concentración en el tiempo para la determinación de las velocidades de reactor	65
Tabla 2-19	Comparativo entre el modelo experimental y modelo por reacción química	69
Tabla 2-20	Constantes de fuerza de gases determinadas a partir de datos de viscosidad y radios de separación molecular	72
Tabla 2-21	Volúmenes atómicos y moleculares de algunos compuestos	73
Tabla 2-22	Comparativo entre el modelo experimental y modelo por control difusional	75
Tabla 3-1	Ensayes de prueba de Lodo Comercial con distintas presiones de proceso	89
Tabla 3-2	Ensayes de prueba de Lodo Deselenizado con distintas presiones de proceso	89
Tabla 4-1	Principales costos de la planta de responsabilidad de operaciones en el año 2009	98
Tabla 4-2	Selenio comercial seco producido mensual, índice de consumo de SO ₂ , Selenio soluble perdido en despachos de solución SAT (kg), diferencia de la pérdida de selenio soluble respecto a la pérdida promedio (kg) y la producción comercial seco optimizado	100
Tabla 4-3	Dependencia entre la cantidad mensual de Selenio en el lodo deselenizado, el tiempo de ciclo acumulado mensual y el consumo mensual de diesel D-2	103

Índice de Ilustraciones

	Página
Figura 1-1 Diagrama de flujo general del proceso en Refinería de Cobre Ilo	15
Figura 1-2 Porcentaje de Selenio en el lodo deselenizado del año 2009-2012	17
Figura 2-1 Esquema del balance de material global	22
Figura 2-2 Esquema del balance de energía	31
Figura 2-3 Diferentes tipos de comportamiento de partículas sólidas reactivas	44
Figura 2-4 Esquema del modelo de la conversión progresiva	46
Figura 2-5 Esquema del modelo del núcleo sin reaccionar	46
Figura 2-6 a) Bandejas mostrando los gases entrantes (reactantes) y salientes (productos) b) Sección la bandeja mostrando la variación de la dirección z	49
Figura 2-7 Esquematación de una partícula ya reaccionada, solo la superficie superior de la mezcla Ag_2Se /otros está expuesta al atmósfera de gases reactantes entrantes $\text{SO}_2\text{-O}_2\text{-N}_2$	50
Figura 2-8 Representación de una partícula esférica para el modelo del núcleo sin reaccionar con control por reacción química	51
Figura 2-9 Representación de una partícula esférica para el modelo del núcleo sin reaccionar con control por reacción química	53
Figura 2-10 Representación de una partícula esférica de reactivo en la que la difusión a través de la capa de producto es la etapa controlante	56
Figura 2-11 Gráfica experimental de la conversión (X) en función del tiempo t en horas	64
Figura 2-12 Velocidad de consumo de Ag_2Se vs tiempo en horas	66

Figura 2-13	Comparativo entre la curva experimental y el modelo por reacción química	69
Figura 2-14	Función de choque para la difusión	74
Figura 2-15	Comparativo entre la curva experimental y el modelo por control de difusional	75
Figura 3-1	Potencial de los distintos elementos involucrados en la refinación electrolítica	77
Figura 3-2	Componentes internos reactor de selenio	81
Figura 3-3	Bandejas perforadas cargadas con lodo comercial	81
Figura 3-4	Esquema del proceso de deselenizado y obtención de Selenio	84
Figura 3-5	Bandeja perforada con orificios limpios	85
Figura 3-6	Esquema del lecho con los gases reactantes y productos	86
Figura 3-7	Bandejas con soportes más cortos para aumento de producción por lote	88
Figura 3-8	Curva de adición de gases o reactivos al reactor	90
Figura 4-1	Principales costos de la planta de responsabilidad de operaciones en el año 2009	95
Figura 4-2	Reducción del doré en el escoria del año 2012	96
Figura 4-3	Selenio comercial seco producido mensualmente vs Índice de consumo de SO ₂ en (kg de SO ₂ /kg de Selenio seco)	101
Figura 4-4	Tiempo de ciclo copela mensual acumulado (h) vs cantidad mensual de selenio acumulado en el lodo deselenizado (kg)	104

Índice de Abreviaturas

ΔE	=	Acumulación de energía para el batch-60-2012
m_e	=	Masa de los gases reactantes que ingresan al sistema
h_e	=	Entalpía específica de los compuestos que ingresan del sistema
m_s	=	Masa de los compuestos reactantes que salen del sistema
h_s	=	Entalpía específica de los compuestos que salen del sistema
Q	=	Calor transferido fuera de la frontera del sistema
W	=	Trabajo realizado al sistema
ΔE_p	=	Cambio en la energía potencial
ΔE_k	=	Cambio en la energía potencial
C_p	=	Capacidad calorífica a presión constante
ΔH_f°	=	Entalpía de formación estándar
ΔH_{rxn}°	=	Entalpía de reacción en condiciones estándar
ΔH_{rxn}	=	Entalpía de reacción
ΔG_f°	=	Energía libre de Gibbs de formación estándar
ΔG_{rxn}°	=	Energía libre de Gibbs de reacción en condiciones estándar
P_A	=	Presión parcial del SO ₂
P_x^ε	=	Presión parcial del compuesto "x" en el equilibrio
R	=	Constante universal de los gases ideales
y_i	=	Fracción molar del componente "i" en los gases
ρ_b	=	Es la concentración molar del sólido B
C_{AG}	=	Concentración de SO ₂ en el seno del fluido
C_{As}	=	Concentración de SO ₂ en la superficie
r_p	=	Radio de la partícula inicial
r_c	=	Radio de la partícula la partícula no reaccionada en el tiempo "t"
k	=	Constante de velocidad de la reacción
b	=	Coefficiente estequiométrico del Ag ₂ Se
X	=	Conversión o fracción de Selenio reaccionada
η_A	=	Rapidez de reacción por área superficial
K_m	=	Coefficiente de transferencia exterior de masa
D_e	=	Difusividad efectiva

τ_0	=	Tiempo necesario para la reacción completa de una partícula
R^2	=	Coefficiente estadístico de correlación polinomial
S	=	sólido
L	=	líquido
G	=	gas
SPCC	:	Southern Peru Copper Corporation
SAT	:	Solución ácida a Toquepala
LC	:	Lodo comercial
LD	:	Lodo deselenizado
PLC	:	Controlador lógico programable (en inglés Programmable Logic Controller)
EDAX	:	Energy Dispersive X-Ray Analysis
IQPF	:	Insumos Químicos y Productos Fiscalizados

CAPITULO I

INTRODUCCION

1.1 ANTECEDENTES:

En la refinería de Southern Peru Copper Corporation se realiza electrorefinación de los ánodos de cobre (99.7 % de Cu) provenientes de fundición como cátodos. Fue construida en 1975 por Minero Perú S.A. con una capacidad anual original de 150,000 TM, adquirida por SPCC en Junio de 1994, donde se logra una capacidad de 270,000 TM/año, posteriormente es comprada por el grupo México en Noviembre de 1999.

Se cuenta con dos naves, donde se distribuyen 926 celdas de concreto polimérico que producen cátodos comerciales de 99.99 % de cobre (grado "A"), también se encuentran 52 celdas para producir láminas de arranque una primera liberadora de 16 celdas y una segunda liberadora de 24 celdas, haciendo un total de 978 celdas. El otro producto de este proceso son compuestos que no son lixiviados durante la disolución de los ánodos de cobre que constituyen los lodos anódicos, los cuales contienen metales cuyo potencial es mayor al cobre. Algunos de ellos deseables como Ag, Se, Au, Pd y Pt y otros no deseables como Ni, Pb, As, Sb, Bi y Te. A este lodo se le extrae impurezas como el cobre, mediante lixiviación sulfúrica a 80°C con inyección de aire, ácido decoperizado y vapor de agua. Así se obtiene un lodo con menos de 1.5 % de cobre. Este lodo purificado lo llamamos lodo comercial, el cual contiene 15% de Selenio en promedio y es la materia prima para la Planta de Metales Preciosos.

En el año 1984 inicia sus operaciones la planta de tostación sulfúrica de lodos anódicos. También se coloca en operación el horno estacionario, seguido 07 celdas Thum. En el año 1989 la refinería aumenta nuevamente su capacidad a 180000 TM/Año, al generarse mayor cantidad de lodo anódico se amplió a 14 y posteriormente a la 15 celdas THUM en el año 1995. Nuevamente en el año 1996 la Refinería de cobre aumenta su capacidad anual a 195000 TM.

En el año 1997 inicia operaciones el reactor tostador-deselenizador Wenmec de fabricación Finlandesa diseñado, montado y puesto en operación por la empresa Outokumpu. La adquisición fue fundamentalmente realizada con fines ambientales. En el mismo año se aumentó a 20 celdas Thum y en el año 2000 aumentó la capacidad anual de la Refinería de Cobre a 280000 TM; en esa medida también incrementa la producción anual de Lodo Comercial hasta 370 000 Kg secos. El mismo que supera la capacidad de tratamiento del Reactor, lo cual constituyó un serio reto planteándose cada vez, la necesidad de incrementar la producción, teniendo la única alternativa en el manejo del número de bandejas, modificando la distancia entre ellas, es decir disminuyendo la altura del soporte de la bandeja. La otra alternativa, por la línea de la inversión para un nuevo Reactor de mayor capacidad, se nos cerró de plano y con el pedido de ofrecer en venta la producción del LC.

El número de bandejas fueron aumentando sucesivamente de 8 a 9, luego a 10, 11, 12 y 13, tope final por la altura interna del Reactor que cobija dichas bandejas, llegando al 180% de su capacidad, que permite el carguío con el montacargas de tres toneladas y mantener buena circulación de gases como son: el SO₂, O₂ y aire y homogenización con el ventilador del reactor. Algunos años atrás, se intentó colocar 14 bandejas en el reactor para lo cual se redujo el tamaño de las bases de la bandeja. Al no resultar esa configuración, por problemas de junta entre bandejas y dificultades en las maniobras con el montacargas se retornó a 13 bandejas por batch.

A lo largo de la vida útil de las bandejas, las bandejas tienden a pandearse y se juntan con la carga de la bandeja inferior, no pudiendo los gases fluir por esa zona y produciendo un mal deselenizado, el cual se mide como % de Selenio en el *lodo deselenizado* ⁽²⁾ y es nuestro parámetro de calidad para el proceso del reactor. Sin embargo, el pandeo o deformación de las bandejas no es el único factor que hace que las bandejas se junten entre sí. También influye la pericia del operador para cargar y nivelar el lodo comercial en las bandejas. Asimismo, mantener una presión de vacío adecuado y bandejas limpias son claves también para obtener un buen deselenizado.

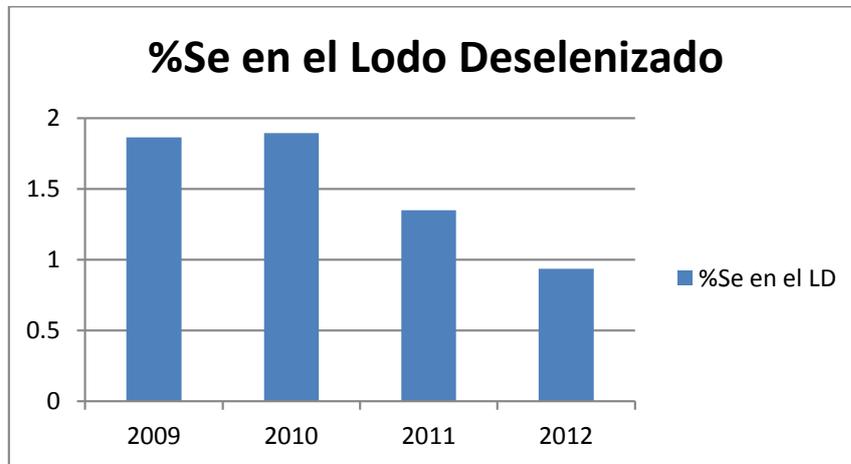


Figura 1-2: Porcentaje de Selenio en el lodo deselenizado del año 2009 al 2012

Los productos de reactor, como son: Selenio Comercial y Lodo Deselenizado mantienen la calidad de los mismos como se observa en el cuadro anterior, gracias a la implantación del Sistema Integrado de Gestión, sensibilización y cada vez mayor identificación del personal con los procesos y asumiendo los retos a esta Planta en las diferentes etapas como son: La calcinación del lodo comercial en el Reactor, fusión y producción de ánodos doré en el Horno Copela tipo Convertidor con basculamiento, producción de cristales en las Celdas Electrolíticas tipo Thum y fusión en el Horno de Inducción para obtener el producto final que son las granallas de plata fina con 99.996 %.

La continuidad operativa permite un tratamiento mínimo de 19 batch al mes, pero con la atención oportuna del mantenimiento de las bombas, eyector y ductos del Reactor podemos llegar a normalizar a 20 batch, excepcionalmente llegar a 22 considerado como un record mensual del mismo.

² *lodo deselenizado*: lodo comercial al cual se le ha extraído la mayoría del selenio y la humedad, luego del proceso de calcinación en el reactor WENMEC

1.2 JUSTIFICACION DEL ESTUDIO:

Desde hace ya muchos años, se ha implementado una serie de mejoras al proceso de deselenizado en el Reactor, como el uso de bandejas de plancha metálica perforada, el recorte de la altura de las bandejas para procesar mayor cantidad de lodo comercial por batch, entre otras. Sin embargo, actualmente no existe un claro manejo de las composiciones a nivel de compuestos, de los balances de materia y energía ni de la cinética de las múltiples reacciones que se llevan a cabo dentro del reactor, así como de los fenómenos de transferencia de masa y calor que afectan al proceso. También se desconocen otras variables como el espesor del lecho, el área de transferencia para las distintas reacciones, la difusividad, las presiones parciales de reactantes y productos, la entalpía de la reacción, entre otros.

Hasta el momento no se podido realizar un modelamiento cinético adecuado de la reacción principal deselenizadora. Esto debido a la dificultad de adquisición de datos, sin afectar la calidad del proceso, por la temperatura a la que trabaja el reactor.

También son factores muy importantes considerados en el presente estudio, los momentos y flujos durante el ciclo en los que se dosifica los gases reactantes como el aire, oxígeno y anhídrido sulfuroso, los mismos que se reflejan en la curva de adición de gases. De ello va a depender el tiempo total de calcinación, consumo de anhídrido sulfuroso y energía consumida por los calefactores, buscando la reducción de los mismos. Esto a su vez influye en el avance de las distintas reacciones.

Así también, se busca reducir el porcentaje final de selenio en el lodo deselenizado que es el parámetro de calidad, minimizando el coste del proceso pirometalúrgico subsiguiente para la obtención de doré, con el fin lograr una optimización del proceso global de obtención de plata, oro y selenio. Todo ello justifica el presente estudio de optimización.

1.3 OBJETIVOS DEL TRABAJO DE TESIS:

1.3.1 OBJETIVO GENERAL

- Maximizar la producción de lodo deselenizado y selenio bajo los estándares de calidad, utilizando la menor cantidad de reactivos y consumo de energía. Con ello, optimizar también el proceso de fusión termoquímica en el Horno Copela.

1.3.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS:

- Maximizar la producción de selenio mediante la reducción de la pérdida de éste elemento en el lodo deselenizado y la correcta precipitación de selenio soluble. Como consecuencia, reducir el consumo de combustible en el proceso pirometalúrgico subsiguiente para eliminar el elemento selenio del doré.
- Reducir el consumo de reactivos, como el anhídrido sulfuroso por un aprovechamiento más efectivo de éste en la reacción y la precipitación, mediante un mejor conocimiento de la cinética de las reacciones y los mecanismos de transferencia.
- Reducir el consumo energético mediante un mejor aprovechamiento de la entalpía de las reacciones, ajustando la curva de adición de reactivos.

1.4 HIPÓTESIS DEL TRABAJO

La hipótesis del presente trabajo plantea que mediante el conocimiento de la termodinámica, la cinética de las reacciones y los controles operativos involucrados en el proceso de deselenizado en el Reactor, se puede reducir la pérdida de selenio soluble en los despachos de solución SAT⁽³⁾ mediante el manejo adecuado de la precipitación de selenio con anhídrido sulfuroso con el fin optimizar la producción de selenio. Así también, minimizar la pérdida de selenio en el lodo deselenizado mediante la reducción del porcentaje de selenio en el lodo deselenizado a menos de 1%. Con ello, se reducirá el tiempo de ciclo en el proceso de fusión termoquímica del lodo deselenizado en el horno copela para la obtención de doré, reduciéndose el consumo de diesel, aparte de beneficios ambientales al evitarse la emanación de dióxido de selenio ambiente.

³ SAT: solución ácida a Toquepala, la cual se utiliza por su contenido de H₂SO₄ en procesos de lixiviación y posterior extracción con solventes y deposición LESDE

CAPITULO II MARCO TEORICO

2.1 BALANCE DE MATERIA:

Es importante indicar que este es un proceso por lotes con reacción química con corrientes de gases que ingresan y salen del sistema. Se aplica un balance entre el instante inicial y de fin de la calcinación, tomando como base de tiempo 29 horas y cuyos términos tendrán unidades de kilogramos.

2.1.1 Balance de materia global

$$A + S + X + C = D + G$$

Donde:

C: Lodo Comercial (L.C.) en kg

A: Aire en kg

S: Dióxido de Azufre (SO₂) en kg

O: Oxígeno en kg

D: Lodo Deselenizado (L.D.) en kg

G: Gases evacuados en kg

La figura 2.1 presenta el esquema del balance de materia global, definiendo los materiales de ingreso y de salida.

⁴ *tostación oxi-sulfatante*: sometimiento de un sólido a calentamiento y a una fase gaseosa de oxígeno y anhídrido sulfuroso, con el fin de obtener la transformación química del sólido a la forma de sulfato.

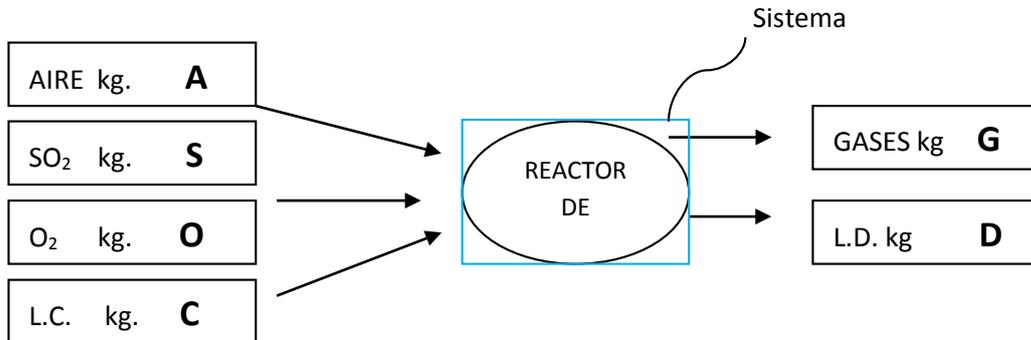


Figura 2-1: Esquema del balance de materia global

En la tabla 2-1 se presentan los análisis de la composición del lodo comercial-60-2012 y el lodo deselenizado-60-2012 que se realizan en laboratorio.

Tabla 2-1: Análisis químico del lodo comercial -60-2012 [14]

Lodo comercial	
Ca %	0,838
Ba %	4,732
Al ₂ O ₃ %	1,098
H ₂ SO ₄ %	1,300
SiO ₂ %	9,500
Cu %	1,746
Ag %	32,266
Au %	0,0617
Se %	14,463
Ni %	0,042
Pb %	10,473
Fe %	0,102
Bi %	4,590
As %	1,641
Sb %	1,665
Te %	0,390
S %	5,170
Cl %	1,080

Tabla 2-2: Análisis químico del lodo deselenizado-60-2012 [14]

Lodo deselenizado	
Ni %	0,021
Cu %	1,918
Ag %	33,600
Au %	0,082
Se %	0,663
Pb %	9,766
Bi %	5,040
As %	1,695
Sb %	0,117
Te %	0,403

Los valores de los análisis de laboratorio del batch-60-2012 de lodo comercial y lodo deselenizado de las tablas 2-1 y 2-2 se toman como porcentajes de composición en masa, para su uso con fines de cálculo en los balances parciales. Los ensayos para lodo comercial fueron realizados en seco.

En la tabla 2-3 se muestra los volúmenes de gases acumulados en el batch-60-2012 ingresados al reactor durante el ciclo de calcinación. A partir de sus respectivas densidades, se calcula la masa de ellos con fines de cálculo para el balance total de materia.

Tabla 2-3: Ingreso de gas acumulado durante el batch-60-2012

Elemento	m ³	ρ (kg/m ³)	masa (kg)	Oxígeno (kg)	Azufre (kg)
X (O ₂)	134,0	1,4	191,6	191,6	
S(SO ₂)	291,3	2,3	659,5		
S	145,8	2,3	330,1		330,1
O	145,5	2,3	329,4	329,4	
Aire	750,0	1,3	960,0		
O ₂	157,5	1,3	223,6	223,6	
N ₂	592,5	1,3	736,4		
			Total	744,7	330,1

A partir de los valores de los ensayos de las tablas 2-1 y 2-2 multiplicado por las masas del lodo comercial y lodo deselenizado-60-2012 se obtienen sus composiciones en masa.

Tabla 2-4: Composición en masa del batch-60-2012

Elemento	Carga (kg)		1 649	1 534
	% entrada	% salida	Entrada (kg)	Salida (kg)
Ag	32,3	33,6	532,1	515,7
Au	0,06	0,1	1,0	1,3
Cu	1,7	1,9	28,8	29,4
Se	14,5	0,7	238,5	10,2
Ni	0,04	0,0	0,7	0,3
Pb	10,5	9,8	172,7	149,8
Fe	0,1	0,1	1,7	1,4
Bi	4,6	5,0	75,7	77,3
As	1,6	1,7	27,1	26,0
Sb	1,7	0,1	27,5	1,8
Te	0,4	0,4	6,4	6,2
Ca	0,8	0,9	13,8	13,8
S	5,2	9,7	85,3	148,8
Ba	4,7	5,1	78,0	78,0
SiO ₂	9,5	10,2	156,7	156,7
Al ₂ O ₃	1,1	1,2	18,1	18,1
H ₂ SO ₄	1,3	0,0	21,4	0,0
H ₂ O	10,9	0,0	201,0	0,0
O	9,2	17,1	152,1	262,7
H	0,0	0,0	0,7	0,6
Otros	0,7	2,4	10,9	36,0
Total	100,0	100,0	1649,0	1534,1

A partir de los datos de las tablas 2-3 y 2-4 se presenta el balance de materia global y se obtiene:

$$\begin{aligned} \text{Ingreso} &= \text{Salida} \\ A + S + X + C &= D + G \\ G &= 1926,1 \text{ kg} \end{aligned}$$

Este valor representa la masa total de los gases evacuados durante las 29 horas de calcinación, tanto productos como el dióxido de selenio, como gases no reaccionados como el nitrógeno del aire.

2.1.2 Balance de materia parcial

Los balances de materia parciales tienen como fin determinar las composiciones en porcentaje de los gases evacuados o de salida del reactor. Las tablas 2-1, 2-2 y 2-3 proporcionan los datos necesarios para obtener las composiciones en masa de los elementos en el entrada y salida del sistema:

Donde:

- a_m = Fracción en masa del elemento "m" en el aire acumulado, kg/kg
- s_m = Fracción en masa del elemento "m" en el dióxido de azufre acumulado kg/kg
- x_m = Fracción en masa del elemento "m" en el oxígeno acumulado, kg/kg
- c_m = Fracción en masa del elemento "m" en el lodo comercial, kg/kg
- g_m = Fracción en masa del elemento "m" en los gases evacuados acumulado, kg/kg
- d_m = Fracción en masa del elemento "m" en el lodo deselenizado, kg/kg

Tabla 2-5: Cuadro de Ingresos y salidas por elementos:

Elementos	Ingreso				Salida	
	Aire (A)	SO ₂ (S)	O ₂ (X)	L.C. (C)	Gas (G)	L.D. (D)
Ag				C C _{Ag}		D d _{Ag}
Au				C C _{Au}		D d _{Au}
Cu				C C _{Cu}		D d _{Cu}
Se				C C _{Se}	G g _{Se}	D d _{Se}
Pb				C C _{Pb}		D d _{Pb}
Bi				C C _{Bi}	G g _{Bi}	D d _{Bi}
As				C C _{As}	G g _{As}	D d _{As}
Sb				C C _{Sb}	G g _{Sb}	D d _{Sb}
Te				C C _{Te}	G g _{Te}	D d _{Te}
S		S s _S		C C _S	G g _S	D d _S
Si				C C _{Si}		D d _{Si}
O	2.A a _O	2.S s _O	2.XX _O	C C _O	G g _O	D d _O
Al				C C _{Al}		H d _{Al}
Cl				C C _{Cl}	G g _{Cl}	
H	A a _H			C C _H	G g _H	D d _H
N	2A a _N			C C _N	G g _N	
Otros	A a _{Ot}	S s _{Ot}	X X _{Ot}	C C _{Ot}	G g _{Ot}	D d _{Ot}

A continuación se detalla el sistema de ecuaciones del balance de materia parcial:

$$C \cdot C_{Ag} = D \cdot d_{Ag}$$

$$C \cdot C_{Au} = D \cdot d_{Au}$$

$$C \cdot C_{Cu} = D \cdot d_{Cu}$$

$$C \cdot C_{Se} = D \cdot d_{Se} + G \cdot g_{Se}$$

$$C \cdot C_{Pb} = D \cdot d_{Pb}$$

$$C \cdot C_{Bi} = D \cdot d_{Bi} + G \cdot g_{Bi}$$

$$C \cdot C_{As} = D \cdot d_{As} + G \cdot g_{As}$$

$$C \cdot C_{Sb} = D \cdot d_{Sb} + G \cdot g_{Sb}$$

$$C \cdot C_{Te} = D \cdot d_{Te} + G \cdot g_{Te}$$

$$S \cdot s_s + C \cdot C_s = D \cdot d_s + G \cdot g_s$$

$$C.c_{Si} = D.d_{Si}$$

$$2A.a_o + 2.S.s_o + 2C.c_o + 2X.x_o = D.d_o + G.g_o$$

$$C.c_{Al} = D.d_{Al}$$

$$C.c_{Cl} = G.g_{Cl}$$

$$C.c_H = D.d_H + G.g_H$$

$$2A.a_N + C.c_N = G.g_N$$

$$A.a_{ot} + S.s_{ot} + X.x_{ot} + C.c_{ot} = D.d_{ot} + G.g_{ot}$$

Al ocurrir una tostación sulfatizante donde algunos elementos sufren cambio químico, se conoce que los metales no volatilizan, así que sus cantidades tanto en la entrada de lodo húmedo como en la salida de lodo deselenizado son las mismas, su balance es inmediato. Para el caso del Bi, As, Te, As, ocurre una leve volatilización de éstos pero no se los toma en cuenta.

$$C.c_{Se} = D.d_{Se} + G.g_{Se}$$

$$S.s_s + C.c_s = D.d_s + G.g_s$$

$$2A.a_o + 2.S.s_o + 2C.c_o + 2X.x_o = D.d_o + G.g_o$$

Por las razones mencionadas anteriormente el sistema queda definido y reducido a tres ecuaciones de balance por componentes con tres incógnitas: g_{Se} , g_s y g_o . Ello implica que los grados de libertad del sistema son iguales a cero. No se consideran las reacciones químicas. A partir de las tablas 2-1, 2-2, 2-3 y 2-4 y reemplazando en las ecuaciones se tiene:

Balance de Selenio:

$$C.c_{Se} = D.d_{Se} + G.g_{Se}$$

$$g_{Se} = 0,1185$$

Balance de Azufre:

$$C.c_s + S.s_s = G.g_s + D.d_s$$

$$g_s = 0,1218$$

Balance de Oxígeno:

$$2A \cdot a_{O_2} + 2C c_{O_2} + 2X x_{O_2} = G g_{O_2} + D d_{O_2}$$

$$g_{O_2} = 0,328$$

2.1.2 Balance de materia por compuestos:

Tabla 2-6: Composición de lodo comercial del batch 60-2012

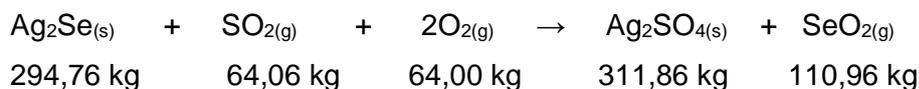
LODO COMERCIAL		
Compuesto	Peso	%
Ag ₂ Se	652,80	39,56
PbSO ₄	252,76	15,32
BaSO ₄	132,61	8,04
Bi ₂ O ₃	84,38	5,11
AgCl	71,94	4,36
As ₂ O ₅	41,51	2,52
Se	55,28	3,35
CaSO ₄	46,94	2,84
H ₃ SbO ₄	42,57	2,58
Cu ₂ Se	21,75	1,32
Cu ₂ Te	21,68	1,31
FeSO ₄	4,57	0,28
AuTe ₂	1,15	0,07
NiSO ₄	1,8	0,11
H ₂ O	201,0	12,18
SiO ₂	156,7	9,49
Al ₂ O ₃	18,1	1,10
Otros	43,47	2,63
Total	1650,0	100,0

Tabla 2-7: Composición de lodo deselenizado del batch 60-2012

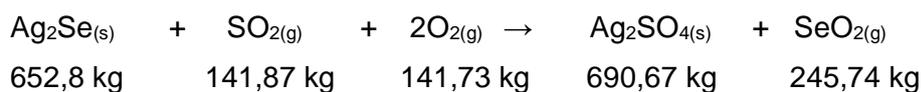
LODO DESELENIZADO		
Compuesto	Peso	%
Ag ₂ SO ₄	626,67	40,85
Ag ₂ Se	38,08	2,48
AgCl	71,94	4,69
BaSO ₄	132,61	8,64
PbSO ₄	219,26	14,29
BiSO ₄	95,08	6,20
As ₂ O ₅	39,88	2,60
H ₃ SbO ₄	2,78	0,18
AuTe ₂	1,42	0,09
CuO	18,44	1,20
Cu ₂ Te	20,71	1,35
CaSO ₄	46,9	3,06
FeSO ₄	3,8	0,25
NiSO ₄	0,8	0,06
SiO ₂	156,7	10,21
Al ₂ O ₃	18,1	1,18
Otros	40,78	2,66
Total	1534,00	100,00

- Azufre transferido al lodo deselenizado: 63,52 kg
- Dióxido de azufre aprovechado en la reacción: 126,91 kg

Estequiometría de la reacción principal, tomando como base 1 Kmol de $\text{Ag}_2\text{Se}_{(s)}$:



Tomando como base la cantidad de $\text{Ag}_2\text{Se}_{(s)}$ en el batch-60-2012 de lodo comercial para el cálculo teórico de los reactantes y productos:

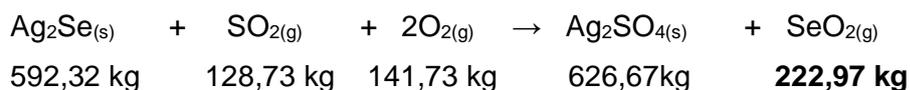


Sin embargo, la cantidad de $\text{Ag}_2\text{SO}_{4(s)}$ según el balance de materia por compuestos es 626,67 kg.

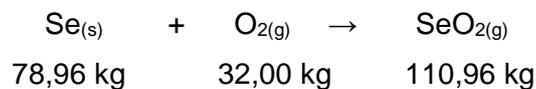
$$\% \text{ de rendimiento: } \frac{\text{Cantidad real de producto} \times 100}{\text{Cantidad teórica de producto}}$$

$$\% \text{ de rendimiento: } \frac{626,67 \text{ kg} \times 100}{690,67 \text{ kg}} = 90,73 \%$$

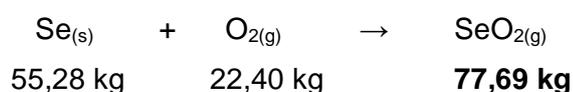
Ello permite calcular las cantidades reales de productos y reactantes:



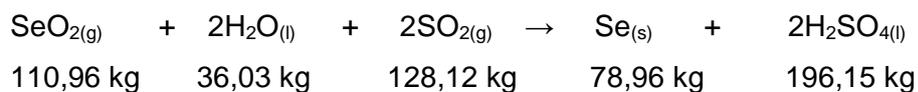
Como segundo aportante de $\text{SeO}_{2(g)}$ se tenemos la siguiente reacción a partir de Selenio elemental, tomando como base 1 Kmol de $\text{Se}_{(s)}$:



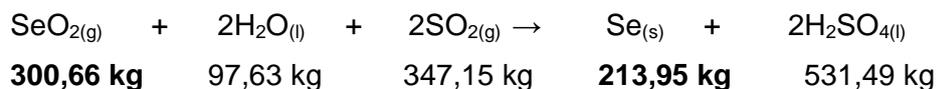
Tomando como base la cantidad de $\text{Se}_{(s)}$ en el batch-60-2012 de lodo comercial para el cálculo teórico de los reactantes y productos:



Finalmente tenemos la estequiometría de la reacción de precipitación a selenio elemental:



Y tomando como base la cantidad de $\text{SeO}_{2(s)}$ obtenida como la suma de los productos de las reacciones mencionadas, se obtiene las cantidades producidas de $\text{Se}_{(s)}$ y $\text{H}_2\text{SO}_{4(l)}$:



La cantidad de Selenio que debiera obtenerse es la cantidad de lodo comercial seco multiplicado por el %Se:

Cantidad de Se en el batch-60: $1\ 649 \times 0,14463 = 238,49 \text{ kg}$

% de Recuperación de Se: $\frac{213,95 \text{ kg}}{238,49 \text{ kg}} \times 100 = 89,71$

2.2 BALANCE DE ENERGIA:

Se define el sistema dentro de la frontera del reactor, sin incluir a los calefactores o resistencias. A pesar de ser reactor por lotes, existe una corriente de ingreso y salida de gases, siendo un sistema abierto.

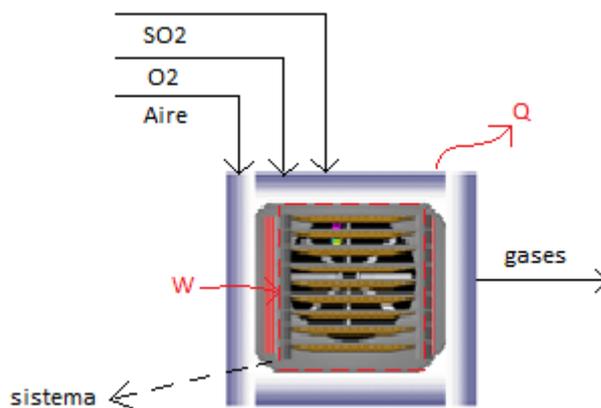


Figura 2-2: Esquema del balance de energía

$$\Delta E = \sum m_e \cdot h_e - \sum m_s \cdot h_s + Q + W - (\Delta H_{rxn} + \Delta E_p + \Delta E_k) \dots \quad (I)$$

Donde:

ΔE = **Acumulación de energía en el sistema** (Se considera estado no estacionario, puesto que existe acumulación de energía en el sistema a lo largo del ciclo de calcinación).

$\sum m_e \cdot h_e$ = **Ingreso de energía al sistema** (Para este caso es 0 debido a que a que los gases reactantes ingresan a $T_{amb}=T_R$)

$\sum m_s \cdot h_s$ = **Salida de energía al sistema** (Energía de los gases de salida del reactor calientes a $T=500^\circ\text{C}$)

Q = Calor trasferido fuera del sistema (El reactor se encuentra aislado. Sin embargo, se asume una pérdida de calor de 10% del calor suministrado al fuera de la frontera del sistema).

W = Trabajo realizado hacia el sistema (Trabajo realizado por los calefactores o tiristores) * factor de eficiencia

$\Delta E_p, \Delta E_k$ = (No hay cambio de energía potencial y cinética)

ΔH_{rxn} = Entalpía de reacción a 500°C

$$\Delta H_{rxn} = \sum \Delta H_{rxn}^{\circ} + \int [\sum (nC_p)_{PROD} - \sum (nC_p)_{REAC}]$$

De la expresión (I) cancelando términos se obtiene:

$$\Delta E = - \sum m_s \cdot h_s + Q + W - \Delta H_{rxn} \dots \text{(II)}$$

Cálculo del término de acumulación de energía (ΔE):

$$\Delta E = Q_{LC} + Q_{GasIng} + Q_{Band} + Q_{EstrInt} + Q_{MatRefr}$$

Donde:

Q_{LC} = Calor sensible para llevar el lodo comercial a 500°C

Q_{GasIng} = Calor sensible para llevar los gases a 500°C

Q_{Band} = Calor sensible para llevar las bandejas metálicas a 500°C

$Q_{EstrInt}$ = Calor sensible para llevar la estructura interna del horno a 500°C

$Q_{MatRefr}$ = Calor sensible para llevar el material refractario del horno a 500°C

Tabla 2-8: Datos para el cálculo de la capacidad calorífica promedio del lodo comercial (P = cte) [9]

Compuestos	%masa	masa(g)	M _r (g/mol)	n= m/M _r	x _i = n _i /n _T	X _i M _r	(C _p = a + bT) (cal/mol.°K)		X _i C _p	
							a	b	X _i a	X _i b
Ag ₂ Se	39,56	6,524x10 ⁵	294,76	2 213,34	0,2454	72,348	20,2	0	4,958	0
PbSO ₄	15,32	2,526x10 ⁵	303,26	832,99	0,0924	28,013	14,67	2,74x10 ⁻²	1,355	2,53x10 ⁻³
BaSO ₄	8,04	1,325x10 ⁵	233,40	567,81	0,063	14,696	26,34	7,1x10 ⁻³	1,659	4,47x10 ⁻⁴
Bi ₂ O ₃	5,11	8,433x10 ⁴	465,96	180,98	0,0201	9,352	24,73	8x10 ⁻³	0,496	1,61x10 ⁻⁴
AgCl	4,36	7,190x10 ⁴	143,35	501,53	0,0556	7.973	13,77	9x10 ⁻⁴	0,766	5,00x10 ⁻⁵
As ₂ O ₅	2,52	4,148x10 ⁴	229,84	180,48	0,020	4,6	27,83	0	0,557	0
Se	3,35	5,525x10 ⁴	78,96	699,73	0,0776	6,127	4,53	5,5x10 ⁻³	0,352	4,27x10 ⁻⁴
CaSO ₄	2,84	4,691x10 ⁴	136,14	344,57	0,0382	5,202	18,52	2,2x10 ⁻²	0,708	8,39x10 ⁻⁴
H ₃ SbO ₄	2,58	4,2544x10 ⁴	188,75	225,4	0,025	4,718	19,1	1,71x10 ⁻¹	0,477	4,27x10 ⁻⁴
Cu ₂ Se	1,32	2,1739x10 ⁴	205,96	105,55	0,0117	2,411	20,35	0	0,238	0
Cu ₂ Te	1,31	2,1662x10 ⁴	179,00	121,02	0,0134	2,402	20,1	0	0,27	0
FeSO ₄	0,28	4,5709x10 ³	151,87	30,10	0,0033	0,507	22,0	0	0,073	0
AuTe ₂	0,07	1,151x10 ³	300,96	3,82	0,0004	0,128	26,0	0	0,011	0
NiSO ₄	0,11	1,8246x10 ³	154,77	11,79	0,0013	0,202	33,4	0	0,044	0
SiO ₂	9,49	1,5656x10 ⁴	60,08	2 605,70	0,289	17,362	5,19	2,5x10 ⁻³	1,5	7,22x10 ⁻⁴
Al ₂ O ₃	1,1	1,8095x10 ⁴	101,96	177,48	0,0197	2,007	4,38	4,4x10 ⁻³	0,086	8,7x10 ⁻⁵
Otros	2,63	4,3443x10 ⁴	201,81	215,27	0,0239	4,818	18,82	6,0x10 ⁻³	0,449	1,42x10 ⁻⁴
Σ		1,649x10 ⁶		9 017,56	1	182,865			13,999	5,83x10 ⁻³

Tabla 2-9: Datos para el cálculo de la capacidad calorífica promedio del lodo deselenizado (P = cte) [9]

Comp.	%masa	masa(g)	A _r (g/mol)	n= m/M _r	X _i = n _i /n _T	X _i M _r	C _p = a + bT (cal/mol.°K)		X _i C _p	
							a	b	X _a	X _b
Ag ₂ SO ₄	40,85	6,266734x10 ⁵	311,86	2009,47	0,2516	78,4646	31,39	0	7,8979	0
Ag ₂ Se	2,48	3,80769x10 ⁴	294,76	129,179	0,0162	4,76754	20,2	0	0,3267	0
AgCl	4,69	7,19391x10 ⁴	143,353	501,832	0,0628	9,00736	13,772	0,0009	0,8653	5,655x10 ⁻⁵
BaSO ₄	8,64	1,32606x10 ⁵	233,40	568,157	0,0711	16,6034	26,343	0,0071	1,8740	5,051x10 ⁻⁴
PbSO ₄	14,29	2,19262x10 ⁵	303,258	723,023	0,0905	27,4534	14,666	0,0274	1,3277	2,481x10 ⁻³
Bi ₂ SO ₄	6,20	9,50821x10 ⁴	513,96	184,999	0,0232	11,9051	29,193	0,011	0,6762	2,548x10 ⁻⁴
As ₂ O ₅	2,60	3,9882x10 ⁴	229,837	173,527	0,0217	4,9937	8,37	0,049	0,1819	1,065x10 ⁻³
H ₃ SbO ₄	0,18	2,78278x10 ³	188,748	14,7434	0,0018	0,3484	19,1	0,0171	0,0353	3,1566x10 ⁻⁵
AuTe ₂	0,09	1,42219x10 ³	300,96	4,7255	0,0006	0,1781	26,0	0	0,0154	0
Cu ₂ O	1,08	1,65672x10 ⁴	79,50	208,393	0,0261	2,0744	5,51	0,00178	0,1438	4,645x10 ⁻⁵
Cu ₂ Te	1,35	2,07095x10 ⁴	179,00	115,696	0,0145	2,5930	10,87	0,00871	0,1575	1,262x10 ⁻⁴
CaSO ₄	3,06	4,69369x10 ⁴	136,14	344,776	0,0432	5,8769	22,08	0,00897	0,9532	3,872x10 ⁻⁴
FeSO ₄	0,25	3,795,81x10 ³	151,87	24,9932	0,0031	0,47527	4,38	0,0044	0,0137	1,377x10 ⁻⁵
NiSO ₄	0,06	8,4920x10 ²	154,77	5,4870	0,0007	0,10633	33,4	0	0,0229	0
SiO ₂	10,21	1,56654x10 ⁵	60,08	2607,274	0,3265	19,6145	5,19	0,0025	1,6943	8,161x10 ⁻⁴
Al ₂ O ₃	1,18	1,81060x10 ⁴	101,96	177,583	0,0222	2,2670	4,38	0,0044	0,0974	9,783x10 ⁻⁵
Otros	2,66	4,07800x10 ⁴	211,47	192,844	0,0241	5,1060	17,18	0,010	0,4148	2,162x10 ⁻⁴
Σ		1,53213x10 ⁶		7986,699	1,0000	164,7411			14,4684	4,967x10 ⁻³

Tabla 2-10: Tabla para el cálculo de la capacidad calorífica promedio de los gases que ingresan al sistema a presión de constante [9]

Gases	%masa	masa(g)	M_r (g/mol)	$n = m/M_r$	$X_i = n_i/n_T$	$X_i M_r$	$C_p = a + bT$ (cal/mol.K)		$X_i C_p$	
							a	b	$X_i a$	$X_i b$
O ₂	22,93	4,152x10 ⁵	32,00	1,2975x10 ⁴	0,262	8,38	8,27	2,58x10 ⁻⁴	21,653	6,8x10 ⁻⁵
N ₂	40,66	7,364x10 ⁵	28,01	2,6287x10 ⁴	0,530	14,86	6,5	1,0x10 ⁻³	34,478	5,30x10 ⁻⁴
SO ₂	36,41	6,595x10 ⁵	64,06	1,0295x10 ⁴	0,208	13,31	7,7	5,3x10 ⁻³	15,996	1,101x10 ⁻³
Σ	100,00	1,811x10 ⁶		4,9558x10 ⁴	1,000	36,55			72,127	1,699x10 ⁻³

Tabla 2-11: Datos para el cálculo de la capacidad calorífica promedio de los gases reactantes a presión de constante [9]

Gases	masa(g)	M _r (g/mol)	n= m/M _r	X _i = n _i /n _T	X _i M _r	C _p = a + bT (cal/mol.K)		X _i C _p	
						a	b	X _i a	X _i b
O ₂	1,510x10 ⁵	32,00	4,71924x10 ³	0,7016	22,44911	8,27	2,58x10 ⁻⁴	5,80191	1,81x10 ⁻⁴
SO ₂	1,286x10 ⁵	64,06	2,00753x10 ³	0,2984	19,11764	7,7	5,3x10 ⁻³	2,29798	1,582x10 ⁻³
Σ	2,796x10 ⁵		6,72677x10 ³	1,0000	41,56675			8,09989	1,763x10 ⁻³

Tabla 2-12: Datos para el cálculo de la capacidad calorífica promedio del gas producto a presión de constante [9]

Gas	masa(g)	M _r (g/mol)	n= m/M _r	X _i = n _i /n _T	X _i M _r	C _p = a + bT (cal/mol.°K)		X _i C _p	
						a	b	X _i a	X _i b
SeO ₂	3,0066x10 ⁵	110,66	2,71697x10 ³	1,0000	110,66	10,35	0	10,35	0

A partir de la tabla 2-8 se calcula el calor sensible necesario para llevar el lodo comercial a 500°C:

$$Q_{LC} = n_{LC} \cdot \int Cp_{LC} \cdot dT$$

$$Q_{LC} = 8,04444 \times 10^5 \text{ kJ}$$

A partir de la tabla 2-10 se calcula el calor sensible necesario para llevar los gases reactantes a 500°C:

$$Q_{GasIng} = n_{GasIng} \cdot \int Cp_{GasIng} \cdot dT$$

$$Q_{GasIng} = 8,38298 \times 10^5 \text{ kJ}$$

Cálculo del calor sensible para llevar las bandejas metálicas a 500°C:

La masa de las bandejas metálicas de acero inoxidable 316 utilizadas para cargar el lodo comercial es 990 kg.

$$Cp \text{ (acero inoxidable AISI 316)} = 502 \text{ J/Kg.K} \quad [18]$$

$$\Delta T = 600^\circ\text{C}$$

$$Q_{Band} = m_{Band} \cdot \int Cp_{Band} \cdot dT$$

Calor necesario para las bandejas de acero inoxidable 316:

$$Q_{Band} = 3,02940 \times 10^5 \text{ kJ}$$

Cálculo del calor sensible para llevar la estructura interna del horno a 600°C:

La masa de estructura interna de acero inoxidable del horno es 1865 kg:

$$Cp \text{ (acero inoxidable)} = 510 \text{ J/Kg.K}$$

$$\Delta T = 600^\circ\text{C}$$

$$Q_{\text{EstrInt}} = m_{\text{EstrInt}} \int C_{p\text{EstrInt}} \cdot dT$$

Calor necesario para la estructura interna del horno:

$$Q_{\text{EstrInt}} = 5,70690 \times 10^5 \text{ kJ}$$

Cálculo del calor sensible para llevar el material refractario del horno a 500°C:

La masa de las bandejas metálicas de acero inoxidable 316 utilizadas para cargar el lodo comercial es 990 kg:

$$C_p \text{ (material refractario)} = 0,24 \text{ J/Kg.K}$$

$$\Delta T = 500^\circ\text{C}$$

$$Q_{\text{MatRefr}} = m_{\text{MatRefr}} \int C_{p\text{MatRefr}} \cdot dT$$

Calor necesario para el material refractario:

$$Q_{\text{MatRefr}} = 2,81299 \times 10^5 \text{ kJ}$$

Cálculo del término de acumulación de energía en el sistema (ΔE):

$$\Delta E = (8,04444 \times 10^5 + 8,38298 \times 10^5 + 3,02940 \times 10^5 + 5,70690 \times 10^5 + 2,81299 \times 10^5) \text{ kJ}$$

$$\Delta E = 1,612366 \times 10^6 \text{ kJ}$$

Cálculo del calor evacuado del sistema por los gases salientes:

A partir de las tablas 2-10, 2-11 y 2-12 se calculan el calor removido por los gases de salida del reactor:

$$\sum m_s \cdot h_s = n_{\text{SeO}_2} \cdot \int C_{p_{\text{SeO}_2}} \cdot dT + n_{\text{GasesIng}} \cdot \int C_{p_{\text{GasesIng}}} \cdot dT - n_{\text{GasesReact}} \cdot \int C_{p_{\text{GasesReact}}} \cdot dT + m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (h_{\text{g}_{\text{H}_2\text{O}@373,15\text{K}}} - h_{\text{l}_{\text{H}_2\text{O}@293,15\text{K}}})$$

donde:

n_{SeO_2} = Número de moles del dióxido de selenio evacuado del reactor durante el ciclo de calcinación, mol

$C_{p_{\text{SeO}_2}}$ = Capacidad calorífica del dióxido de selenio a presión constante, J/mol.K

n_{GasesIng} = Número de moles de los gases de ingreso al reactor durante el ciclo de calcinación, mol

$C_{p_{\text{GasesIng}}}$ = Capacidad calorífica promedio de los gases de ingreso al reactor a presión constante, J/mol.K

$n_{\text{GasesReact}}$ = Número de moles de los gases reactantes durante el ciclo de calcinación, mol

$m_{\text{H}_2\text{O}}$ = Masa de agua contenida en el lodo comercial, kg

$h_{\text{g}_{\text{H}_2\text{O}@373,15\text{K}}}$ = Entalpía específica del agua en estado gaseoso a 373,15 K, kJ/kg

$h_{\text{l}_{\text{H}_2\text{O}@293,15\text{K}}}$ = Entalpía específica del agua en estado líquido a 293,15 K, kJ/kg

Reemplazando y términos y resolviendo se obtiene:

$$\sum m_s \cdot h_s = 8,38298 \times 10^5 \text{ kJ}$$

Cálculo del término de trabajo:

Para el batch-60-2012, se tuvo un consumo eléctrico de los calefactores o tiristores de 578,25 kW-h o $2,082695 \times 10^6$ kJ. Se asume un factor de eficiencia a 0.85.

$W = (\text{Trabajo realizado por los calefactores o tiristores}) \cdot \text{factor de eficiencia}$

$$W = 2,082695 \times 10^6 \text{ kJ} \cdot 0.85$$

$$W = 1,770291 \times 10^6 \text{ kJ}$$

Cálculo de la estimación del calor perdido:

El reactor no debería presentar pérdidas de calor a través de las fronteras del sistema. Sin embargo, al no estar perfectamente aislado se asume una pérdida de calor fuera del sistema que se calcula mediante el presente balance.

Cálculo de la entalpía de reacción estándar:

Se considera los cálculos de entalpía de la reacción para las dos reacciones principales:

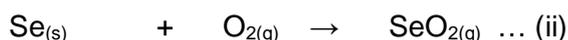
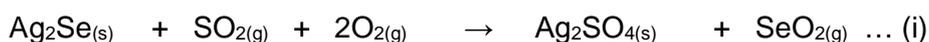


Tabla 2-13: Entalpías de formación estándar de formación para los compuestos involucrados en la reacción (i) [10]

Compuestos	ΔH_f° (kJ/mol)
Ag ₂ Se	-38,0
SO ₂	-296,81
O ₂	0
Ag ₂ SO ₄	-715,9
SeO ₂	-225,4

Cálculo de la ΔH_{rxn}° para la reacción (i):

Se reemplaza en la expresión de entalpía estándar para la reacción (i) a partir de las entalpías estándar de formación proporcionadas en la tabla 2-13:

$$\Delta H_{rxn}^\circ(i) = \sum (H_f^\circ)_{PROD} - \sum (H_f^\circ)_{REAC}$$

$$\Delta H_{rxn}^\circ(i) = -606,49 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{rxn}^\circ(i) = -606,49 \text{ kJ/mol} \times 2009,5 \text{ mol de Ag}_2\text{Se} = -1,218741 \times 10^6 \text{ kJ}$$

Tabla 2-14: Entalpía de formación estándar para los compuestos involucrados en la reacción (ii) [10]

Compuestos	ΔH_f° (kJ/mol)
Se	0
O ₂	0
SeO ₂	-225,4

Cálculo de la ΔH_{rxn}° para la reacción (ii):

Se reemplaza en la expresión de entalpía estándar para la reacción (ii) a partir de las entalpías estándar de formación proporcionadas en la tabla 2-14:

$$\Delta H_{rxn}^\circ (ii) = \sum (H_f^\circ)_{PROD} - \sum (H_f^\circ)_{REAC}$$

$$\Delta H_{rxn}^\circ (ii) = -225,4 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{rxn}^\circ (ii) = -225,4 \text{ kJ/mol} \times 700,1 \text{ mol de Se} = -1,578028 \times 10^5 \text{ kJ}$$

Sumando las entalpías de reacción de ambas reacciones:

$$\sum \Delta H_{rxn}^\circ = \Delta H_{rxn}^\circ (i) + \Delta H_{rxn}^\circ (ii) = -1,376544 \times 10^6 \text{ kJ}$$

Cálculo de la entalpía de reacción a 600 °C:

Cálculo del calor necesario para llevar los productos a 600°C

$$\int \sum (nC_p)_{PROD} = n_{AgSO_4} \cdot \int C_{p_{AgSO_4}} \cdot dT + n_{SeO_2} \cdot \int C_{p_{SeO_2}} \cdot dT$$

$$\int \sum (nC_p)_{PROD} = 1,90879 \times 10^5 \text{ kJ}$$

$$\int \sum (nC_p)_{REAC} = n_{Ag_2Se} \cdot \int C_{p_{Ag_2Se}} \cdot dT + n_{SeO_2} \cdot \int C_{p_{Se}} \cdot dT$$

$$\int \sum (nC_p)_{REAC} = 2,28900 \times 10^5 \text{ kJ}$$

Reemplazando en la expresión:

$$\Delta H_{rxn} = \sum \Delta H_{rxn}^{\circ} + \int [\sum (nCp)_{PROD} - \sum (nCp)_{REAC}]$$

$$\Delta H_{rxn} = -1,41456 \times 10^6 \text{ kJ}$$

De la expresión simplificada del balance de energía en (II), se calcula el calor perdido a través de las fronteras del sistema:

$$\Delta E = - \sum m_s \cdot h_s + Q + W - \Delta H_{rxn} \dots \text{ (II)}$$

$$1,612366 \times 10^6 \text{ kJ} = - 8,38298 \times 10^5 \text{ kJ} + Q + 1,770291 \times 10^6 -$$

$$(-1,41456 \times 10^6)$$

$$Q = - 3,18318 \times 10^4 \text{ kJ}$$

2.2.1 ESPONTANEIDAD DE LAS PRINCIPALES REACCIONES INVOLUCRADAS EN EL DESELENIZADO

Es importante analizar la espontaneidad o no de las reacción involucradas. Para ello, haremos uso como referencia de la función de estado energía libre de Gibbs a condiciones estándar y asumiendo un cuasi equilibrio. Los resultados nos darán una referencia sobre la influencia de éstos la cinética de las reacciones.

Tabla 2-15: Datos de energía libre de Gibbs de formación estándar para los compuestos involucrados en la reacción (i) [10]

Compuestos	ΔG_f° (kJ/mol)
Ag ₂ Se	-44,4
SO ₂	-300,13
O ₂	0
Ag ₂ SO ₄	-618,4
SeO ₂	-

Cálculo de la $\Delta G_{\text{rxn}}^{\circ}$ para la reacción (i):

A partir de la tabla 2-15, la energía libre de Gibbs para la reacción asumiendo un cuasi equilibrio en condiciones estándar para la reacción (i) es:

$$\Delta G_{\text{rxn}}^{\circ} (i) = -273,87 \text{ kJ/mol}$$

Tabla 2-16: Datos de energía libre de Gibbs de formación estándar para los compuestos involucrados en la reacción (ii) [10]

Compuestos	ΔG_f° (kJ/mol)
Se	0
O ₂	0
SeO ₂	-

Cálculo de la $\Delta G_{\text{rxn}}^{\circ}$ para la reacción (ii):

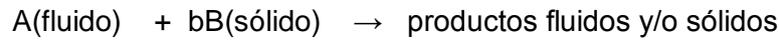
La energía libre de Gibbs para la reacción asumiendo un cuasi equilibrio en condiciones estándar para la reacción (ii) es:

$$\Delta G_{\text{rxn}}^{\circ} (ii) = 0 \text{ kJ/mol}$$

Se aprecia una mayor espontaneidad de la reacción (i) en comparación con la reacción (ii).

2.3 REACCIONES SOLIDO-FLUIDO NO CATALITICAS:

Se denominan "reacciones sólido-fluido" a las reacciones heterogéneas en las que un gas o un líquido se ponen en contacto con un sólido, reaccionan con él, y lo transforman en producto. Estas reacciones pueden representarse por:



Donde b es el coeficiente estequiométrico del reactante sólido

En la figura 2-3, en un primer caso, las partículas sólidas no cambian de tamaño durante la reacción cuando contienen gran cantidad de impurezas, que quedan adheridas como ceniza, o si se forma un producto material consolidado. En un segundo caso, las partículas disminuyen de tamaño durante la reacción cuando se forma ceniza no adherente, un producto material no consolidado, o formación de productos gaseosos.

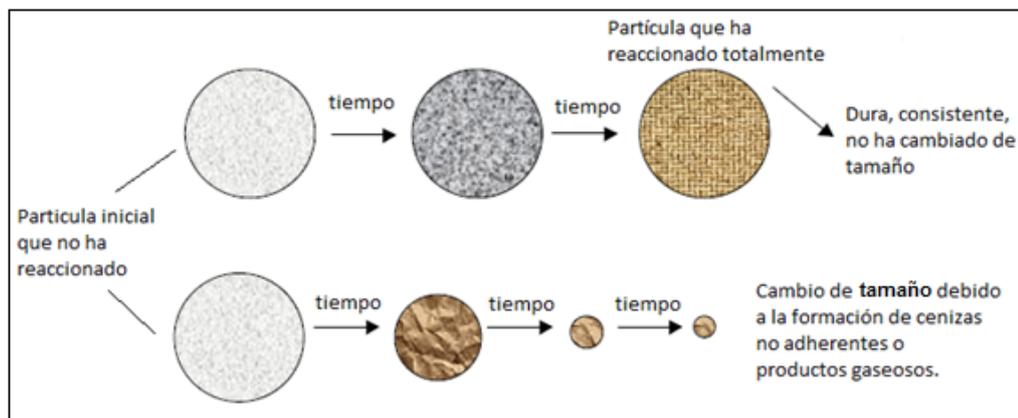


Figura 2-3: Diferentes tipos de comportamiento de partículas sólidas reactivas [14]

Las reacciones sólido-fluido son numerosas y de gran importancia industrial. Entre aquellas en las que el tamaño del sólido no varía apreciablemente durante la reacción se tienen las siguientes:

- Tostación (oxidación) de minerales sulfurados para dar óxidos metálicos.
- Preparación de metales a partir de sus óxidos por reacción en atmósfera reductora.
- Nitrogenación del carburo cálcico para dar cianamida cálcica.

- Protección de superficies sólidas por procesos tales como la electrodeposición de metales.

Los ejemplos más corrientes de reacciones sólido-fluido, en las que varía el tamaño del sólido, son:

- Reacciones de sustancias carbonosas o gasificación del carbón.
- Obtención de sulfuro de carbono a partir de sus elementos.
- Cianuro sódico a partir de amida sódica.
- Reacciones de disolución.
- Ataque de metales por ácidos
- Oxidación del hierro [3]

El cálculo del funcionamiento de un reactor para reacciones no catalíticas heterogéneas, implica una combinación de procesos de transporte y cinéticas intrínsecas, con la complicación adicional de que las propiedades del reactante sólido varían durante el curso de la reacción.

2.3.1 MODELOS CINETICOS SOLIDO-FLUIDO NO CATALITICAS

Para las reacciones no catalíticas de las partículas sólidas con el fluido que las rodea, se consideran varios modelos: el de conversión progresiva, el de núcleo sin reaccionar, el de partícula granulada, el de la partícula que se resquebraja (o granula), el de hueco variable y el del poro único, aunque los dos primeros sean los más ampliamente difundidos.

a) Modelo de conversión progresiva

Aquí se considera que el gas reaccionante penetra y reacciona simultáneamente en toda la partícula sólida, de forma que el reactivo sólido se está convirtiendo continua y progresivamente en toda la partícula como se muestra en la Figura 2-4.

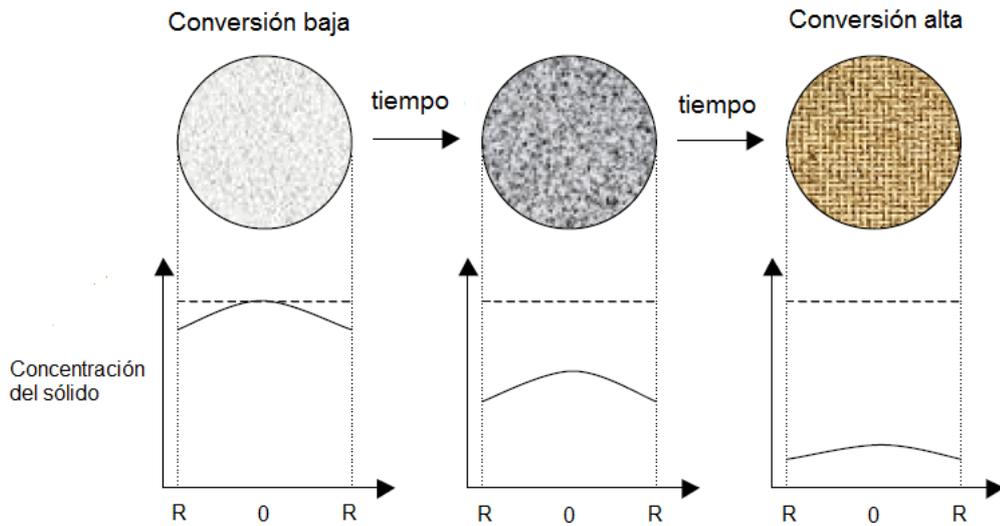


Figura 2-4: Esquema del modelo de la conversión progresiva [14]

b) Modelo del núcleo sin reaccionar

En este caso la reacción tiene lugar primero en la superficie exterior de la partícula sólida; después la zona de reacción se desplaza hacia el interior del sólido, dejando atrás el material completamente convertido y sólido inerte (al que se denomina “cenizas”). De este modo, durante la reacción existirá un núcleo de material sin reaccionar, cuyo tamaño irá disminuyendo a medida que transcurre la reacción, como se muestra en la Figura 2-5. Este modelo no se aplica a sólidos catalizadores, pues en estos la reacción se suele dar en todo el volumen.

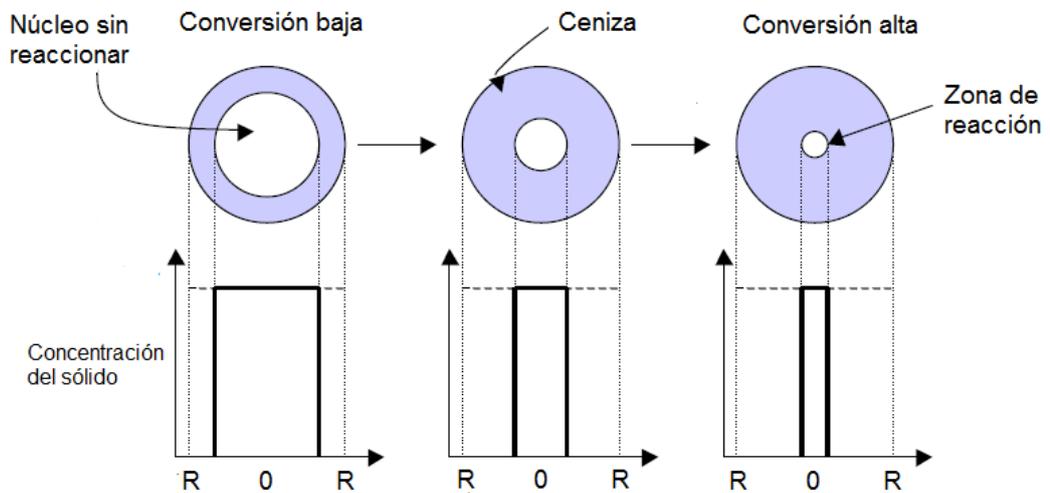


Figura 2-5: Esquema del modelo del núcleo sin reaccionar [14]

Los estudios experimentales llevados a cabo sobre la combustión de carbón y madera demuestran que el modelo de núcleo sin reaccionar se ajusta mejor al comportamiento real más que el modelo de conversión progresiva para partículas grandes. Sin embargo, este modelo no es aplicable a casos en los que exista un gradiente de temperaturas entre la partícula y el seno del gas, a causa de un gran desprendimiento de calor por la reacción; tampoco es aplicable a casos en los que la reacción se lleva a cabo en un frente difuso.

c) Modelo de la partícula granulada

Este modelo es una representación sencilla de la reacción de sólidos porosos. Sohn y Szekely [7] desarrollaron el modelo en el que la partícula es considerada como una matriz de granos muy pequeños entre los que el fluido tiene fácil acceso. La reacción tiene lugar conforme el fluido reactivo se introduce en los poros de la partícula, existiendo un gradiente de concentraciones como consecuencia de la resistencia a la difusión en el interior de la partícula. La reacción de cada uno de los granos se lleva a cabo de forma que sigue el modelo de conversión progresiva, no apareciendo una modificación del tamaño de los poros a lo largo de la reacción.

d) Modelo de la partícula que se resquebraja

Este modelo representa partículas que empiezan la reacción como no porosas, pero que se hacen porosas durante la reacción, de forma que el sólido original se resquebraja y se fractura para formar una estructura porosa que se asemeja a un material granular, reaccionando cada grano por un mecanismo de núcleo decreciente (núcleo sin reaccionar).

e) Modelo de la porosidad variable

Aplicable a partículas porosas cuyo volumen molar cambia con la reacción. Los granos de la partícula se hinchan o decrecen a medida que la conversión avanza, con lo que se produce una modificación de la resistencia difusional entre los granos. Este modelo podría considerarse

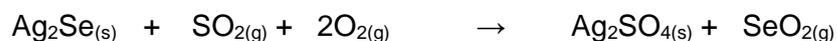
como una modificación del modelo de partícula granulada en el que la difusión se modifica conforme avanza la reacción.

f) Modelo de poro único

Este modelo considera la partícula porosa como un poro único de tipo cilíndrico o rectangular (lámina plana). Se considera que la boca del poro se cierra o se abre progresivamente como resultado de la variación de la fracción de huecos. El modelo de poro único tiene una mayor facilidad en el tratamiento que el anterior [14].

2.3.2 SELECCION DEL MODELO CINETICO DE ACUERDO AL PROCESO EN EL REACTOR WENMEC

Para nuestro caso de estudio, los mecanismos de reacción se efectúan en un lecho poroso compuesto de densos granos $\text{Ag}_2\text{Se}_{(s)}$ y otros con la mezcla de gases SO_2 , O_2 , SeO_2 y también N_2 , que intervienen en el proceso. Como se muestran en las figuras 2-6 y 2.7, los gases reactantes SO_2 y O_2 inicialmente se difunden al interior del lecho a través de los orificios de los poros entre los granos y después a través de la capa porosa de $\text{Ag}_2\text{SO}_{4(s)}$, luego reaccionan con el Ag_2Se ; esta reacción produce $\text{SeO}_{2(g)}$ el cual se difunde hacia afuera a través de los poros a través de la capa de sulfato de plata.



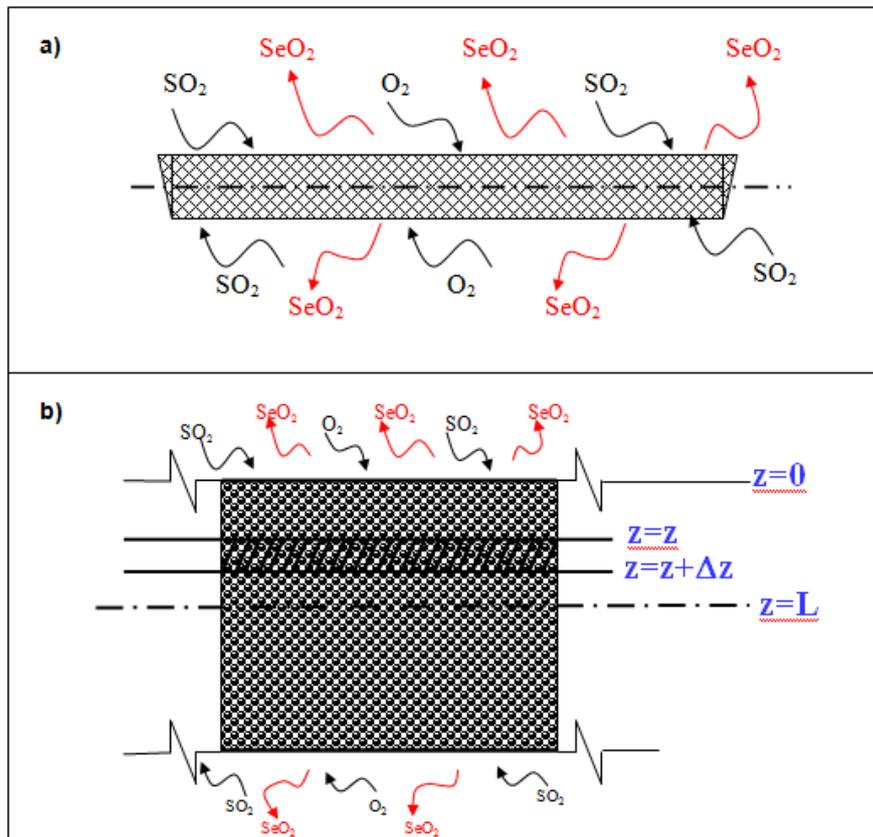


Figura 2-6 a) Bandejas mostrando los gases entrantes (reactantes) y salientes (productos) b) Sección la bandeja mostrando la variación de la dirección z

La difusividad efectiva intergranular por los poros del material reactante $\text{Ag}_2\text{Se}_{(s)}$ es mayor que la difusividad a través de la capa del producto $\text{Ag}_2\text{SO}_{4(s)}$. Así, de los distintos procesos de difusión, la difusión del $\text{SeO}_{2(g)}$ a través de la relativa impermeable capa de $\text{Ag}_2\text{SO}_{4(s)}$, la cual se forma alrededor de los granos de $\text{Ag}_2\text{Se}_{(s)}$ se considera como la etapa controlante en los procesos de difusión.

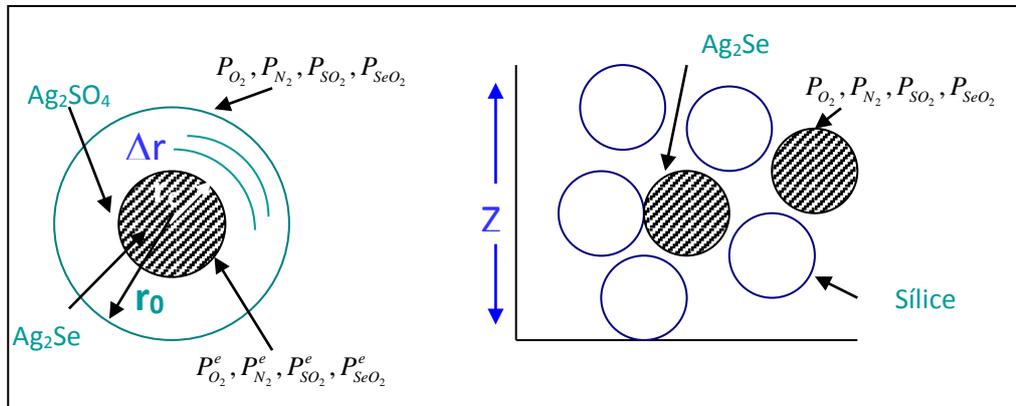


Figura 2-7: Esquema de una partícula ya reaccionada, sólo la superficie superior de la mezcla Ag_2Se /otros está expuesta al atmósfera de gases reactantes entrantes $\text{SO}_2\text{-O}_2\text{-N}_2$.

Se evaluaron modelos matemáticos cinéticos de distintos autores, como Hong Yong Sohn y Milton E. Wadsworth [6], algunos con muchas variables que evaluar, constantes para procesos de tostación clásicos, más no aplicables para procesos de tostación de seleniuros como el que se trata. Es posible discernir cuales son los modelos aplicables en la práctica y a continuación se presentan los criterios.

La selección de los modelos más aplicables sigue criterios básicamente prácticos:

- La adecuación del modelo con las características físicas del proceso que es tratado.
- La posibilidad de hallar datos físicos consistentes en la planta industrial y las respectivas constantes que requiere el modelo.

Por estas razones se desarrollará modelos de un núcleo sin reaccionar para sólido no poroso con un fluido gaseoso. Se analizará los distintos controles cinéticos: control por reacción química, control por difusión a través del producto sólido.

2.3.3 DESARROLLO DE LA CINÉTICA QUÍMICA PARA EL MODELO DEL NÚCLEO SIN REACCIONAR

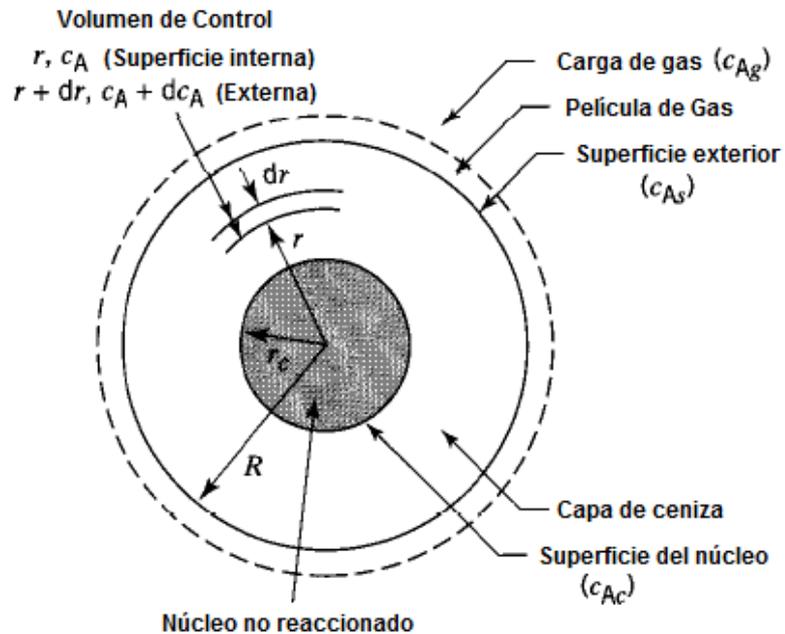


Figura 2-8: Representación de una partícula esférica para el modelo del núcleo sin reaccionar [2]

Asunciones:

- Estado cuasi-estacionario.
- Isotérmico.
- Tamaño constante de partícula.
- Reacción irreversible de primer orden.
- El diámetro de la partícula no varía.
- El producto de la reacción química es un sólido poroso.
- La etapa controlante es la reacción química.
- El nitrógeno no tiene ningún efecto.

Este modelo fue primeramente desarrollado por *Yagi y Kunii* ⁽⁵⁾ (1955), considerando que durante la reacción se presentan sucesivamente las cinco etapas siguientes:

Etapa 1: Difusión externa del reactivo A hasta la superficie del sólido a través de la película gaseosa que le rodea.

Etapa 2: Penetración y difusión interna de A, a través de la capa de ceniza o producto sólido hasta la superficie del núcleo que no ha reaccionado o superficie de reacción.

Etapa 3: Reacción del reactivo A con el sólido en la superficie de reacción.

Etapa 4: Difusión interna de los productos formados a través de la capa de cenizas o producto sólido hacia la superficie exterior del sólido.

Etapa 5: Difusión externa de los productos de reacción a través de la capa gaseosa hacia el seno del fluido [3].

Se debe determinar cuál de los reactivos de la reacción principal es más difícil de difundir, este será el que controle la reacción química.

⁵ *Yagi, S. y Kunii, D.:* Estudio de las partículas de carbono en llamas y lechos fluidizados. Quinto Simposio Internacional en Combustion, Reinhold, New York, pp. 231–244; Ing. Química (Japón)

2.3.3.1 Determinación de la curva de modelamiento con control por Reacción Química

En la figura 2-9 se representan los gradientes de concentración dentro de una partícula cuando la etapa controlante es la de reacción química. Ello indica que la difusión externa y la interna a través de la capa de cenizas formada es muy rápida, pero también implica que no existe difusión interna a través del núcleo sin reaccionar.

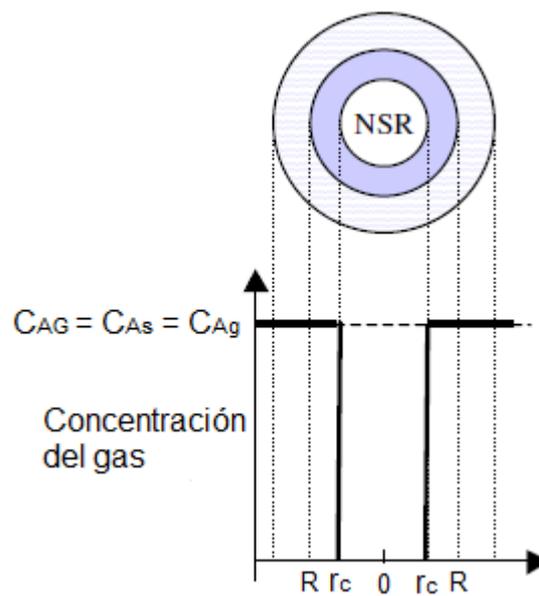


Figura 2-9: Representación de una partícula esférica para el modelo del núcleo sin reaccionar con control por reacción química [14]

Como el transcurso de la reacción es independiente de la presencia de cualquier capa de ceniza, la cantidad de sustancia reactiva es proporcional a la superficie disponible del núcleo sin reaccionar.

Las reacciones de este tipo suelen ser de orden cero respecto al reactivo sólido y de primer orden respecto al fluido.

$$-n_B = \rho_B \frac{dr_c}{dt} \quad (2.1)$$

Donde:

- ρ_B = Volumen molar del sólido reactante (Ag_2Se), mol/m^3
 n_B = Velocidad de consumo del sólido reactante por unidad de área de la interfase de reacción, $\text{mol/m}^2.\text{s}$
 b = Coeficiente de la reacción estequiométrica del sólido.
 n_A = Velocidad de consumo del fluido reactante A (SO_2) por unidad de área de reacción en la interfase, $\text{mol/m}^2.\text{s}$ [6].
 r_p = Radio de la partícula, m
 r_c = Radio del núcleo no reaccionado, m

$$-n_A = k.C_{Ab} \quad (2.2)$$

$$-n_B = -bkC_{Ab} \quad (2.3)$$

$$bn_A = n_B \quad (2.4)$$

Reemplazando en (2.3) en (2.1):

$$bkC_{Ab} = -\rho_B \frac{dr_c}{dt} \quad (2.5)$$

$$dr_c = \frac{bkC_{Ab}}{\rho_B} dt \quad (2.6)$$

$$\int dr_c = -\int \frac{bkC_{Ab}}{\rho_B} dt \quad (2.7)$$

$$r_c = -\frac{bkC_{Ab}}{\rho_B} t + c_1 \quad (2.8)$$

Cuando $t = 0$ y $r_c = r_p$

Reemplazando hallamos c_1 :

$$r_c = 0 + r_p \rightarrow c_1 = r_c = r_p$$

Reemplazando en la (2.8):

$$r_c = -\frac{bkC_{Ab}}{\rho_B}t + r_p \quad (2.9)$$

Dividiendo entre r_p :

$$\frac{r_c}{r_p} = 1 - \frac{bkC_{Ab}}{\rho_B r_p}t \quad (2.10)$$

$$X = \frac{\text{masa del sólido reaccionado}}{\text{masa inicial del sólido reactante}} \quad (2.11)$$

$$X = \frac{4/3\pi r_p^3 - 4/3\pi r_c^3}{4/3\pi r_p^3} = 1 - \left(\frac{r_c}{r_p}\right)^3 \quad (2.12)$$

Entonces:

$$\left(\frac{r_c}{r_p}\right) = (1 - X)^{1/3} \quad (2.13)$$

Reemplazando (2.13) en (2.9)/ r_p tenemos:

$$(1 - x)^{1/3} = 1 - \frac{bkC_{Ab}}{\rho_B r_p}t \quad (2.14)$$

$$\tau_o = \frac{\rho_B r_p}{bkC_{Ab}} \quad (2.15)$$

Reemplazando datos se tiene la ecuación para poderla graficar:

$$t = \frac{\rho_B r_p}{bkC_{Ab}} \left(1 - (1 - X)^{1/3}\right) \quad (2.16)$$

2.3.3.2 Determinación de la curva de modelamiento con control por difusión

La figura 2-10 representa el caso en que la difusión a través de la ceniza controla la velocidad de reacción. Para deducir una expresión entre el tiempo y el radio, debemos llevar a cabo un análisis en dos etapas: primero se considera una partícula que ha reaccionado parcialmente, escribiendo las relaciones de flujo para este caso, y en segundo lugar aplicar este tipo de relación a todos los valores de r_c comprendidos entre R y 0 [14].

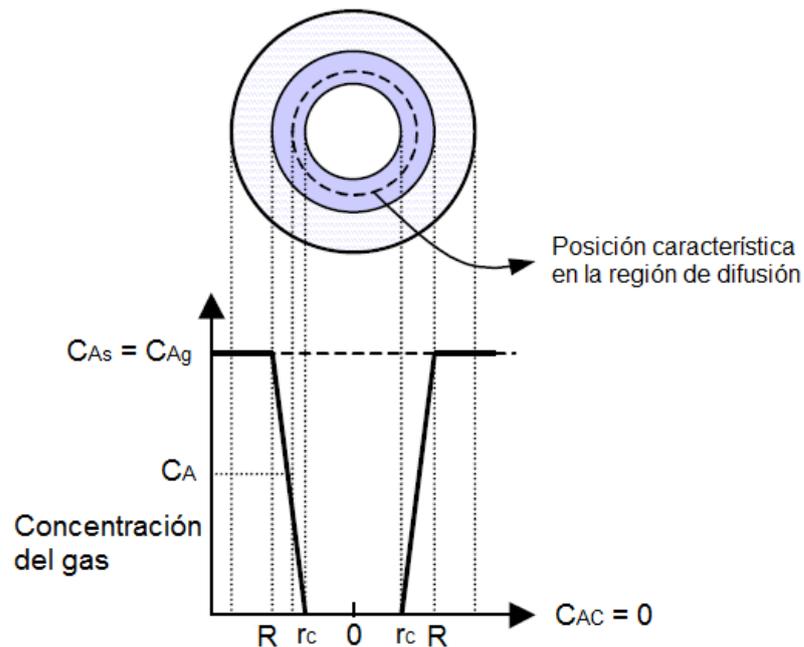


Figura 2-10: Representación de una partícula esférica de reactivo en la que la difusión a través de la capa de producto es la etapa controlante [14]

Se realiza un balance de materia entre la capa reaccionada y la no reaccionada

$$I N - O U T = 0 \quad \text{Balance al estado estacionario} \quad (2.17)$$

$$\frac{4\pi r_c^2 N_A / r - 4\pi r_c^2 N_A / r + \Delta r}{4\pi \Delta r} = 0 \quad (2.18)$$

Donde:

N = Flujo total de masa en la dirección r

r = Radio de la partícula en el tiempo

Se lleva al límite y se resuelve (2.18)

$$\frac{d}{d r} (r^2 N_A) = 0 \quad (2.19)$$

Si se considera baja concentración del fluido reactante y además difusión equimolar.

$$N_A = C_A (N_A - N_c) - D_e \frac{d C_A}{d r} \quad (2.20)$$

$$(N_A - N_c) = 0 \quad (2.21)$$

$$N_A = - D_e \frac{d C_A}{d r} \quad (2.22)$$

Donde:

D_e = Es la difusividad efectiva

Multiplicando la (2.22) por r^2 y derivando con respecto a r , se tiene la expresión (2.19):

$$\frac{d}{d r} \left(r^2 D_e \frac{d C_A}{d r} \right) = 0$$

Integrando:

$$r^2 D_e \frac{dC_A}{dr} = C_1$$

$$\frac{dC_A}{dr} = \frac{C_1}{r^2} \quad (2.23)$$

Derivando:

$$C_A = -\frac{C_1}{r} + C_2 \quad (2.24)$$

Condiciones límites o de frontera (C.L.):

C.F. 1

$$r = r_p \quad C_A = C_{As} \quad (2.25)$$

$$C_{As} = -\frac{C_1}{r_p} + C_2 \quad (2.26)$$

$$C_{As} - C_A = -\frac{C_1}{r_p} + C_2 + \frac{C_1}{r} - C_2$$

$$C_{As} - C_A = C_1 \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_p} \right) \quad (2.27)$$

C.F. 2

$$r = r_c \quad C_A = 0 \quad (2.28)$$

Reemplazando en la (2.27):

$$C_{Ab} = C_1 \left(\frac{1}{r_C} - \frac{1}{r_P} \right) \rightarrow C_1 = \frac{C_{Ab}}{\left(\frac{1}{r_C} - \frac{1}{r_P} \right)}$$

$$-n_A = -|N_A|_{r=r_C} = \left| D_e \frac{dC_A}{dr} \right|_{r_C=r} \quad (2.29)$$

De la ecuación (2.23) en la (2.29):

$$-n_A = D_e \left| \frac{C_1}{r^2} \right|_{r_C=r}$$

$$-n_A = \frac{\frac{C_{Ab}}{\left(\frac{1}{r_C} - \frac{1}{r_P} \right)}}{r_C^2} = \frac{D_e C_{Ab}}{r_C^2 - \frac{r_C^2}{r_P}} = \frac{D_e C_{Ab}}{r_C - \frac{r_C^2}{r_P}}$$

$$(-n_B) = -\rho_B \frac{dr_C}{dt} \quad \text{y} \quad b n_A = n_B$$

$$n_A = \frac{n_B}{b} = \frac{\rho_B}{b} \frac{dr_C}{dt} = \frac{D_e C_{Ab}}{r_C - \frac{r_C^2}{r_P}} = \frac{b D_e C_{Ab}}{\rho_B \left(r_C - \frac{r_C^2}{r_P} \right)}$$

$$\frac{dr_C}{dt} = \frac{b D_e C_{Ab}}{\rho_B \left(r_C - \frac{r_C^2}{r_P} \right)}$$

Siendo r_p constante:

$$dr_C \left(r_C - \frac{r_C^2}{r_P} \right) = \frac{-b D_e C_{Ab}}{\rho_B} dt$$

$$\frac{r_c^2}{2} - \frac{r_c^3}{3 r_p} = -\frac{bD_e C_{Ab}}{\rho_B} t + C_1 \quad (2.30)$$

Aplicamos condiciones límites o de frontera:

$$t = 0 \quad \text{y} \quad r_c = r_p$$

$$\frac{r_c^2}{2} - \frac{r_c^3}{3 r_p} = C_1 \rightarrow C_1 = \frac{r_p^2}{6}$$

Al reemplazar en la (2.30):

$$-\frac{bD_e C_{Ab}}{\rho_B} t = \frac{r_p^2}{6} + \frac{r_c^2}{2} - \frac{r_c^3}{3 r_p} \quad (2.31)$$

Se resuelve el segundo miembro de (2.31) por separado:

$$\frac{r_p^2}{6} + \frac{r_c^3}{3 r_p} = \frac{r_p}{r_c} \left(\frac{r_c r_p}{6} - \frac{r_c^4}{3 r_p^2} \right)$$

$$\frac{r_p^2}{6} + \frac{r_c^3}{3 r_p} = \frac{r_c}{r_p} \left(\frac{r_p^3}{6 r_c} - \frac{r_c^2}{3} \right)$$

$$\frac{r_c^2}{2} + \frac{r_c^3}{3 r_p} = \frac{r_c}{r_p} \left(\frac{r_c r_p}{2} - \frac{r_c^2}{3} \right)$$

Dividimos y multiplicamos por r_p^2 el segundo miembro de la Ec 2.31.

$$r_p^2 \left(\frac{1}{6} + \frac{r_c^2}{2 r_p^2} \right) - r_p^2 \left(\frac{r_c^3}{3 r_p^3} \right)$$

$$-\frac{bD_e C_{Ab}}{\rho_B} t = r_p^2 \left(\frac{1}{6} + \frac{1}{2} \left(\frac{r_c}{r_p} \right)^2 - \frac{1}{3} \left(\frac{r_c}{r_p} \right)^3 \right)$$

$$-\frac{6bD_e C_{Ab}}{\rho_B r_P^2} t = 1 + 3\left(\frac{r_C}{r_P}\right)^2 - 2\left(\frac{r_C}{r_P}\right)^3 \quad (2.32)$$

$$X = 1 - \left(\frac{r_C}{r_P}\right)^3 \quad (2.33)$$

Reemplazando en la (2.32) y (2.33) se obtiene:

$$-\frac{6bD_e C_{Ab}}{\rho_B r_P^2} t = 1 - 3(1-X)^{\frac{2}{3}} + 2(1-X) \quad (2.34)$$

$$\tau_o = \frac{\rho_B r_P^2}{6bD_e C_{Ab}} \quad (2.35)$$

$$\tau_o \propto r_P^2 \quad (2.36)$$

Se grafica:

$$t = \left(\frac{1 - 3(1-X)^{\frac{2}{3}} + 2(1-X)}{6bD_e C_{Ab}} \right) \rho_B r_P^2 \quad (2.37)$$

2.3.4 Determinación de la curva experimental y las velocidades de reacción en el tiempo

Nos basamos en la data del balance de materia del batch-60-2012. Se considera el volumen efectivo de solución ácida en ambos tanques de circulación:

$$\text{TKC-01: } 8 \text{ m}^3 \text{ y TKC-02: } 2 \text{ m}^3 = 10 \text{ m}^3$$

$$V_{\text{ef total:}} 10 \text{ m}^3$$

Se considera que el selenio total reaccionado en el tiempo “t” estará dado por:

$$Se_{\text{reaccionado(t)}} = Se_{\text{precipitado(t)}} + Se_{\text{soluble(t)}}$$

El selenio precipitado se calculó a partir de la estequiometría de las reacciones presentadas en el punto 2.1 del presente capítulo.

El selenio soluble en el tiempo “t” se ha determinado mediante toma alícuotas cada 2 horas de la solución circulante durante el proceso de calcinación de 29 horas. Estas alícuotas se enviaron a muestrear al laboratorio central cuyos ensayos de concentración de Selenio se dieron en (g/L).

Para obtener el soluble en el tiempo “t” en horas, basta con multiplicar dicho ensayo de concentración por el volumen efectivo de la solución circulante para obtener la cantidad de Se soluble.

Y el selenio en el lodo deselenizado en el tiempo “t” estará dado por:

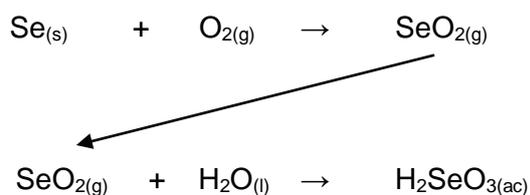
$$Se_{\text{LD(t)}} = Se_{\text{totalLD}} - Se_{\text{reaccionado(t)}}$$

Los datos se muestran la siguiente tabla en para el batch-60-2012:

Tabla 2-17: Cantidad de selenio precipitado, selenio soluble y respectiva conversión en el tiempo

t(h)	Se (g/L)	Se en solución (kg)	SO ₂ acum. (m ³)	SO ₂ acum. (kg)	Se precip. (kg)	Se total reacc. (kg)	Se total en LD	X
0	0	0	0	0	0	0	214	0
2	0,015	0,15	0	0	0	0,6	213,4	0,003
4	0,02	0,2	0	0	0	1	213	0,005
6	0,04	0,4	0	0	0	1,3	212,7	0,006
8	0,06	0,6	0	0	0	2,3	211,7	0,011
10	0,08	0,8	8	18,1	7,1	29,1	184,9	0,136
12	0,9	9	19	43	16,9	40,9	173,1	0,191
14	1,1	11	33	74,7	28,62	54,62	159,3	0,255
16	1,49	14,9	50	113,3	43,98	73,88	140,1	0,345
18	1,75	17,5	74	167,6	62,98	95,48	118,5	0,446
20	2,65	26,5	102	231	88	129,5	84,5	0,605
22	3,168	31,68	132	299	111	157,68	56,3	0,737
24	2,409	24,09	164	371,5	140,5	179,59	34,4	0,839
26	3,756	37,56	200	453	144,6	197,16	16,8	0,922
28	4,744	47,44	216	489,2	145,5	207,94	6	0,972
29	4,3	43	254	575,3	155,3	210,3	3,6	0,983

Es importante notar que de la hora 0 a la hora 8 no existe precipitación de selenio puesto que no adición de anhídrido sulfuroso, sólo existe una pequeña acumulación de selenio soluble o ácido selenioso a partir de SeO_{2(g)} producto de la reacción:



A partir de la hora 9 se inicia la adición del anhídrido sulfuroso y se lleva cabo la reacción principal y a su vez inicia la precipitación del Selenio elemental según las siguientes reacciones:

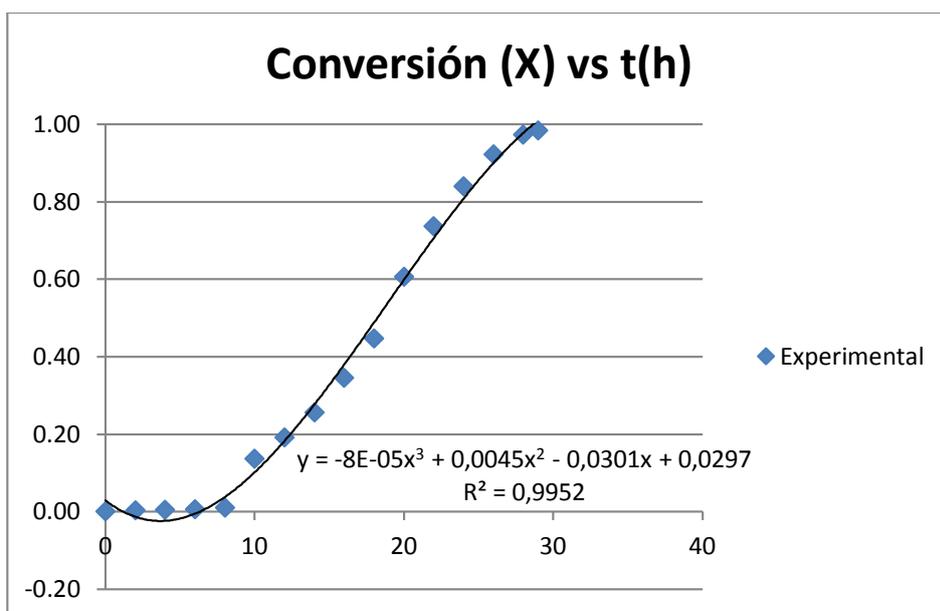
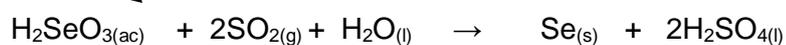
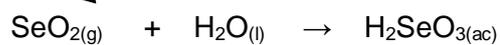
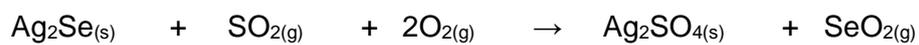


Figura 2-11: Gráfica experimental de la conversión (X) en función del tiempo t en horas

Cálculo de la velocidad de reacción con respecto al sólido Ag_2Se en el tiempo

Es importante analizar el cambio de la velocidad de reacción en el tiempo. Este derivará de la data de la conversión en función del tiempo.

Para convertir la masa de selenio a moles de Ag_2Se dividiremos por la masa molecular de selenio 78,96 g/mol y multiplicaremos por la masa molecular del Ag_2Se 294,76 g/L para tener el cambio en moles de Ag_2Se . Para obtener el cambio en la concentración de Ag_2Se dividiremos el cambio en las moles de Ag_2Se entre el volumen del lecho de las 13 bandejas : 0,6 m³. Los datos se presentan en la tabla 2-18:

Tabla 2-18: Cambio en el número de moles y concentración en el tiempo para la determinación de las velocidades de reacción

t(h)	Se total en el LD (kg)	dn_B/dt	dC_B/dt	$r_B(\text{mol}/\text{m}^3.\text{h})$
0	213,95	-	-	-
2	213,8	-	-	-
4	213,75	-	-	-
6	213,55	-	-	-
8	213,35	-	-	-
10	191,05	-41,62	-69,37	69,37
12	173,05	-33,6	-56,00	56,00
14	159,33	-25,61	-42,68	42,68
16	140,07	-35,95	-59,92	59,92
18	118,47	-40,32	-67,19	67,19
20	84,45	-63,5	-105,83	105,83
22	56,27	-52,6	-87,66	87,66
24	34,36	-40,9	-68,16	68,16
26	16,79	-32,79	-54,66	54,66
28	6,01	-20,12	-33,54	33,54
29	3,65	-8,81	-14,68	14,68

Se presenta la gráfica correspondiente:

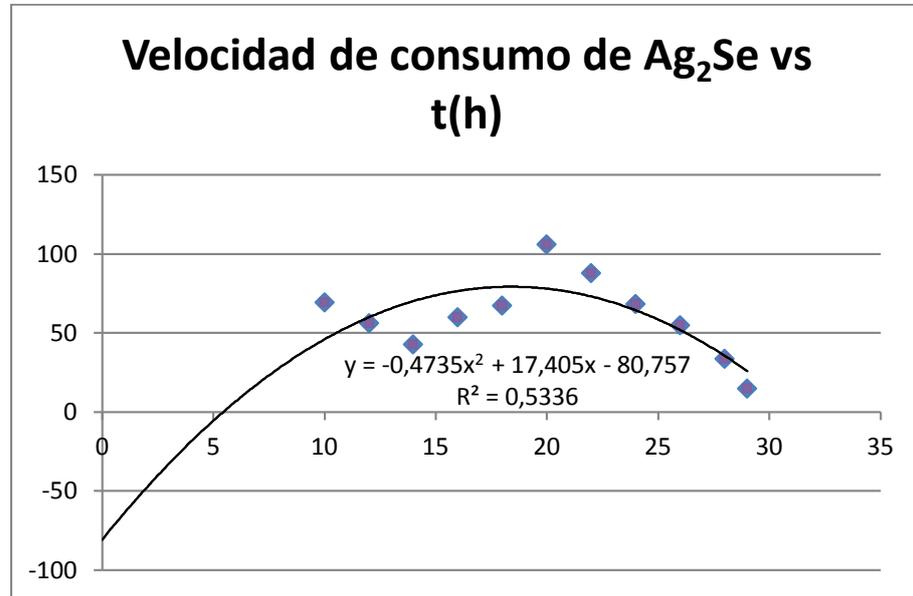


Figura 2-12: Velocidad de consumo de Ag_2Se vs tiempo en horas

Es importante notar que el cambio en las velocidades de consumo y formación se ven fuertemente afectadas por la dosificación de gases reactantes como el anhídrido sulfuroso y oxígeno.

2.3.5 Solución y verificación de los modelos

Cálculo de la constante cinética k para modelo con control por reacción química.

Para efectos de cálculo de la constante cinética a partir del modelo para la reacción de un sólido no poroso con un fluido gaseoso se despejará k a partir de la ecuación (2.15) y (2.16):

$$T_0 = \frac{\rho r_0}{bkC_{Ab}} \quad (2.15)$$

$$(t/\tau_0) = 1 - (1 - X)^{1/3} \quad (2.16)$$

Donde:

t = Tiempo en horas

X = Conversión de Se

τ_0 = Tiempo necesario para la reacción completa

ρ_B = Concentración molar del sólido B

C_{Ab} = Concentración de A en el seno del fluido

b = Coeficiente estequiométrico de sólido B

k = constante cinética

Sin embargo, cabe resaltar para aplicar el modelo con control por reacción química, consideraremos sólo una reacción principal (I) que se da a partir de la hora 9.

Se tomaron alícuotas cada 02 horas para obtener la data necesaria, se considerará la hora 08 del ciclo de calcinación como el tiempo inicial ($t=0$), ya que ésta hora la conversión con respecto a la reacción principal (I) es 0. De la ecuación Ec 2.16 se reemplaza el tiempo de la reacción principal: 21 horas y la conversión obtenida en ese tiempo $X = 0,983$:

$$(21/\tau_0) = 1 - (1 - 0,983)^{1/3}$$

$$\tau_0 = 28,3 \text{ horas}$$

Cálculo del volumen molar:

Se tiene que 3000 kg de lodo comercial con 40% aprox. de Ag_2Se ($M=294,76 \text{ g/mol}$) ocupa un volumen de 1 m^3 .

$$\rho_B = \frac{3 \times 10^6 \text{ g} \cdot 0,4}{294,76 \text{ g/mol} \cdot 1 \text{ m}^3}$$

$$\rho_B = 4,0711 \text{ kmol de } \text{Ag}_2\text{Se}/\text{m}^3$$

Cálculo de la concentración molar:

El sistema se encuentra a baja presión y alta temperatura por lo que se puede aproximar a la ecuación general de los gases ideales para fines de cálculo:

$$P_T V = n_T R T$$

Para el componente A según la ley de Dalton:

$$P_A V = n_A R T$$

$$P_A = P_T y_i$$

Reemplazando:

$$P_T y_i V = n_A R T$$

$$y_i P_T = C_{A,g} R T$$

$$C_{A,g} = y_i \frac{P_T}{R T}$$

$$C_{A,g} = 5,651 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$C_{A,g} = 5,651 \text{ mol/m}^3$$

De (2.15) se sustituye los valores respectivos:

$$k = 1,5274 \times 10^{-4} \text{ m/h}$$

El modelo que se presenta en la (2.16) muestra "t" en función de la conversión "X". La ecuación permite despejar X en función "t":

$$(t/28,3) = 1 - (1 - X)^{1/3}$$

$$X = 1 - (1 - (t/28,3))^3$$

La conversión calculada en función del tiempo estará dada por ésta expresión anterior. Se presentan los datos obtenidos en la tabla 2-19:

Tabla 2-19: Comparativo entre el modelo experimental y modelo por reacción química

t(h)	X	τ_0	X(calc)	Variación
0	0	-	-	-
2	0,0007	-	-	-
4	0,0009	-	-	-
6	0,0019	-	-	-
8	0,0028	28,3	0	-0,0028
10	0,107	28,3	0,1974	0,0903
12	0,1912	28,3	0,3669	0,1758
14	0,2553	28,3	0,5107	0,2554
16	0,3453	28,3	0,6309	0,2856
18	0,4463	28,3	0,7296	0,2833
20	0,6053	28,3	0,8089	0,2036
22	0,737	28,3	0,871	0,134
24	0,8394	28,3	0,9179	0,0785
26	0,9215	28,3	0,9518	0,0303
28	0,9719	28,3	0,9748	0,0029
29	0,9829	28,3	0,9828	-0,0001

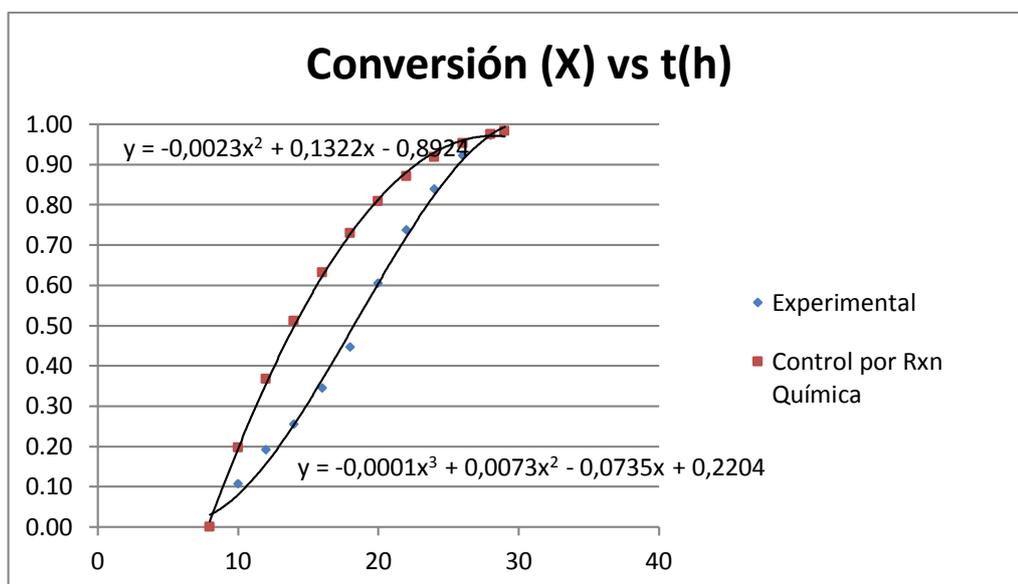


Figura 2-13: Comparativo entre la curva experimental y el modelo por reacción química

Cálculo de la difusividad para una mezcla gaseosa para modelo con control por difusión

De acuerdo a la ecuación (2.37), el tiempo estaría dado por:

$$\tau_0 = \frac{\rho r_p^2}{6bD_e C_{Ab}} \quad (2.35)$$

$$t/\tau_0 = (1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X)) \quad (2.37)$$

Del mismo modo que en el caso de control por reacción química. De la ecuación (2.37) se reemplaza el tiempo de la reacción principal que es 21 horas y la conversión obtenida en ese tiempo $X = 0,983$:

$$21/\tau_0 = (1 - 3(1 - 0,983)^{2/3} + 2(1 - 0,983))$$

$$\tau_0 = 25,13 \text{ h}$$

En la ecuación (2.35) se sustituye los valores respectivos:

$$D_e = 1,72 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{h}$$

$$D_e = 6,192 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$$

Cálculo de la difusividad de la mezcla Aire- SO₂ (D_e)

El coeficiente de difusividad es función de la temperatura, presión y la naturaleza de los componentes. Las expresiones para calcular D_e cuando no se cuentan con datos experimentales, están basadas en la teoría cinética de los gases. Se recomienda la modificación de Wilke-Lee del método de Hirschfelder-Bird-Spotz para mezclas de gases no polares o de un gas polar con un no polar [5] como se muestra en la ecuación (2-38):

$$D_{AB} = \frac{10^{-4} (1,084 - 0,249 \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}) T^{3/2} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}}{P_t (r_{AB})^2 f(kT / \epsilon_{AB})} \quad (2.38)$$

Donde:

D_e = Difusividad (m^2/s)

T = Temperatura absoluta en K.

M_A, M_B = Masa molecular de A y B respectivamente ($kg/kmol$)

P_t = Presión absoluta N/m^2

r_{AB} = Separación molecular durante el choque en nm ($r_A + r_B / 2$)

ϵ_{AB} = Energía de la atracción molecular ($\epsilon_A \cdot \epsilon_B$)^{0.5}

k = Constante de Boltzmann

$f(kT/\epsilon_{AB})$ = Función de choque dada por la figura 2-12

Los valores de r y ϵ , como los listados en la tabla 2-20, pueden calcularse a partir de otras propiedades de los gases, como la viscosidad. Si es necesario, pueden calcularse empíricamente para cada componente.

$$r = 1,18 v^{1/3}$$

$$\epsilon/k = 1,21 T_b$$

donde v = volumen molal en el punto de ebullición normal ($m^3/kmol$) calculado de la tabla 2-21 y T_b = Temperatura de ebullición normal en K. Al utilizar la tabla 2-21, se suman las diferentes contribuciones de los átomos componentes.

Tabla 2-20: Constantes de fuerza de gases determinadas a partir de datos de viscosidad y radios de separación molecular [5]

Gas	$\epsilon/k, K$	r, nm
Aire	78,6	0,3711
CCl ₄	322,7	0,5947
CH ₃ OH	481,8	0,3626
CH	148,6	0,3758
CO	91,7	0,3690
CO ₂	195,2	0,3941
CS ₂	467	0,4483
C ₂ H ₆	215,7	0,4443
C ₃ H ₈	237,1	0,5118
C ₆ H ₆	412,3	0,5349
Cl ₂	316	0,4217
HCl	344,7	0,3339
He	10,2	0,2551
H ₂	59,7	0,2827
H ₂ O	809,1	0,2641
H ₂ S	301,1	0,3623
NH ₃	558,3	0,2900
NO	116,7	0,3492
N ₂	71,4	0,3798
SO ₂	335,4	0,4112

Tabla 2-21: Volúmenes atómicos y moleculares de algunos compuestos [5]

Volumen atómico m ³ /1000 átomos x 10 ³		Volumen molecular m ³ /kmol x 10 ³	
Carbón	14,8	H ₂	14,3
Hidrógeno	3,1	N ₂	31,2
Cloro	24,6	Aire	29,9
Bromo	27	CO	30,7
Iodo	37	CO ₂	34,0
Azufre	25,6	SO ₂	44,8
Nitrógeno	15,6	NO	23,6
Nitrógeno para aminas primarias	10,5	N ₂ O	36,4
Nitrógeno para aminas secundarias	12,0	NH ₃	25,8
Oxígeno	1,4	H ₂ O	18,9
Oxígeno en esteres metílicos	9,1	H ₂ S	32,9
Oxígeno en esteres superiores	11,0	COS	51,5
Oxígeno en ácidos	12,0	Cl ₂	48,4
Anillo Bencílico	15,0	Br ₂	53,2
Anillo Naftalénico	30,0	I ₂	71,5

$$r_{AB} = (0,3711 + 0,4112)/2 = 0,39115$$

$$\epsilon_{AB} = (\epsilon_A \cdot \epsilon_B)^{0.5} = (78,6k \cdot 335,4k)^{0.5}$$

$$\epsilon_{AB} = k \cdot 162,36$$

$$\epsilon_{AB}/k = 162,36$$

$$kT/\epsilon_{AB} = 773,15/162,36 = 4,762$$

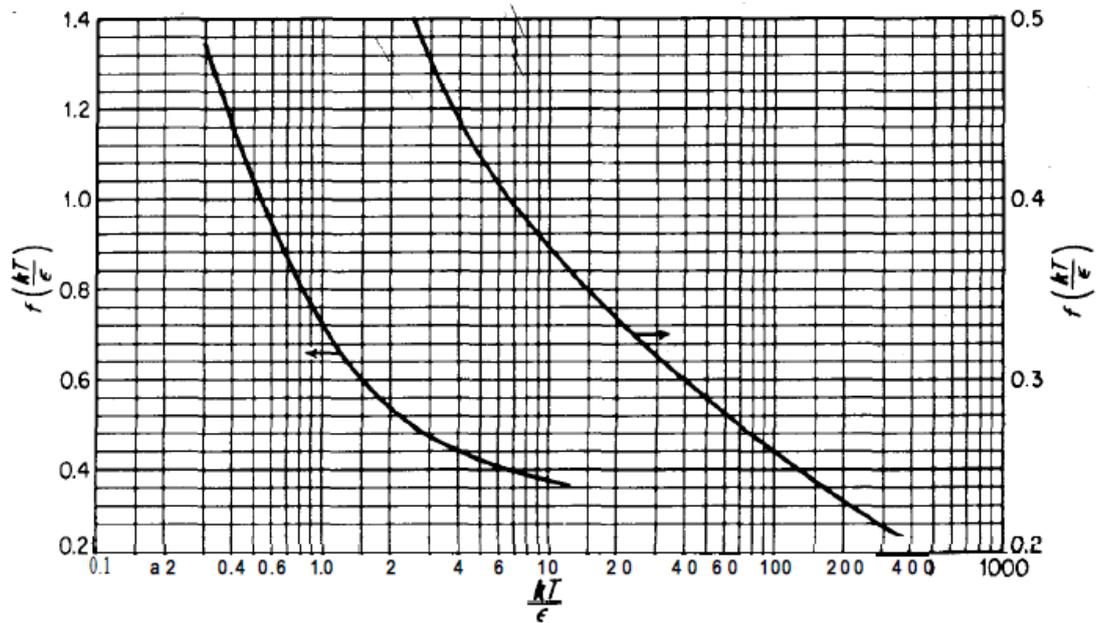


Figura 2-14: Función de choque para la difusión [5]

$$f(kT/\epsilon_{AB}) = 4.2$$

$$((1/28,9) + (1/64,6))^{0.5} = 0.2238$$

Reemplazando en la ecuación:

$$D_{AB} = \frac{10^{-4}(1,084 - 0,249 \cdot 0,2238) \cdot (773,15)^{3/2} \cdot 0,2238}{0,995 \cdot 1,01325 \cdot 10^{-5} \cdot (0,39115)^2 \cdot 4,2}$$

$$D_{AB} = 7,636 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$$

El modelo que se presenta en (2.37) muestra “t” en función de la conversión “X”. Esta ecuación no permite despejar X en función “t”. En la tablas 2-22 se muestra los valores tabulados de “t” en las distintas horas durante la reacción principal y se resolvió la conversión X mediante el método de Newton-Raphson.

Tabla 2-22: Comparativo entre el modelo experimental y modelo por control difusional

t(h)	X	T ₀	X(calc)	Variación
0	0,0000	-	-	-
2	0,0007	-	-	-
4	0,0009	-	-	-
6	0,0019	-	-	-
8	0,0028	25,13	0	-0,0028
10	0,1070	25,13	0,4348	0,3277
12	0,1912	25,13	0,5825	0,3913
14	0,2553	25,13	0,6825	0,4272
16	0,3453	25,13	0,7575	0,4122
18	0,4463	25,13	0,8163	0,3700
20	0,6053	25,13	0,8634	0,2581
22	0,7370	25,13	0,9015	0,1645
24	0,8394	25,13	0,9322	0,0928
26	0,9215	25,13	0,9566	0,0351
28	0,9719	25,13	0,9755	0,0036
29	0,9829	25,13	0,983	0,0001

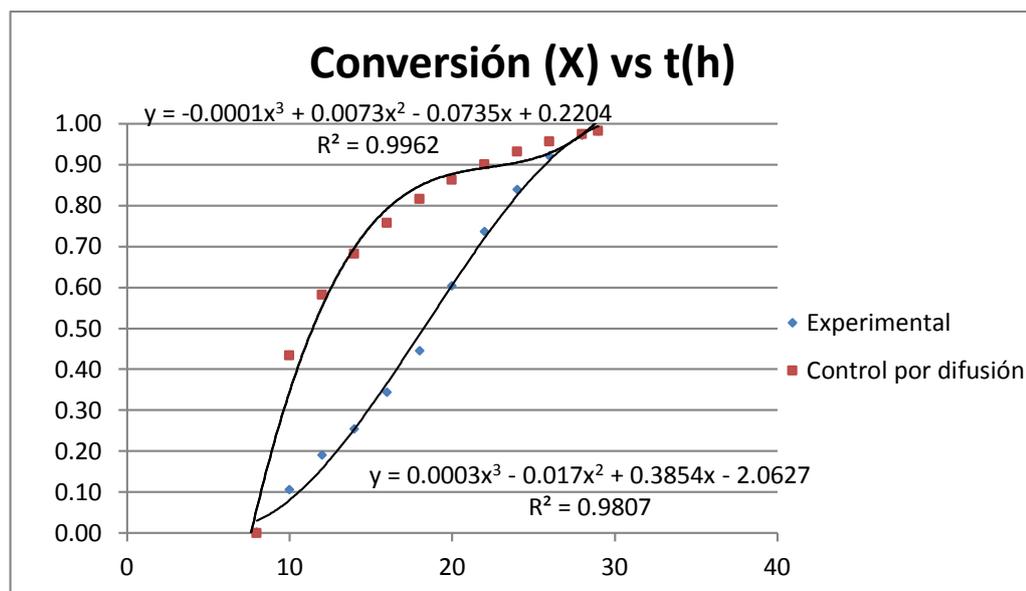


Figura 2-15: Comparativo entre la curva experimental y el modelo por control difusional

CAPITULO III

ASPECTOS OPERACIONALES

3.1. DESCRIPCION Y VARIABLES DEL PROCESO

La Refinería consta de las siguientes plantas: Electrolítica, Metales Preciosos y Auxiliares como: Desalinizadora, Subestación Eléctrica, Calderas, Laboratorio Central, Talleres de Mantenimiento. Sus principales productos son los cátodos de cobre grado "A", plata y oro refinados. Subproductos como selenio comercial, sulfato de níquel crudo, esponja de paladio y esponja de platino.

REFINACIÓN ELECTROLÍTICA DEL COBRE

La electro refinación consiste en la disolución electroquímica del cobre de los ánodos impuros y el depósito selectivo de este cobre disuelto en forma pura sobre cátodos de cobre con los siguientes objetivos:

- Eliminar las impurezas que dañan las propiedades eléctricas y mecánicas del cobre. La pureza del cobre electro refinado es mayor del 99,99% de Cu, con menos de 0,004% de impurezas metálicas, lo cual es apropiado para todos los usos industriales, incluyendo las aplicaciones en ingeniería eléctrica.

- Separar las impurezas valiosas del cobre. Estas son recuperadas después como subproductos metálicos.

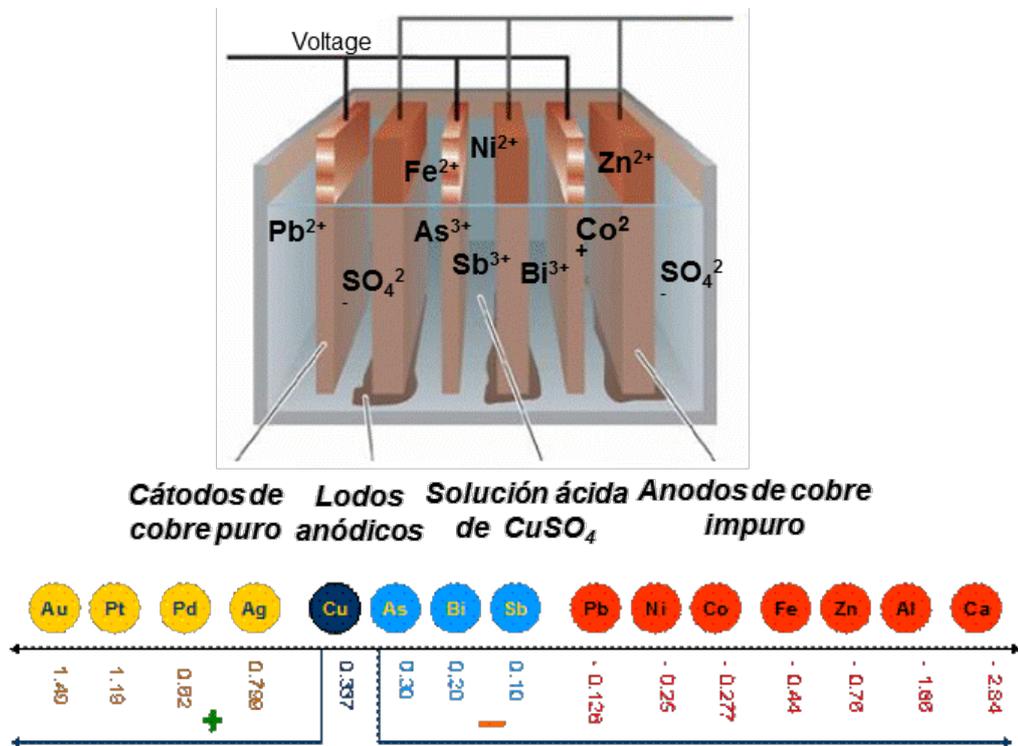


Figura 3-1: Potencial de los distintos elementos involucrados en la refinación electrolítica

La aplicación de un potencial eléctrico entre un ánodo de cobre (electrodo positivo) y un cátodo de cobre (electrodo negativo), ambos sumergidos en una celda que contiene una solución de sulfato de cobre acidulada, origina que tengan lugar las reacciones y procesos siguientes:

- El cobre del ánodo se disuelve electroquímicamente dentro de la solución con lo que se producen cationes de cobre más electrones.
- Los electrones producidos por la reacción son conducidos hacia el cátodo a través del circuito y suministro de energía externo.
- Los cationes Cu^{2+} en la solución emigran por difusión y convección hacia el electrodo negativo (cátodo).

- d) Los electrones y los iones Cu^{+2} se recombinan en la superficie del cátodo para producir cobre metálico que se deposita sobre el cátodo.

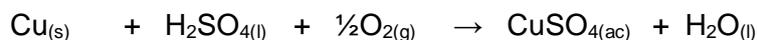
El comportamiento de las impurezas contenidas en el ánodo se determina por su posición en la serie electromotriz. Los elementos menos nobles que el cobre, como cinc, níquel y hierro se disuelven fácilmente en el electrolito y permanecerán en él hasta que sean removidos por el electrolito de descarte.

Los elementos más electropositivos que el cobre, como el selenio, telurio, plata, oro, paladio, platino y elementos que son insolubles en ácido sulfúrico, como el plomo, formarán compuestos sólidos insolubles que caerán del ánodo al fondo de las celdas formando el denominado lodo anódico.

Un tercer grupo de elementos comprende las impurezas que tienen un potencial de disolución comparable al cobre, como el arsénico, antimonio y bismuto. Estos elementos se comportan de diferentes maneras, dependiendo de la composición del ánodo y de otros parámetros operacionales. De acuerdo a esto, es posible encontrar estos elementos en el electrolito, formando compuestos sólidos finos y/o densos, con un modelo fluctuante de distribución. Estos elementos, dependiendo de su concentración en disolución, pueden formar un amplio rango de compuestos insolubles, denominados "lamas flotantes", que están formadas de arseniato de antimonio, SbAsO_4 , y arseniato de bismuto, BiAsO_4 . Se forman por la precipitación a partir del ánodo o del electrolito y pueden flotar en la superficie de éste pudiendo contaminar el cátodo.

DECOPERIZADO DE LOS LODOS ANODICOS

El lodo anódico de celdas comerciales con alto contenido de cobre (36-40%) se somete a un proceso de lixiviación sulfúrica a 80°C en tanques de FRP, el cobre es oxidado a sulfato de cobre con aire, H_2SO_4 y vapor de agua donde se reduce el contenido de cobre hasta <1,5%.



PLANTA DE METALES PRECIOSOS

La Planta de Metales Preciosos cuenta con un Tostador de Selenio, un horno Copela, 26 celdas Thumb y la Sala de Refinación de Oro. El proceso se inicia en Reactor de Selenio donde se tiene por objetivo retirar la máxima cantidad de Se. Para ello, lodo comercial es cargado en 13 bandejas perforadas que permiten una calcinación homogénea, debido a la mejor fluidez de los gases. Para ello, antes de cargar las bandejas con lodo comercial, se les coloca *papel kraft* ⁽⁶⁾.

Dentro del reactor se efectúa la reacción deselenizadora. El cual es cargado en bandejas metálicas perforadas.

El sistema de calentamiento del reactor se basa en calefactores o resistencias que mediante un sistema de PLC que el reactor alcance los 500°C y los mantenga. Durante la calcinación de los lodos, el selenio se gasifica y reacciona con el oxígeno, anhídrido sulfuroso el aire para formar SeO₂.

Los gases generados son succionados mediante un eyector con ayuda de un ventilador para conseguir condiciones estables de calor ventilador y los mezcla con la solución proveniente de los tanques de circulación.

El Se es recuperado con una ley promedio de 99,7% en los tanques por precipitación con SO₂ en la que el SeO₂ es reducido a selenio elemental:

⁶ *papel kraft*: papel de elevada resistencia mecánica y térmica fabricado básicamente a partir de pasta química kraft (al sulfato). Este papel acoge al lodo comercial encima de la bandeja perforada, con el fin de que el lodo no se deslice por los agujeros.

El selenio elemental reducido es colectado como pulpa del fondo de los tanques de circulación y transferido al tanque alimentador de la centrífuga.

Después que el lodo comercial ha sido calcinado, el horno es enfriado con aire hasta que la temperatura baje a 440°C punto en el que concluye este proceso.

El lodo deselenizado pasa a procesamiento a un horno basculante (Horno Copela) donde se produce el carguío del lodo deselenizado con fundentes como Bórax, Na_2CO_3 , Conchuela (CaCO_3) todos al 5% y Antracita al 3% con relación al peso de lodo deselenizado.

La siguiente etapa es la fusión de este material mezclado que se produce de 1150 a 1200 °C donde los compuestos de plata se descomponen formando $\text{Ag}_{(s)}$ elemental y los compuestos de óxidos metálicos sólidos forman la escoria y los óxidos gaseosos son colectados en lavadores de gases. En la siguiente etapa de copelación u oxidación se insufla aire y aire al baño metálico, con el fin de oxidar las bases metálicas, disolverlas y luego escorificarlas. La última etapa es la nitración para eliminar el Cu y Se remanente usando mezclas nítricas de NaNO_3 y Na_2CO_3 .

Finalmente se moldea el ánodo doré. El metal dore es tratado para obtener plata al 99,99% mediante su refinación electrolítica separando un lodo de celdas rico en Au, Ag, otros y trazas de Pt y Pd.

El lodo con alto contenido de oro de celdas Thum es tratado en sala de oro donde se consigue refinar el oro hasta una pureza del 99.99% vía hidrometalúrgica. Y partir del lixiviado del lodo con HNO_3 se obtiene la esponja de paladio y esponja de platino.

PROCESO DE DESELENIZADO:

El lodo anódico decoperizado proveniente de Purificación en Planta Electrolítica, es tratado en el Reactor como se muestra en la Figura 3-2, donde se efectúa su calcinación para recuperar el Selenio y el Lodo deselenizado. El reactor es calentado por resistencias eléctricas ubicadas en el blindaje del reactor (Figura 3-2) y la energía es controlada por tiristores de acuerdo al valor proveniente de un PLC.

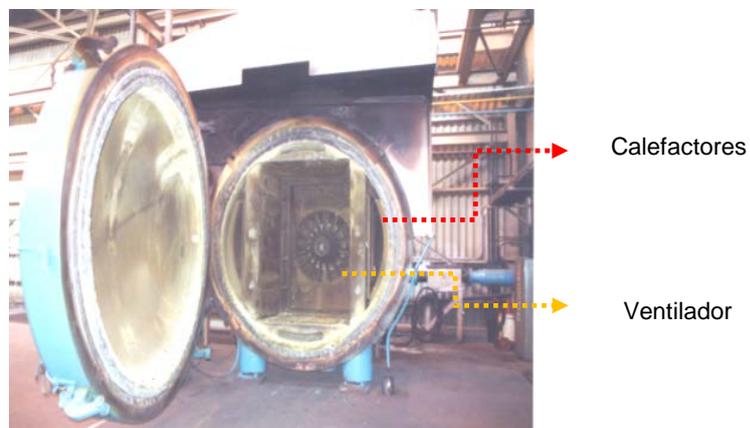


Figura 3-2: Componentes internos reactor de selenio

El lodo comercial es cargado en bandejas con plancha perforada de acero inoxidable (Figura 3-3) que permiten una calcinación homogénea de los lodos debido a una mejor fluidez del gas, antes de cargarlas se pone papel kraft con la finalidad de evitar el paso de lodos a la bandeja inferior.



Figura 3-3: Bandejas perforadas cargadas con lodo comercial

Se coloca las bandejas al reactor con ayuda de un montacargas y se cierra el reactor. Una vez cargado el horno es calentado inicialmente con resistencias eléctricas hasta alcanzar una temperatura de 250-300°C después del cual existe una reacción exotérmica que mantiene la temperatura del lodo en el orden de 550 - 600°C.

Entre 80 a 100 °C en el lodo ocurre el secado y la volatilización de algunos compuestos de selenio.

A 220°C en el lodo ocurre volatilización enérgica del selenio elemental y otros selenuros.

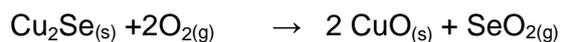
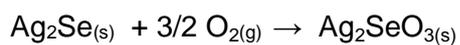
A 400°C en el lodo ocurre la descomposición del selenuro de plata, a esta temperatura es necesario agregar al máximo posible el aire, de tal manera que la presión interna del horno se mantenga negativa, y la presión en el eyector se encuentre entre 0,4 – 0,6 bar. No es conveniente agregar mucho oxígeno debido a que existe la posibilidad de formación de selenitos de plata que son más difíciles de descomponer a baja temperatura.

Para uniformizar la difusividad de los gases reactantes el horno cuenta con un ventilador que produce circulación de los gases y uniformidad de la temperatura dentro del horno, siendo evacuado parte de los gases producto de las reacciones a través de un eyector de vacío generado por la circulación de una solución de ácido sulfúrico a una temperatura de 80°C y un flujo variable entre 30 a 60 m³/h.

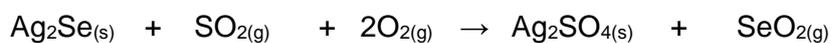
Tostación oxido-sulfatizante con O₂ y SO₂

El lodo anódico de la refinería de cobre está formado principalmente por selenuro de plata, este compuesto en una tostación oxidante requiere temperaturas sobre los 650°C; los componentes del reactor de selenio están diseñados para operar a temperaturas menores a 550°C por lo que fue necesario la utilización del método de tostación óxido- sulfatizante.

Reacciones oxidantes:

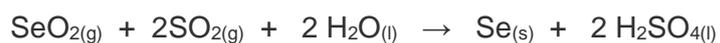


Reacción sulfatante:



Precipitación de Selenio elemental

El selenio elemental reducido es colectado como pulpa del fondo de los tanques de circulación y transferido al tanque alimentador de la centrífuga. Además, como producto secundario de la reacción se produce ácido sulfúrico que es enviado a Toquepala para procesos de lixiviación.



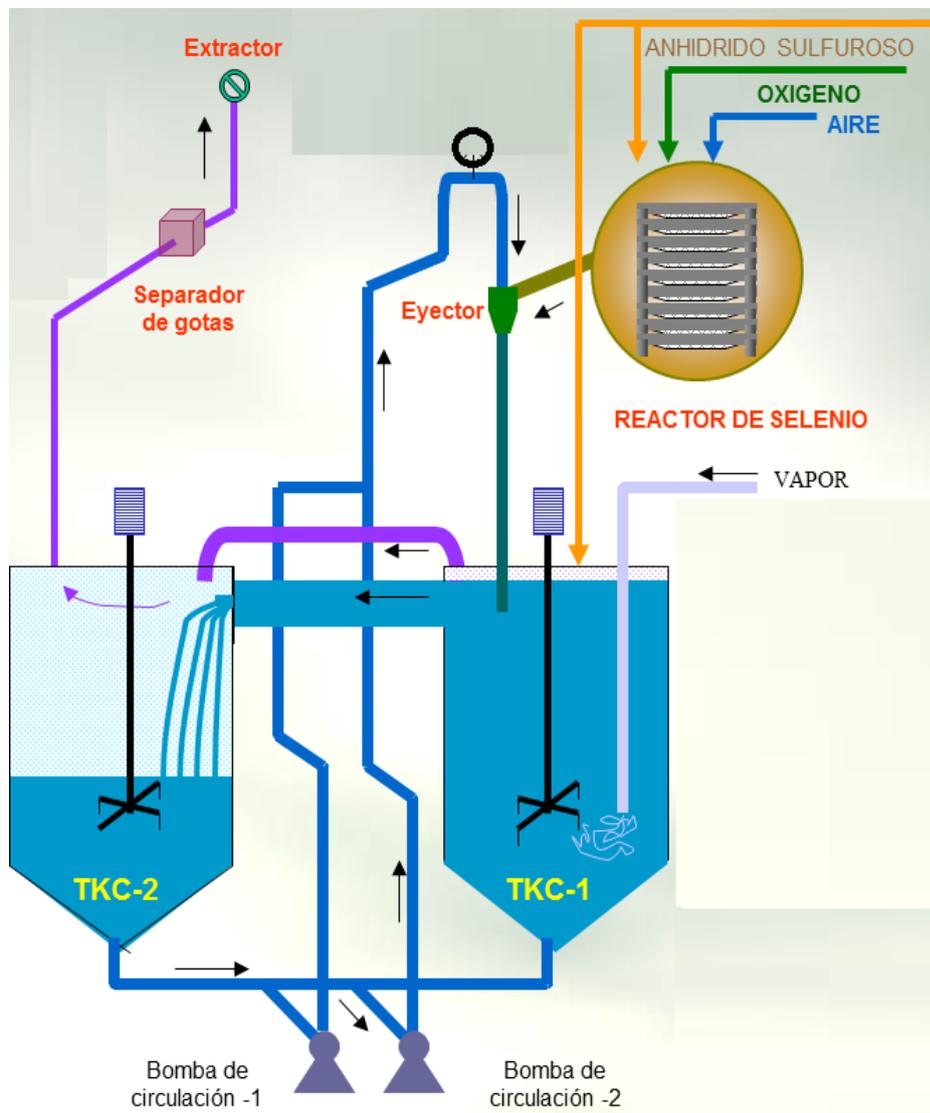


Figura 3-4: Esquema del proceso de deselenizado y obtención de Selenio.

3.2. FACTORES QUE INFLUYEN EN LA CALIDAD DEL LODO DESELENIZADO

Existen múltiples factores que influyen en el deselenizado:

- Limpieza y control del lavado de bandejas con vapor y aire, para la mayor área de fluidez de los gases reactantes con el LC.



Figura 3-5: Bandeja perforada con orificios limpios

Es de suma importancia que los orificios de las bandejas se mantengan limpios para maximizar el área de fluidez de los gases reactantes.

Se cuenta con un tanque de lavado de bandejas el cual, insufla aire de planta por la parte inferior de este. Además, contamos una línea de vapor de 2" para desprender las incrustaciones de lodo deselenizado con ayuda del aire con más facilidad.

- **Control del vacío generado por la succión del eyector con flujo de solución ácida circulante**

Mantener una adecuada presión de vacío durante el tiempo de ciclo es importante debido que la presión parcial del SeO_2 , la cual es menor a la atmosférica, debe ser mayor que la presión de vacío generado por el flujo de solución ácida por el eyector, que a su vez mezclalos gases de salida del reactor con la solución circulante. Al disminuir la presión de vacío favorece ésta condición.

El aumento en el vacío favorece la liberación del dióxido de selenio, el cual encuentra una menor resistencia a escapar del lecho del lodo. Sin embargo, también evacúa el SeO_2 del reactor disminuyendo la P_{SeO_2} en el seno del fluido para evitar la formación de Ag_2SeO_3 sólido. Por ello, se tomó la decisión de aumentar el valor de ajuste de vacío a $-4,25$ mbar dentro del reactor. Con ello, se ha conseguido buenos resultados en la reducción del % de Se en el lodo deselenizado.

- **Espesor del lecho de lodo comercial**

A mayor espesor de lodo comercial en la bandeja, los gases reactantes tendrán un mayor recorrido hasta la zona central del lodo. Ello genera una mayor posibilidad que los gases no puedan penetrar el lecho del lodo hasta esa zona, generándose un deselenizado defectuoso en la misma. Por ello, es conveniente que el lodo tenga el menor espesor posible sin desmejorar la producción del lodo deselenizado por lote.

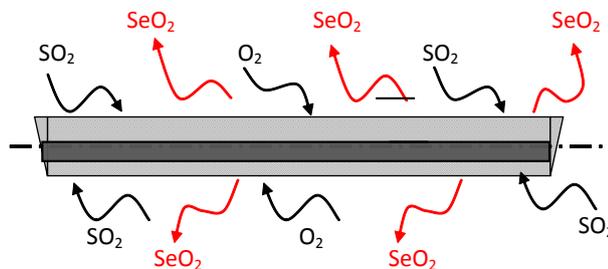


Figura 3-6: Esquema del lecho con los gases reactantes y productos

En los últimos meses del año 2012, se ha reducido la carga de lodo comercial por bandeja. Actualmente, se carga 120 kg por bandeja cuadrada (se cuenta con 09 por lote) y 180 kg por bandeja ampliada (se cuenta con 04 por lote). De esta manera se asegura un correcto espesor de lecho, que no se junten las bandejas produciendo un mal deselenizado.

- **Correcta dosificación de reactivos a lo largo del proceso por lotes**

La curva de dosificación de gases está planteada de modo tal, que las primeras 3 horas se vaporice la humedad que contiene el lodo, luego se agrega aire y oxígeno necesarios iniciar la volatilización del selenio elemental a 220°C aproximadamente. A los 450°C inicia la descomposición del selenuro de plata la cual requiere la adición de $\text{SO}_{2(g)}$ en una proporción estequiométrica adecuada.

Anteriormente se dosificaba al reactor SO_2 (reactivo limitante) a un flujo de 2m^3 durante las primeras 3 horas. Con ello, por proporción estequiométrica, no reaccionaba la cantidad de $\text{Ag}_2\text{Se}_{(s)}$ deseada.

Por ello, se duplicó el flujo inicial de SO_2 a 4m^3 , mejorándose la cinética de reacción.

- **Manejo de criterios para dar por concluida la calcinación.**

El elevado calor exotérmico de las reacciones como se puede apreciar en los valores de entalpía estándar de las reacciones, permite mantener el setpoint de temperatura de 500°C durante casi 20 horas. Sin embargo, en la hora 29 del lote, el reactante $\text{Ag}_2\text{Se}_{(s)}$ está casi agotado. Por tal motivo, la reacción ya no puede proveer el calor necesario para mantener el punto de ajuste de temperatura y los calefactores o tiristores lo mantienen. Si cierto porcentaje del total de los calefactores se encienden, se puede por concluida la calcinación.

- **Control de la temperatura a lo largo del batch**

Debido a la composición variable de compuestos de selenio en el lodo comercial, siguiendo la curva de adición de gases, en algunos casos la temperatura se eleva por encima de los 500°C con el riesgo de que el lodo comercial se transforme en una masa dura, impermeable a los gases y las reacciones de deselenizado se detienen.

3.3. MEJORAS REALIZADAS AL PROCESO

En base a los factores que señalados se han realizado una serie de modificaciones que han dado resultados positivos, disminuyéndose el % de Se en el lodo deselenizado:

- **Incremento del número de bandejas:**

El Reactor de Selenio tiene una capacidad nominal de 1000 Kg de lodo comercial por lote que eran cargados en 8 bandejas. Para incrementar la carga se modificó la longitud de las patas soporte y se logró aumentar el número de bandejas hasta 13. Con ello, se ha logrado aumentar la capacidad de producción por lote sin desmejorar la calidad del lodo deselenizado.

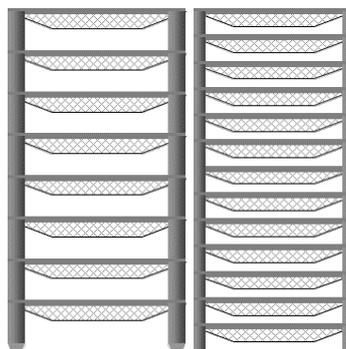


Figura 3-7: Bandejas con soportes más cortos para aumento de producción por batch

- **Reducción del setpoint de vacío de -3,75 a -4,25 mbar**

El aumento en el vacío favorece la liberación del dióxido de selenio, el cual encuentra una menor resistencia a escapar del lecho del lodo. Por ello, se tomó la decisión de aumentar el setpoint de vacío a -4.25 mbar dentro del reactor. Con ello, se ha conseguido buenos resultados en la reducción del % de Se en el lodo deselenizado.

Tabla 3-1: Ensayes de prueba de Lodo Comercial con distintas presiones de proceso [14]

Pruebas	Lodo Comercial				
	Presión Interna (mbar)	Kg-secos por lote	%Se	Se-Kg Acum.	
Referencia = -3,75		$1,632 \times 10^3$	15,84	258	$4,392 \times 10^3$
Prueba N°1 = -4,00		$1,646 \times 10^3$	14,48	240	$4,079 \times 10^3$
Prueba N°2 = -4,25		$1,647 \times 10^3$	14,85	245	$4,159 \times 10^3$

Tabla 3-2: Ensaye de prueba de Lodo Deselenizado con distintas presiones de proceso [14]

Pruebas	Lodo Deselenizado					
	Presión Interna (mbar)	Kg por lote	Kg Acum. mensual	% Se	Se-Kg Acum. mensual	
Referencia = -3,75		$1,471 \times 10^3$	$2,5011 \times 10^3$	1,056	16	266
Prueba N°1 = -4,00		$1,498 \times 10^3$	$2,5474 \times 10^3$	0,654	8	144
Prueba N°2 = -4,25		$1,520 \times 10^3$	$2,5771 \times 10^3$	0,315	5	81

Como se observa en la tabla 3-2, el contenido de selenio en el lodo deselenizado fue decreciendo. Reducir el contenido de selenio en el lodo deselenizado fue posible mejorando la Presión Interna del Reactor de Selenio de -3,75 mbar a -4,00 mbar y -4,25 mbar, respectivamente, obteniendo valores de 0,654 % y 0,315 % de selenio en los lotes de prueba frente al valor más alto de 1,056 % correspondiente a los lotes de Referencia.

- **Cambio de la curva de dosificación de reactivos**

Anteriormente se dosificaba al reactor SO₂ (reactivo limitante) a un flujo de 2m³ durante las primeras 3 horas. Con ello, por proporción estequiométrica, no reaccionaba la cantidad de Ag₂Se_(s) deseada. Por ello, se duplicó el flujo inicial de SO₂ a 4m³, mejorándose la cinética de reacción.

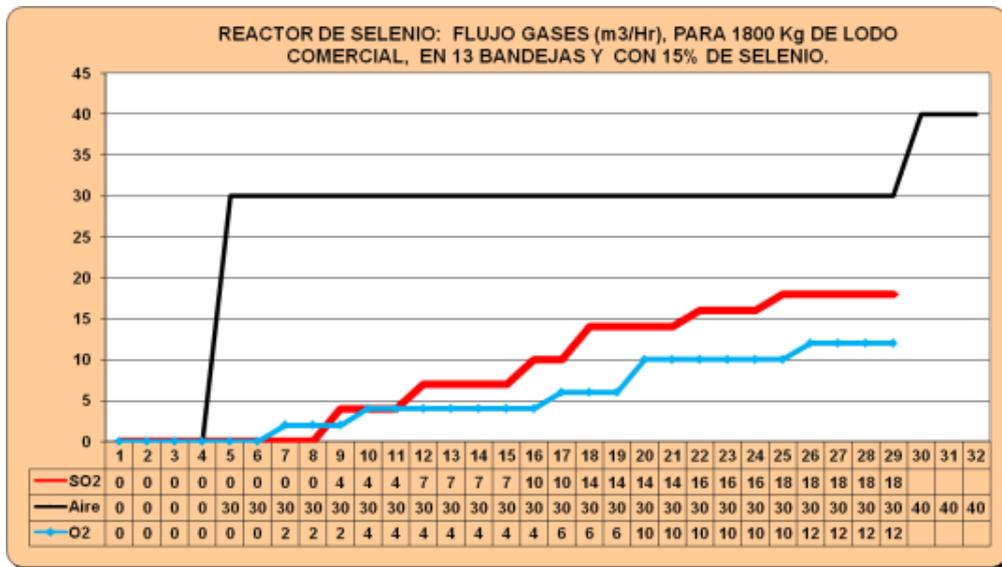


Figura 3-8: Curva de adición de gases o reactivos al reactor [13]

- **Reducción del espesor del lecho de lodo comercial**

En los últimos meses del año 2012, se ha reducido la carga de lodo comercial por bandeja.

Actualmente, se carga 120 kg por bandeja cuadrada (se cuenta con 09 por lote) y 180 kg por bandeja ampliada (se cuenta con 04 por lote). De esta manera se asegura un correcto espesor de lecho, que no se junten las bandejas produciendo un mal deselenizado.

- **Criterios para la finalización del proceso**

Estas reacciones son altamente exotérmicas y por ello los tiristores o calefactores dejan de funcionar a partir de la hora 10. En la hora 28, se encienden nuevamente al agotarse el reactante para alcanzar el setpoint de temperatura de 500°C.

Al encenderse más del 30% de los calefactores es indicativo indirecto pero claro del fin de la calcinación.

Otro criterio es la cantidad promedio necesaria de aire, oxígeno y dióxido de azufre del lote. Aunque existen ligeras variaciones de acuerdo a la cantidad de Se y Ag en el lodo comercial.

- **Control de la temperatura a lo largo del proceso por lotes**

Si la temperatura sube por encima de los 505°C, se reduce el flujo de oxígeno y anhídrido sulfuroso a 4 m³/h, con el fin de evitar una excesiva acumulación de calor en el reactor hasta que la temperatura descienda. Una vez que la temperatura retorne a 500°C, se restablecen los flujos de gases reactantes según la curva de adición.

3.4. MODIFICACION DE LA CURVA DE DOSIFICACION DE REACTIVOS

La adición de reactivos se realiza según la curva mostrada en la figura 3-8, con la modificación introducida. Sin embargo, ceñirse fielmente a la curva de dosificación de reactivos puede generar un déficit energético que será compensado por la activación de los calefactores para la mantención del punto de ajuste de temperatura del reactor, con el respectivo aumento del consumo energético del proceso. También puede generarse un exceso de energía que hará que sea necesario reducir la dosificación de oxígeno y anhídrido sulfuroso hasta estabilizarse el valor proceso al punto de ajuste de 500°C.

Se cuenta con un sistema de control que nos permite conocer en tiempo real, el amperaje de los calefactores y el % de calefactores encendidos. Ello que permite tomar acción en modificar la dosificación de reactivos para hacer que los calefactores se mantengan casi completamente apagados y luego de activada la reacción exotérmica principal.

Esto requerirá una capacitación especial del tema a los operadores para que manejen mejor este tema, consiguiéndose una reducción en el consumo de energía e incluso en el ciclo de calcinación.

La temperatura de inicio del lote es un factor también importante debido a que a diferentes rangos de temperatura ocurren diferentes fenómenos y reacciones. Es decir, no se debe empezar el lote con una temperatura demasiado alta puesto que dejarían de darse algunas reacciones, ni muy baja puesto que no se aprovecharía el calor residual del reactor para el siguiente lote, reduciendo también el consumo energético.

CAPITULO IV

DESARROLLO DE LA OPTIMIZACION

4.1. Introducción al tema

El término poco concreto “optimización de funcionamiento” no describe apropiadamente la meta, puesto que el objetivo final es de tipo económico. No obstante, este término sí indica el dilema de los estudios de optimización. Pocas veces es posible describir cuantitativamente la utilidad económica de un reactor químico en términos de las condiciones de operación. En primer lugar, el reactor es con toda probabilidad sólo una de las unidades de una planta, y la operación más económica de dichos reactor puede ser conflictiva con la economía de los subsecuentes procesos [4]. Por lo tanto, la economía general puede requerir que el reactor opere en condiciones no óptimas. En segundo término las condiciones del mercado para los productos de la reacción, aún siendo conocidas, están sujetas a fluctuaciones.

Estos objetivos son bastante amplios y muy difíciles de conseguir en base al empirismo. Se han desarrollado una serie de herramientas entre las que destaca la simulación matemática de procesos, la programación lineal, *programación estocástica*⁽⁸⁾, etc.

El proceso de optimización consiste en encontrar un valor óptimo (máximo o mínimo) para una función respuesta, más que el valor de la función respuesta lo que se busca son las condiciones del proceso para que la respuesta sea óptima. Para alcanzar una meta existen muchos cursos de acción posibles, la elección del mejor camino es denominado como proceso de optimización.

⁸*programación estocástica*: Trata problemas de programación matemática en cuya formulación aparece algún elemento probabilístico o aleatorio [16].

La función respuesta (denominada función objetivo, FO) relaciona los criterios de optimización (costos, ingresos, utilidad, rendimientos, eficiencias, tiempo, etc.) con las condiciones, parámetros o variables del proceso.

La función objetivo debe escribirse en termino absolutos (US\$/día, US\$/mes, US\$/año) y no en termino relativos (US\$/Kg, US\$/ciclo). Las condiciones óptimas para un sistema de múltiples unidades son diferentes a las condiciones óptimas si las unidades trabajaran separadamente.

$$F = FO = f (X_1, X_2, X_3, \dots, X_N)$$

Para encontrar el valor de las variables que optimicen la función objetivo:

$$\partial F / \partial X_i = 0$$

Si la función objetivo depende de una sola variables: $F = f (X)$

$$\partial F / \partial X = f' (X) = 0 \text{ Se determina } X \text{ al que denominaremos } X_0$$

Si $f'' (X_0) > 0$ F es mínimo

$f'' (X_0) < 0$ F es máximo

Encontrado las condiciones óptimas debe verificarse la factibilidad de la solución, los procesos tienen asociados ciertas restricciones que pueden hacer que la solución esté fuera del área factible. Los algoritmos para optimización de funciones con restricciones se aplican con éxito para funciones convexas; para funciones no convexas como es nuestro caso presentan dificultades [12].

El proceso de deselenizado en el reactor es evidentemente cíclico. Los procesos cíclicos se caracterizan por tener una etapa de operación (producción) seguida de un período en que no se produce ya que los equipos están en procesos (no productivos) de descarga, limpieza, y carga.

Casos típicos: reactores por lotes, filtros prensa, torres desionizadoras de agua, evaporadores sujetos a ensuciamiento, equipos con lecho fijo de catalizadores que requieren ser regenerados, etc.

En los procesos cíclicos la producción, eficiencia o desempeño disminuyen conforme transcurre el tiempo de producción u operación, incrementando los costos unitarios.

4.2. Coste asociado a los procesos

Los principales costes operativos de nuestra Planta de Metales Preciosos son los siguientes:

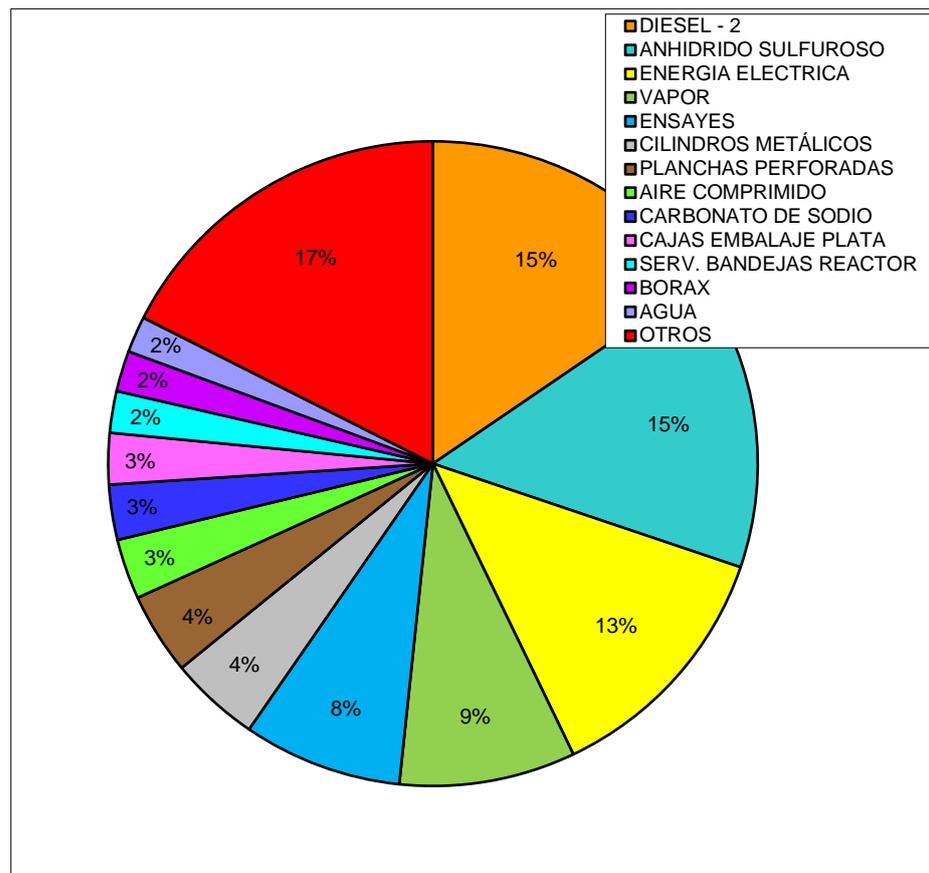


Figura 4-1: Principales costos de la planta de responsabilidad de operaciones en el año 2009

Los principales costes variables unitarios asociados a los procesos del reactor y del horno copela [14] son:

Energía Eléctrica: \$ 0,11/KW-h

Anhídrido Sulfuroso: \$ 0,82/kg

Oxígeno: \$ 0,96/L

Diesel D-2: \$ 3,53/gal

4.3. Impacto de la calidad del lodo deselenizado en la fusión termoquímica en el Horno Copela y mayor producción de Selenio

Para nuestro caso, para la optimización en el proceso del reactor es de suma importancia lograr un buen deselenizado, por varios motivos como evitar pérdidas de selenio comercial, reducir el tiempo de soplado u oxidación y con ello el consumo de diesel D-2, en el proceso subsiguiente en el horno copela para eliminar el selenio del doré, menor arrastre de plata durante el retiro de escoria de incluso reducción de impactos ambientales como efluentes gaseosos con compuestos seleniosos al medio ambiente.

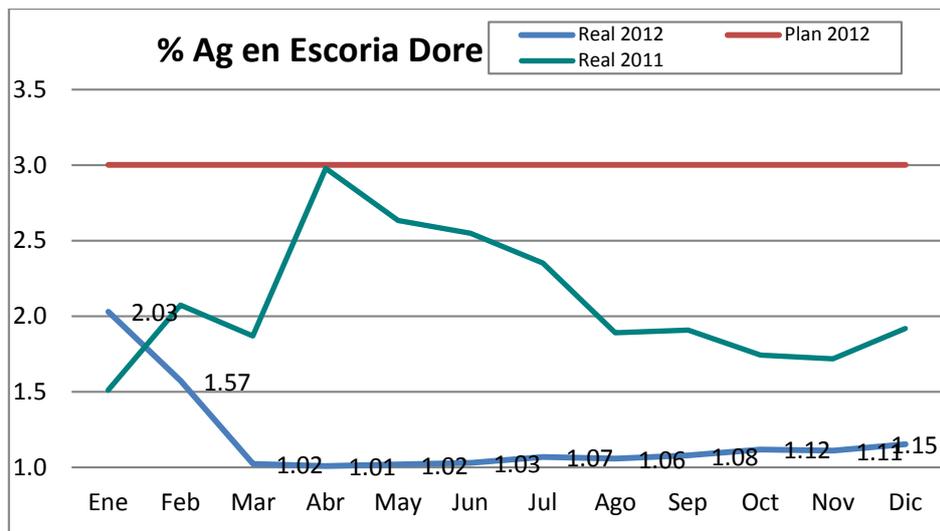


Figura 4-2: Porcentaje de Ag en la escoria doré del año 2012 (línea azul) comparado con el % de Ag en la escoria doré planeado del año 2012 (línea roja)

Para lograr esta reducción del selenio en el lodo deselenizado influyen muchos factores como la limpieza de las bandejas, un vacío adecuado en el reactor, entre otros, como los descritos en el punto 3.2 del Capítulo 3 y cuyos principales costos variables son el consumo de energía eléctrica, anhídrido sulfuroso y oxígeno.

Para la optimización en el consumo de energía eléctrica en el reactor:

El consumo de energía eléctrica va a depender fuertemente de dos factores:

- La temperatura de inicio del proceso.
- La dosificación de reactivos aprovechando al máximo la exotermicidad de la reacción autógena durante el ciclo de calcinación para mantener el punto de ajuste de 500°C.

Ambos son factores operativos que dependen de los conocimientos y pericia del operador y del ingeniero. Sobre todo el consumo de energía eléctrica va a depender que los calefactores del reactor se mantengan prácticamente apagados una vez alcanzado el setpoint de 500°C hasta el agotamiento del $\text{Ag}_2\text{Se}_{(s)}$.

Con el consumo de anhídrido sulfuroso sucede algo similar depende de la determinación del punto final de la precipitación que también es un control operacional que involucre una titulación en planta para determinación de selenio soluble no precipitado.

Tabla 4-1: Consumo de oxígeno, anhídrido sulfuroso y energía eléctrica por kg de Selenio seco de los lotes del 43 al 76 del 2012 y % de selenio en LD

Lodo Deselenizado	Cant Tot Se seco(kg)	O ₂ (m ³)/ kgsSe	SO ₂ (m ³)/ kgsSe	EE(kw.h) / kgsSe	%Se (LD)
LD-048	251,57	0,549	0,906	2,8	0,089
LD-049	248,85	0,587	0,904	2,6	0,087
LD-050	245,06	0,592	0,902	3,02	0,161
LD-051	250,55	0,547	1,074	2,63	0,646
LD-052	267,73	0,534	0,945	2,34	0,277
LD-053	264,53	0,541	0,93	2,6	0,065
LD-054	230,83	0,745	1,022	3,33	0,093
LD-055	229,27	0,641	1,051	3,25	0,094
LD-056	229,56	0,632	1,102	3,42	0,096
LD-057	229,54	0,579	1,15	3,12	0,125
LD-058	224,96	0,605	1,036	3,52	0,223
LD-059	238,49	0,495	1,178	2,55	0,591
LD-060	238,49	0,562	1,22	2,42	0,663
LD-061	227,72	0,206	0,826	2,92	1,717
LD-062	217,79	0,629	0,978	3,39	0,553
LD-063	246,1	0,557	0,89	2,34	2,12
LD-064	239,43	0,56	0,944	2,95	5,158
LD-065	238,71	0,536	0,825	2,9	1,268
LD-066	238,71	0,561	0,976	2,75	1,268
LD-067	238,71	0,607	0,867	3,02	0,849
LD-068	232,48	0,611	0,804	3,35	0,272
LD-069	234,69	0,724	1,078	2,77	1,423
LD-070	223,75	0,72	1,086	3,01	0,449
LD-071	123,78	1,083	1,462	6,24	0,302
LD-072	240,49	0,64	0,919	3,23	0,445
LD-073	240,49	0,611	0,99	2,62	1,92
LD-074	233,13	0,635	0,918	2,76	2,562
LD-075	161,52	0,972	1,554	4,39	1,215
LD-076	161,52	1,09	1,622	3,84	1,067

En la tabla anterior se observa que los índices de consumo de reactivos y energía eléctrica no guardan relación directa con el % de selenio en el lodo deselenizado, debido a que este parámetro depende también de otros factores operativos como los descritos en Capítulo 3 del presente trabajo.

4.4. FUNCION OBJETIVO Y RESULTADOS

Para la optimización de la producción de selenio es necesario la precipitación de selenio soluble o ácido selenioso hasta reducirlo al mínimo en la solución circulante con la finalidad de minimizar la pérdida de selenio en los despachos de solución ácida a Toquepala para procesos de lixiviación, posterior extracción con solventes y deposición (LESDE). Aún de manera más significativa influye la pérdida de este elemento valioso en lodo deselenizado, aunque una parte de este se recupera como *lodo de chimenea*⁽⁹⁾.

⁹*lodo de chimenea*: Es el lodo arrastrado por el extractor y depositado en la paredes internas de los ductos del sistema de extracción de gases antes de llegar a los lavadores de gases o scrubbers. Este lodo tiene cierto un contenido de selenio de aprox 5% que es recuperado como recirculante en el reactor WENMEC.

Tabla 4-2: Selenio comercial seco producido mensual, índice de consumo de SO₂, Selenio soluble perdido en despachos de solución SAT (kg), diferencia de la pérdida de selenio soluble respecto a la pérdida promedio (kg) y la producción comercial seco optimizado

Mes-Año	Selenio Seco producido mensual (kg)	SO₂ (kg)/kgsSe	Se soluble perdido en solución SAT (kg)	Diferencia de la pérdida del selenio soluble con la pérdida promedio (kg)	Selenio Seco producido mensual opt. (kg)
Ene-12	3,861x10 ³	3,0567	1,708	-18,292	3,843x10 ³
Feb-12	3,797x10 ³	2,8257	36,838	16,838	3,814x10 ³
Mar-12	3,169x10 ³	3,8293	30,884	10,884	3,180x10 ³
Abr-12	4,619x10 ³	1,8506	14,289	-5,711	4,613x10 ³
May-12	3,341x10 ³	2,8803	11,804	-8,196	3,333x10 ³
Jun-12	2,650x10 ³	2,4117	20,03	0,03	2,650x10 ³
Jul-12	3,418x10 ³	2,6322	15,64	-4,36	3,414x10 ³
Ago-12	4,001x10 ³	2,6463	50,83	30,83	4,032x10 ³
Sep-12	4,209x10 ³	2,0416	41,049	21,049	4,230x10 ³
Oct-12	5,00x10 ²	2,168	10,906	-9,094	4,91 x10 ²
Nov-12	3,472x10 ³	2,3963	23,043	3,043	3,475x10 ³
Dic-12	4,468x10 ³	2,8774	31,043	11,043	4,479x10 ³
Ene-13	4,926x10 ³	2,3447	26,26	6,26	4,932x10 ³
Feb-13	4,215x10 ³	2,7744	57,375	37,375	4,252x10 ³
Mar-13	3,750x10 ³	2,528	31,772	11,772	3,762x10 ³

Relacionaremos el índice de consumo mensual en kg de SO₂ por kg de Se seco producido con la producción optimizado con una función lineal. Es decir, considerando una menor pérdida de selenio soluble mensualmente, con un máximo de 20 kg por mes.

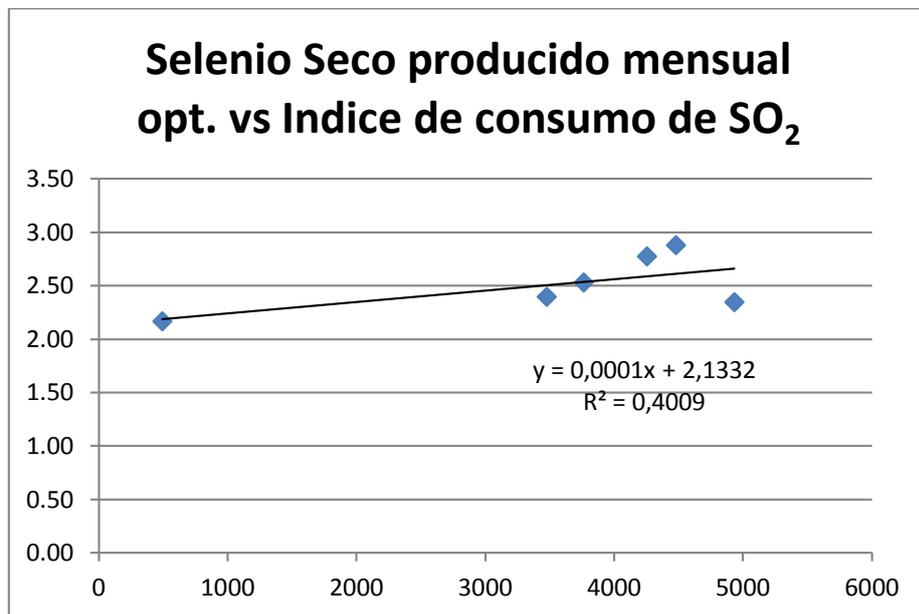


Figura 4-3: Selenio comercial seco producido mensualmente (kg) vs Índice de consumo de SO₂ en (kg de SO₂/kg de Selenio seco)

Como se aprecia en la figura 4-3, se grafica una función lineal $I_{SO_2} = 0,0001Q_{opt} + 2,1332$ con coeficiente de regresión $R = 0,4009$. Cabe mencionar que sólo se han tomado datos a partir de octubre del 2012 según el cuadro 4-2 puesto que en meses anteriores se produjo una fuga de SO₂ en la tubería de precipitación al tanque de circulación 1.

Asimismo, para la función respuesta o función objetivo relacionaremos la utilidad con las condiciones del proceso de producción de selenio.

$$U = \text{Ing} - \text{CT}$$

$$U = P_v \cdot Q - (v \cdot Q + \text{CF})$$

$$U = P_v \cdot Q - (v_{SO_2} \cdot I_{SO_2} \cdot Q + v_{O_2} \cdot I_{O_2} \cdot Q + v_{EE} \cdot I_{EE} \cdot Q + \text{CF})$$

El costo operativo fijo mensual es aproximadamente \$ 9370 aprox.

$$U = \$ 34 \cdot Q_{opt} - \$ 0,82 \cdot (0,0001Q_{opt} + 2,1332) \cdot Q_{opt} + \$ 0,96 / \cdot Q_{opt} + \$ 0,11Q_{opt} + \$ 9\ 370 \quad (4.1)$$

$$\partial U / \partial Q_{\text{opt}} = 34 - ((0,000164Q_{\text{opt}} + 1,749224) + 0,96 + 0,275) = 0$$

Integrando y resolviendo:

$$Q_{\text{opt}} = 1,89120 \times 10^5 \text{ kg de Se seco}$$

Esta solución fuera de la capacidad factible de producción.

La producción mensual de selenio seco más alta se registró en abril del 2012 siendo 4619 kg Se seco. Consideraremos este valor como una restricción o tope de producción de selenio referencial. A partir de este valor estimaremos el índice de consumo.

$$I_{\text{SO}_2} = 0,0001Q_{\text{opt}} + 2,1332$$

$$I_{\text{SO}_2} = 0,0001 \cdot 4619 + 2,1332$$

$$I_{\text{SO}_2} = 2,59 \text{ kg de SO}_2/\text{kg de Se seco}$$

Se obtiene que el consumo de SO_2 mensual para el caso de producción más alta es 2,59. $4\ 619 \text{ kg} = 11\ 953 \text{ kg}$. Sin embargo, la utilidad se maximiza. Reemplazando en (4.1) se obtiene:

$$U = \$ 1,32143 \times 10^5$$

Este valor representa la máxima utilidad en la producción de selenio para un mes determinado de alta producción. No obstante, la producción de selenio está restringida por la cantidad de lodo comercial anódico y su ley de selenio, suministrado por Planta Electrolítica. Se busca reducir la pérdida de selenio como selenio soluble enviado como solución ácida a Toquepala y también lodo deselenizado debido a la pérdida de este elemento valioso en proceso de fusión termoquímica en el horno copela. Sin embargo, se recupera parte de éste como lodo de chimenea.

La cantidad de selenio en el lodo deselenizado tiene relación directa con el tiempo de proceso en Horno Copela y por ende en el consumo de petróleo como se observa en el cuadro 4-3. Sin embargo, el consumo de petróleo depende también de otras variables operativas como la correcta mantención del flujo de diesel al mínimo (0,17 L/min) para mantener la temperatura y proteger el ladrillo refractario.

Además de ello, la reducción de selenio en el lodo deselenizado contribuye a disminuir el arrastre de doré en la escoria como se menciona en el punto 4.3, evitándose la pérdida material valioso.

Tabla 4-3: Dependencia entre la cantidad mensual de Selenio en el lodo deselenizado, el tiempo de proceso acumulado mensual y el consumo mensual de diesel.

Mes-Año	Cantidad mensual de selenio en el LD (kg)	Consumo mensual de diesel (gal)	Tiempo de proceso copela mensual (h)
Jan-12	257,953	$5,255 \times 10^3$	376
Feb-12	143,848	$3,229 \times 10^3$	242,3
Mar-12	89,716	$4,552 \times 10^3$	374,67
Apr-12	228,805	$4,353 \times 10^3$	370,08
May-12	264,25	$4,954 \times 10^3$	386,25
Jun-12	102,013	$4,394 \times 10^3$	251,92
Jul-12	110,886	$4,382 \times 10^3$	222,33
Aug-12	504,456	$5,412 \times 10^3$	351,7
Sep-12	76,37	$4,026 \times 10^3$	224
Oct-12	6,23	$5,372 \times 10^3$	121,66
Nov-12	52,943	$7,880 \times 10^3$	258,75
Dec-12	160,953	$18,513 \times 10^3$	322,58
Jan-13	185,385	$9,094 \times 10^3$	353,28
Feb-13	181,43	$2,111 \times 10^3$	219,51
Mar-13	267,435	$5,202 \times 10^3$	396,53

Se grafica el tiempo de proceso copela mensual acumulado vs cantidad mensual de selenio en el LD (kg).

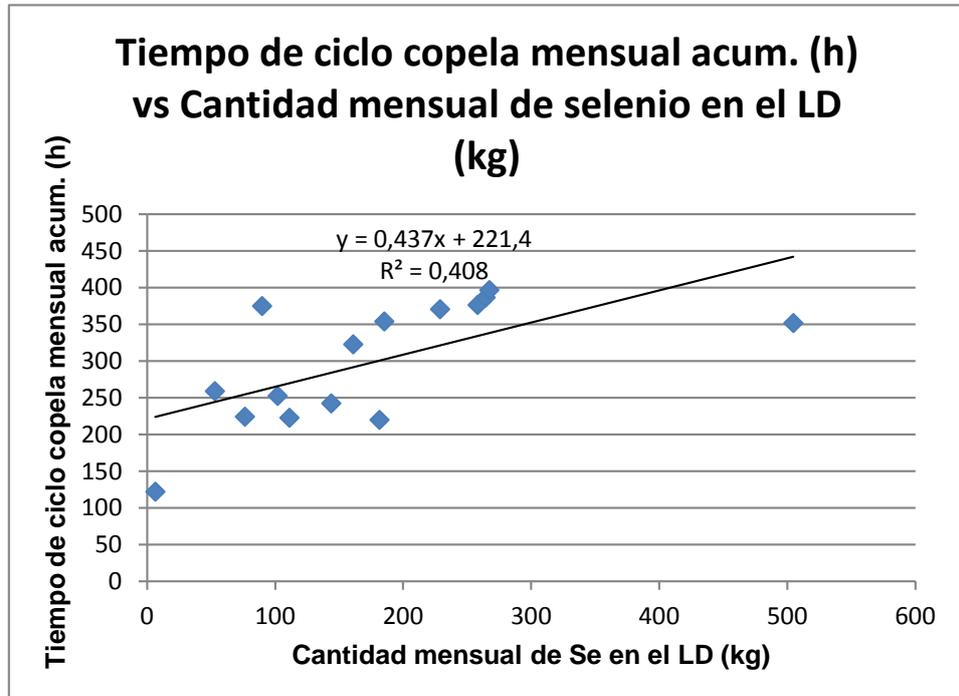


Figura 4-4: Tiempo de proceso del horno copela mensual acumulado (h) vs cantidad mensual de selenio acumulado en el lodo deselenizado (kg)

A pesar de no ser materia directa del presente trabajo, el consumo de diesel D-2 es el principal costo variable de la Planta de Metales Preciosos como se muestra en la Figura 4.1, por lo que la optimización de la producción de selenio interviene como uno de los factores, para reducir este considerable costo.

CAPITULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones:

- Los ensayos por elementos de laboratorio, el conocimiento de los compuestos involucrados y el balance de materia, permitió una estimación muy aproximada de la constitución por compuestos del lodo comercial y el lodo deselenizado para el batch-60-2012. Ello permite generalizarse para cualquier lote.

- El conocimiento de la constitución por compuestos nos permite a su vez, como conocer el rendimiento de la reacción y la recuperación de selenio por lote. Ello, con ayuda de la estequiometría de las reacciones, permitió el esbozo de la curva cinética experimental que a la fecha no se había realizado.

- El proceso en el reactor deselenizador WENMEC se considera un proceso por lotes o batch. Sin embargo, para efectos del balance de energía se ha tratado como un proceso continuo en régimen no estacionario o transitorio, ya que existe energía acumulada al final del proceso que es aprovechada en el siguiente batch.

- El reactor al no encontrarse perfectamente aislado tiene asociado una ligera pérdida de calor a través de las fronteras del sistema que calculada mediante el balance de energía igual a $3,18318 \times 10^4$ kJ.

- El modelo cinético que más se adecua al modelo cinético experimental, es el modelo de una partícula individual no porosa donde se forma una capa de $\text{AgSO}_{4(s)}$ como producto y es controlado por la reacción química. Esto debido a que en la tabla 2-19 existe una variación menor de conversión del modelo experimental con respecto al modelo cinético de control por reacción química. Las diferencias son debidas a los controles por difusión que deberían estar incluidos en la constante cinética, ya que también son importantes para este tipo de reacciones y tienen mucho efecto. Además, el modelo difusional parte del supuesto que se produce contra difusión equimolar, lo que no se ajusta del todo a la realidad, puesto que la mayor resistencia a la difusión se produce en la liberación de SeO_2 a través la capa de $\text{AgSO}_{4(s)}$.
- La granulometría del lodo comercial (r_p) es un factor importante para la optimización del proceso. En el lodo comercial cargado al reactor de selenio, no existe una distribución uniforme de tamaño de partículas. Ello influye fuertemente en la adecuación de los modelos cinéticos propuestos al modelo real.
- Se puede notar que C_{Ag} es inversamente proporcional al tiempo, sin embargo puede compensarse con el aumento del flujo de SO_2 , debe mantenerse en su máximo valor hasta que la cinética lo permita para no desperdiciarlo.
- La conversión de selenio durante las primeras 8 horas es muy baja (0,0028), debido que los ensayos de selenio soluble en la solución circulante también tienen baja concentración.

Al no haber adición de anhídrido sulfuroso en ésta etapa que favorezca la reacción principal o la precipitación, se le atribuye estas bajas concentraciones de selenio soluble o ácido selenioso a la reacción a partir de selenio elemental.

- A partir de la estequiometría de la reacción del selenio elemental, se aprecia en los ensayos volumétricos que considerable cantidad de selenio elemental no reacciona en las primeras horas, a pesar de requerir menor temperatura para llevar a cabo la reacción. Se comprueba, que ésta reacción es menos espontánea que la reacción mayoritaria a partir de Ag_2Se , la cual tiene una energía libre de Gibbs menor calculada de $-273,87 \text{ kJ/mol}$.
- Las principales variables dentro del proceso de deselenizado son la temperatura, la presión de vacío y las composiciones dentro del reactor, las cuales tienen relación directa con los flujos de gases adicionados representados en la curva de dosificación de reactivos, la cual debe buscar el máximo aprovechamiento del calor exotérmico la reacción, sin descontrolar la temperatura por encima de 500°C para optimizar el extracción y producción de selenio.
- La limpieza de la bandejas es un factor operativo importante ya que permite mayor fluidez de los gases reactantes por mayor área de transferencia para la reacción sólido-gas y el buen control de vacío permite la liberación y evacuación de $\text{SeO}_{2(g)}$ del seno del sólido, al superar la presión al interior del reactor reducida.
- La cinética de las reacciones de deselenizado está influenciada en gran medida por una acción catalítica de compuestos tales como Al_2O_3 y SiO_2 que promueven la sulfatación ocurrida en la tostación del lodo comercial anódico.

- La optimización en la producción de selenio depende además del control de variables en el proceso de deselenizado, de la precipitación de selenio soluble con anhídrido sulfuroso. El índice de consumo de SO₂ debe ser máximo para precipitar todo el selenio soluble, siendo una forma de optimización de la producción de selenio comercial.

5.2 Restricciones

- La granulometría de lodo comercial es variable, además tiene adicionados en su composición Al₂O₃ y SiO₂, que actúan como una suerte de catalizadores, con la finalidad de aumentar la porosidad del lecho para disminuir la resistencia a la difusión de los gases reactantes. Ello va a afectar el radio de partícula promedio (r_p) que se considera para los cálculos de las constantes de los modelos teóricos.
- La composición del lodo comercial es variable, sobre todo el porcentaje de selenio en el mismo, ello requiere que se modifique la curva de dosificación de reactivos, con ello varían la cinética de reacción e incluso el tiempo de ciclo de calcinación. Como consecuencia las curvas cinéticas experimentales variarán dependiendo de la composición de lote y el modo en que se adicionen los gases.
- Para la deducción de los modelos de núcleo sin reaccionar con control por reacción química y por difusión, se ha considerado sólo el anhídrido sulfuroso reacciona con el Ag₂Se_(s). Ello debido a que estos modelos teóricos sólo consideran un reactante gaseoso. Sin embargo, el flujo de oxígeno y su concentración al interior del reactor, también tiene influencia en la cinética de las reacciones.
- Una de las principales limitantes para la estimación de la producción de lodo deselenizado y a partir de la refinación de éste plata, oro y

selenio es la cantidad de materia prima como lodo comercial enviada de la sección de purificación de lodos anódicos de Planta Electrolítica.

- Los ensayos de laboratorio de lodo deselenizado tienen asociado un cierto margen error muestral.

5.3 Recomendaciones

- Entrenar al personal obrero en el manejo de variables que influyen en la cinética y la termodinámica y el manejo de criterios para variar ligeramente la curva de dosificación de reactivos con el fin de reducir el consumo de energía eléctrica, de anhídrido sulfuroso y tentativamente el ciclo de calcinación.
- Llevar a cabalidad el control de la variables de proceso en el reactor WENMEC y los controles operativos descritos en el Capítulo 3 con el optimizar el proceso en el reactor, como en el proceso de fusión termoquímica en el horno copela mediante la reducción de costo de diesel y menor pérdida de doré en la escoria.
- Verificar la cantidad de diatomea representada como sílice en el ensayo de lodo anódico comercial, la cual no debe ser menor a 7,5%. De lo contrario, los gases reactantes no podrán penetrar el lecho de lodo comercial al verse disminuida la porosidad, ocasionando endurecimiento del lodo y paralización de la reacción.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Ronald W. Missen, Charles A. Mims, Bradley A. Saville (1999) , *Introduction to Chemical Reaction Engineering and Kinetics*, Toronto, John Wiley and Sons.

- [2] José F. Izquierdo, (1991) *Cinética de las Reacciones Químicas*, Edicions de la Univerisitat de Barcelona.

- [3] Octave Levenspiel (2011), *Ingeniería de las Reacciones Químicas*, Tercera Edición, Limusa Wiley.

- [4] J.M. Smith (1991), *Ingeniería de la Cinética Química*, Sexta Edición, México.

- [5] Robert E. Treybal (1988), *Operaciones de Transferencia de Masa*, Segunda Edición, McGraw-Hill.

- [6] H. Y. Sohn and M. E. Wadsworth (1979), *Rate Processes of Extractive Metallurgy*, Plenum, New York.

- [7] Julian Szekely, James W. Evans y Hong Yong Sohn (1976), *Gas-Solid Reactions*, New York, Academic Press.

- [8] Olli Hyvärinen, Leo Lindroos and ErkkiYllö, (1989) *Recovering selenium from copper refinery slimes*.

- [9] Robert H. Perry, Don W. Green, James O. Maloney (1997), *Perry's Chemical Engineers Handbook*, Seventh Edition, McGraw-Hill.

- [10] John A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry* (1999), Fifteenth Edition, McGraw-Hill.

- [11] JOM Journal of the minerals, metals and materials society (1989) Volume 41, Number 7.
- [12] E. Porras, Curso: *Economía de los Procesos FIQT*.
- [13] SIG Refinería, Instructivo: RE-ITSIG-PM-02: *Operación del Reactor de Selenio*, Moquegua-Ilo.
- [14] Sistema Refinería, Ensayes de Refinería, Planta de Metales Preciosos, Moquegua-Ilo.
- [15] Juan A. Conesa, *Reacciones Sólido-Fluido No Catalíticas*, Universidad de Alicante, España.
<http://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/15296/3/Tema3_sfNOCATAL_RUA.pdf>
- [16] Juan A. Conesa, *Reactores Catalíticos Heterogéneos*, Universidad de Alicante, España.
<http://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/15296/1/Tema1_catalizadores_rua.pdf>
- [17] Pedro Rincón, *Optimización del diseño y rediseño de procesos químicos complejos bajo incertidumbre*, Universidad Politécnica de Madrid.
<<http://oa.upm.es/426/1/05200521.pdf>>
- [18] Calor específico del acero inoxidable AISI 316
<<http://www.goodfellow.com/S/Acero-Inoxidable-AISI-316.html>>

APENDICE

I. VISTAS AL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO

Objetivos de vistas al microscopio electrónico

a. Determinar el tamaño de partículas:

- Partícula de seleniuro, el diámetro promedio.
- Partícula de Sílice, el diámetro promedio.
- Partícula de otros, el diámetro promedio de compuestos como el de sulfato de plomo y otros.

b. Análisis por elementos y compuestos químicos.

Introducción

El principio es generar por un elevado voltaje un chorro de electrones que incidan y reboten sobre una superficie (superficie de la muestra) para ser posteriormente detectados y transmitidos a unos dispositivos que transforman la señal, pudiendo ver finalmente la superficie exacta a nivel de micras.

Evaluación de resultados

Lodo anódico comercial

Como se puede ver en la Fig. 1 el diámetro de la partícula de seleniuro de plata (puntos 1) es variado, el promedio de diámetro de Partícula de Seleniuro de Plata es de $4,43 \mu$.

Este valor fue conseguido después de medir y promediar el tamaño de granos en la mitad izquierda de la foto Fig. 1

El tamaño de las partículas de la alúmina Al_2SO_4 (punto 2) es de aproximadamente $4,375 \mu$.

También se observó la presencia de un compuesto íter metálico en gran cantidad (Punto 3) según EDAX contiene principalmente (Cu-S-Se-Ag) el tamaño promedio de estas partículas es de 3,46 μ . Se evaluará el posible compuesto que forme; por mineralogía y por afinidad termodinámica.

En cuanto a las partículas de sílice se presentan asociadas a las partículas de selenio no se tiene un gran número de mediciones, pudiendo solucionar la medición al efectuar mediciones en la sílice que se adiciona al lodo en la decoperización. Se tiene una estimación de un tamaño 12,18 μ .

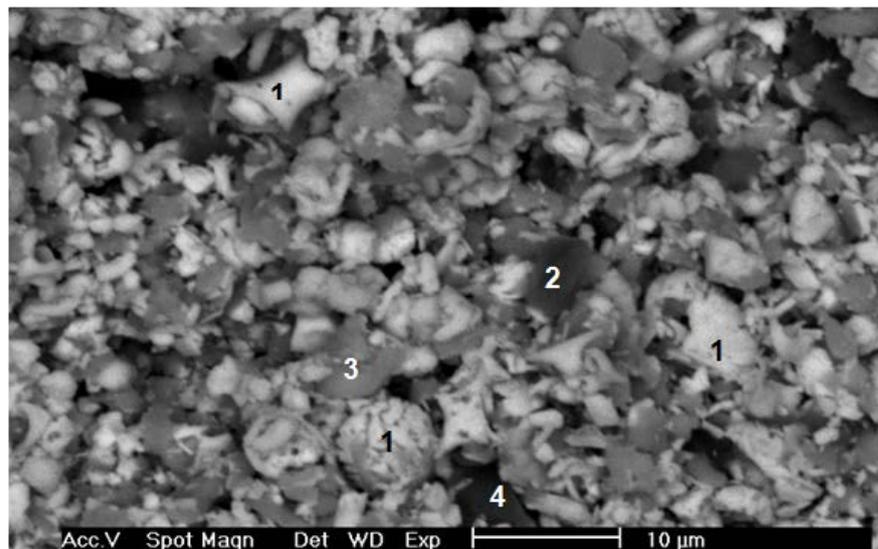


Figura 5: Lodo anódico comercial (Muestra 1)

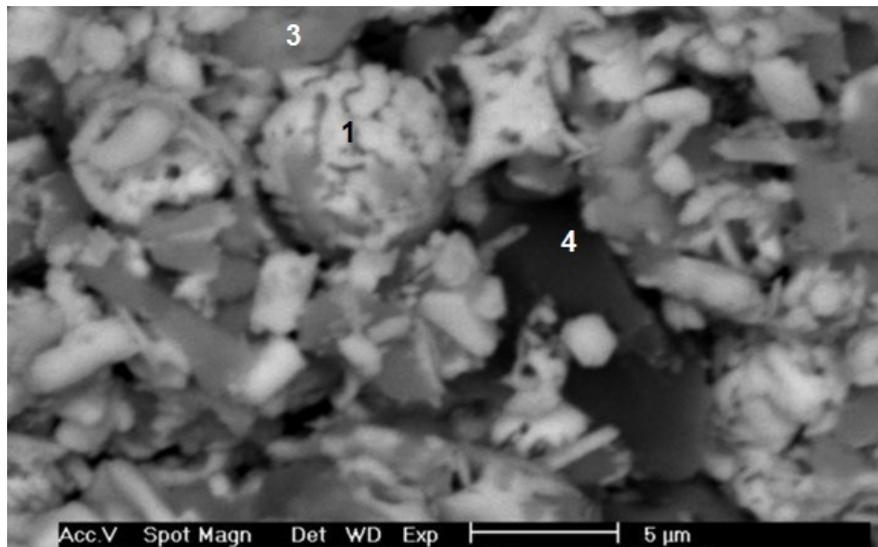


Figura 6: Lodo anódico comercial (Muestra 2)

El análisis puntual EDAX y por la estequiometría se estima que los compuestos mostrados en los puntos señalados son:

- 1.- Seleniuro de plata (Ag_2Se).
- 2.- Sulfato de aluminio $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ proveniente del desmoldante.
- 3.- Compuesto ínter metálico Se, S, Ag, Cu.
- 4.- SiO_2 proviene de la sílice de diatomeas.

Lodo anódico deselenizado

Como se puede ver en la figura 7, no se encuentra alguna relación en cuanto a lo estructural entre el lodo Anódico Comercial y el Lodo Anódico Deselenizado, una de las asunciones del modelo fue que la estructura de los poros y de las partículas se mantiene hasta el final de la reacción.

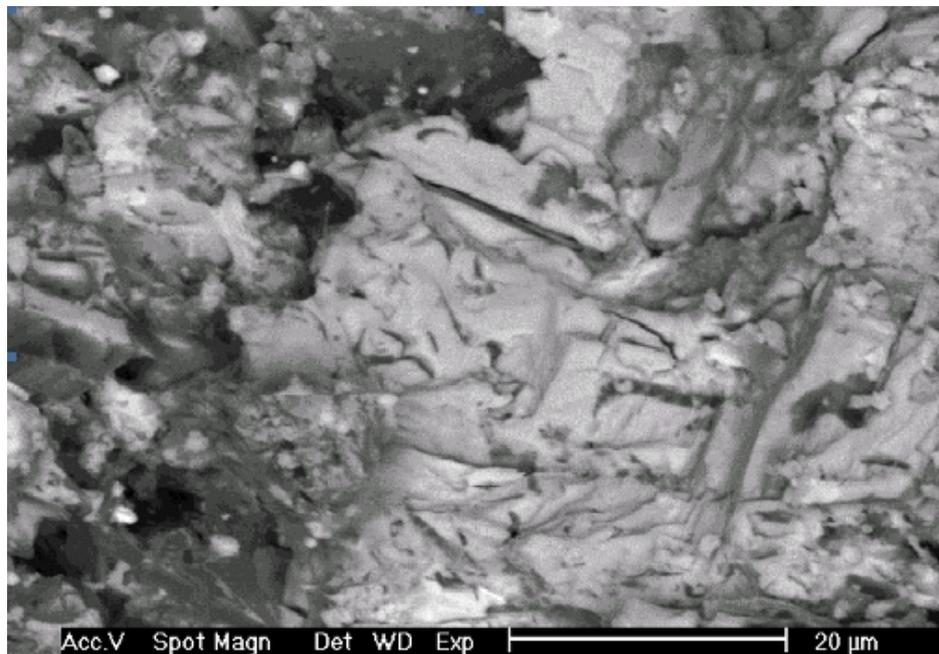


Figura 7: Lodo anódico deselenizado

Resultados

- El tamaño de las partículas de Ag_2Se , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, compuesto intermetálico, sílice es: 4,43; 4,37; 3,46 y 12,18 micras, respectivamente.
- El tamaño de poros no pudo ser calculado por razones de toma y preparación de la muestra.
- La estructura física de la partícula y poros no se mantiene al concluir las reacciones de deselenización.
- El análisis EDAX para muestras puntuales se aproxima a lo estequiométrico en el caso del Ag_2Se .

II. IMPACTOS AMBIENTALES QUE GENERA EL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE SELENIO

Nombre del Proceso: Producción de Selenio Comercial	
Aspecto Ambiental	Impacto Ambiental
Consumo de energía eléctrica	Agotamiento de Recursos naturales
Emisión de gases de Selenio y SO ₂ (Reactor de Selenio)	Modificación de la calidad del aire
Consumo de combustible	Agotamiento de Recursos naturales
Potencial derrame de solución SAT (Acido sulfúrico, soluciones de cementación y soluciones de scrubber)	Modificación de la calidad del suelo
Potencial fuga de SO ₂	Modificación de la calidad del aire
Emisión de ruido	Modificación de la calidad sonora del ambiente.
Consumo de Papel	Agotamiento de Recursos naturales (Árboles)
Generación de residuos de PVC	Modificación de la calidad del suelo
Generación de tierra y residuos con restos de selenio o ácido	Modificación de la calidad del suelo

Tabla 1: Matriz de identificación de aspectos ambientales en el proceso de producción de selenio

**Entradas o recursos:**

Materia prima: El lodo comercial es cargado en bandejas de planchas perforadas de acero inoxidable, previamente se pone papel kraft en cada bandeja con la finalidad de evitar el paso de lodos a la bandeja inferior. Se lleva a cabo una calcinación homogénea de los lodos debido a una buena fluidez de los gases en el interior del reactor.

Insumos o reactivos:

- Oxígeno
- Anhídrido sulfuroso
- Aire

Energía:

- Eléctrica

Otros:

- Vapor
- Bandejas metálicas
- Papel Kraft

- Reactivos (Cloruro de bario, yoduro de potasio, hidróxido de sodio, thiosulfato de sodio, etc).
- Bandejas metálicas perforadas
- Cubas metálicas
- Bolsas de plástico, lampas y cilindros

Productos de la deselenización:

Selenio Comercial:

El selenio elemental reducido es colectado como pulpa del fondo de los tanques de circulación y transferido al tanque alimentador de la centrífuga posteriormente centrifugado dando como producto el selenio comercial, el cual es almacenado en cilindros de 270 kg húmedos netos cuya apariencia es un polvo negro de una granulometría de >98% -200 mallas.

Lodo Deselenizado:

Producto sólido obtenido luego de la extracción de la mayor parte del selenio del lodo comercial en el reactor. Está compuesto principalmente por sulfato de plata y plomo.

Acido Sulfúrico:

Durante el proceso de deselenización se genera el H_2SO_4 en los tanques de circulación, después de terminado el proceso se envía al TK-3 donde se almacena soluciones que luego se alimenta a las centrífugas para la obtención del Selenio Comercial propiamente dicho.

Como consecuencia de haber desarrollado este proyecto, se han creado nuevos aspectos de control como son la formación de ácido sulfúrico de baja concentración el mismo que es despachado por medio de ferrovías a la Planta de Lixiviación de Toquepala (LESDE), el cual es considerado como IQPF.

Así también sido necesaria la implementación de un impermeabilizante del piso de la Planta de Selenio, primero con la preparación de un mortero epóxico y luego con el revestimiento con mantas de PVC flexible contra el ataque corrosivo del ácido en la solución circulante por los problemas propios de un centro industrial.

También se cuenta un Pozo Sumidero de 3 m³ de capacidad para recepcionar las soluciones producto de las fugas o chorreras por las bridas de tuberías y permite la recuperación del material de proceso que acompañan a las fugas que se presenten. Los sólidos sedimentados son evacuados, secados y reprocesados en el Reactor de Selenio.

Soluciones ácidas de lavado de selenio:

Para lavar el selenio en la centrifugación se usa agua, estas soluciones se almacenan y también se envían a Lixiviación Toquepala

Producción mensual promedio de soluciones ácidas: 150 m³/mes que comprende 135 m³ de agua y 15 m³ de H₂SO₄/mes.

Residuos o desechos:

Emisiones Atmosféricas:

Durante la calcinación en el reactor se producen una serie de reacciones cuyo principal producto gaseoso es SeO_{2(g)}, así como oxígeno y anhídrido sulfuroso no reaccionados. Los gases generados son succionados a través de un eyector que crea una presión reducida dentro del horno y mezcla los gases con la solución proveniente del tanque de circulación inyectada continuamente a través de la boquilla del eyector. Estos gases descienden a los tanques de circulación y se suman vapor de agua que es usado para mantener la temperatura de las soluciones entre 79 y 83°C. Estos gases y vapores pasan por un separador de gotas, este equipo posee filtros que

condensan la humedad y gases seleniosos, retornándolos a los tanques de circulación. Sin embargo, se produce cierto nivel de contaminación al aire. Actualmente tiene comprado un nuevo separador de gotas que tiene incorporado un pequeño lavador de gases, el cual minimizará las emisiones al ambiente.

Efluentes Líquidos:

- Ninguno

Residuos Sólidos:

- Residuos Domésticos: Papel, plástico, cartón, otros.
- Residuos Industriales: Chatarra de fierro, residuos de PVC, otros.
- Residuos Peligrosos: Contaminados con selenio.

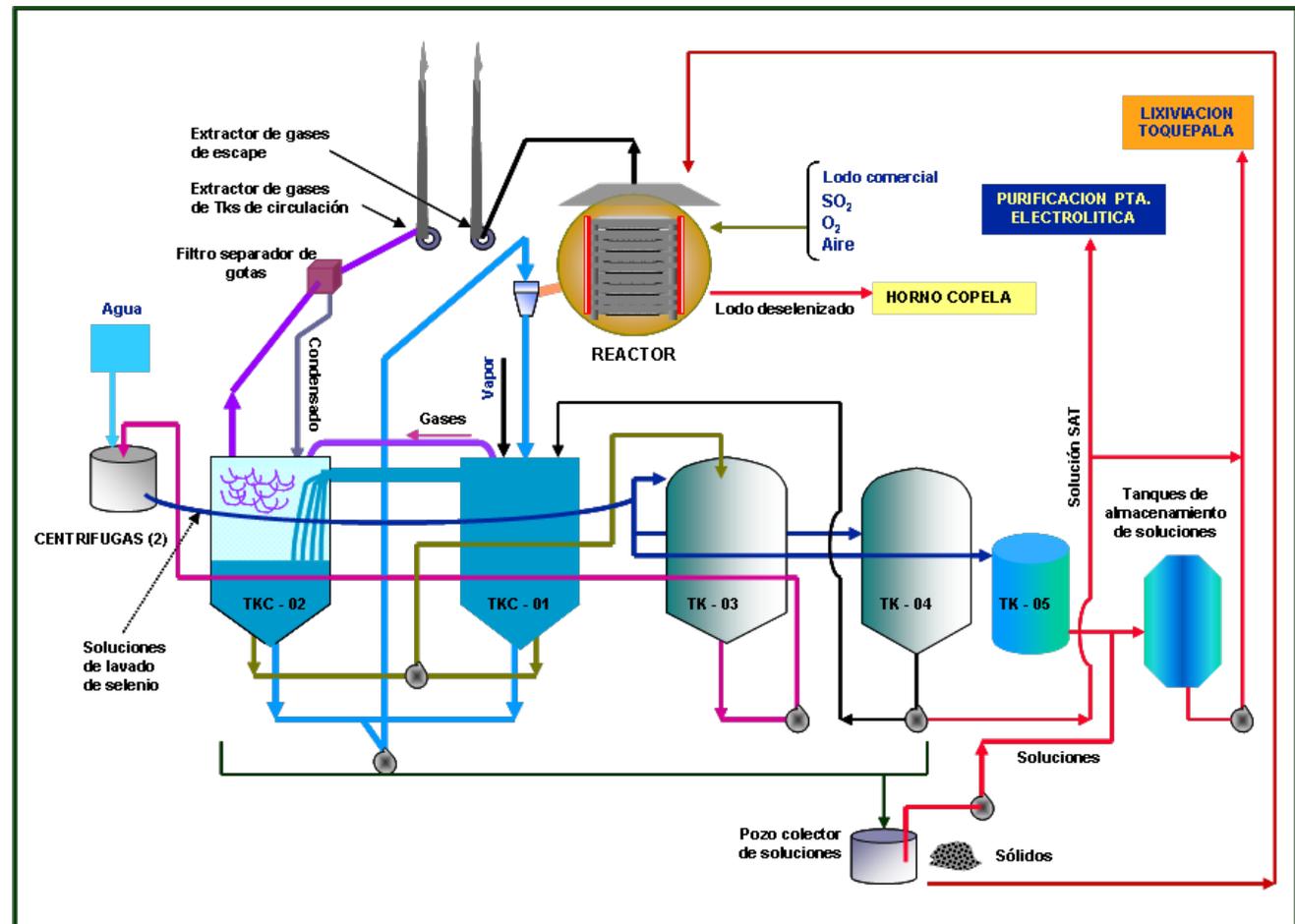


Figura 8: Esquema del proceso de deselenización

Efectos del selenio en el medio ambiente

El selenio está presente naturalmente en el ambiente. El selenio como elemento no puede ser manufacturado o destruido, sólo puede cambiar de forma en el ambiente. El desgaste de las rocas y el suelo puede producir niveles bajos de selenio en el agua, los que pueden ser incorporados por las plantas. El desgaste de rocas y del suelo también libera selenio al aire en forma de partículas similares a polvo fino. Las erupciones volcánicas pueden liberar selenio al aire. El selenio generalmente entra al aire al quemar carbón o petróleo. El selenio que puede estar presente en combustibles fósiles se combina con oxígeno cuando el combustible se quema, y el producto formado luego puede reaccionar con agua para formar compuestos solubles de selenio. Las partículas de selenio en el aire, por ejemplo en ceniza, pueden depositarse en el suelo o en agua superficial.

La disposición de selenio contenido en productos comerciales y en desechos también puede aumentar la cantidad de selenio en el suelo. Las formas de selenio en el suelo, como también el destino de estas formas depende en gran parte de la acidez del suelo y de la interacción con oxígeno. En la ausencia de oxígeno cuando el suelo es ácido, la cantidad de selenio que puede entrar a plantas y a organismos es baja. El selenio elemental y otras formas insolubles de selenio se movilizan menos y generalmente permanecerán en el suelo, constituyendo un riesgo menor de exposición. Los compuestos de selenio que pueden disolverse en agua son a veces muy móviles. De esta manera, la probabilidad de exposición a estos compuestos es más alta. El selenio puede entrar al agua superficial en el drenaje de aguas de regadío. Hay cierta evidencia que indica que el selenio puede ser incorporado en los tejidos de organismos acuáticos y aumentar en concentración a medida que pasa a través de la cadena alimentaria. Las concentraciones de selenio en organismos acuáticos se han convertido en un problema a causa del flujo de aguas en ciertas áreas áridas de Estados Unidos.

Efectos del selenio sobre la salud

El público en general raramente respira niveles altos de selenio, aunque alguna gente puede estar expuesta a polvo de selenio y a compuestos de selenio en el aire del trabajo. En personas expuestas en el trabajo a niveles de selenio por sobre los niveles permitidos se han descrito mareo, fatiga e irritación de las mucosas. En casos extremos se han descrito acumulación de líquido en los pulmones (edema pulmonar) y bronquitis grave. Los niveles de exposición a los cuales podrían ocurrir estos efectos no se conocen, pero la probabilidad de que ocurran aumenta a medida que aumenta la concentración de selenio y la frecuencia de exposición.

La ingesta normal de selenio a través de los alimentos es suficiente para satisfacer la ración diaria que se recomienda (conocida como RDA) para este elemento esencial. Sin embargo, los compuestos de selenio pueden causar daño si se ingieren en niveles diarios más altos que los necesarios. La seriedad de los efectos del exceso de selenio depende de la cantidad de selenio que se ingiere y de la frecuencia con que se ingieren. Tragar una gran cantidad de selenato de sodio o de selenita de sodio (por ejemplo una gran cantidad de píldoras de suplemento de selenio) puede ser fatal si no se da tratamiento médico de inmediato. Aun el consumo de cantidades moderadamente altas de selenio durante un tiempo prolongado puede causar cabello quebradizo y deformidades de las uñas. En casos de exposición extrema, se puede perder la sensación, el control de los brazos y las piernas. Estos efectos, conocidos como selenosis, se observaron en varias aldeas en China, en donde la gente estaba expuesta a alimentos con altas cantidades de selenio durante meses o años. En Estados Unidos no se ha descrito envenenamiento a largo plazo con selenio en ningún grupo de la población. Esto incluye a grupos de la población en el oeste del país en donde los niveles de selenio en el suelo son naturalmente altos. Debido a que la mayoría de la gente en Estados Unidos consume alimentos producidos en muchas áreas diferentes, es improbable que ocurra exposición excesiva a selenio a través de los alimentos.

En ciertas regiones de China donde los niveles de selenio en el suelo son muy bajos, la falta de selenio ha producido efectos adversos. En el cuerpo, el selenio es usado en enzimas antioxidantes para proteger a los tejidos del daño

producido por el oxígeno y en una enzima que afecta el desarrollo y el metabolismo. El consumo de cantidades de selenio insuficientes puede producir problemas del corazón y dolor muscular. También se ha descrito dolor muscular en personas alimentadas durante largo tiempo en forma intravenosa con soluciones que no contenían selenio. Los bebés nacidos prematuramente pueden ser más susceptibles a la falta de selenio, y esto puede contribuir a alteraciones del pulmón.

Cuando entran en contacto con la piel, los compuestos industriales de selenio han causado salpullidos, enrojecimiento, calor, hinchazón y dolor. La exposición breve de los ojos al dióxido de selenio en forma de polvo o vapor en el aire del trabajo puede producir quemaduras, irritación y lagrimeo.

Sin embargo, solamente la gente que trabaja en industrias que procesan o usan compuestos de selenio corre el riesgo de entrar en contacto con niveles de selenio que causan irritación de los ojos.

Los estudios en animales de laboratorio y en seres humanos han demostrado que la mayoría de los compuestos de selenio probablemente no producen cáncer. De hecho, algunos estudios de cáncer en seres humanos sugieren que niveles de selenio en la dieta más bajos que lo normal pueden aumentar el riesgo de desarrollar cáncer. Otros estudios sugieren que los niveles más altos que lo normal de selenio en la dieta pueden reducir el riesgo de desarrollar cáncer en seres humanos. Sin embargo, la ingestión diaria en la dieta de cantidades de selenio mayores que las requeridas puede aumentar el riesgo de intoxicación con selenio.